



ESTUDIO DE ALGUNAS VARIABLES EN EL MODO DE PREPARACION DEL NIQUEL-RANEY EN SU ACTIVIDAD CATALITICA

J. Efraín Herrera Perea y Galina Shevtsova

*²Pontificia Universidad Católica del Perú, Departamento de Ciencias,
Sección Química
Apartado 1761. Lima 100 - Perú.*

RESUMEN

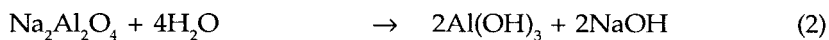
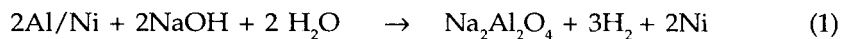
Escogiendo la reacción de hidrogenación del ciclohexeno como modelo, se ha estudiado el cambio de la actividad catalítica del níquel-Raney al variar el modo de preparación del catalizador. En esta primera comunicación se reportan los resultados obtenidos al variar el tamaño de partícula de la aleación base utilizada para preparar el catalizador, la concentración y el volumen de la solución de hidróxido de sodio empleada durante la lixiviación y el tiempo de lixiviación de la aleación base. De los resultados de estos experimentos se ha concluido que el cambio en la actividad del catalizador se debe a una variación del volumen de poro, del contenido de níquel metálico y de la cantidad de hidrógeno adsorbido en el catalizador.

Investigación

INTRODUCCION

Los catalizadores metálicos en forma de esqueleto esponjoso pueden ser preparados por la remoción selectiva de un componente de una aleación bi-o polimetálica, o un compuesto intermetálico. El material obtenido tiene una superficie porosa de gran área y es llamado catalizador de esqueleto metálico. Estos catalizadores, utilizados principalmente en reacciones de hidrogenación de enlaces carbono-carbono insaturados, son una herramienta muy valiosa en síntesis orgánica tanto en laboratorios académicos como en procesos industriales.

El más común de estos catalizadores fue descubierto por Murray Raney en 1927. Este catalizador se obtiene por lixiviación de una aleación pulverizada de níquel y aluminio (1:1 en peso) con una solución concentrada de hidróxido de sodio, luego se completa el proceso retirando los compuestos solubles mediante lavado con agua:



El producto obtenido es en su mayoría níquel metálico con un área superficial de aproximadamente 100 m²/g. La actividad y composición del níquel-Raney depende primariamente de la concentración de la base, de la temperatura y del tiempo de reacción entre la base y la aleación.

De acuerdo a datos bibliográficos recientes [1] han sido preparados diferentes tipos de catalizadores níquel-Raney; los procedimientos usados para fabricar estos catalizadores difieren en la cantidad de NaOH

utilizado, la temperatura a la cual la aleación es añadida a la solución básica, la temperatura y la duración de la digestión de la aleación luego de la adición a la base, y el método usado para lavar el catalizador dejándolo libre del aluminato de sodio y el exceso de base. Han sido reportadas cantidades entre 25 a 100 cm³ de hidrógeno adsorbido por gramo de catalizador y ha sido demostrada además la relación existente entre la cantidad de hidrógeno absorbido y la actividad del níquel-Raney.

La actividad del catalizador depende además de la cantidad de aluminio residual en el catalizador [2]. Ha sido observado que éste aluminio residual es responsable de un aumento en la actividad de hidrogenación y se ha sugerido que el aluminio juega un papel en la estabilización de la superficie del catalizador [3], aunque otros autores consideran que el aluminio es responsable de una disminución en la selectividad de la reacción de hidrogenación [4].

PROCEDIMIENTO

Preparación y evaluación de la actividad de los catalizadores

Para obtener diferentes muestras del catalizador níquel-Raney se fraccionó, mediante tamizado en un vibrador IKA-VIBRAX-VXR Janke & Kunkel, una aleación pulverizada de níquel y aluminio al 50% en peso en tres rangos de tamaño de partícula diferentes. Cada una de las fracciones fue separada en nueve porciones del mismo peso cada una; posteriormente estas porciones fueron lixiviadas utilizando una solución de hidróxido de sodio concentrada.

Además del tamaño de grano de la aleación se varió también la cantidad y concentración de la solución de hidróxido de sodio utilizadas para lixiviar la aleación y el tiempo de lixiviación de la aleación. La cantidad de catalizador preparado y la temperatura de lixiviación se mantuvieron constantes.

Se escogió la reacción de hidrogenación del ciclohexeno como modelo para evaluar la actividad de cada uno de los catalizadores preparados. Los experimentos de hidrogenación se llevaron a cabo en un aparato para hidrogenación a presión atmosférica en fase múltiple

gas-líquido-sólido que fue ensamblado de acuerdo al procedimiento descrito por Augustine [1,5].

Caracterización de los catalizadores

Se analizó una muestra de uno de los catalizadores en un microscopio de barrido electrónico R. J. Lee Instruments Ltd. *The personal SEM*. Se obtuvo además el patrón de difracción de rayos X de uno de los catalizadores en un difractor de rayos X, TUR. M62. Asimismo se realizó el análisis químico cuantitativo del catalizador mediante un equipo de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente, Perkin-Elmer, modelo Optima 3000 DV.

RESULTADOS

Influencia del tamaño de partícula de la aleación base en la actividad del catalizador

En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos para nueve de los experimentos realizados. Se puede observar que la actividad del catalizador aumenta con una disminución del tamaño de partícula de la aleación base. Este fenómeno se puede explicar afirmando que un mayor tamaño del grano de la aleación de níquel aluminio origina un catalizador de un mayor tamaño de partícula, lo que determina en él una menor área superficial, de manera que el catalizador desarrolla una menor actividad.

Influencia del tiempo de lixiviación de la aleación base en la actividad del catalizador

En la figura 2 se muestran los resultados del estudio de esta variable. Se puede observar que la actividad del catalizador que es lixiviado durante dos horas es mayor que la actividad del que se lixivia durante una hora, lo cual se explica si se tiene en cuenta que un mayor tiempo de lixiviación permitirá que se produzca una mayor cantidad de hidrógeno a la vez que se forme una mayor cantidad de níquel metálico; estos

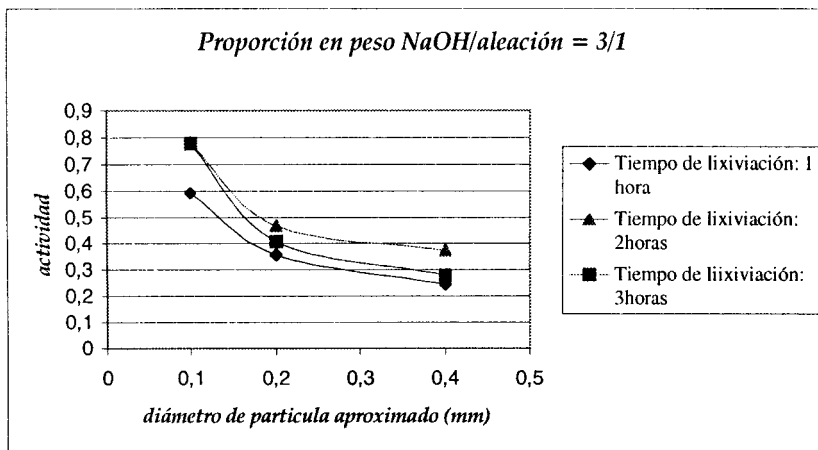


Figura 1. Actividad¹ del catalizador como función del diámetro de partícula aproximado de la aleación base.

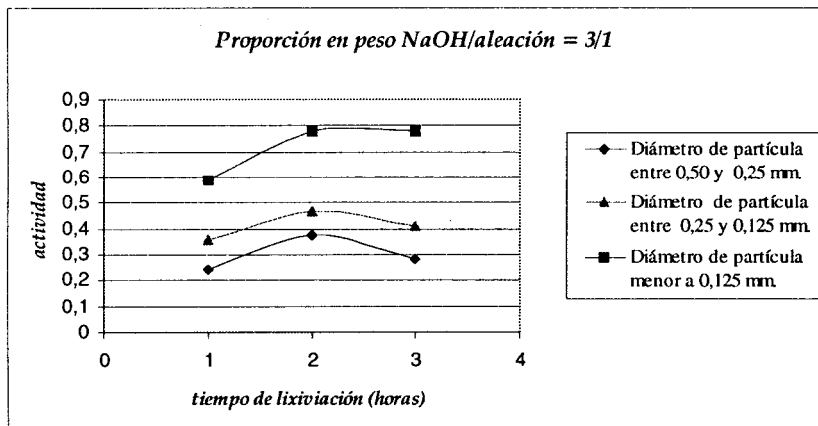


Figura 2. Actividad del catalizador como función del tiempo de lixiviación de la aleación base

1. En todos los casos estudiados en el presente trabajo, la actividad se define como la velocidad de consumo de hidrógeno por el sustrato.

dos factores juntos aumentarán el número de los sitios activos con hidrógeno adsorbido, lo cual incrementará la actividad del catalizador.

Sin embargo, cuando el tiempo de lixiviación sube de dos a tres horas la actividad del catalizador disminuye. Este comportamiento puede explicarse si se relaciona un mayor tiempo de lixiviación con un aumento en el volumen de poro creado por el agente lixivante. Este mayor volumen de poro originaría un catalizador con una menor área superficial lo cual disminuiría su actividad.

Influencia de la concentración de agente lixivante en la actividad del catalizador

Si observamos la ecuación de lixiviación de la aleación base (1), es lógico afirmar que cuando la proporción molar NaOH/ aluminio es menor de la estequiométrica no existe la cantidad necesaria de NaOH para oxidar todo el aluminio, y que lo contrario sucede sí se tiene exceso de agente lixivante.

En las figuras 3 y 4 se muestran los valores de la actividad versus la proporción molar entre el NaOH y la aleación para tiempos de lixiviación de una y tres horas respectivamente. Cuando el tiempo de lixiviación de la aleación es de una hora (figura 3), la actividad del catalizador aumenta si la proporción NaOH/aleación sube de 0,7 a 1,4. Esto puede explicarse si se asume que al aumentar esta proporción se genera mayor cantidad de hidrógeno, lo que a su vez permite que una mayor cantidad de éste se adsorba sobre la superficie del catalizador, aumentando su actividad.

Sin embargo, cuando el tiempo de lixiviación es de tres horas (figura 4), se observa una disminución en la actividad al aumentar la proporción estequiométrica de agente lixivante respecto a la aleación de 0,7 a 1,4, debido a que aumenta el tamaño del volumen de poro formado, disminuyendo el área superficial del catalizador, por lo que la actividad de éste decrece. Aunque existe una mayor cantidad de hidrógeno que potencialmente podría adsorberse, esto no es posible debido a que el área superficial del catalizador decrece disminuyendo el número de sitios de quimisorción.

Cuando la proporción molar NaOH/aleación aumenta de 1,4 a 2,1 se observan asimismo diferentes comportamientos para tiempos de lixiviación de una hora (figura 3) y tiempos de lixiviación de tres horas (figura 4). La actividad sube cuando el tiempo de lixiviación es de 3 horas, en cambio disminuye cuando el tiempo de lixiviación es de una hora.

Podríamos especular que con proporciones en peso NaOH/aleación mayores o iguales a 2 y un tiempo de lixiviación mayor aumentaría la posibilidad de formación de dímeros del tipo $\text{Na}_2[(\text{OH})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]$ y compuestos similares, los que al estar presentes en el catalizador favorecerían la adsorción de la olefina, lo que a su vez determinaría un aumento de la actividad. Ya ha sido previamente reportado por otros autores que los compuestos de aluminio presentes en el catalizador son responsables de un aumento en la actividad de hidrogenación y se ha propuesto que el catalizador níquel-Raney puede ser considerado como un catalizador bifuncional que muestra propiedades ácidas debido a la presencia de óxidos de aluminio en la superficie[2].

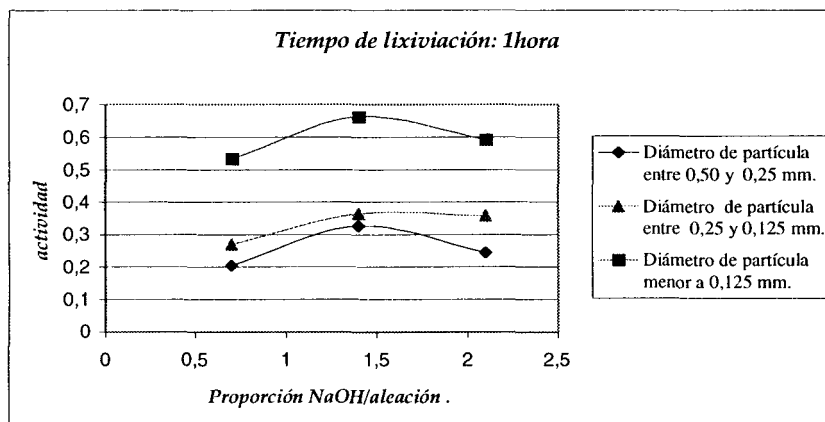


Figura 3. Actividad del catalizador como función de la proporción estequiométrica entre el NaOH y el aluminio, presente en la aleación, utilizada para preparar el catalizador.

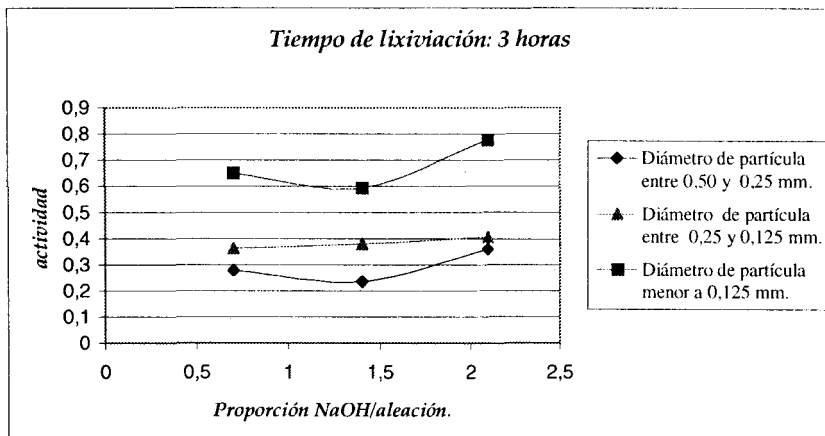


Figura 4. Actividad del catalizador como función de la proporción estequiométrica entre el NaOH y el aluminio, presente en la aleación, utilizada para preparar el catalizador.

CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Análisis por microscopía de barrido electrónico

La figura 5 muestra las imágenes obtenidas por el microscopio de barrido electrónico (SEM) para uno de los catalizadores preparados. Puede observarse la presencia de níquel y aluminio en la superficie; si observamos los picos correspondientes para el aluminio podemos afirmar que su intensidad es mayor para el caso del análisis de la parte lisa del catalizador, lo que indica que existe mayor concentración de aluminio en la parte lisa del grano que en la rugosa, hecho que concuerda con la hipótesis, planteada por Klein y Hércules, de migración del aluminio desde el "bulk" hacia la superficie[2].

Análisis por difracción de rayos X

La tabla 1 muestra los picos hallados en el difractograma de rayos X obtenido para uno de los catalizadores estudiados.

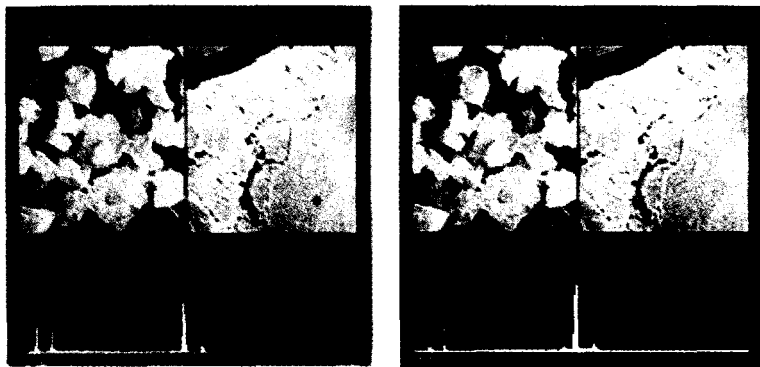


Figura 5. Imágenes obtenidas por SEM para el catalizador RN25, la imagen de la derecha muestra el análisis químico cualitativo en la parte rugosa del grano, mientras que la de la izquierda lo muestra para la parte lisa del mismo.

Tabla 1 Picos hallados en el difractograma del catalizador RN25A

Especie	Picos característicos (Å)			
Ni	1,24	1,75	2,03	
Al	2,03		2,36	
Ni ₃ Al	1,24	1,69	1,87	3,74

El análisis por difracción de rayos X muestra la presencia de aluminio metálico, níquel metálico y del compuesto intermetálico Ni₃Al que probablemente se encontraba presente en la aleación antes del proceso de lixiviación y que se habría formado durante el proceso de fabricación de ésta.

Análisis químico cuantitativo

Los resultados del análisis químico cuantitativo se muestran en la tabla 2 e indican la presencia de aproximadamente 77% de níquel y 8% de aluminio, valores que están dentro de los previamente reportados[4].

Tabla 2. Resultados obtenidos en el análisis químico del catalizador RN25A

Código del catalizador	Elemento	Longitud de onda de análisis (nm.)	Porcentaje en peso del elemento en el catalizador
RN25A	Aluminio	308,215	7,714
	Aluminio	396,152	7,608
	Níquel	231,604	76,34
	Níquel	221,647	78,57

CONCLUSIONES

- El presente trabajo es una contribución al estudio del catalizador de níquel-Raney. La influencia del modo de preparación del catalizador en su actividad catalítica ha sido evaluada y explicada.
- Se ha postulado además la posibilidad de considerar al níquel-Raney como un catalizador bifuncional debido a sitios ácidos que se formarían en el catalizador bajo ciertas condiciones del proceso de lixiviación de la aleación de partida.
- Se ha propuesto que el aumento del tiempo de lixiviación de la aleación de níquel aluminio origina un aumento del volumen de poro del catalizador, lo que disminuye por lo general su actividad.
- Se ha confirmado, por microscopía de barrido electrónico, que el aluminio es segregado hacia la superficie de los catalizadores.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Sr. Pablo Cárdenas y a la Lic. María Isabel Díaz del Instituto de Corrosión de la PUCP por su ayuda en análisis por ICP, a los doctores Carlos Fosca y Pablo Cáceres de la Sección de Ingeniería Mecánica de la PUCP por su ayuda en el análisis e interpretación de los resultados obtenidos mediante microscopía de barrido electrónico y a los ingenieros G. Palermo y R.

Paredes del Instituto Geológico Minero y Metalúrgico del Perú por su ayuda en el análisis e interpretación de los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.

BIBLIOGRAFIA

1. Augustine, R. 1996. **Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist**. Marcel Dekker, New York.
2. Klein, J. ; Hercules, D. 1981. *Anal. Chem.* **53**, 754-758.
3. Fouloux, P. 1983. *App. Catal.* **8**, 1-42.
4. Honchard-Poncet, F.; Delichère, P.; Moraweck, B.; Jobic, H. and Renouprez, A. 1995. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91 (17)**, 2891-2897.
5. Augustine, R.; Ewing, G.; Ashworth, H. 1981. *Chem. Ind. (Dekker)*, **5 (Catal. Org. React.)**, 441.
6. Herrera Perea E. 1998. *Influencia del modo de preparación del catalizador Niquel Raney sobre su actividad catalítica en la hidrogenación de alquenos*; Tesis de Licenciatura PUCP; Lima.