

**HIDROGENACIÓN EN FASE LÍQUIDA DEL ACETONITRILO A TRIETILAMINA
UTILIZANDO CATALIZADORES DE Pd, Ru, Pt Y Pt /MCM-41**

**DIANA MARCELA MARTÍNEZ
CARLOS ENMANUEL GARCÍA DUARTE**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**HIDROGENACIÓN EN FASE LÍQUIDA DEL ACETONITRILO A
TRJETILAMINA UTILIZANDO CATALIZADORES DE Pd, Ru, Pt Y Pt /MCM-41**

**DIANA MARCELA MARTÍNEZ
CARLOS ENMANUEL GARCÍA DUARTE**

**Trabajo de Grado presentado como
requisito para optar al título de
Ingeniero Químico**

**Director
RAMIRO MARTÍNEZ REY, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2010**

DEDICATORIA

A Diosito por ser mi fiel compañero y estar conmigo a cada paso.

A mi Carlos por ser mi apoyo, gracias por su amor incondicional.

A mi mami Leomar quien siempre creyó en mi, gracias por su gran esfuerzo.

A mis hermanos Jorge y Alejandro por su amistad y cariño.

A mis abuelos Marcos y Josefina. A mis tías, Lucy, Esther, Ceci, Sarita y Luz Dary.

Al Sr. Avelino Calderón y la Sra. Josefina Medina, quienes con su gran apoyo me ayudaron a culminar esta etapa de mi vida.

DIANA MARCELA MARTÍNEZ

DEDICATORIA

A mis padres Carlos Arturo y Luz Dary por su esfuerzo, apoyo y comprensión a lo largo de toda mi vida, sin ustedes esto no hubiese sido posible, a mi hermanita Vanessa por su cariño y a PAPA DIOS.

A Marcela, mi amor, por su apoyo, amor incondicional y su fe en mí.

Y a todas aquellas personas (en especial a Álvaro, Juan Carlos y Portilla, mis mejores amigos) que de alguna manera me guiaron y ayudaron para llegar hasta acá.

CARLOS ENMANUEL GARCÍA DUARTE

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

Ramiro Martínez Rey, Profesor de la Escuela de Ingeniería Química de la UIS, director de este proyecto, por su valiosa asesoría y respaldo.

Natalia Bedoya, Ingeniera del Laboratorio de espectroscopia de masas, por su colaboración.

A los Técnicos del Laboratorio de procesos Wilson, Eduardo y Guillermo, por su colaboración desinteresada a lo largo del proyecto en la realización de las pruebas.

Al Ingeniero Portilla por su orientación y colaboración.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. GENERALIDADES	18
1.1 NITRILOS ALIFÁTICOS	18
1.2 AMINAS ALIFÁTICAS	18
1.3 HIDROGENACIÓN	19
1.4 ETAPAS DE TRANSFERENCIA DE MASA Y REACCIÓN EN SISTEMAS CATALÍTICOS HETEROGÉNEOS.	21
1.5 ORDEN DE REACCIÓN Y ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.	24
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
2.1 MANTENIMIENTO Y ACONDICIONAMIENTO DEL EQUIPO	25
2.1.1 Pruebas de seguridad	26
2.1.2 Estandarización del hidrogenador Parr 3911	26
2.2 PRUEBAS PRELIMINARES Y ELECCIÓN DEL CATALIZADOR MÁS APTO	27
2.3 SOPORTE DEL CATALIZADOR MÁS APTO Y EVALUACIÓN DE PROBLEMAS DIFUSIONALES	28
2.4 CARACTERIZACIÓN DE LA HIDROGENACIÓN DE ACN	31
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	32
3.1 ESTANDARIZACIÓN DEL HIDROGENADOR PARR 3911	32
3.2 ELECCIÓN DEL CATALIZADOR MÁS ACTIVO Y ESTUDIO DE VARIABLES DE OPERACIÓN EN LA HIDROGENACIÓN DE ACN.	33
3.3 EVALUACIÓN DE PROBLEMAS DIFUSIONALES USANDO EL CRITERIO DE WEISZ- PRATTER	36
3.4 CARACTERIZACIÓN DE ACETONITRILO HIDROGENADO	39
4. CONCLUSIONES	41

BIBLIOGRAFÍA	42
ANEXOS	45

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Métodos de fabricación de aminas utilizadas comercialmente.	19
Tabla 2. Efectos de las condiciones de reacción en la hidrogenación.	20
Tabla 3. Expresiones finales lineales para determinar el orden de reacción.	24
Tabla 4. Datos experimentales de la estandarización del hidrogenador Parr 3911. Condiciones de reacción: 60 psi, 298 K y agitación de 1725 rpm, 3%p/p PtCl ₂ reducido.	32
Tabla 5. Hidrogenación de ACN variando el tipo de catalizador en 3% p/p de ACN, 55psi y 70°C.	33
Tabla 6. Hidrogenación de ACN variando temperatura y presión, usando Pt.	34
Tabla 7. Hidrogenación de ACN variando el porcentaje de Pt a 30 psi y 70 °C.	34
Tabla 8. Condiciones de operación evaluación del criterio Weisz-Pratter.	36
Tabla 9. Hidrogenación de ACN variando el tamaño del soporte, 3% Pt/ MCM-41 a 30 psi y 70 °C.	37
Tabla 10. Parámetros obtenidos en la evaluación del criterio Weisz-Pratter.	38

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Etapas de una reacción catalítica.	21
Figura 2. Factor de efectividad en función del módulo de Thiele.	24
Figura 3. Esquema de etapas metodológicas.	25
Figura 4. .Esquema del hidrogenador Parr.	26
Figura 5. Efecto de la concentración de catalizador, temperatura y presión de H ₂ .	34
Figura 6. Efecto del % de Pt , temperatura en la constante de velocidad de reacción	35
Figura 7. Energía de activación, Presión 55 psi, concentración catalizador 3% Pt	36
Figura 8. Hidrogenación de ACN, Pt /MCM-41 3% p/p de ACN, T= 343K, P=30psi.	37
Figura 9. Datos procesados para el orden de reacción, $\alpha=2$, Dp=180 μ m.	38
Figura 10. Datos procesados para el orden de reacción, $\alpha=2$, Dp=75 μ m.	38
Figura 11. Espectro de masa de hidrogenación de ACN usando PtCl ₂ .	39
Figura 12. Selectividades de platino soportado en la hidrogenación de acetonitrilo.	40

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO 1. Temperatura crítica y presión de vapor de disolventes comunes en la hidrogenación.	45
ANEXO 2. Montaje del hidrogenador Parr 3911.	45
ANEXO 3. Tablas con datos experimentales; hidrogenación de acetonitrilo variando temperatura, presión y catalizador.	47
ANEXO 4. Espectros de masa obtenidos en la caracterización de la hidrogenación de acetonitrilo.	53
ANEXO 5. Espectros de masa característicos tomados de la bases de datos NIST 2008.	57

TÍTULO: HIDROGENACIÓN EN FASE LÍQUIDA DEL ACETONITRILLO A TRIETILAMINA UTILIZANDO CATALIZADORES DE Pd, Ru, Pt Y Pt /MCM-41 *

AUTORES: MARTÍNEZ, Diana Marcela y GARCÍA DUARTE, Carlos Enmanuel.**

PALABRAS CLAVES: Acetonitrilo, Trietilamina, Hidrogenación, Catálisis, Platino, Paladio, Rutenio, MCM-41.

RESUMEN:

La trietilamina (TEA) es materia prima o intermedia importante para la producción de diversos plaguicidas, promotores del caucho, resinas de intercambio iónico, inhibidores de corrosión en pinturas, solventes extractivos en la producción de drogas, adhesivos y tensoactivos. Las alquilaminas se producen industrialmente hidrogenando los nitrilos correspondientes. Tradicionalmente la aminas de cadena más corta se producen a través de la reacción entre etanol y amoníaco líquido, debido al alto costo y a la poca disponibilidad en el pasado de acetonitrilo (ACN); en algunas fábricas el ACN se quema para reducir la carga de almacenamiento, que no sólo desperdicia recursos, sino también causa problemas ambientales.

La hidrogenación del ACN es prometedora, en comparación con el método tradicional, debido a su superioridad en el ahorro de recursos energéticos, reducción de residuos y protección del medio ambiente. Sin embargo, la hidrogenación de nitrilos es relativamente compleja, ya que la amina primaria, secundaria, y terciaria correspondiente se forma durante la reacción.

Esta investigación está centrada en estudiar la hidrogenación del ACN a condiciones moderadas para producción de alquilaminas primarias. En vista de las necesidades de la industria y las consideraciones ambientales, el objetivo del presente trabajo es indagar si el rendimiento y la selectividad de los catalizadores seleccionados, son lo suficientemente satisfactorios. Por otra parte, se encontró que el catalizar más activo, es el PtCl_2 . Este catalizador soportado en MCM-41, mostro mejoras en su actividad, pero sin cambios en su selectividad. Con base en estos interesantes resultados, se establecen los cimientos para la hidrogenación del ACN con el propósito de obtener tanto una alta actividad y la selectividad deseada.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Ph.D Ramiro Martínez Rey.

TITLE: LIQUID PHASE HYDROGENATION OF ACETONITRILE TO TRIETHYLAMINE CATALYSTS USING Pd, Ru, Pt and Pt / MCM-41.*

AUTHORS: MARTÍNEZ, Diana Marcela y GARCÍA DUARTE, Carlos Enmanuel.**

KEYWORDS: Acetonitrile, Triethylamine, hydrogenation, catalysis, Platinum, Palladium, Ruthenium, MCM-41.

SUMMARY:

Triethylamine (TEA) is important raw material or intermediate for the production of various pesticides, rubber promoters, ion exchange resins, corrosion inhibitors in paints, solvent extraction in the production of drugs, adhesives and surfactants. Alkylamines are produced industrially by hydrogenating the corresponding nitriles. Traditionally, the shorter chain amines are produced through the reaction between ethanol and liquid ammonia, due to the high cost and limited availability in the past of acetonitrile (ACN) ACN in some factories burned to reduce the storage load, which not only wastes resources but also causes environmental problems.

ACN hydrogenation is promising, compared with the traditional method because of its superiority in saving energy resources, waste reduction and environmental protection. However, the hydrogenation of nitriles is relatively complex, since the primary amine, secondary, and tertiary corresponding formed during the reaction.

This research focuses on studying the hydrogenation of ACN to moderate conditions for the production of primary alkylamines. In view of the needs of industry and environmental considerations, the objective of this work is to investigate whether the yield and selectivity of selected catalysts are sufficiently satisfactory. Moreover, it was found that the most active catalyst is the PtCl₂. This catalyst supported on MCM-41, showed improvements in their activity, but no change in their selectivity. Based on these interesting results, lay the foundation for the hydrogenation of ACN for the purpose of obtaining both high activity and selectivity desired.

* Undergraduate Thesis.

** Faculty of Physic- chemical Engineering. School of Chemical Engineering
Director: Ph.D Ramiro Martínez Rey.

INTRODUCCIÓN

La trietilamina (TEA) es una alquilamina, usada como materia prima o intermedia en la producción de diversos plaguicidas, promotores del caucho, resinas de intercambio iónico, inhibidores de corrosión en pinturas, solventes extractivos en la producción de drogas, adhesivos y tensoactivos ^[1]. Las alquilaminas se producen industrialmente hidrogenando los nitrilos correspondientes. Tradicionalmente las aminas de cadena más corta se producen a través de la reacción entre etanol y amoníaco líquido, debido al alto costo y a la poca disponibilidad en el pasado de acetonitrilo (ACN); en algunas fábricas el ACN se quema para reducir la carga de almacenamiento, que no sólo desperdicia recursos, sino también causa problemas ambientales.

La hidrogenación del ACN es prometedora, en comparación con el método tradicional, debido a su superioridad en el ahorro de recursos energéticos, reducción de residuos y protección del medio ambiente. Sin embargo, la hidrogenación de nitrilos es relativamente compleja, ya que la amina primaria, secundaria, y terciaria correspondiente se forma durante la reacción ^{[2][3][4]}.

Esta investigación está centrada en estudiar la hidrogenación del ACN a condiciones moderadas para producción de alquilaminas primarias. En vista de las necesidades de la industria y las consideraciones ambientales, el objetivo del presente trabajo es indagar si el rendimiento y la selectividad de los catalizadores seleccionados son lo suficientemente satisfactorios.

1. GENERALIDADES

1.1 Nitrilos Alifáticos

Tienen un enlace $C\equiv N$ muy polar. Son buenos disolventes para los solutos polares y no polares. Sus propiedades químicas están determinadas por dos centros reactivos: (1) El grupo ciano electrofílico que puede reaccionar con nucleófilos. (2) El carbono activo junto al grupo ciano, el cual es propenso a las reacciones catalizadas por sustitución.

Son importantes materias primas para polímeros, síntesis de productos farmacéuticos, plaguicidas y diferentes aminas de gran importancia a nivel industrial y comercial [1]. La hidrogenación de nitrilos a aminas primarias (Ec.1) suele ir acompañada por la formación de aminas secundarias (Ec.2) e incluso terciarias (Ec.3)[5].



El nitrilo alifático, acetonitrilo, es un líquido incoloro miscible en agua, etanol y solventes orgánicos; es uno de los principales disolventes para la extracción del butadieno, es también un disolvente en la síntesis de antibióticos, se usa como disolvente en Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) [1].

1.2 Aminas Alifáticas

Las aminas alifáticas son solubles en agua, alcohol, éter y disolventes orgánicos convencionales. Las alquilaminas, tienen un olor característico al amoníaco; este disminuye con el aumento de la cadena carbonada. La etilamina (MEA) es gaseosa a temperatura ambiente; la dietilamina (DEA), trietilamina (TEA) y aminas de más de doce átomos de carbono son líquidas, pero aminas que contiene aún más grupos alquilo son sólidos [1].

En la tabla 1, se presentan todos los métodos posibles para la producción de aminas a nivel comercial; los alcoholes son la materia prima más usual. En este estudio se evaluará la producción de aminas a partir de nitrilos, específicamente el acetonitrilo.

Tabla 1. Métodos de fabricación de aminas utilizadas comercialmente ^[6].	
Método 1	Aminación de alcoholes (catálisis ácida).
Método 2	Aminación de alcoholes (catalizador metálico).
Método 3	Alquilación reductiva.
Método 4	Reacción de Ritter (cianuro de hidrógeno con una olefina).
Método 5	Reducción de nitrilos (método usado en este estudio).
Método 6	Aminación de Olefinas.
Método 7	Aminación de halogenuros de alquilo.

Fuente: Referencia bibliográfica número 6

Para el proceso de reducción de nitrilos con H₂ a alquilaminas, se utiliza reactores por lotes. Los catalizadores usados son: Ni, Co, Pt, Pd y Rh. Las temperaturas y presiones están en el rango de 50 a 150°C y 344,7 a 13.789,5 kPa (50 a 2000 psi). La selectividad a la amina primaria se controla adicionando amoníaco como disolvente y el Ni o Co como catalizador. Aminas secundarias y terciarias se producen cuando se usan catalizadores de Rh o Pd ^{[1][6]}.

1.3 Hidrogenación

La hidrogenación se utiliza ampliamente en laboratorios y en procesos industriales; se emplean en síntesis química y como herramienta de investigación en la identificación y determinación de la estructura de compuestos orgánicos. En los procesos industriales se aplica en síntesis de amoníaco, metanol, combustibles líquidos y compuestos oxigenados ^{[7][8]}.

La producción de TEA a partir de ACN no era comúnmente empleada debido al alto costo y la poca disponibilidad de ACN en el pasado, pero con el desarrollo de la industria del acrilonitrilo (proceso Sohio), la producción del ACN ha aumentado vertiginosamente. Un problema en la producción de TEA a partir de ACN es la selectividad, donde el catalizador juega un papel clave. El níquel Raney es el

catalizador más utilizado; sin embargo, su rendimiento es menor al 40% de MEA. Incluso en presencia de amoníaco, el máximo rendimiento de MEA no podría superar el 80% ^{[2][3][4]}.

Las condiciones de reacción juegan un papel importante en la actividad y selectividad de la hidrogenación. Temperatura, presión, el disolvente, el tipo de catalizador y su método de preparación, el tipo de soporte, la proporción de los metales usados y las condiciones de activación son varios de los factores que afectan el proceso ^[9]. En la tabla 2 se describen los efectos de dichas variables.

Tabla 2. Efectos de las condiciones de reacción en la hidrogenación ^[9].

Efecto	Temperatura	Presión	Catalizador
Velocidad Rxn	Existe una tendencia: se duplica aproximadamente cada diez a veinte grados Celsius con el aumento de la temperatura.	La relación no es lineal y depende de la naturaleza del compuesto a hidrogenar y el catalizador utilizado.	La dependencia es proporcional y el aumento de la velocidad observada no es lineal. La cantidad de catalizador que se utiliza varía entre 1 y 10% p/p.
Selectividad	A mayor temperatura, menor selectividad; además se pueden promover reacciones colaterales indeseables.	Disminuye con el aumento en la presión de hidrógeno; para compuestos que tienen más de un grupo reactivo, las velocidades relativas de la hidrogenación se aproximan entre sí con presiones elevadas.	Permite que la reacción proceda a una temperatura y presión más baja, evitando posibles reacciones colaterales indeseables que pueden producirse a condiciones más rigurosas.

Fuente: Referencia bibliográfica número 9

Por lo general, se usan como catalizadores de hidrogenación los metales del grupo VIII B. El platino (Pt) y el paladio (Pd) han sido los más utilizados en la historia. Estos metales son activos en condiciones muy suaves. Se emplean en forma de partículas finas sin soporte o soportados en un material inerte poroso o no poroso ^[5].

El Pt es capaz de promover la hidrogenación de la mayoría de grupos funcionales, a temperaturas inferiores a 70°C y presiones por debajo de 60 psi. Esteres, ácidos

carboxílicos y la mayoría de las amidas son los grupos funcionales más frecuentemente hidrogenados con este catalizador [9].

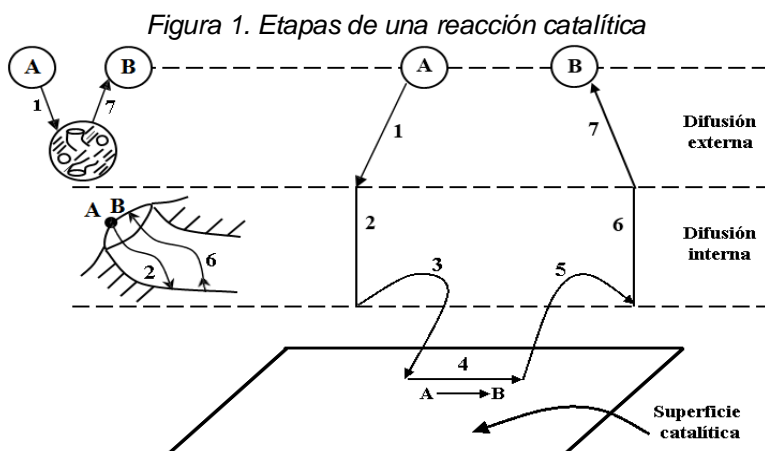
El Pd es el mejor catalizador para la hidrogenación de olefinas y acetilenos, así como para la mayoría de las reacciones de hidrogenólisis y para la hidrogenación a alta presión de fenoles y éteres fenólicos. El Pd se utiliza generalmente soportado y se reutiliza como óxido de paladio o paladio negro.

El rutenio (Ru) es muy útil en la hidrogenación de aldehídos y cetonas a bajas temperaturas y presiones. Es el único catalizador del grupo VIII B útil en la hidrogenación a alta presión de ácidos carboxílicos. Ru es la mejor opción en soluciones acuosas neutras. Disolventes básicos o no acuosos podrían inhibir el catalizador y la presencia de ácido lo desactiva casi por completo [9].

Los solventes más útiles para la hidrogenación catalítica son el etanol, ácido acético, metanol, ciclohexano, éter, acetato de etilo y el agua. Un disolvente no puede usarse a temperaturas cercanas por debajo de su temperatura crítica; en el anexo 1 se enumeran dichas temperaturas [9].

1.4 Etapas de transferencia de masa y reacción en sistemas catalíticos heterogéneos.

La mayor parte de los procesos de la industria primaria son llevados a cabo a través de reacciones catalíticas heterogéneas. Los mecanismos de este tipo de reacciones involucran procesos de adsorción y desorción en la superficie del sólido como se muestra en la siguiente figura: [10][11].



Fuente: Referencia bibliográfica número 10

En la figura 1 se observan los siguientes pasos:

- (1). Transferencia de masa (difusión) de los reactivos (especie A) desde el seno del fluido hasta la superficie exterior de la partícula de catalizador.
- (2). Difusión molecular de los reactivos dentro de los poros (Flujo Knudsen).
- (3). Adsorción de al menos uno de los reactivos en la superficie del catalizador.
- (4). Reacción en la superficie del catalizador.
- (5). Desorción de los productos (especie B) especies adsorbidas en la superficie.
- (6). Transferencia de masa (difusión) de interior de los poros al exterior de la partícula del catalizador.
- (7). Transferencia de masa de los productos hacia el seno del fluido.

En muchos casos nos interesa obtener estimaciones rápidas y aproximadas para determinar cuál paso limita la velocidad de una reacción heterogénea [8]. Cuando la difusión externa es el limitante, el sistema no recibe la cantidad de reactivo que puede transformar o bien está saturado de un producto de difusión lenta.

La difusión interna puede ser el paso limitante cuando la reacción superficial es muy rápida, los poros son de diámetro pequeño o los pellets de catalizador son grandes. Bajo estas condiciones ocurre un proceso simultáneo de difusión y reacción química.

Para cuantificar este fenómeno se define un factor de efectividad η .

$$\eta = \frac{\frac{1}{v} \int \lambda^2 \rho r_A d\lambda}{\frac{1}{v} \int \lambda^2 d\lambda} = \frac{3}{\phi^2} (\phi \coth \phi - 1) \quad (\text{Ec. 4})$$

ϕ = Módulo de Thiele (adimensional)

$\lambda = r/R$

r_A = Velocidad de reacción [mol/s]

ρ = Densidad de catalizador [g / m³]

Esta relación sirve para calcular el factor de efectividad interno para una reacción con granulo de catalizador esférico; el desarrollo matemático para llegar a esta relación fue tomado de la referencia bibliográfica 10.

El método de Weisz-Pratter es un criterio que se puede deducir para las diferentes cinéticas de reacción, con el objetivo de determinar si la difusión interna está limitando la reacción. Este criterio utiliza valores medidos de velocidad de reacción r'_A (*observada*), para determinar si la difusión interna está limitando la reacción; se puede deducir si recordamos la Ec. 4.

$$\eta \phi^2 = 3(\phi \coth \phi - 1) \quad (\text{Ec. 5})$$

El miembro izquierdo es el parámetro de Weisz-Pratter

$$C_{WP} = \eta \phi^2 \quad (\text{Ec. 6})$$

Si sustituimos

$$\eta = \frac{-r'_{A(obs)}}{-r'_{AS}} = \frac{\text{Velocidad de reaccion observada (real)}}{\text{Velocidad reaccion evaluada a } C_{AS}} \quad (\text{Ec. 7})$$

$$\phi^2 = \frac{-r'_{AS} \rho_C R^2}{D_e C_{AS}} = \frac{\text{Velocidad reaccion evaluada a } C_{AS}}{\text{Velocidad de difusion}} \quad (\text{Ec. 8})$$

$$C_{WP} = \frac{-r'_{A(obs)} - r_{AS} \rho_C R^2}{-r'_{AS} D_e C_{AS}} \quad (\text{Ec. 9})$$

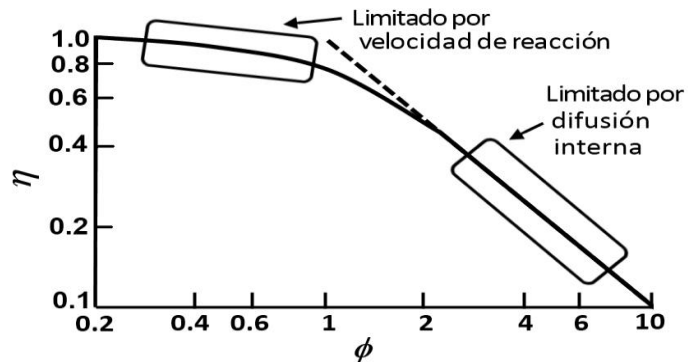
$$C_{WP} = \eta \phi^2 = \frac{-r'_{A(obs)} \rho_C R^2}{D_e C_{AS}} \quad (\text{Ec. 10})$$

Todos los términos de la Ec.10 se conocen, por lo tanto podemos calcular C_{WP} . Si $C_{WP} < 1$, no hay limitaciones por difusión y por consiguiente no existe un gradiente de concentración dentro del gránulo. Si $C_{WP} > 1$, la difusión interna limita severamente la velocidad de reacción.

En la figura 2 se grafica el factor de efectividad en función del módulo de Thiele

[16]. Si $\Phi > 2$ entonces $\eta \approx \frac{3}{\phi^2} (\phi - 1)$; si $\Phi > 20$ entonces $\eta \approx \frac{3}{\phi}$.

Figura 2. Factor de efectividad en función del módulo de Thiele [10]



Fuente: Referencia bibliográfica número 10

1.5 Orden de reacción y energía de activación.

Cuando tenemos indicios del orden de reacción y se desea evaluar las constantes de velocidad a diferentes temperaturas y determinar la energía de activación se usa el método integral; se supone el orden de reacción y se integra la ecuación diferencial (balance de moles y la ley de velocidad combinados), se grafica dicha ecuación y si el orden que supusimos es correcto, la gráfica será lineal.

En la tabla 3 se presenta las ecuaciones para los órdenes de reacción supuestos (α) en términos de presión (P) que fue la variable medida; como se desea producir trietilamina, estos cálculos se enfocaron en la ecuación 3. [10]

Tabla 3. Expresiones finales lineales para determinar el orden de reacción.

α =primer orden	α =segundo orden
$\ln\left(\frac{P + 5P_0}{6P_0}\right) = k' * t$	$\left(\frac{-1}{P + 5P_0}\right) + \frac{1}{6P_0} = k' * t$

Fuente: Los autores

La energía de activación se define por la ecuación de Arrhenius:

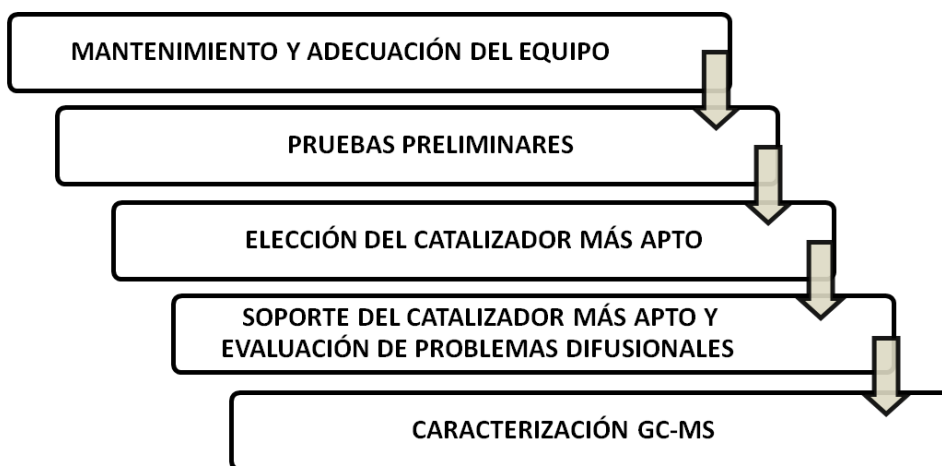
$$k_A(T) = A e^{\frac{-E}{RT}} \quad \text{Ec. (11)}$$

Se calculó midiendo la velocidad de reacción a diferentes temperaturas. Después de aplicar logaritmo natural a la Ec. 11 puede verse que una gráfica de $\ln(k_A)$ contra $1/T$ es una línea recta cuya pendiente es proporcional a la energía de activación [10]

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Inicialmente se realizó el mantenimiento del equipo, su respectiva adecuación y estandarización; seguidamente las pruebas preliminares para elección del catalizador más apto (activo), el soporte de dicho catalizador en diferentes tamaños de partícula (metal-noble en MCM-41) así como la caracterización de las muestras obtenidas aplicando la técnica GC-MS. Cabe resaltar que todos los experimentos se realizaron como mínimo dos veces con el fin de corroborar los posibles resultados obtenidos. En el siguiente esquema se presenta el procedimiento realizado.

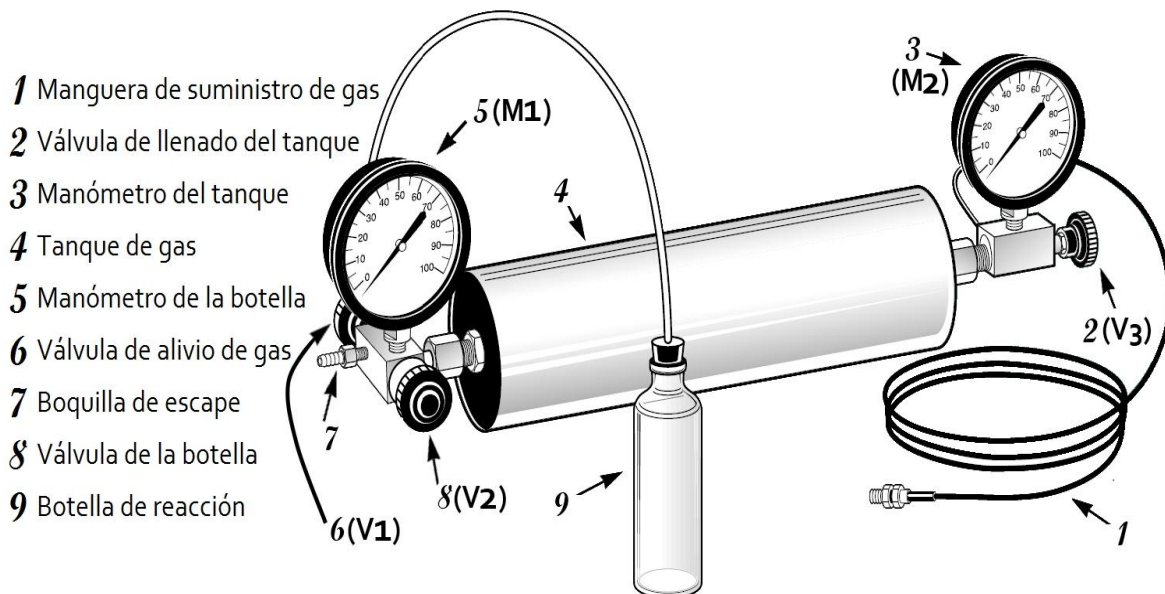
Figura 3. Esquema de etapas metodológicas



2.1 Mantenimiento y acondicionamiento del equipo

Las pruebas de hidrogenación se llevaron a cabo en un hidrogenador Parr 3911 tipo Shaker (figura 4). Las superficies externas del equipo se limpiaron con agua y jabón y se cambiaron piezas que sufrían desperfectos; la botella se limpió inicialmente con una solución jabonosa, luego con extrán y agua destilada. Luego se realizó de nuevo el montaje siguiendo las instrucciones sugeridas por el fabricante del equipo (anexo 2). Se inyectó aire a presión a través del tanque de almacenamiento de hidrógeno, válvulas y mangueras con el fin de remover polvo o cualquier material extraño que estuviera presente.

Figura 4. Esquema del hidrogenador Parr ^[12]



Fuente: Referencia bibliográfica número 12

2.1.1 Pruebas de seguridad

Antes de realizar algún tipo de operación en el hidrogenador deben tenerse en cuenta las respectivas normas y precauciones de seguridad tanto para el manejo de hidrógeno como para el manejo del equipo, según aparecen en el manual proporcionado por el fabricante del equipo.

2.1.2 Estandarización del hidrogenador Parr 3911

El procedimiento de estandarización consistió en hidrogenar una cantidad conocida de ácido maléico (5.8 g) (Carlo Erba, 99%) el cual se disuelva en 75 ml de etanol absoluto (Carlo Erba 99%) y se empleó 0.234 g de catalizador Pt (PtCl₂ reducido), el mismo empleado en las experimentaciones preliminares (elección del catalizador más activo); Luego de esto se registró la caída de presión en el tanque de almacenamiento de hidrógeno; esta se usa como base para medir la cantidad de hidrógeno consumido cuando se tratan de otros compuestos ^[12].

Las condiciones de operación a las cuales se realizó la estandarización fueron: presión de hidrógeno 60 psi, temperatura 298 K y agitación de 1725 rpm. Ya que

la estandarización se realizó a temperatura ambiente, se usó la ecuación 12 para corregir el consumo de hidrógeno a esta condición respecto al consumo obtenido en cada una de las hidrogenaciones efectuadas en esta investigación.

$$\eta_{\text{Corregida}} = \eta_{\text{Estandarización}} * \frac{T_{\text{Hidrogenación}}}{T_{\text{Estandarización}}} \quad (\text{Ec. 12})$$

2.2 Pruebas preliminares y elección del catalizador más apto

En esta etapa se llevó a cabo la hidrogenación del ACN, variando las condiciones: Temperatura (40 a 70 °C), concentración del catalizador (0 a 5% p/p), tipo de catalizador y presión parcial de hidrógeno (30 a 55 psi). Para cada reacción se tomó un volumen constante de 10 ml de ACN (J.T Baker, 99%) y 30 ml de etanol (Carlo Erba 99%). Los catalizadores usados fueron:

- PtCl₂ (Aldrich)
- PdCl₂ (Johnson Matthey)
- Rutenio (Alfa Inorganics)

Los pasos de operación del hidrogenador Parr 3911 (figura 4) son: ^[12].

(1) Los catalizadores (uno diferente para cada cochada) y el ACN se colocan en la botella de reacción adicionando primero el catalizador.

(2) Se cubre la botella con la manta de calentamiento y luego con la malla metálica de seguridad; se fija al soporte ajustando las arandelas sujetadoras.

(3) El aire que aún permanece en la botella se purga con hidrógeno. La botella se llena con hidrógeno (Cryogas, grado 5, 99.99%).

(4) Con el tanque lleno a la presión de operación, se abren las válvulas de la botella (V2) y se lee en el manómetro (M1 y M2) la presión inicial en la botella y en el tanque de almacenamiento, esperando a que se estabilicen las señales de presión.

(5) Se enciende la agitación y la manta de calentamiento. Se sigue el progreso de la reacción observando la caída de presión en los manómetros M1 y M2; se continúa agitando hasta que no se produzca una caída de presión apreciable en los manómetros.

(6) Al finalizar el proceso, se detiene la agitación, se cierran las válvulas de la botella (V1 y V2) se deja que el catalizador sedimente. Cualquier presión residual contenida en la botella y tubo de conexión puede descargarse abriendo la válvula de tres vías (V1) en la parte correspondiente al venteo de gas.

Cabe resaltar que las sales precursoras (PtCl_2 y PdCl_2) usadas tanto en la hidrogenación de ACN como en la estandarización del equipo, fueron sometidas a un tratamiento previo de reducción que consiste en someter a una presión parcial de H_2 de 55 psi durante 3 horas dichas sales; los pasos de operación para este proceso son los mismos pasos ya mencionados.

Como resultado de estas pruebas, se estudian las variables de operación en la hidrogenación y el catalizador que presente mejores rendimientos se denomina como el más apto, el cual se somete a un proceso de soporte en MCM-41.

2.3 Soporte del catalizador más apto y evaluación de problemas difusionales

Se utilizó MCM-41 como soporte; el MCM-41 es miembro de la familia M41S del tipo silicato mesoporoso y la familia aluminosilicato descubierto por MOBIL, USA (Kresge et al 1992), ha sido ampliamente estudiado como soporte para catalizadores o como una matriz para la preparación de materiales a nanoescala, posee una alta área superficial (de hasta $1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$); también tiene una distribución de tamaño de poro estrecha (2-6 nm). La ventaja de soportar partículas de metal en materiales del tipo M41S radica en la alta dispersión del mismo metal, un aumento de la resistencia contra la sinterización y una mayor vida útil del catalizador a altas temperaturas ^[15].

El catalizador Pt / MCM-41 se preparó por el método de impregnación húmeda que permite dispersar un agente activo sobre un soporte. La característica de este tipo de impregnación es el “mojado” del sólido con la solución de la sal precursora. En este método influyen ciertas variables tales como el pH de la solución, la cantidad de sal precursora, el tiempo de impregnación, calcinación y el tiempo y temperatura de secado.

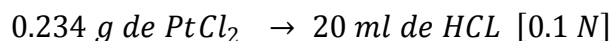
El volumen de agua de la solución a impregnar es varias veces mayor que el volumen del poro del soporte, el cual es saturado con esta solución y el soluto es transferido dentro del soporte sólo por medios difusionales. Como el soluto se mueve dentro del espacio poroso del soporte este puede ser absorbido dentro de la pared del poro y la distribución del soluto inmovilizado gobierna la uniformidad del catalizador ^[13].

El Pt fue soportado en MCM-41 de la siguiente manera:

Se maceró el MCM-41 obteniéndose los diferentes tamaños de gránulos que son empleados en las reacciones de hidrogenación, para los análisis de los efectos difusionales; se realizó un proceso de tamizado, empleando diferentes tamices de la serie Tyler ^[14].

A continuación, el MCM-41 se sometió a un proceso de secado con una velocidad de calentamiento de 5°C/min desde 25°C hasta 120°C por un periodo de 1½ horas y una posterior calcinación a una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta 500°C durante 4 horas.

El PtCl₂ es ligeramente soluble en agua, debido a esto se realizaron pruebas para poder disolver completamente la sal precursora en una solución diluida de HCl obteniendo la relación:



La disolución estuvo acompañada de un calentamiento a 45°C y agitación magnética de 200 rpm hasta solubilizarse. El siguiente paso, fue la impregnación de esta solución sobre la superficie del soporte (MCM-41); el porcentaje de PtCl₂ en el catalizador fue del 3.0% p/p. Al inicio de la impregnación el pH de la solución era de 3; este proceso duro cerca de 6 horas hasta que el pH permaneció constante a un valor de 6.

El proceso de secado y calcinación se efectuó para eliminar el agua que pudiera contener el catalizador y obtener Pt / MCM-41. Posteriormente el sólido fue secado a una velocidad de calentamiento de 2°C/min desde 25°C hasta 120°C; esta temperatura se mantuvo por un periodo de 6 horas. Después el catalizador fue calcinado con una velocidad de calentamiento de 25°C/min hasta 500°C durante 4 horas. El catalizador se almacenó en un desecador hasta su empleo en la etapa de experimentación.

Las condiciones de secado se escogen teniendo en cuenta que cuando la evaporación del agua es muy rápida la concentración de la solución dentro del poro puede exceder la solubilidad y puede precipitar produciendo dispersión pobre. La temperatura de calcinación es una variable decisiva en la preparación de catalizadores, se elimina material extraño, volátil y componentes no deseados, se consigue buena resistencia mecánica y en algunos casos modificaciones estructurales.

Las limitaciones por difusión externa en el sistema se eliminan ya que se opera a velocidades de agitación altas (1725 rpm) para que la resistencia a la transferencia de masa externa fuera insignificante. Las limitaciones por difusión interna se analizaron por el método de Weisz-Pratter estimando los módulos de Thiele y los factores de efectividad para los dos experimentos en los que se cambió el tamaño de gránulo de catalizador bajo unas mismas condiciones de operación, temperatura, presión parcial de hidrógeno y concentración de catalizador (hidrogenación del ACN usando el catalizador de Pt soportado en MCM-41).

Para simplificar los cálculos, se asume la forma geométrica de catalizador como esferas permitiendo una facilidad en el cálculo del factor de efectividad (EC. 4). Realizando las siguientes consideraciones matemáticas, se combinaron las ecuaciones 4 y 10 obteniéndose:

$$\frac{-r'_A(obs)R^2\rho_c}{C_{AS}D_e} = \eta\phi_1^2 = 3(\coth\phi_1 - 1) \quad (Ec. 13)$$

Usando los subíndices 1 y 2 para denotar las pruebas experimentales y realizando el cociente entre ellas se obtuvo:

$$\frac{-r'_{A2} R_2^2}{-r'_{A1} R_1^2} = \frac{\phi_{12} \coth \phi_{12} - 1}{\phi_{11} \coth \phi_{11} - 1} \quad (Ec. 14)$$

Los términos ρ_c , D_e , y C_{AS} se cancelan ya que las pruebas experimentales se efectuaron en condiciones idénticas de operación. Ahora obteniendo el cociente del módulo de Thiele, para las pruebas 1 y 2 se llegó a:

$$\frac{\phi_{11}}{\phi_{12}} = \frac{R_1}{R_2} \quad (Ec. 15)$$

De esta manera y con las velocidades de reacción para los diferentes experimentos además del radio de partícula de cada catalizador, se realizó el estudio para conocer el diámetro de partícula en el que la reacción de hidrogenación del acetonitrilo no presentara limitaciones por difusión interna [10].

2.4 Caracterización de la hidrogenación de ACN

Para caracterizar las muestras obtenidas de la hidrogenación de ACN, se empleó la técnica de espectrometría de masas y cromatografía de gases (GC-MS); la identificación se realizó por comparación de los espectros de masas obtenidos, con los encontrados en bases de datos de *NIST* 2008 y *Wiley*2002.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Estandarización del hidrogenador Parr 3911

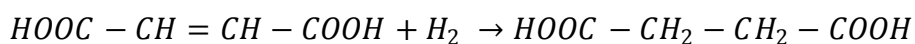
Los datos experimentales se pueden apreciar en la tabla 4.

Tabla 4. Datos experimentales de la estandarización del hidrogenador Parr 3911. Condiciones de reacción: 60 psi, 298 K y agitación de 1725 rpm, 3%p/p PtCl₂ reducido.

Tiempo [min]	Estandarización 1 Presión [psi]	Estandarización 2 Presión [psi]	Estandarización 3 Presión [psi]
0	61,0	59,5	60,0
10	60,5	59,0	59,5
20	60,3	58,8	59,3
30	60,0	58,5	59,0
40	59,8	58,3	58,8
50	59,5	58,0	58,5
60	58,8	57,3	57,8
70	58,5	57,0	57,5
80	58,0	56,5	57,0
90	57,5	56,0	56,5
100	57,0	55,5	56,0
110	57,0	55,3	55,5
120	56,5	55,0	55,0
130	56,0	54,5	54,8
140	55,8	54,3	54,6
150	55,0	53,4	54,2
160	55,0	53,4	54,2
Caída de presión	6	6,1	5,8

Fuente: Los autores

Como se observa en la tabla anterior, la caída de presión promedio es de 6 psi que corresponde a un consumo de 0,05 moles de hidrógeno; con base en esta caída de presión experimental se calcularon los consumos de moles de hidrógeno para cada una de las posteriores hidrogenaciones del ACN; este consumo se debe a la relación 1:1 presente en la estequiometría de la reacción de estandarización, la cual es:



3.2 Elección del catalizador más activo y estudio de variables de operación en la hidrogenación de ACN.

En esta etapa se realizaron las experimentaciones de hidrogenación de ACN, para la elección del catalizador más activo y posteriormente estudiar el efecto de la variación de la temperatura, presión de hidrógeno y concentración de catalizador (más activo). En la tabla 5 se presenta una síntesis de los experimentos realizados en la elección del catalizador más activo; todos los datos experimentales se aprecian en el anexo 3.

Tabla 5. Hidrogenación de ACN variando el tipo de catalizador en 3% p/p de ACN, 55psi y 70°C.

Catalizador	Consumo de H ₂ [mol]	k [dm ³ /mol.min]	Correlación
Ru	0	----	----
Pd (PdCl ₂ reducido)	0,03000	2,2125E-03	0,97620
Pt (PtCl ₂ reducido)	0,20251	7,1407E-04	0,95694

Fuente: Los autores

Como se aprecia en la tabla 5, la elección del catalizador más activo se llevó a cabo a 55 psi, 70 °C, utilizando 3% de cada catalizador p/p con respecto al ACN. La hidrogenación usando como catalizador Rutenio presentó una caída de presión nula, es decir no hubo consumo de moles de H₂; este resultado se atribuye a una desactivación del Ru debido al pH ácido del ACN (pH = 5) y al solvente usado (etanol); esto corrobora que el Ru, solo debe usarse en un medio neutro y en presencia de disoluciones acuosas ^[9]. El consumo de H₂ usando como catalizador Pd (PdCl₂ reducido) no fue significativo en comparación con los resultados obtenidos con el Pt (PtCl₂ reducido), por lo tanto el catalizador más activo es el Pt.

El consumo de H₂ se calculó usando la ley de gases ideales. Los resultados de las regresiones lineales (tabla 3) al aplicar el método integral a los datos experimentales, muestra que el mejor ajuste es de una reacción de orden 2 ($\alpha=2$) con respecto al H₂; la constante de velocidad de reacción específica (k), fue obtenida de la pendiente de dichas líneas ($k=k' / (6RT)^{(1-\alpha)}$); finalmente la correlación se obtuvo por medio de una regresión lineal empleando el software POLIMATH 6.0; se obtuvieron correlaciones superiores a 0,95.

En las tablas 6 y 7 se presenta los resultados y cálculos respectivos de la hidrogenación de ACN, variando la temperatura, presión y cantidad de catalizador, usando el catalizar más activo (Pt).

Tabla 6. Hidrogenación de ACN variando temperatura y presión, usando Pt.

Presión [psi]	Temperatura [°C]	% Pt	Consumo de H ₂ [mol]	k [dm ³ /mol.min]	Correlación
30	40	3%	0,00822	1,7533E-03	0,98667
	55	3%	0,02353	2,3316E-03	0,97074
	70	3%	0,10501	2,5102E-03	0,97815
55	40	3%	0,03288	2,5128E-04	0,98553
	55	3%	0,06275	5,1048E-04	0,95922
	70	3%	0,2025	7,1407E-04	0,95694

Fuente: Los autores

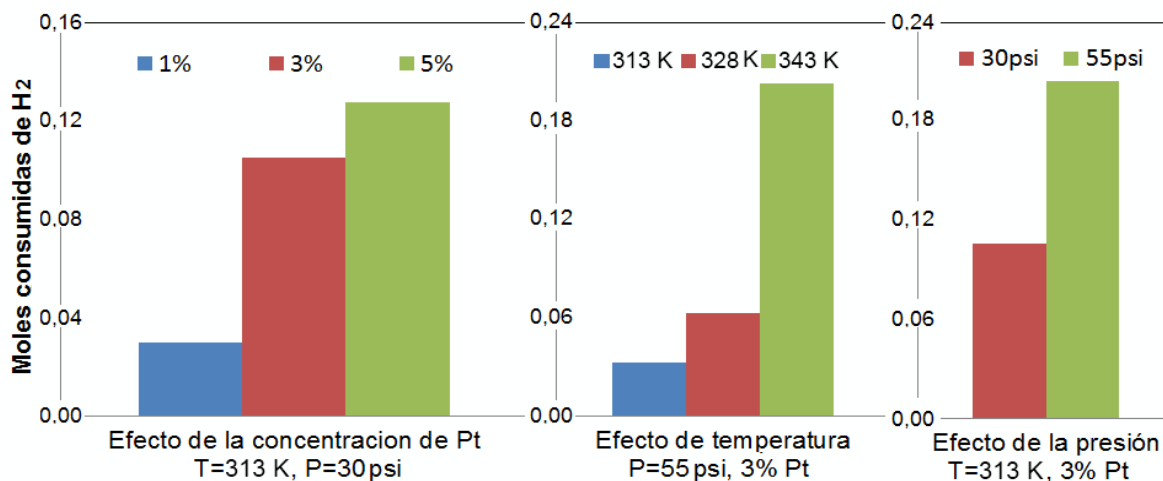
Tabla 7. Hidrogenación de ACN variando el porcentaje de Pt a 30 psi y 70 °C.

% Pt	Consumo de H ₂ [mol]	k [dm ³ /mol.min]	Correlación
0	0	-----	-----
1	0,03000	2,0007E-03	0,96441
3	0,10501	2,5102E-03	0,97815
5	0,12751	3,3742E-03	0,97764

Fuente: Los autores

En las figuras 5 y 6 se sintetizan los resultados de las tablas 6 y 7, para su mejor apreciación.

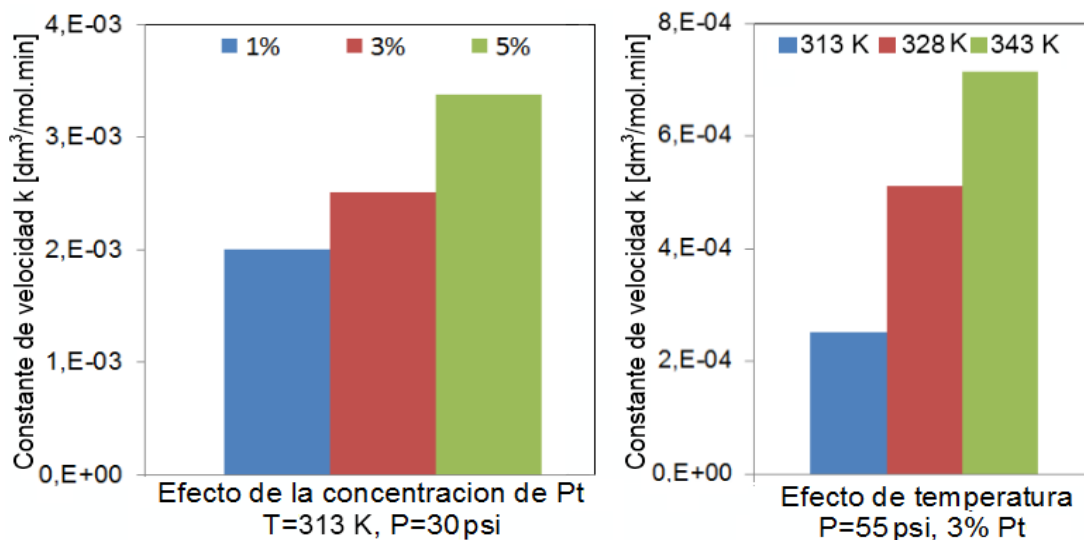
Figura 5. Efecto de la concentración de catalizador, temperatura y presión de hidrógeno.



Fuente: Los autores

Según se puede observar en la figura 5, el consumo de H₂ aumenta cuando se incrementa el porcentaje del catalizador, temperatura y presión parcial de H₂; la temperatura es la variable de mayor influencia en consumo de moles de H₂; los incrementos en el consumo de H₂ son de tendencia polinomial de grado 2.

Figura 6. Efecto del % de Pt, temperatura en la constante de velocidad de Reacción

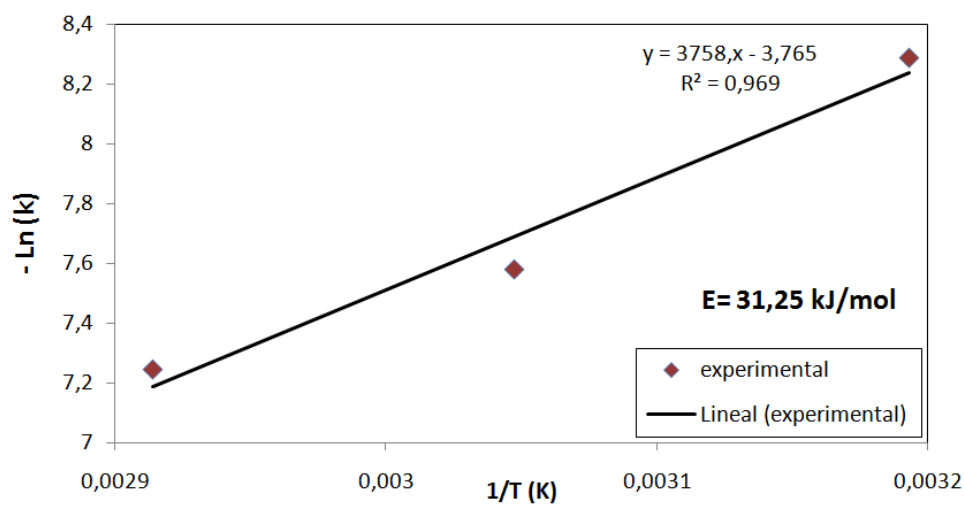


Fuente: Los autores

Los valores de las constantes de velocidad de reacción mostradas en la figura 6 indican un incremento de la velocidad con respecto a la temperatura y concentración de catalizador; dichos incrementos presentan un comportamiento casi lineal.

La energía de activación de Arrhenius se obtuvo de la pendiente (E/R) de la regresión de Ln (k) vs 1/T mostrada en la figura 7. Como se observa en la figura 7, la energía de activación obtenida es de 31,25 kJ / mol; dicho valor es del mismo orden de magnitud al reportado por Hexing Li ^[2], el cual fue 46 kJ / mol, usando como catalizador Co-B en la hidrogenación de ACN. El resultado obtenido discrepa del reportado ^[2] debido a que la selectividad de su reacción es diferente, orientado a la producción de etilamina (Ec. 1); como se verá en la sección 3.4 del presente estudio de la hidrogenación de ACN, resultó una alta selectividad a trietilamina (Ec. 3).

Figura 7. Energía de activación, Presión 55 psi, concentración catalizador 3% Pt.



Fuente: Los autores

3.3 Evaluación de problemas difusionales usando el criterio de Weisz-Pratter

En esta etapa se realizaron los experimentos de hidrogenación de ACN utilizando el catalizador más activo soportado en MCM-41; el objetivo fue comparar los diferentes tamaños de partículas de catalizador Pt / MCM-41, bajo unas mismas condiciones de operación (Tabla 8). Esta etapa tiene como fin evaluar si la hidrogenación de ACN usando Pt/MCM-41 tiene limitaciones de difusión interna.

Tabla 8. Condiciones de Operación evaluación del método Weisz-Pratter

Condiciones de operación evaluación del método Weisz-Pratter	
Acetonitrilo	10 ml
Presión de hidrógeno	206,842 kPa
Temperatura	343 K
Concentración de catalizador	Pt / MCM-41 3% p/p
Agitación	1725 rpm

Fuente: Los autores

En la tabla 9 se muestra el consumo de moles de hidrógeno para los diferentes tamaños de catalizador, el diámetro promedio de partícula del soporte, la constante de reacción k y su respectivo coeficiente de correlación; los cálculos respectivos se realizaron de la misma forma de la sección 3.2.

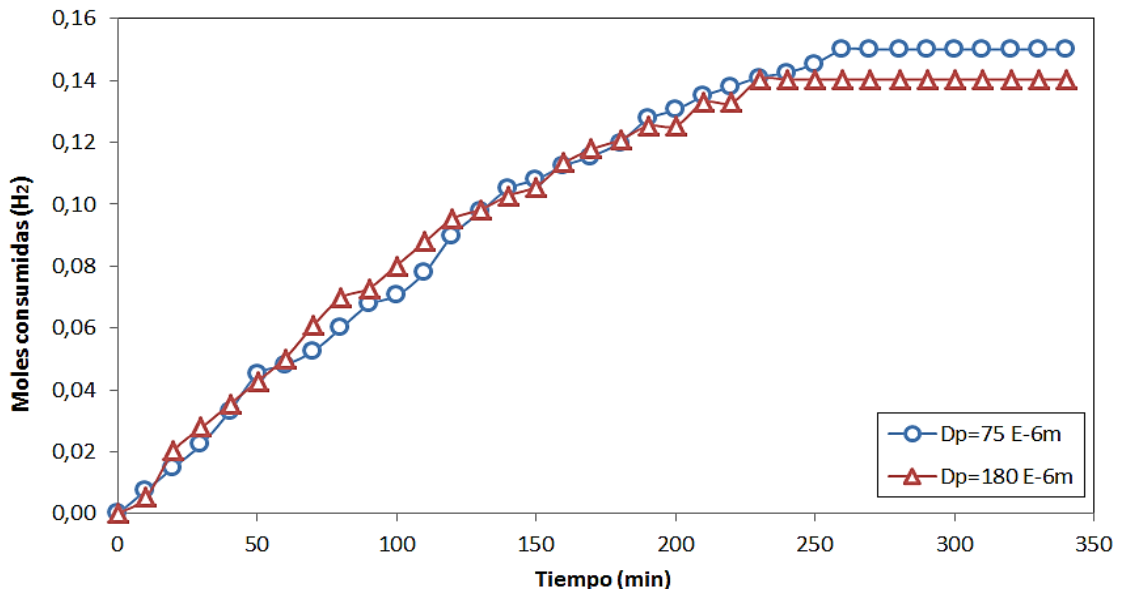
Tabla 9. Hidrogenación de ACN variando el tamaño del soporte, 3% Pt/MCM-41 a 30 psi y 70 °C.

Catalizador	Diámetro promedio [μm]	Consumo de H_2 [moles]	k [$\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{min}$]	Correlación
Pt (PtCl ₂ reducido)	- - -	0,1050	2,51016E-03	0,9781499
Pt /MCM-41 malla 80	180	0,1350	2,84535E-03	0,9740793
Pt /MCM-41 malla 200	75	0,1500	2,87514E-03	0,9803451

Fuente: Los autores

Se aprecia en la Tabla 9 que la hidrogenación de ACN con el catalizador soportado en MCM-41 en contraste con el catalizador no soportado presenta una mejora significativa en su actividad (consumo de H_2); el soporte en MCM-41 mejoró la actividad del Pt en la hidrogenación de ACN. En la figura 8, se presenta una gráfica del consumo de moles vs tiempo de reacción, de los resultados de la hidrogenación de ACN usando Pt/MCM-41.

Figura 8. Hidrogenación de ACN, Pt/MCM-41 3% p/p de ACN, $T=343\text{K}$, $P=30\text{psi}$.



Fuente: Los autores

De la figura 8 se puede apreciar, un mayor consumo de moles de H_2 para el catalizador con el menor tamaño de partícula ($D_p=75\mu\text{m}$). El cálculo del orden de reacción para la hidrogenación de ACN usando Pt/MCM-41 como catalizador se analizó por el método integral; se obtuvo un orden de reacción de segundo orden al igual que en la hidrogenación de ACN usando como catalizador Pt (PtCl₂ reducido). Se graficaron las relaciones lineales para cada tamaño de catalizador

Pt/ MCM-41 como se muestra en las figuras 9 y 10.

Figura 9. Datos procesados para el orden de reacción, $\alpha=2$, $D_p=180\mu\text{m}$

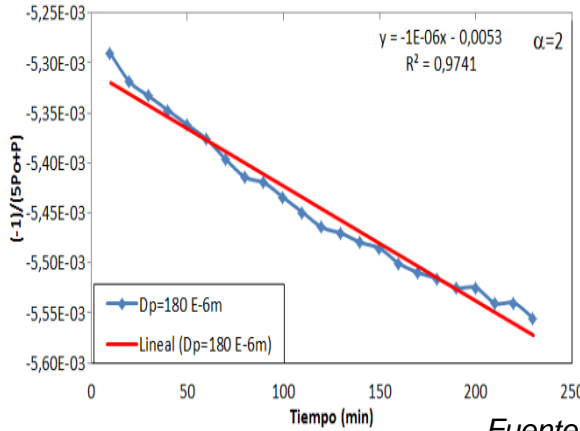
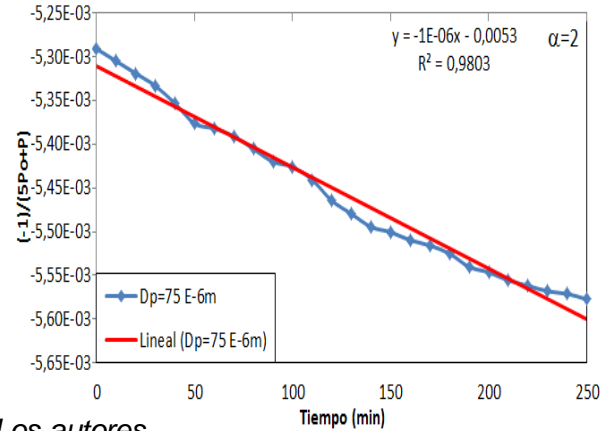


Figura 10. Datos procesados para el orden de reacción, $\alpha=2$, $D_p=75\mu\text{m}$



Fuente: Los autores

Con los radios de gránulo se obtuvo la relación de los cocientes de los módulos de Thiele (Ec. 15); se obtuvo: $\phi_{11} = 2,4 \phi_{12}$ (Ec. 16)

La velocidad media de reacción se calculó derivando el polinomio de regresión de los datos de experimentales de la hidrogenación de ACN usando Pt/ MCM-41; para estos cálculos se usó el software POLYMATH 6.0. Reemplazando los datos de velocidad media de reacción, radios de partículas de catalizador en la ecuación 14 se calcula los módulos de Thiele; luego se calculan los factores de efectividad (Ec. 5) y por posteriormente el parámetro de Weisz-Pratter (Ec. 6). Estos parámetros se pueden apreciar en la tabla 10.

Tabla 10. Parámetros obtenidos en la evaluación del criterio Weisz-Pratter.

Diámetro promedio [μm]	Velocidad media [$\text{mol H}_2/\text{g cat}^*\text{s}$]	Radio de gránulo [m]	Módulo de Thiele [ϕ]	Factor de efectividad [η]	Criterio Weisz-Pratter [C_{WP}]
180	8,06E-07	9,00E-05	4,15E-07	1,001	1,73E-13
75	7,62E-07	3,75E-05	1,73E-07	0,979	2,93E-14

Fuente: Los autores

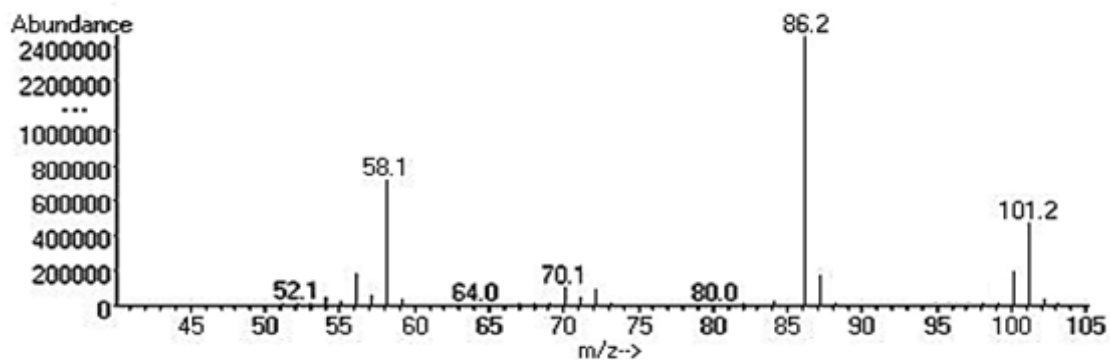
Como se aprecia en la figura 2, las reacciones de hidrogenación realizadas para ambos tamaños de catalizador no presentan efectos difusionales; además el parámetro obtenido cumple con la condición $C_{WP} < 1$ lo cual implica que la difusión interna no limita la velocidad reacción. Por consiguiente, el gradiente de

concentración dentro del gránulo es despreciable y, por lo tanto, las cinéticas reportadas con esta condición se considerarían verdaderas y no falsificadas que disfrazarían el verdadero orden de reacción.

3.4 Caracterización de acetonitrilo hidrogenado

Para caracterizar las muestras obtenidas se empleó la técnica GC-MS; la identificación se realizó por comparación de los espectros de masas obtenidos, con los encontrados en bases de datos de *NIST* 2008 y *Wiley* 2002. Las muestras obtenidas usando catalizador Pt presentaron un tono incoloro y transparente. Todos los experimentos con catalizador Pt soportado o no soportado, presentaron un espectro de masa casi idéntico^[17] (Fig. 11) y sólo un pico en el resultado de la cromatografía de gases; los espectros obtenidos se presentan en el anexo 4:

Figura 11, Espectro de masa de hidrogenación de ACN usando Pt.

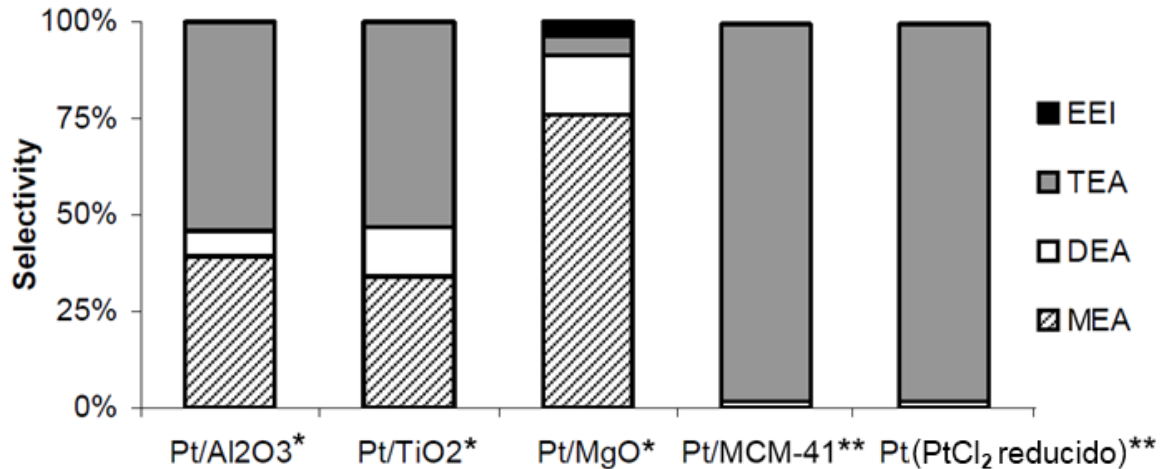


En el anexo 5 se encuentran los espectros de masa usados como punto de comparación para la identificación. El espectro observado en la figura 11 corresponde al de la trietilamina (CAS 121-44-8), lo cual indica que el catalizador de Platino tiene una alta selectividad a trietilamina. El porcentaje relativo del pico de trietilamina tiene un valor muy cercano al 100% para la hidrogenación de acetonitrilo usando Pt/MCM-41 (180 μ m) a 70 °C y 30 psi.

En la figura 12 se presenta en contraste el resultado obtenido en el presente estudio y el reportado por otros investigadores, quienes también utilizaron catalizadores de platino en diversos soportes y condiciones de reacción similares,

70 °C [18].

Figura 12. Selectividades de platino soportado en la hidrogenación de acetonitrilo. (MEA: etilamina; DEA: dietilamina; TEA: trietilamina; EEI: N-etil-etilamina) a 343 K.



Fuente: * Referencia bibliográfica 18. ** Los autores.

En la figura 12 se puede apreciar que la elección del soporte tiene una gran influencia en la selectividad de la hidrogenación del acetonitrilo; el MCM-41 no afecta significativamente la selectividad de la hidrogenación de ACN, pero sí afecta su actividad.

4. CONCLUSIONES

Se comprobó que el catalizador que tiene mayor actividad es el Pt. El consumo de moles de H_2 , usando como catalizador Pd no fue significativo en comparación con los resultados obtenidos con el Pt. En la hidrogenación usando el catalizador de Rutenio no se apreció un cambio en la presión, luego no hubo reacción; esto se atribuye a su desactivación debido al pH ácido del ACN.

Se evidenció que la constante de velocidad de reacción depende de los cambios de temperatura y la concentración de catalizador. Se observó un aumento más significativo en el consumo de moles en la hidrogenación de acetonitrilo con cambios en la temperatura, que con las otras condiciones de operación.

Se determinó el orden de reacción para las hidrogenaciones del acetonitrilo; se empleó el método integral para determinar dicho parámetro, obteniendo un orden de reacción de segundo grado. Aplicando el método de Weisz-Pratter se comprobó que determinados diámetros de partículas de catalizador no muestran limitaciones por difusión interna. Como se trata de reacciones en laboratorio, las condiciones en que se hace la reacción permiten que la resistencia transferencia de masa gas-líquido y líquido-sólido sean bajas.

Se observó que los valores de la energía de activación calculados, son del orden del reportado por otros investigadores para reacciones de hidrogenación de acetonitrilo.

BIBLIOGRAFÍA

1. ULLMANN'S. Encyclopedia of industrial chemistry. 6th Ed, Germany, Wiley-Vch, 2002.
2. LI, Hexing y WU, Yuedong. Liquid phase hydrogenation of acetonitrile to ethylamine over the Co-B amorphous alloy catalyst. Shanghai: Journal Of Catalysis, 2003. No 214 p. 15-25.
3. LI, Hexing y WU, Yuedong. Comparative studies on catalytic behaviors of various Co- and Ni-based catalysts during liquid phase acetonitrile hydrogenation. Shanghai: Catalysis Today, 2004. No 93-95 p. 493-503.
4. LI, Hexing y WU, Yuedong. Liquid phase acetonitrile hydrogenation to ethylamine over a highly active and selective Ni-Co-B amorphous alloy catalyst. Shanghai: Applied Catalysis, 2004. No 275 p. 199-206.
5. NISHIMURA, Shigeo. Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis. Tokyo: Ed John Wiley & Sons, 2001. p. 254-285.
6. KIRK, Raymond Ellen. Encyclopedia of chemical technology. 4th edition, 2005, volume 20, p. 197-204.
7. PETERSON, J.R. Hydrogenation catalysts. New York, Noyes Data Corp., Park Ridges, 1977, p. 183.
8. USSARY, J. P. et al, Good laboratory practice standards, Washington, ACS American Chemical Society, 1992, p. 571.
9. AUGUSTINE, Robert L. Catalytic hydrogenation. London.1965. Chapter 2, 3 y 5.
10. FOGLER, H. S. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3ra Ed. Prentice Hall. 2001. P. 581-761.

11. PINZON, Maria Helena. Montaje y puesta en marcha de un reactor para hidrogenación: hidrogenación catalítica del aceite esencial de cáscara de naranja, Bucaramanga. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. 1995
12. Operating instructions for 3911 & 3921 hydrogenations apparatus. Parr Instrument Company. Moline Illinois. United States. 1989.
13. KOMIYAMA M. Design and Preparation of Impregnated Catalysts, *Cat Rev-Sci Eng*, 27, 1985. 341 p.
14. MCCABE, Warren L. and SMITH, Julian C. Operaciones básicas de ingeniería química. Barcelona: Reverte, 1969.
15. YAN, Feng-Wen. Total oxidation of toluene over Pt–MCM-41 synthesized in a one-step process. *China: Catalysis*. 2009. p. 1689-1692.
16. FROMENT, Gilbert F. and BISCHOFF, Kenneth B. Chemical reactor analysis and design. Second Edition. 1990. p. 125-190.
17. SILVERSTEIN, R. and WEBSTER, F. Spectrometric identification of organic compounds. Ed. John Wiley & Sons, 7th Ed. New York, 2005, p. 30-33.
18. LA FONTAINE, Camile. Acetonitrile hydrogenation – influence of acid-basic properties of the support on Selectivities. France. Univ. de Poitiers, 2005.
19. Manual de Seguridad para el Manejo de Hidrógeno, AGA-FANO, Colombia, 2000.

ANEXOS

ANEXOS

ANEXO 1. Temperatura crítica y presión de vapor de disolventes comunes en la hidrogenación. ^[9]

Solvente	P.E. [°C]	Tc [°C]	Temperatura útil máxima	Presión de vapor [psi] a Tmax	Presión de vapor [psi]		
					100°C	150°C	200°C
Éter	35°	194°	150°	250	100	—	—
Metanol	65°	240°	220°	820	50	200	570
Etilacetato	77°	250°	230°	400	25	100	250
Etanol	78°	243°	220°	620	30	140	425
Ciclohexano	81°	281°	250 ^s	400	25	80	195
Agua	100°	374°	350°	2400	—	70	225
Dioxano	101°	312°	280°	500	—	50	145
Ácido acético	118°	321°	300°	625	—	35	110

Fuente: Referencia bibliográfica número 9.

ANEXO 2. Montaje del hidrogenador Parr 3911. ^[12]

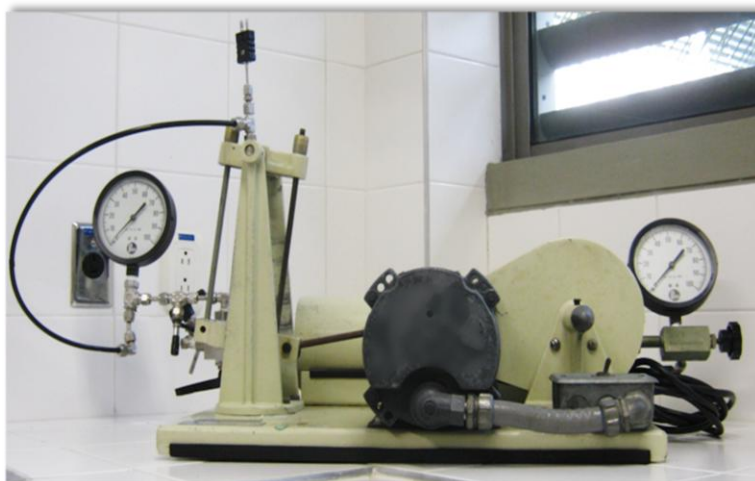
El equipo hidrogenador Parr 3911 utilizando en la presente investigación consta de los siguientes componentes:

- Botella de reacción de 500 ml en vidrio de borosilicato.
- Manta de calentamiento de 100 Vatios y 115 Voltios.
- Motor de 115 Voltios, 60 Hz.
- Cortina de seguridad en acero inoxidable
- Manómetro de 0 a 100 psi.
- Manguera en polipropileno de ¼" de diámetro.
- Válvula de bola de tres vías en acero inoxidable.
- Tanque de almacenamiento de hidrógeno de 4,7 L.

Dentro de las especificaciones de diseño del hidrogenador Parr tenemos:

- Temperatura máxima de trabajo 80°C.
- Presión máxima de trabajo 60 psi.

Hidrogenador Parr 3911



Para el montaje del equipo se siguen las instrucciones que se mencionan a continuación (figura 4):

Se acoplan las válvulas V1 y V3 * al tanque de almacenamiento de hidrógeno, se ajustan sus conectores firmemente con la ayuda de una llave apropiada. Este tanque se llena con hidrógeno a través de la válvula ubicada en su extremo derecho V3 *, el manómetro, M2 indica la presión del tanque de almacenamiento.

El manómetro ubicado en el extremo izquierdo al tanque de almacenamiento de hidrógeno M1 *, indica la presión en la botella de reacción y el tubo de conexión.

La válvula de tres vías ubicada al lado izquierdo del tanque de almacenamiento V1 * controla el flujo de gas del tanque a la botella, o permite el desalajo de gas de la botella (venteo).

Una manguera de polietileno (tubing de $\frac{1}{4}$) de 200 cm de longitud conecta el equipo al cilindro comercial de hidrógeno. Se une un extremo en la válvula ubicada al lado derecho del tanque de almacenamiento de hidrógeno V3 * y el otro extremo de la manguera en el regulador de presión del tanque comercial de hidrógeno todas estas conexiones se revisten en teflón para asegurar un buen sello.

ANEXO 3. Tablas con datos experimentales; hidrogenación de acetonitrilo variando temperatura, presión y catalizador.

- **Tabla 1:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (55 psi, 70°C, 5 % Pd)

Tiempo[<i>min</i>]	0	10	20	30	40	50	60
Presión [<i>psi</i>]	56	55,5	55	55	55	55	55

- **Tabla 2:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (55 psi, 40°C, 5 % Pd)

Tiempo[<i>min</i>]	0	10	20	30	40	50	60
Presión [<i>psi</i>]	55,5	54,5	54	53,4	53,4	53,4	53,4

- **Tabla 3:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (30 psi, 55°C, 5 % Pd)

Tiempo[<i>min</i>]	0	10	20	30	40	50
Presión [<i>psi</i>]	30,5	29,5	29,5	28,5	28,5	28,5

- **Tabla 4:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (55 psi, 70°C, 3 % Pd)

Tiempo[<i>min</i>]	0	10	20	30	40	50	60
Presión [<i>psi</i>]	56	55	54	54	54	54	54

- **Tabla 5:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (55 psi, 40°C, 3 % Pd)

Tiempo[<i>min</i>]	0	10	20	30	40	50	60
Presión [<i>psi</i>]	56	55,5	55	55	55	55	55

- **Tabla 6:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (55 psi, 40°C, 5 % Pd)

Tiempo[<i>min</i>]	0	10	20	30	40	50	60
Presión [<i>psi</i>]	55	54	53	53	52,5	52,5	52,5

- **Tabla 7:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (30 psi, 55°C, 3 % Pd)

Tiempo[min]	10	20	30	40	50	60
Presión [psi]	30	29	29	28,5	28,5	28,5

- **Tabla 8:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (55 psi, 55°C, 5 % Pd)

Tiempo[min]	0	10	20	30	40	50	60
Presión [psi]	56,5	56	55	55	55	55	55

- **Tabla 9:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (55 psi, 70°C, 3 % Pt)

Tiempo[min]	0	10	20	30	40	50	60
Presión [psi]	58	57	56,5	55,5	55	54,5	54

Tiempo[min]	70	80	90	100	110	120	130
Presión [psi]	53,8	53	52,5	52,5	52	52	51,9

Tiempo[min]	140	120	130	140	150	160	170
Presión [psi]	51,5	51,5	51,5	51,5	51,5	51,5	51,5

Tiempo[min]	180	190	200	220	230	240	250
Presión [psi]	51,5	51,5	51,5	51,5	51,5	51,5	51,5

- **Tabla 10:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (55 psi, 40°C, 3 % Pt)

Tiempo[min]	0	10	20	30	40	50	60
Presión [psi]	57,5	56	55,5	55,5	55,5	55,5	55,5

- **Tabla 11:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (30 psi, 70°C, 3 % Pt)

Tiempo[min]	0	10	20	30	40	50	60
Presión [psi]	32	31	30	29,5	28,5	28,3	27,8

Tiempo[<i>min</i>]	70	80	90	100	110	120	130
Presión [<i>psi</i>]	27,3	27	26,5	26	25,5	25	24,5

Tiempo[<i>min</i>]	140	150	160	170	180	190	200
Presión [<i>psi</i>]	24,3	24	23,5	23,5	23,5	23	22,8

Tiempo[<i>min</i>]	210	220	230	240	250	260	270
Presión [<i>psi</i>]	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5

- **Tabla 12:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (30 psi, 55°C, 3 % Pt)

Tiempo[<i>min</i>]	0	10	20	30	40	50	60
Presión [<i>psi</i>]	32	31	30,8	30,5	30,5	30,5	30,5

Tiempo[<i>min</i>]	70	80
Presión [<i>psi</i>]	30,5	30,5

- **Tabla 13:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (30 psi, 70°C, 1 % Pt)

Tiempo[<i>min</i>]	0	10	20	30	40	50	60
Presión [<i>psi</i>]	31	31	30,6	30,5	30	29,8	29,8

Tiempo[<i>min</i>]	70	80	90	100	110	120	130
Presión [<i>psi</i>]	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5

- **Tabla 14:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (55 psi, 70°C, 3 % R_U)

<i>Tiempo[<i>min</i>]</i>	0	10	20	30	40	50	60
<i>Presión [<i>psi</i>]</i>	56	56	56	56	56	56	56

- **Tabla 15:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (30 psi, 70°C, 3 % Pt)

<i>Tiempo[<i>min</i>]</i>	0	10	20	30	40	50	60
<i>Presión [<i>psi</i>]</i>	31	31,3	30	29,8	29,5	29,3	29

Tiempo[<i>min</i>]	70	80	90	100	110	120	130
Presión [<i>psi</i>]	28,3	28,1	28	27,8	27,8	27,3	27,3

Tiempo[<i>min</i>]	140	150	170	180	190	200	210
Presión [<i>psi</i>]	27	26	25,5	25,5	25,1	25	25

- **Tabla 16:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (30 psi, 70°C, 5% Pt)

Tiempo[<i>min</i>]	0	10	20	30	40	50	60
Presión [<i>psi</i>]	30	30,3	29,3	29	28	27,8	27,3

Tiempo[<i>min</i>]	70	80	90	100	110	120	130
Presión [<i>psi</i>]	26,5	26	25,8	25	24,5	24,3	24

Tiempo[<i>min</i>]	140	150	160	170	180	190	200
Presión [<i>psi</i>]	23,8	23,3	23,1	22,8	22,5	22,3	21,8

Tiempo[<i>min</i>]	210	220
Presión [<i>psi</i>]	21,8	21,8

- **Tabla 17:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (30 psi, 70°C, 5% . Soportado en MCM-41 malla # 200 Pt)

Tiempo[<i>min</i>]	0	10	20	30	40	50	60
Presión [<i>psi</i>]	30,8	31,5	31	31	30,5	30	30

Tiempo[<i>min</i>]	70	80	90	100	110	120	130
Presión [<i>psi</i>]	29,3	29,3	28,5	28,3	28	27,5	27

Tiempo[<i>min</i>]	140	150	160	170	180	190	200
Presión [<i>psi</i>]	26,8	26,8	26,3	25,5	25	24,5	24,3

Tiempo[<i>min</i>]	210	220	230	240	250	260	270
Presión [<i>psi</i>]	24	23,8	23,5	23	22,8	22,5	22,3

Tiempo[<i>min</i>]	280	290	300	310	320	340	350
Presión [<i>psi</i>]	22,3	22	22	21,8	21,5	21,5	21,5

- **Tabla 18:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (30 psi, 70°C, 5% . Soportado en MCM-41 malla # 80 Pt)

Tiempo[<i>min</i>]	0	10	20	30	40	50	60
Presión [<i>psi</i>]	30,5	31,5	30,5	30	29,5	29	28,5

Tiempo[<i>min</i>]	70	80	90	100	110	120	130
Presión [<i>psi</i>]	27,8	27,2	27	26,5	26	25,5	25,3

Tiempo[<i>min</i>]	140	150	160	170	180	190	200
Presión [<i>psi</i>]	25	24,8	24,3	24	23,8	23,5	23,5

Tiempo[<i>min</i>]	210	220	230	240	250	260	270
Presión [<i>psi</i>]	23	23	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5

- **Tabla 19:** Estandarización utilizando Acido Maléico (60 psi, T ambiente, 5% Pt)

Tiempo[<i>min</i>]	0	10	20	30	40	50	60
Presión [<i>psi</i>]	61	60,5	60	60	59,8	59,5	58,8

Tiempo[<i>min</i>]	70	80	90	100	110	120	130
Presión [<i>psi</i>]	58,5	58	57,5	57	57	56,5	56

Tiempo[<i>min</i>]	140	150	160	170	180	190	200
Presión [<i>psi</i>]	58,5	55	55	55	55	55	55

- **Tabla 20:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (60 psi, 70°C, 3% Pt)

Tiempo[<i>min</i>]	0	10	20	30	40	50	60
Presión [<i>psi</i>]	60,5	60,5	59,8	58,8	58	57,3	57

Tiempo[<i>min</i>]	70	80	90	100	110	120	130
Presión [<i>psi</i>]	56	55,5	55,3	55	54	53,5	53,5

Tiempo[<i>min</i>]	140	150	160	170	180	190	200
Presión [<i>psi</i>]	53	52,5	55,3	52	51,5	51,3	50,9

Tiempo[<i>min</i>]	210	220	230	240	250	260	270
Presión [<i>psi</i>]	50,5	50	50	49,6	49,3	49	48,8

Tiempo[<i>min</i>]	280	290	300	310	320	330	340
Presión [<i>psi</i>]	48,5	48,3	48	48	48	47,9	47,8

Tiempo[<i>min</i>]	350	360	370	380	390
Presión [<i>psi</i>]	47,5	47	47	47	47

- **Tabla 21:** Datos experimentales de hidrogenación de Acetonitrilo (55 psi, 55°C, 3% Pt)

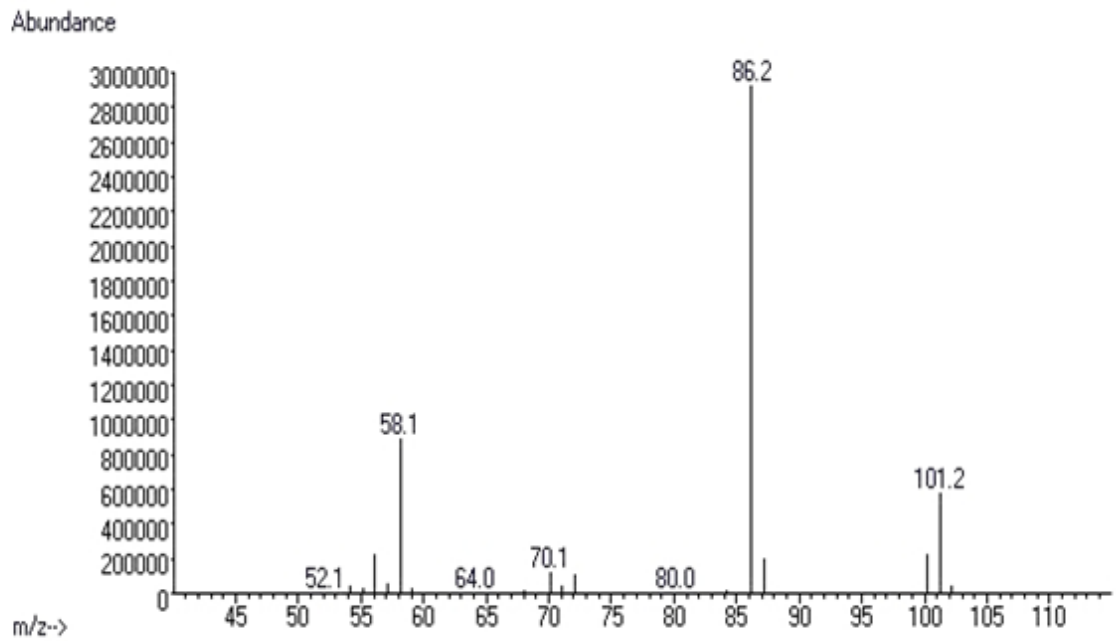
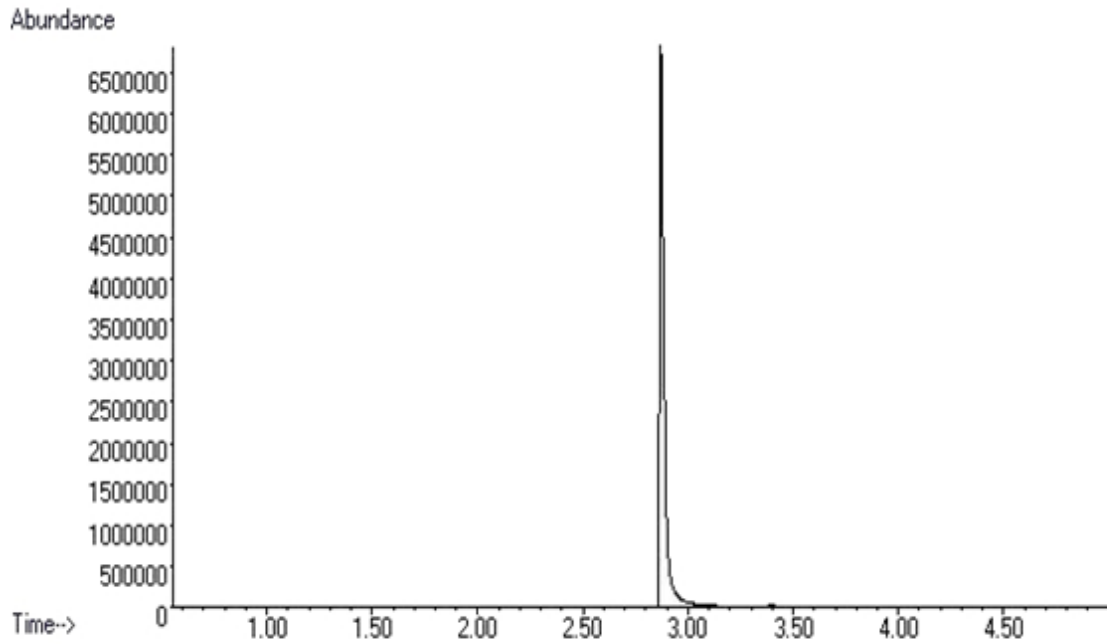
Tiempo[<i>min</i>]	0	10	20	30	40	50	60
Presión [<i>psi</i>]	55	55,5	55	54,5	54,1	54	53,8

Tiempo[<i>min</i>]	70	80	90	100	110	120	130
Presión [<i>psi</i>]	54,6	54,4	54	53,8	53,6	53,5	53,3

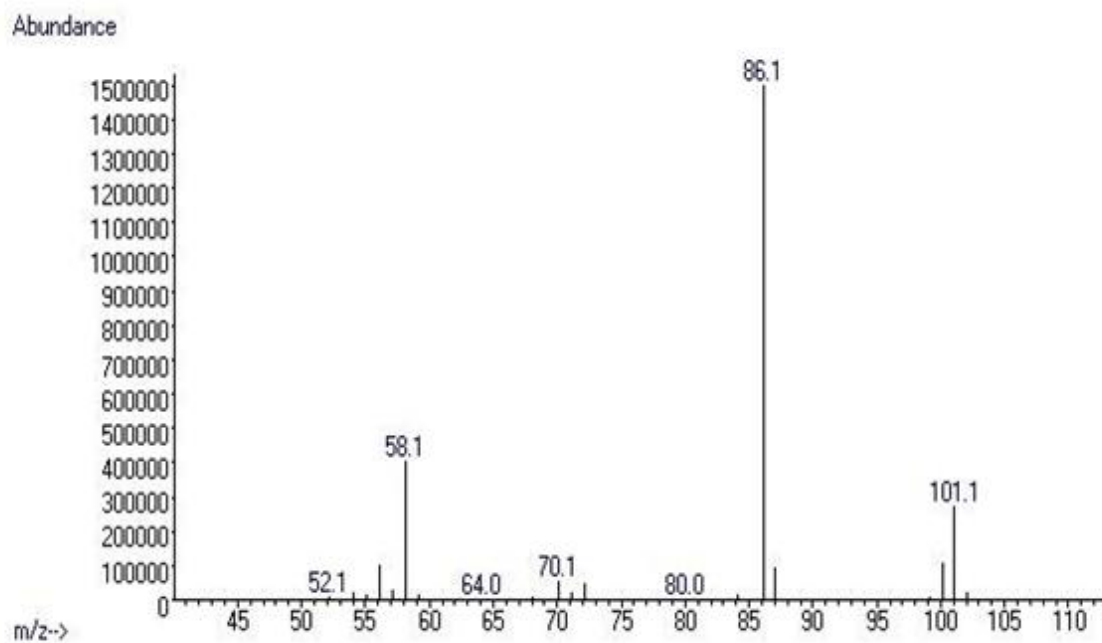
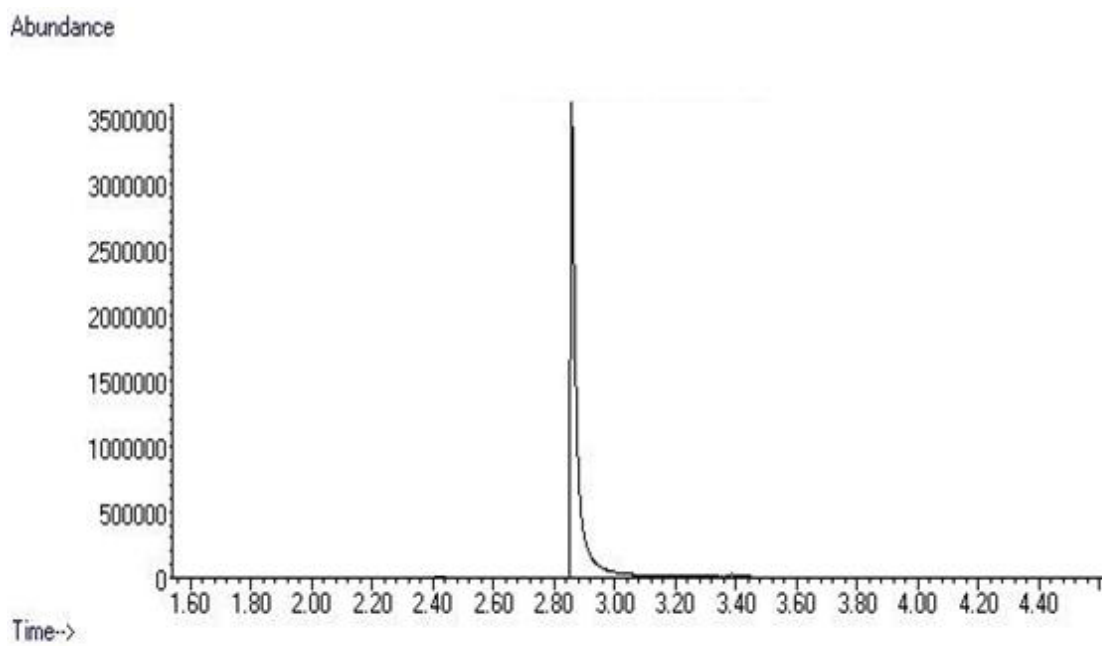
Tiempo[<i>min</i>]	140	150	160	170	180
Presión [<i>psi</i>]	53,2	52,8	52,8	52,8	52,8

ANEXO 4. Espectros de masa y cromatografía de gases obtenidos en la caracterización de la hidrogenación de acetonitrilo.

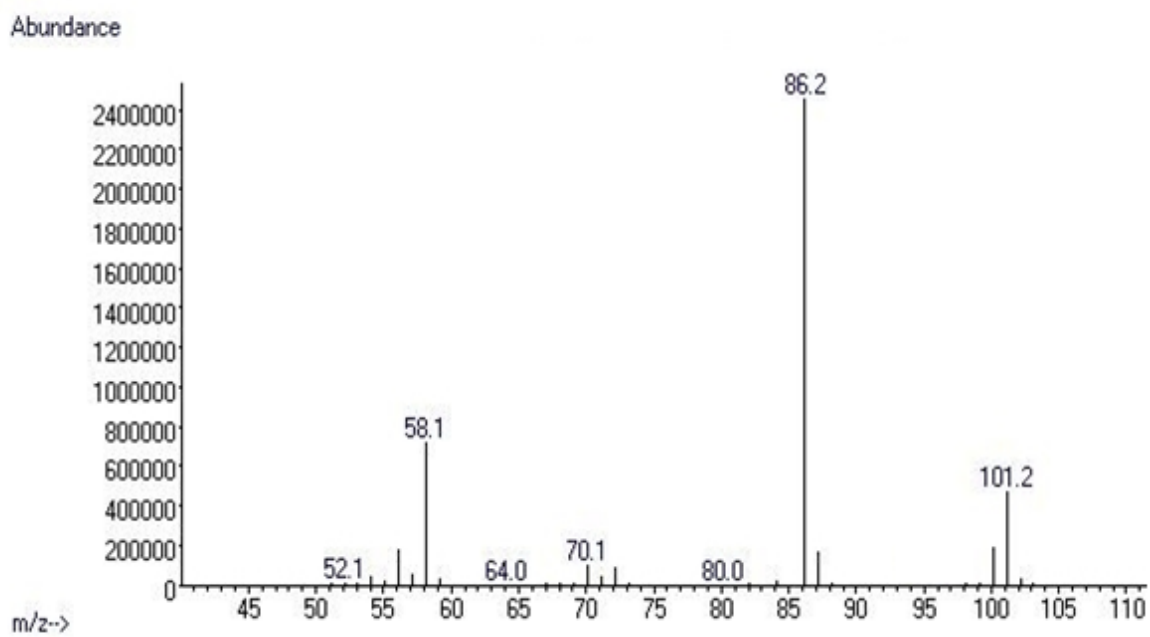
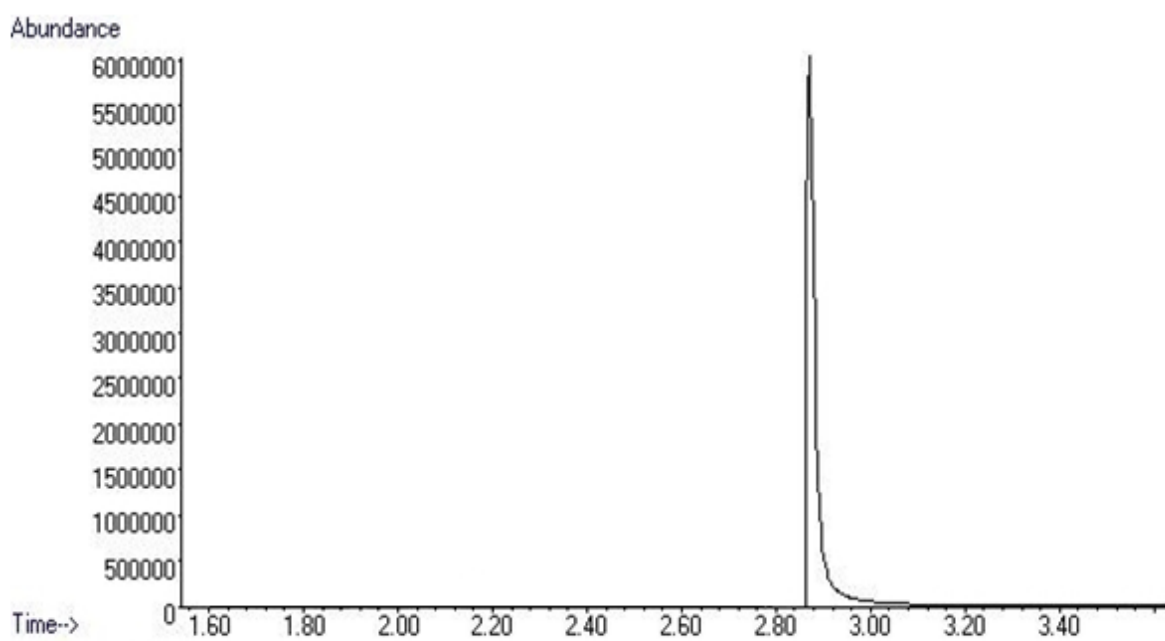
GC-MS. Catalizador Pt 3%, 30 psi, 70°C



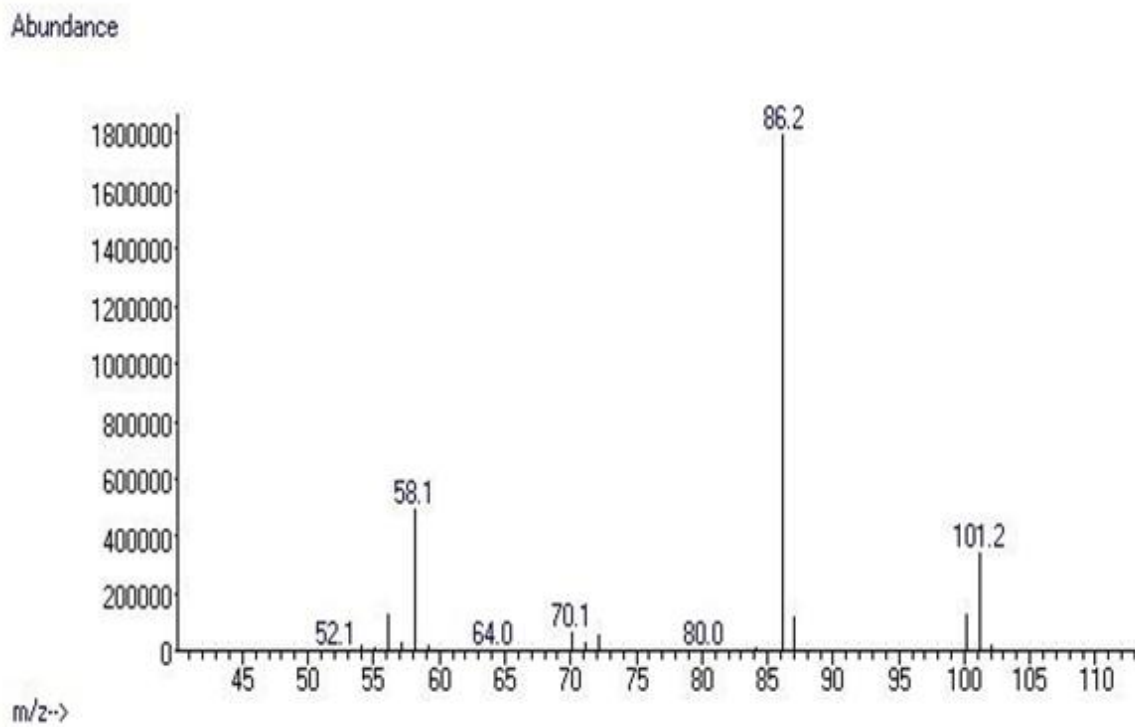
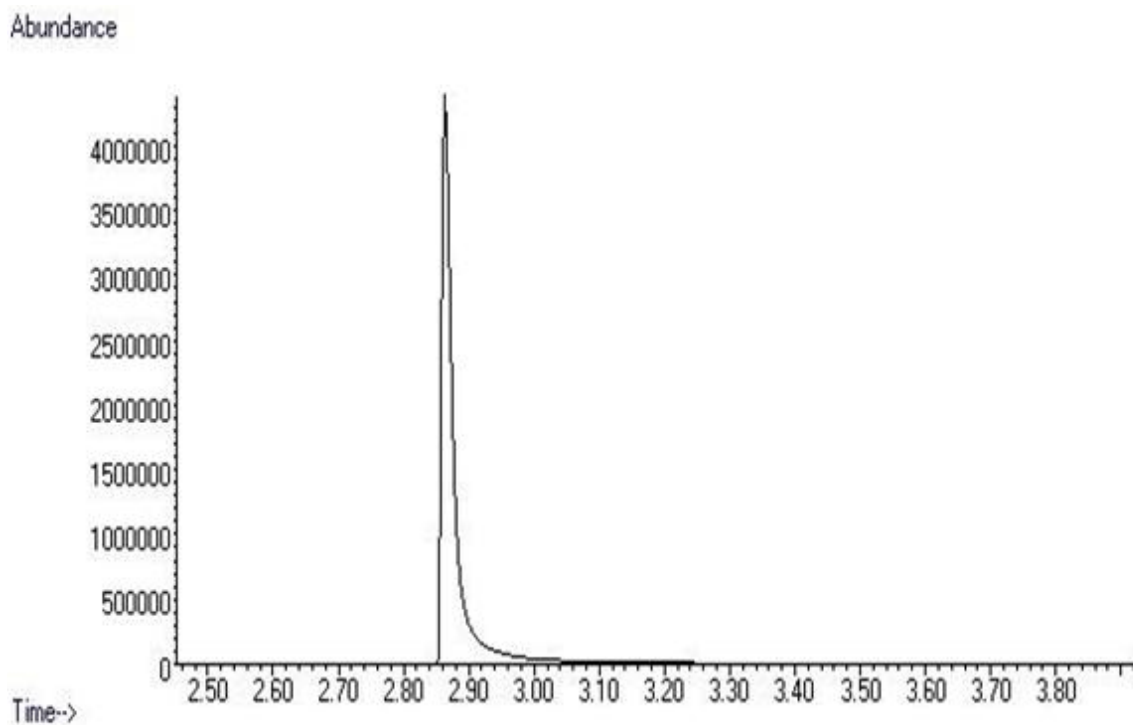
GC-MS. Catalizador Pt 5%, 30psi, 70°C



GC-MS Catalizador Pt / MCM-41 3% (malla 200), 30 psi, 70°C



GC-MS. Catalizador Pt / MCM-41 3% (malla 80), 30 psi, 70°C



ANEXO 5. Espectros de masa característicos tomados de la bases de datos *NIST* 2008.

