

CARBON COMO SOPORTE DE UN CATALIZADOR SELECTIVO EN LA HIDROGENACION DE 1-HEPTINO

Cecilia Lederhos, Nora Fígoli, Pablo C. L'Argentière

INCAPE, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ, UNL – CONICET),
Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe. FAX: 54 342 4531068.

*E-mail: clederhos@fiqus.unl.edu.ar

Introducción

La semihidrogenación selectiva de acetilénicos usando catalizadores metálicos homogéneos o heterogéneos ha sido ampliamente estudiada en los últimos años. Su interés no es sólo a nivel académico, ya que ha sido la base para la producción de margarina, la industria de lubricantes, etc. y una importante herramienta para numerosas conversiones de Química Fina [1]. Las reacciones de hidrogenación selectiva tienden a lograr la hidrogenación parcial de compuestos orgánicos insaturados para alcanzar una mayor estabilidad o para obtener materias primas para diferentes procesos. Ante la necesidad de obtener catalizadores selectivos para este tipo de hidrogenaciones, surge hace varias décadas el clásico catalizador de Lindlar (Pd/CaCO_3 modificado con $\text{Pb}(\text{OAc})_2$). Continuaron las investigaciones con el fin de incrementar la selectividad y así fueron apareciendo catalizadores como Ru soportado sobre diversos materiales, Pd depositado sobre películas de tungsteno, Pd/C, Pd/C₆₀ y bimetálicos Pd–Pb y Pd–Cu depositados sobre diferentes soportes [2].

El desarrollo de un catalizador más activo y selectivo implica conocer los factores que puedan afectar la reacción en estudio, uno de los cuales es el tipo de soporte utilizado. Estos diversos materiales pueden ser clasificados como orgánicos (polímeros macroporosos/macrorreticulares) o inorgánicos (sílica, alúmina, zeolitas, arcillas) [3]. Otro tipo de material, no claramente incluido en alguno de estos grupos, es el carbón [4], que presenta muy interesantes propiedades como soporte catalítico [5-7]. Entre ellas, cabe destacarse la posibilidad de modificar la superficie específica, la porosidad y la química superficial. Más aún, los soportes carbonosos presentan la ventaja de ser materiales inertes en el medio reaccionante líquido [8].

Objetivos

Estudiar la influencia de las temperaturas de reducción y de reacción en la semihidrogenación de 1-heptino usando un catalizador de Rutenio soportado sobre carbón.

Parte experimental

Preparación del catalizador

Como soporte se utilizó un carbón comercial peletizado (GF-45, NORIT). El mismo fue impregnado con soluciones de RuCl_3 a través de la técnica de humedad incipiente, obteniéndose 5% másico de Ru en el catalizador final. Una vez preparado, el catalizador fue

calcinado a 100 °C durante 3 h y luego reducido en corriente de hidrógeno a dos temperaturas (T_{RED}): 100 y 300 °C, para estudiar la influencia de la temperatura de reducción sobre la actividad y la selectividad catalítica.

Se utilizó con fines comparativos un catalizador comercial de Lindlar en polvo (Aldrich, Cat. Nº: 20,503-8: 5% másico de Pd en carbonato de calcio, envenenado con plomo).

Caracterización y evaluación del catalizador

Para la caracterización del Ru/C se utilizó Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Las determinaciones se realizaron en un equipo VG - Microtech Multilab, utilizando una radiación MgK_{α} ($h\nu = 1253,6$ eV), flujo de energía de 50 eV y una presión de la cámara de análisis de $4 \cdot 10^{-10}$ Pa. Se realizó una cuidadosa deconvolución de los espectros. La referencia utilizada fue la señal del C 1s que aparece a 285 eV, muy próximo al pico de Ru $3d_{3/2}$ [9]. El estado electrónico superficial del Ru y Cl y sus relaciones atómicas se estudiaron siguiendo las posiciones de los picos de Ru $3d_{5/2}$ y Cl 2p, respectivamente. La determinación de las relaciones atómicas superficiales se realizaron por comparación del área bajo los picos aplicando las correcciones descritas por Borade y col. [10].

La reacción de semi hidrogenación de 1-heptino se llevó a cabo en un reactor tanque agitado de acero inoxidable equipado con agitador magnético, que trabaja a 750 rpm. El mismo se halla recubierto por poly(tetrafluoretileno) (PTFE) para evitar el efecto catalítico del reactor, encontrado por otros autores [11]. Como previamente fue publicado, la ausencia de limitaciones difusionales internas y externas fueron determinadas experimentalmente [12]. Las experiencias se llevaron a cabo a diferentes velocidades de agitación en el rango de 180 a 1400 rpm. La constancia en la actividad y selectividad por encima de 500 rpm aseguran la ausencia de limitaciones difusionales en la velocidad seleccionada. Por otra parte, para asegurar que los resultados de actividad catalítica no estuvieran influenciados por limitaciones de transferencia de masa intra-partícula, las partículas de catalizador fueron reducidas a un cuarto de su tamaño original. Experiencias con el nuevo tamaño de partícula indicaron la misma actividad que con el tamaño original.

La solución de alimentación fue al 5% v/v de 1-heptino (Fluka, Cat. Nº: 51950) en tolueno (Merck, Cat. Nº: TX0735-44). Se trabajó con un volumen de 100 mL y 1 g de catalizador. La actividad y selectividad catalítica se evaluaron a dos temperaturas (T_{RXN}): 10 y 30 °C, siendo la presión de hidrógeno de 150 KPa. Los valores se determinaron analizando reactivos y productos por cromatografía gaseosa, con detector FID y una columna capilar CP WAX 52 CB.

Resultados y Discusión

La superficie de los carbones activados es compleja y presenta grupos superficiales, mayoritariamente oxigenados: fenoles, carbonilos, carboxilos, etc.; además puede contener

grupos nitrogenados. A su vez, hay que tener en cuenta que los grupos superficiales se pueden modificar durante el tratamiento de reducción, y a mayor temperatura más grupos se eliminarán en forma de CO y CO₂ [14]. Se encontró que los contenidos de cloro y nitrógeno (en % atómico) disminuyen aproximadamente a la mitad al aumentar la temperatura de reducción, como se observa en la Tabla 1. Como era de esperar, no hay variación de la relación Ru/C.

Tabla 1: Resultados de las relaciones atómicas superficiales obtenidos por XPS

T _{RED} (K)	Ru/C (%at/ %at)	N/C (%at/ %at)	Cl/C (%at/ %at)
373	0,003	0,011	0,18
573	0,003	0,006	0,09

Las Figuras 1 y 2 muestran los espectros de XPS para Ru/C reducido a 100 y 300 °C, respectivamente.

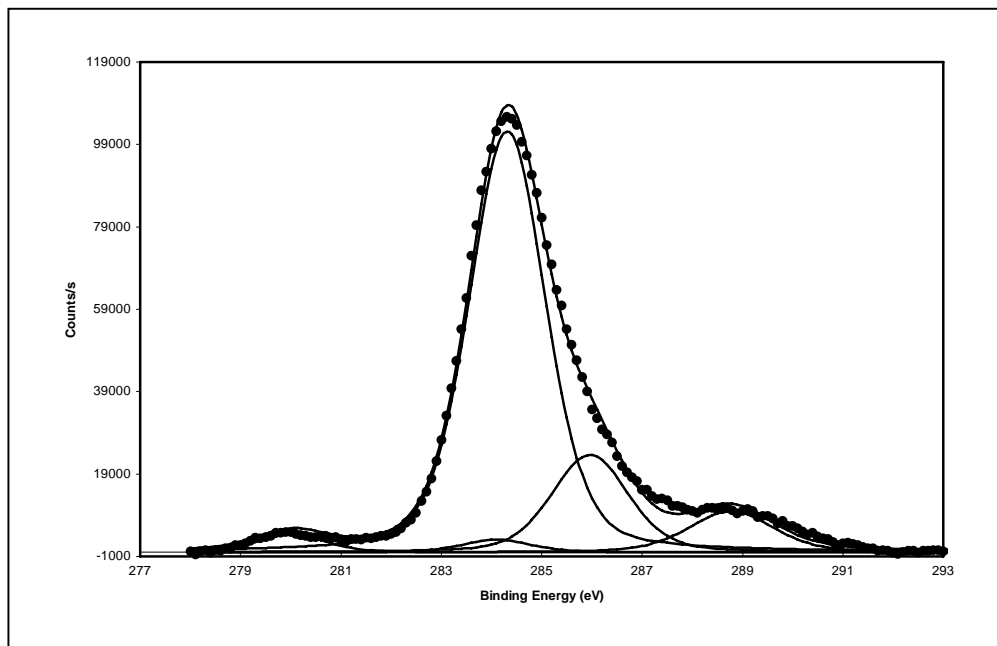


Fig. 1: Espectro de XPS de Ru/C reducido a 100 °C

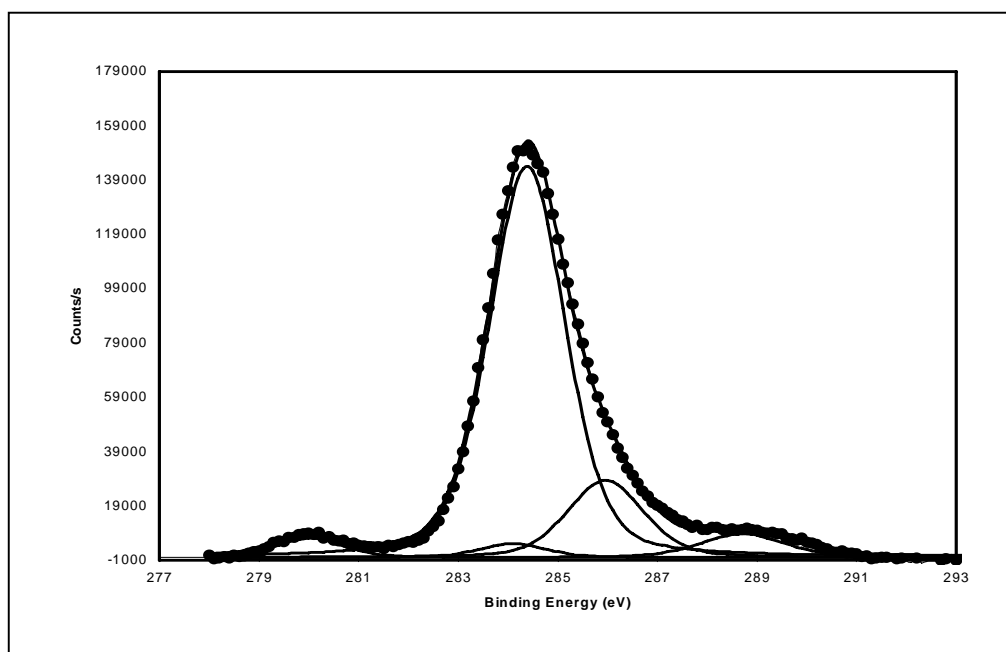


Fig. 2: Espectro de XPS de Ru/C reducido a 300 °C

El pico de mayor altura a 284,4 eV, y los que aparecen a 286,0 eV y 288,8 eV han sido asignados a C 1s [13]. El primero corresponde a carbón tipo grafitico, el segundo a varios grupos funcionales (tales como C=C, CNH₂, COH, COC) y el último a C=O. Analizando ambas figuras se puede observar que los espectros son similares. El rutenio está totalmente reducido a ambas temperaturas ($T_{RED} = 100$ y 300 °C), apareciendo las señales de Ru_{5/2} a 279,9 eV y Ru_{3/2} a 284,1 eV (separados por 4,2 eV). Según la bibliografía esos valores corresponden a Ru⁰ [13]. La total reducción del Ru se debe a que el carbón es un buen reductor y durante los tratamientos con hidrógeno, incluso a temperaturas cercana a la ambiente ya se puede producir la reducción completa de metales nobles. Los mismos resultados han sido observados por otros autores [14-15].

La Figura 3 muestra los resultados de conversión total y selectividad a 1-hepteno en función del tiempo de operación para el catalizador reducido a las dos temperaturas: 100 y 300 °C y evaluado a 30 °C. Puede observarse claramente que a la mayor temperatura de reducción se obtienen mayor conversión y selectividad. Al comparar la temperatura de reacción (10 y 30 °C) se observaron mejores resultados al utilizar la última. Estos resultados se muestran en la Figura 4.

Los resultados obtenidos durante la evaluación a dos temperaturas de pretratamiento en hidrógeno podrían explicarse considerando al efecto de la química superficial del soporte utilizado. La modificación del soporte carbonoso producido por el tratamiento de reducción, hizo que disminuyan en términos globales la concentración de nitrógeno y de cloro.

Estaríamos en presencia de un nuevo soporte. Esto explicaría las diferencias de conversión total y selectividad a 1-hepteno observadas.

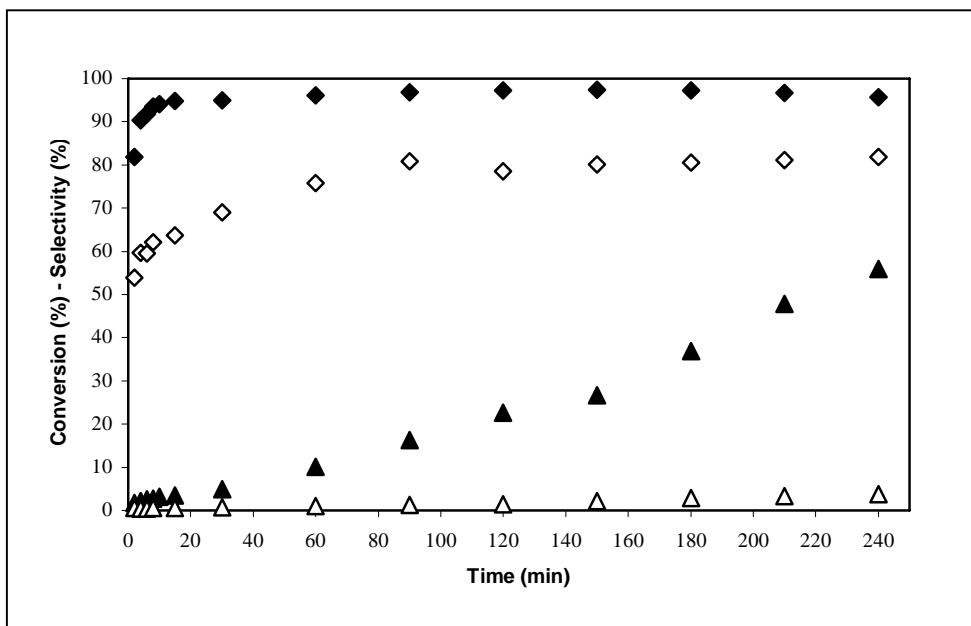


Fig. 3: Conversión Total (▲) y Selectividad a 1-hepteno (◆) en función del tiempo para Ru/C reducido a dos temperaturas. Temperatura de reacción: 30 °C. Símbolos llenos: reducido a 300 °C; símbolos vacíos: reducido a 100 °C.

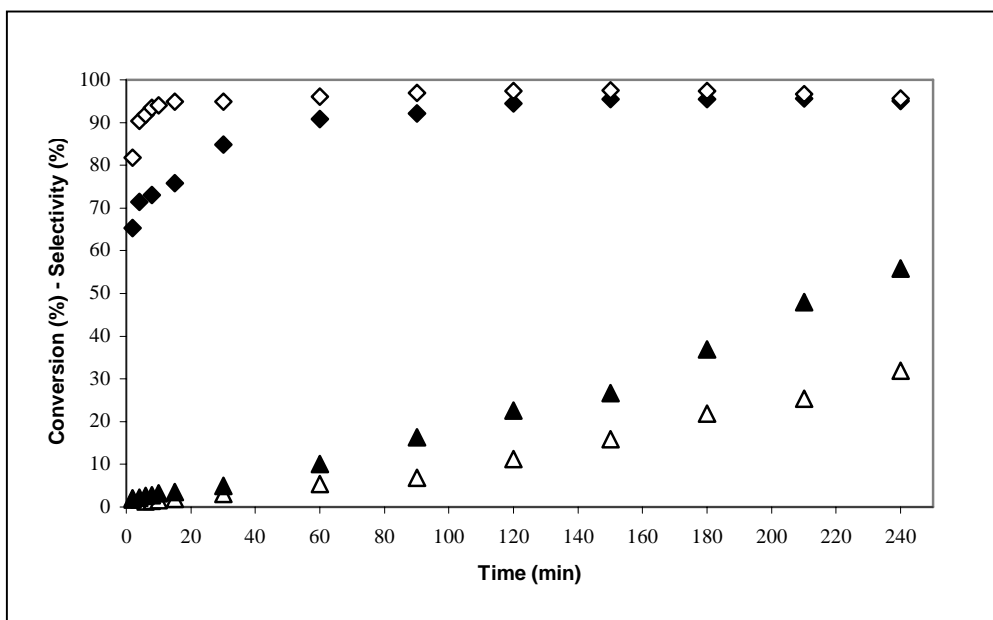


Fig. 4: Conversión Total (▲) y Selectividad a 1-hepteno (◆) en función del tiempo para Ru/C corrido a dos temperaturas de reacción. Temperatura de reducción: 300 °C. Símbolos llenos: corrido a 30 °C; símbolos vacíos: corrido a 10 °C.

La Figura 5 muestra valores de conversión total y selectividad en función del tiempo para el catalizador de Lindlar y el catalizador Ru/C reducido a 300 °C y evaluado a 30 °C, cuyos datos ya mostrados se repiten para facilitar la comparación. De esta comparación se puede ver que Lindlar obtuvo mayor conversión total; sin embargo, Ru/C presenta mejor selectividad. Por otra parte el Ru/C es un catalizador en pellets lo que significa una ventaja operativa.

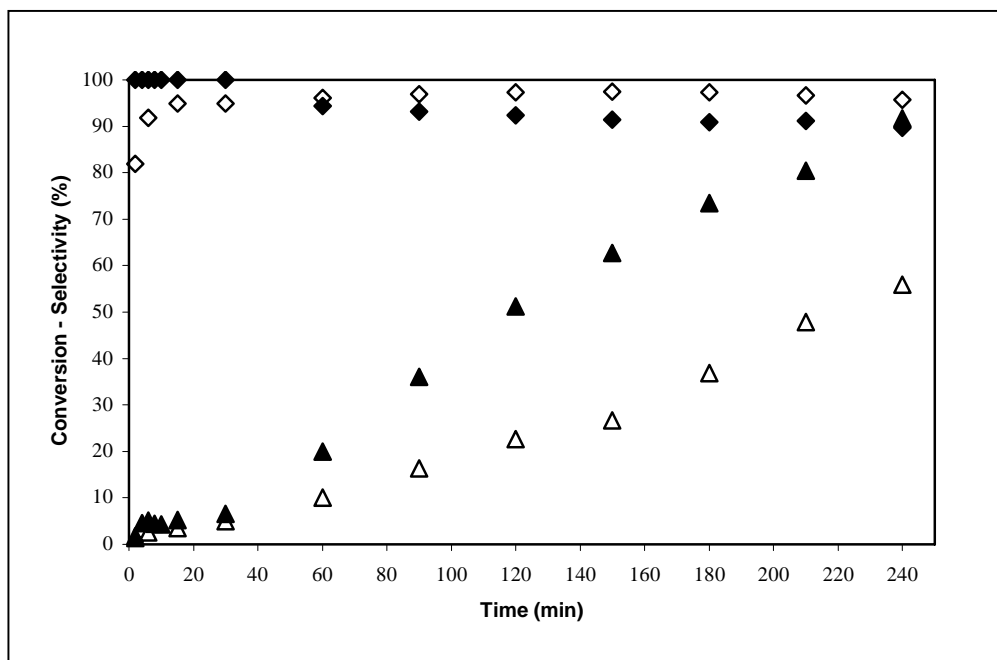


Fig. 5:
Conversión Total (▲) y Selectividad a 1-hepteno (◆) en función del tiempo para el catalizador de Lindlar y Ru/C, reducido a 300 °C. Temperatura de reacción: 30 °C
Símbolos llenos: catalizador de Lindlar; símbolos vacíos: Ru/C.

Conclusiones

Ru/C, es un buen catalizador para la reacción en estudio, en especial cuando se trabaja a una temperatura de reacción de 30 °C.

Los resultados de XPS indican que el carbón es un buen agente reductor y que durante los tratamientos de reducción, incluso a la menor temperatura usada, se produce la reducción completa del rutenio.

El aumento de temperatura en los pretratamientos con hidrógeno provocan una disminución en la concentración de nitrógeno y cloro del soporte; este fenómeno a su vez provoca un aumento en la conversión total y en la selectividad a 1-hepteno.

Bajo las mismas condiciones operativas, Ru/C presenta mejor selectividad que el clásico catalizador de Lindlar, aunque menor conversión.

Referencias

- [1] L'Argentièrre P.C., Quiroga M.E., Liprandi D.A., Cagnola E.A., Díaz-Auñón J.A., Román-Martínez M.C., Salinas-Martínez de Lecea C.. *Catal. Lett.* 87 (2003) 97.
- [2] Lennon D., Marshall R., Webb G. and Jackson S.D. *Stud. Surf. Sci. Catal* 130.(2000) 245.
- [3] Hanson, B. E. In *Encyclopaedia of Inorganic Chemistry*; King, R. B., Ed.; John Wiley and Sons: New York, 1994; Vol. 7, p 4056.
- [4] Radovic, L. R.; Rodríguez-Reinoso, F. In *Chemistry and Physics of Carbon*; Thrower, P. A., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1997; Vol. 25, p 243.
- [5] Bird, A. J. In *Catalysis, Supports and Supported Catalysts*; Stiles, A. B., Ed.; Butterworths Publishers: Boston, 1987.
- [6] Salinas-Martínez de Lecea, C.; Linares-Solano, A.; Díaz-Auñón, J. A.; L'Argentièrre, P. C. Improvement of activity and sulphur resistance of Pd complex catalysts using carbon-coated γ -Al₂O₃ and activated carbon supports. *Carbon* 38 (2000) 157.
- [7] Díaz-Auñón J. A., L'Argentièrre P. C. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 2075.
- [8]. de Miguel S.R., Román-Martínez M. C, Cazorla-Amorós D., Jablonski E.L, Scelza O.A. *Catal. Today* 66 (2001) 289.
- [9] Mazzieri V.A., L'Argentièrre P.C., Coloma-Pascual F., Fígoli N.S., *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2269.
- [10] Borade R., Sayari A. and Kaliaguine S. *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5989.
- [11] Hu S. and Chen Y., *J. Chin. Chem. Engrs* 29 (1998) 387.
- [12] Liprandi D.A., Quiroga M.E., Cagnola E.A., L'Argentièrre P.C.. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4906
- [13] Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F. In *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Muilenberg, G. E., Ed.; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, MN, 1978.
- [14] de Miguel S.R., Vilella J.I., Jablonski E.L., Scelza O.A.. *Appl. Catal. A* 232 (2002) 237.
- [15] de Miguel S.R., Scelza O.A., Román-Martínez M. C, Salinas-Martínez de Lecea C, Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A.. *Appl. Catal. A* 170 (1998) 93.