



ADICIÓN DE COBRE Y PLATA METÁLICOS AL NÍQUEL DE RANEY: ESTUDIO DEL EFECTO SOBRE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE HIDROGENACIÓN DE CICLOHEXENO

J. Efraín Herrera Perea, Galina Shevtosova

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

Resumen

La reacción de hidrogenación del ciclohexeno se ha tomado como modelo para estudiar el cambio de la actividad del níquel-Raney al dopar el catalizador con cobre y plata metálicos. De los resultados de estos experimentos y de la caracterización de los catalizadores, se ha concluido que el cambio en la actividad del catalizador se debe a la presencia de compuestos intermetálicos de aluminio presentes en su superficie.

Investigación

INTRODUCCIÓN

El dopaje de un catalizador implica la adición al sistema catalítico de una especie ajena a éste, como consecuencia de ello la actividad original del catalizador varía. Por ejemplo, en el caso de la hidrogenación de glucosa usando níquel-Raney como catalizador, la tasa de conversión aumenta en más de 400% cuando se dopa el níquel-Raney con aproximadamente 1% de cromo metálico [1].

Si el dopante aumenta la actividad del catalizador es llamado promotor. Los promotores por lo general no participan en la química de la reacción catalítica pero modifican la estructura y el tipo de distribución electrónica de la superficie en el catalizador, lo que origina un aumento en la actividad.

En años recientes ha habido un aumento progresivo en el estudio de la actividad de catalizadores metálicos promovidos por otros metales. Esta situación ha sido originada debido a que las nuevas técnicas instrumentales de análisis de superficies han producido datos para el desarrollo de teorías que permiten un mayor entendimiento de la estructura electrónica de los metales y por lo tanto una mejor aproximación al efecto de promoción en catalizadores metálicos.

Fischer fue el primero en utilizar un catalizador níquel-Raney dopado con silicio y cobalto durante sus estudios de transformación del gas de síntesis en los hidrocarburos de la gasolina. Hoy en día incluso comercialmente se venden catalizadores níquel-Raney dopados con molibdeno (Raney®3300, Raney®3100 y Raney®3101 producidos por W. R. Grace & Co.) y uno con hierro y cromo (BLM112W de Degussa).

En 1966 Fasman y colaboradores publicaron un trabajo en el cual se estudió el mecanismo de promoción de níquel-Raney por molibdeno [2]. Mediante métodos electroquímicos demostraron que la alta actividad del catalizador níquel-Raney dopado se debía a la presencia de compuestos intermetálicos formados durante el proceso de lixiviación.

Nalibaev reportó en 1974 los resultados obtenidos al estudiar catalizadores níquel-Raney promovidos por cromo, molibdeno, wolframio y hierro [3]. Halló que la actividad del catalizador aumentaba con el contenido de cromo y NiAl_3 en las aleaciones de partida. Al caracterizar el

catalizador por difracción de electrones encontró al cromo mayormente en estado metálico; con esta evidencia propuso que la promoción por cromo era debida a un aumento en la cantidad de hidrógeno adsorbido débilmente sobre el catalizador la cual aumentaba con el contenido de cromo metálico.

Posteriormente Klein y Hercules realizaron un análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de un catalizador níquel-Raney promovido por molibdeno; mostraron que cuando hay un contenido óptimo de molibdeno en la superficie, el catalizador tienen una mayor cantidad de níquel metálico superficial que el catalizador no dopado [4].

Un estudio del efecto de diferentes promotores en el catalizador níquel-Raney mostró que la presencia de 1% a 2% de molibdeno en la aleación inicial originaba un catalizador que aumentaba su actividad para la hidrogenación de alquenos, cetonas, nitrilos y nitrocompuestos. Un catalizador que contenía 1 a 2% de cromo era efectivo para la hidrogenación de cetonas, nitrilos y grupos nitro, pero el efecto no era tan pronunciado como el observado para el caso del catalizador dopado con molibdeno. La hidrogenación de alquenos en cambio era inhibida por la presencia de cromo en la aleación base usada para preparar el catalizador. Se halló además que un catalizador níquel-Raney dopado con un 6% a 7% de hierro era particularmente activo para la hidrogenación de nitrocompuestos [5].

PROCEDIMIENTO

Preparación y evaluación de la actividad de los catalizadores

Catalizador dopado con cobre

Se dopó una aleación pulverizada de níquel y aluminio al 50% en peso utilizando una variante de procedimiento reportado para depositar cobre metálico sobre otros metales [6]:

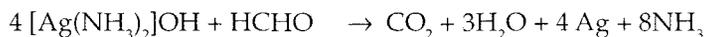


Se colocaron en un microtubo Eppendorf 0,04 gramos de la aleación de níquel-aluminio con tamaño de partícula menor a 0,125 mm de

diámetro. Se agregaron 0,30 mililitros de solución de hidróxido de sodio al 30%, una determinada cantidad de una solución que contenía un tartrato complejo de cobre (II) y solución acuosa de formaldehído al 0,4%. Se inició la agitación de la mezcla a 400 vibraciones por minuto durante 10 minutos a temperatura ambiente, posteriormente se llevó a un baño de agua regulado por un termostato a 98°C sin interrumpir la agitación. Luego de cincuenta minutos se retiró el sistema del baño y se enjuagó el catalizador.

Catalizador dopado con plata

Se dopó la aleación de níquel y aluminio al 50% siguiendo una variante del procedimiento de Fehling para la deposición de plata sobre otros metales [7]:



Se colocaron en un microtubo Eppendorf 0,04 gramos de la aleación de níquel aluminio con tamaño de partícula menor a 0,125 mm de diámetro. Se colocó el microtubo en un baño de agua, regulado por un termostato a 98°C, y se le agregó una solución amoniacal de plata, junto a una determinada cantidad de una solución acuosa de formaldehído al 0,4%. Luego se inició la agitación a 400 vibraciones por minuto durante 30 minutos. Pasado este tiempo se retiró el microtubo del baño de agua y se le añadió 0,30 mL de una solución de hidróxido de sodio al 30%; la agitación continuó durante 10 minutos a temperatura ambiente y se llevó nuevamente el microtubo al baño de agua a 98°C. Luego de cincuenta minutos se retiró el microtubo del baño y se enjuagó el catalizador.

Se evaluó la actividad de cada uno de los catalizadores siguiendo el mismo método descrito en nuestra anterior publicación [8].

Caracterización de los catalizadores

Se analizaron muestras de tres catalizadores luego de evaluar su actividad: un catalizador no dopado, uno dopado con cobre y otro dopado con plata, 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 los tres catalizadores en un difractor de

rayos X, TUR. M62. Asimismo se tomaron los espectros XPS de los tres catalizadores los cuales se registraron a una presión inferior a $1 \cdot 10^{-8}$ mbar en un analizador CLAM-2 de triple "channeltron"; la radiación de Mg-K (300 w) fue utilizada como fuente de fotones. Finalmente se realizó el análisis químico cuantitativo los tres catalizadores mediante un equipo de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente, Perkin-Elmer, modelo Optima 3000 DV.

RESULTADOS

Caracterización de los catalizadores

Análisis por microscopía de barrido electrónico

Las figuras 1 y 2 muestran el resultado del análisis por SEM de los catalizadores dopados, se observa un comportamiento similar al reportado en nuestra anterior publicación [8], no aparecen picos significativos para el cobre o la plata debido a la baja concentración de estos elementos en los catalizadores.

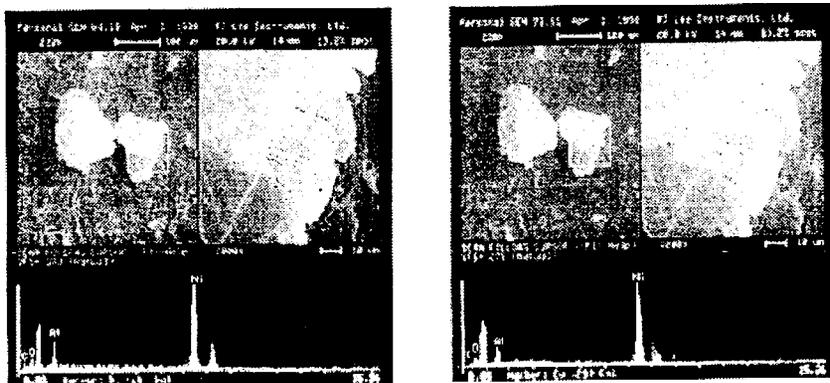


Fig. 1. Imágenes obtenidas por SEM para uno de los catalizadores dopados con cobre, la imagen de la derecha muestra el análisis químico cualitativo en la parte rugosa del grano, mientras que la de la izquierda lo muestra para la parte lisa del mismo.

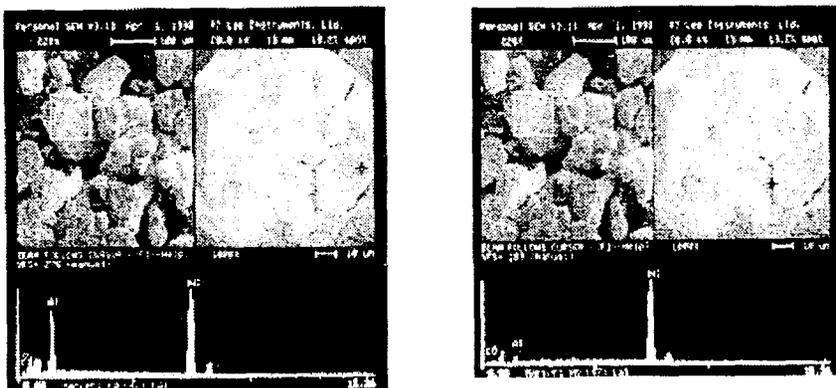


Fig. 2. Imágenes obtenidas por SEM para uno de los catalizadores dopados con plata, la imagen de la derecha muestra el análisis cualitativo en la parte rugosa del grano, mientras que la de la izquierda lo muestra para la parte lisa del mismo.

Análisis por difracción de rayos X

Las tablas 1 y 2 muestran los picos hallados en los difractogramas de rayos X obtenidos para cada uno de los catalizadores estudiados.

Tabla 1. Picos hallados en el difractograma de uno de los catalizadores dopados con cobre

| Especie | Picos característicos (Å) |
|--------------------|---------------------------|
| Ni | 1,24 1,74 |
| Al | 1,21 2,36 1,43 |
| Cu | 2,07 1,28 |
| Al ₂ Cu | 1,21 1,30 1,38 1,91 |
| Ni ₃ Al | 1,24 1,70 1,87 3,74 |

Tabla 2. Picos hallados en el difractograma de uno de los catalizadores dopados con plata.

| Especie | Picos característicos (Å) |
|-------------------------|---------------------------|
| Ni | 1,24 1,74 |
| Al | 1,21 1,43 2,35 |
| Ag | 2,35 2,07 1,45 |
| (Ag ₂ Al) 2H | 1,30 2,13 2,22 2,48 |
| Ni ₃ Al | 1,24 1,86 3,74 |

Análisis químico cuantitativo

Los resultados del análisis químico cuantitativo se muestran en las tablas 3 y 4 e indican la presencia de porcentajes en peso de níquel y aluminio que varían entre 71 a 78% y 7,5 a 8,5% respectivamente, valores parecidos a los reportados en nuestra anterior comunicación [8].

Tabla 3. Resultados obtenidos en el análisis químico de uno de los catalizadores dopado con cobre

| Elemento | Longitud de onda de análisis (nm.) | Porcentaje en peso del elemento en el catalizador |
|----------|------------------------------------|---|
| Aluminio | 308,215 | 8,773 |
| Aluminio | 396,152 | 8,528 |
| Níquel | 231,604 | 76,63 |
| Níquel | 221,647 | 80,01 |
| Cobre | 327,396 | 0,0221 |

Tabla 4. Resultados obtenidos en el análisis químico de uno de los catalizadores dopados con plata

| Elemento | Longitud de onda de análisis (nm.) | Porcentaje en peso del elemento en el catalizador |
|----------|------------------------------------|---|
| Aluminio | 308.215 | 8.880 |
| Aluminio | 396.152 | 8.684 |
| Níquel | 231.604 | 72.74 |
| Níquel | 221.647 | 70.61 |
| Plata | 328.068 | 0.0088 |
| Plata | 338.289 | 0.0079 |

Análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La figura 3 muestra los espectros correspondientes a los niveles Al 2p y Ni 3p obtenidos para los tres catalizadores estudiados. El catalizador A es el catalizador no dopado, el B y el C son los catalizadores dopados con cobre y plata respectivamente.

La tabla 5 recoge las energías de ligadura y las intensidades relativas obtenidas para cada componente. El pico que aparece a 66,0 eV. Corresponde a Ni metálico [9,10], mientras que el que aparece a 68,1 eV es característico de Ni²⁺ en Ni(OH)₂. El tercer pico de menor intensidad a 69,5-70,3 eV. Corresponde asimismo a la componente de Ni²⁺ y es debido a desdoblamiento de multipletes de esta última componente. El pico a 72,6 eV corresponde a Al metálico en tanto que el situado a 74,9 eV corresponde inequívocamente a Al³⁺ como Al₂O₃.

Actividad de los catalizadores

En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos al evaluar la actividad de los catalizadores como función de la cantidad de metal dopante presente en éstos.

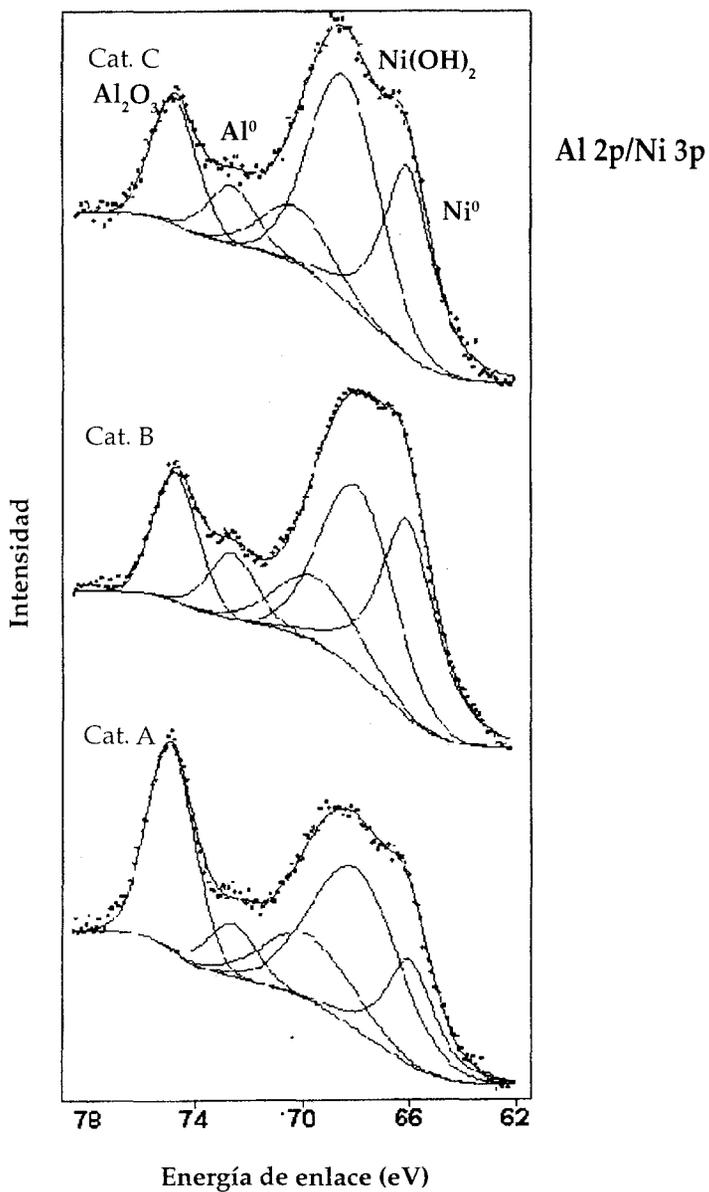


Fig. 3. Espectros XPS de Ni 3p y Al 2p de los tres catalizadores analizados.

Tabla 5. Energías de ligadura e intensidades relativas de las diferentes componentes observadas en los espectros Ni 2p y Al 2p.

| Código del catalizador | Componente | Energía de enlace (eV) | I _{rel} (%) | Asignación | Ni ⁰ /Ni ²⁺ | Al ⁰ /Al ³⁺ |
|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Cat A. | Ni _I | 65.9 | 18 | Ni ⁰ | 0.36 | 0.27 |
| | Ni _{II} | 68.1 | 36 | Ni ²⁺ | | |
| | Ni _{II} (sat) | 70.3 | 14 | Ni(OH) ₂ | | |
| | Al _I | 72.6 | 7 | Al ⁰ | | |
| | Al _{II} | 74.9 | 26 | Al ₂ O ₃ | | |
| Cat B. | Ni _I | 66,1 | 32 | Ni ⁰ | 0,70 | 0,57 |
| | Ni _{II} | 68,0 | 33 | Ni ²⁺ | | |
| | Ni _{II} (sat) | 69,5 | 13 | Ni(OH) ₂ | | |
| | Al _I | 72,6 | 8 | Al ⁰ | | |
| | Al _{II} | 74,8 | 14 | Al ₂ O ₃ | | |
| Cat C. | Ni _I | 66,0 | 28 | Ni ⁰ | 0,56 | 0,47 |
| | Ni _{II} | 68,4 | 40 | Ni ²⁺ | | |
| | Ni _{II} (sat) | 70,2 | 10 | Ni(OH) ₂ | | |
| | Al _I | 72,7 | 7 | Al ⁰ | | |
| | Al _{II} | 74,9 | 15 | Al ₂ O ₃ | | |

El aumento de la actividad podríamos explicarlo postulando una transferencia de densidad electrónica desde el cobre o la plata hacia el níquel; el níquel al aumentar su densidad electrónica tendría mayor posibilidad de transferir ésta al orbital s* del hidrógeno molecular, debilitando de manera más eficiente el enlace s de esta molécula y aumentando así la cantidad de átomos de hidrógeno activos para su adición a la olefina. Sin embargo la evidencia obtenida por el análisis por XPS para los picos situados a 74.9 eV, correspondientes a Al³⁺ como Al₂O₃, mues-

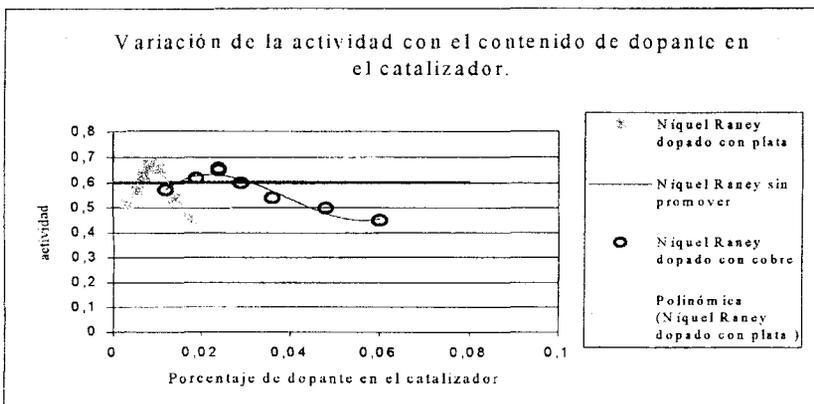


Fig. 4. Actividad¹ del catalizador como función del porcentaje de dopante en el catalizador.

tran que existe una menor cantidad de Al_2O_3 en la superficie de los catalizadores dopados que en la del no dopado, lo cual podría ser una evidencia de que el aluminio está asociado con el cobre o la plata en un compuesto intermetálico más resistente a la reacción de lixiviación; esto concuerda con la evidencia obtenida por difracción de rayos X, que muestra para el caso del catalizador dopado con cobre presencia del compuesto Al_2Cu y para el catalizador dopado con plata la presencia del compuesto intermetálico Ag_2Al .

De este modo se vería favorecida la presencia de compuestos de aluminio metálico en la superficie del catalizador, este aluminio residual presente sería el responsable del aumento en la actividad de hidrogenación [11], ya que desarrollaría un papel muy importante en la estabilización del catalizador de níquel previniendo su sinterización durante el energético proceso de lixiviación.

CONCLUSIONES

- Se ha desarrollado una metodología de promoción de catalizador níquel-Raney con cobre y plata metálicos.

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

- Se ha sugerido que el mecanismo de promoción es debido a la presencia de compuestos de aluminio metálico en la superficie del catalizador, los cuales estabilizarían al catalizador durante el proceso de lixiviación, previniendo su sinterización y aumentando de este modo su actividad.

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.

BIBLIOGRAFÍA

1. Gallezot, P.; Cerino, P. J.; Blanc, B.; Fleche, G. and Fuertes, P. (1994) *J. Catal.* **146**, 93-102.
2. Fasman, B.; Kabiev, T.; Sokolskii, D. V.; Molyukova, N. I.; Batkov, A. A.; Kiryus, I. V. and Chernousova, K. T. (1966) *Russ J. Phys. Chem* **4**, 1, 56-61.
3. Nalibaev, T. N.; Almashev, B. K.; Fasman, A. B. and Talipov, G. Sh. (1974) *Russ. J. Phys. Chem.* **48**, 4-8.
4. Klein, J. C. and Hercules, D. M. (1984). *Anal. Chem.* **56**, 685-699.
5. Montgomery, S. R. (1981) *Chem. Ind. (Dekker)*, **5** (*Catal. Org. React.*), 383-409.
6. Murphy, M. (ed.); (1988) **56th. Metal Finishing Guidebook Directory Issue**. Metal and Plastics Publications, New Jersey. Pag. 410.
7. Vogel, A. (1966) **Text-book of Practical Organic Chemistry**. 3^o ed. Longmans, London. Pag. 330.
8. Herrera, J. E.; Shevtsova, G. (1998) *Revista de Química PUCP*, **XII**, 2, 31-41.
9. Kim K. S.; Winograd N. (1974) *Surf. Sci.* **43**, 625-643.
10. McIntyre N. S.; Cook M. G. (1975) *Anal. Chem.* **47**, 2208-2213.
11. Foulloux P. (1983) *App. Catal.* **8**, 1-42.