

ACETATO DE MOLIBDENO COMO PRECURSOR DE MOLIBDENO CARBURIZADO SOPORTADO SOBRE ALUMINA: UN CATALIZADOR PARA REACCIONES DE HIDROGENACION

Lucía M. Petkovic, Rubén D. Parra, Manuel Márquez** y Gustavo Larsen*
Department of Chemical Engineering, University of Nebraska-Lincoln,
Lincoln, NE 68588-0126, USA

Keywords: heterogeneous catalysis, carbided molybdenum, hydrogenation, metal-metal bond

RESUMEN

Se reporta la estabilidad del dímero $\text{Mo}_2(\text{Ac})_4$ soportado sobre Al_2O_3 bajo temperaturas relativamente altas y atmósferas carburizantes de hidrocarburo/hidrógeno. Se reporta también un método para la impregnación húmeda del soporte con Mo_2^{4+} .

Debido a que el molibdeno carburizado es activo para hidrogenaciones se ha elegido la reacción de hidrogenación de isobuteno, como la reacción prueba. El $\text{Mo}_2(\text{Ac})_4$ soportado sobre Al_2O_3 resultó ser un catalizador activo para la hidrogenación de isobuteno, luego de ser tratado con una mezcla gaseosa de $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ 1:2 a 753 K.

ABSTRACT

The stability of the Al_2O_3 -supported dimers under relatively high temperatures and hydrocarbon/ H_2 (carburizing) atmospheres is reported. Also, it has been developed a new method for Mo_2^{4+} loading of the support based on the wet impregnation of the latter.

Since carbided Mo is active for hydrogenations, the isobutene/ H_2 has been chosen as the probe reaction. Al_2O_3 -supported $\text{Mo}_2(\text{Ac})_4$ results in a catalyst

* * Dirección actual: Department of Chemistry, Yale University, P. O. Box 6666, New Haven, CT 06520, USA

** A quien debe dirigirse toda la correspondencia, Avery Hall, University of Nebraska-Lincoln, Lincoln, NE 68588-0126, USA

active for isobutene hydrogenation after treatment with a H_2/C_2H_6 2:1 mixture at 753 K.

INTRODUCCION

Un precursor con enlace múltiple metal-metal

El soporte conceptual de la ciencia química, y en particular de la química de los elementos de transición se ha estado enriqueciendo ostensiblemente desde hace ya 30 años cuando por primera vez se reconoció explícitamente la presencia de enlaces múltiples metal-metal y además la existencia de una clase enteramente nueva de compuestos con enlace metal-metal a los que se les llamó *Compuestos Cluster de Átomos Metálicos* (1).

Como es bien sabido, antes de 1963 la química de los elementos de transición reposaba en la estructura conceptual sistemáticamente desarrollada por Werner (2), según la cual un ión metálico individual interactúa con un conjunto de ligandos de características químicas y disposiciones geométricas definidas. Aunque durante el tiempo de hegemonía Werneriana (1900-1963) se alcanzaron desarrollos importantes en campos como carbonilos metálicos (y otros sistemas donde el metal está con valencia cero), estudios estructurales, el reconocimiento de la presencia de iones metálicos en muchos sistemas biológicos, metales como catalizadores, etc., cabe decir que todos ellos, sin disminuir su importancia, constituyeron un proceso evolutivo pero dentro de un mismo concepto, esto es, la química de coordinación de un solo centro.

Es a partir del estudio estructural sobre el anión " $ReCl_4^-$ " (3), en el que se pudo establecer que en realidad se trataba del cluster aniónico $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ donde los átomos metálicos forman un triángulo equilátero unidos a través de dobles enlaces según lo muestra los cálculos de orbital molecular, que empieza a crecer un nuevo esquema conceptual en química, la interacción directa metal-metal, la así llamada *Química de Multicentros*.

Ya en 1964 se publica el primer artículo sobre el enlace cuádruple metal-metal en el anión $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (4) y en 1966 sobre el enlace triple entre metales para el compuesto $Re_2Cl_5(MeSCH_2CH_2SMe)_2$ (5). Desde entonces, se han publicado algunas revisiones que muestran el estado del arte (6-9).

Como es de suponer, el descubrir que los metales de transición cuentan con una química nueva, no-Werneriana, necesariamente modifica el enfoque del investigador, de alguna manera se hace menos conservador y por ende los objetivos propuestos en una investigación dada son más variados. Así se

evidencia en la literatura donde por ejemplo, además de trabajos relacionados con clusters de los elementos del grupo principal se reportan sendos trabajos con los metales de transición (10-12). En el campo de la bioinorgánica también se han logrado avances importantes como la elucidación de la estructura y la función desempeñada por los metales en ciertas metaloproteínas que cuentan con enlaces metal-metal (13). La química de los metalobencenos y los complejos ciclopentadienilos se ha favorecido igualmente del concepto de sistemas multicéntricos (14-15).

Particularmente interesante es el hecho de que la alta selectividad de la dimetilglioxima para la precipitación de Ni(II) no resulta, como podría pensarse, de la estabilidad extraordinariamente alta del complejo, sino de una estructura sólida inusual, que conduce a una baja solubilidad. Las dos unidades planares están expuestas una a otra de forma tal que los átomos de Ni establecen un enlace entre sí (16).

El lector encontrará sin dificultad una gran cantidad de reportes que involucran enlaces metal-metal con intereses que van desde el puramente teórico hasta aquellos esencialmente de aplicación. En particular, el campo de la catálisis heterogénea se muestra como uno de los prometedores para la expansión del concepto de la química de multicentros. Este tipo de desarrollo no puede, sin embargo, dejar de ser interdisciplinario, por el contrario, diferentes disciplinas como la química de catálisis heterogénea, química computacional, ciencia de los materiales, espectroscopía, etc., deben concurrir para asegurar un crecimiento relativamente rápido y sólido. Dentro de este campo cabe destacar los avances obtenidos principalmente en el diseño de nuevos catalizadores o la obtención de catalizadores convencionales a través de rutas sintéticas menos engorrosas y que emplean como materiales de partida algún complejo multicéntrico. Durante los últimos veinte años, la inclusión de técnicas espectroscópicas más sofisticadas ha representado un favorable impacto en el entendimiento del comportamiento catalítico lo que permite pasar del método netamente empírico de ensayo y error al de diseño molecular de los catalizadores.

Nuestro grupo de investigación está interesado, entre otras cosas, en el diseño de catalizadores heterogéneos tipo carburos de molibdeno soportados, a partir del dímero $\text{Mo}_2(\text{Ac})_4$, ver figura 1. Un ejemplo más de cómo la estructura conceptual del enlace metal-metal permite lograr resultados enteramente nuevos.

Catálisis Heterogénea: Sistemas "Reales" versus Sistemas "Ideales"

En catálisis heterogénea convencional (industrial), la fase activa, generalmente un óxido o un metal, se dispersa en forma de partículas pequeñas (1-

10 nm.) sobre un soporte poroso (típicamente un óxido refractario) que solo ocasionalmente participa en forma directa en el proceso catalítico. La ventaja crucial que resulta del empleo de un lecho fijo para un proceso catalítico consiste en que se evita el paso adicional de separación de productos y catalizador que requieren las reacciones en fase homogénea. Desde el punto de vista fundamental, el mayor impedimento para entender los sistemas heterogéneos es la complejidad intrínseca de los mismos, ya que la deposición de la fase activa sobre el soporte por métodos económicos tales como impregnación, intercambio iónico, calcinación, reducción, etc., casi invariablemente conduce a una distribución de tamaño de partículas amplia (y frecuentemente, de estados de oxidación). Como resultado, una distribución de sitios catalíticos de diferente reactividad y selectividad coexisten en un catalizador bajo condiciones normales de operación industrial.

A fin de lograr un mayor entendimiento en dichos sistemas mixtos, la comunidad científica abocada a estudios catalíticos ha buscado frecuentemente situaciones de compromiso entre los estudios con sistemas "ideales" (cinética y caracterización de superficies monocristalinas) y los llamados catalizadores "reales". Quizás uno de los métodos más elegantes consiste en depositar una especie metálica oligonuclear (precursor) sobre el soporte de trabajo, y estudiar las interacciones del par precursor/soporte, y las transformaciones del mismo bajo condiciones de oxidación, reducción o reacción, mediante técnicas espectroscópicas, y reacciones "modelo". El fin último de dichos estudios es siempre relacionar los parámetros estructurales con la reactividad y selectividad catalítica de las especies soportadas.

Sistema Ejemplo: $\text{Mo}_2(\text{Ac})_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$

Los catalizadores soportados basados en molibdeno se emplean comúnmente en la industria para reacciones, entre otras, de deshidro-desulfuración (17) y metátesis de olefinas (18,19). Durante la última década, catalizadores soportados y no soportados de carburos de molibdeno y tungsteno se han estudiado como potenciales reemplazantes de sistemas fundados en metales más caros (Ru especialmente) (20).

El acetato de molibdeno (II) existe en forma dimérica, figura 1 (21). Posee un enlace metal-metal de orden 4 marcadamente corto (2.09 Å), y enlaces metal-oxígeno de 2.11 Å. Desde el punto de vista de la reactividad química, la esfera no saturada de coordinación de ambos centros metálicos permitiría, a priori, la interacción con los mismos de especies que pudiesen reaccionar en forma catalítica. Soportado sobre SiO_2 , ha demostrado ser un sistema altamente activo para metátesis de olefinas, una vez que el par Mo-Mo sufre una oxidación de un electrón bajo vacío a 300 °C (19). Dicho

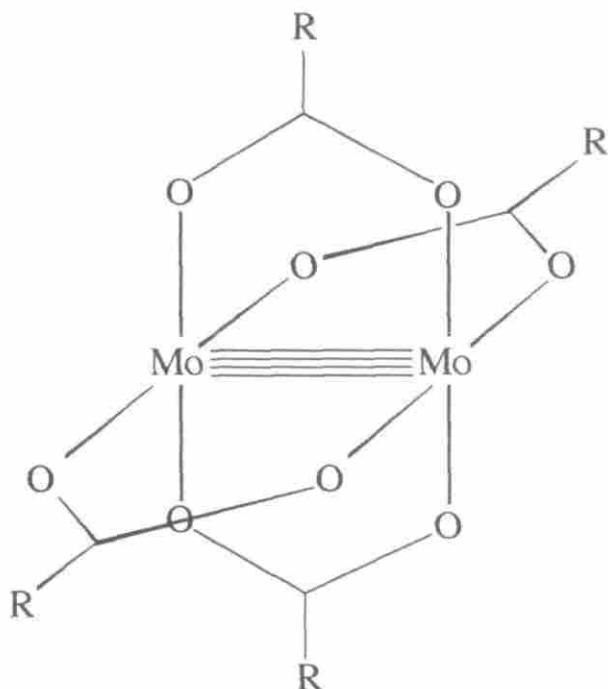


Figura 1

Esquema del Acetato de Molibdeno (II) dímero.

estado de oxidación de 2.5, y los estados de oxidación IV, V y VI han sido observados luego de diferentes tratamientos térmicos y oxidativos (22). A la fecha, no se ha presentado evidencia que el método de preparación empleado en la referencia (19) conduzca a dispersión molecular. El mismo ha consistido en el mezclado íntimo de cristales de $\text{Mo}_2(\text{Ac})_4$ con el soporte, seguido de un tratamiento térmico bajo vacío a 300°C . Mediante el análisis de la Estructura Fina de Absorción de Rayos-X (EFARX), Ichikawa y colaboradores (19) mencionan el alargamiento de la distancia Mo-Mo una vez que el complejo es soportado sobre SiO_2 y tratado bajo vacío a 300°C , pero no se discute el modo de "anclaje" de dicho complejo a la superficie. Además, el uso de EFARX no garantiza la no existencia de cristales de dímero sobre la superficie (dispersiones pobres), como discutiremos mas abajo. Para esto, sería necesario una técnica complementaria, tal como la Microscopía Electrónica de Transmisión. Como resultado de estas observaciones, el objetivo inicial consiste en caracterizar mas detalladamente las interacciones dímero-superficie, y la estabilidad del mismo en atmósferas reductoras (mezclas de hidrocarburo/ H_2) y a altas temperaturas, a fin de explorar la posibilidad de desarrollo de carburos de Mo (Mo_2C) soportados a partir de precursores que posean a priori una unión Mo-Mo de bajo estado

de oxidación. Los catalizadores de Mo_2C se han sintetizado invariablemente por métodos que requieren la carburación de especies de Mo(VI) a temperaturas elevadas (900-1000 K), y producen tamaños de partícula de no menos de 2 o 3 nm. (23).

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de $\text{Mo}_2(\text{Ac})_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$

Se decidió explorar una vía húmeda de preparación, como alternativa para producir un material más uniformemente disperso. El $\text{Mo}_2(\text{Ac})_4$ de Aldrich se disolvió en alcohol absoluto (McCormick Distilling Co.), en ausencia de luz, a razón de 200 mg. de Mo metal / litro de solvente. Luego, 4 g. de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de Strem Chemicals (previamente deshidratada y calcinada en corriente de aire a 500 °C) se suspendieron bajo agitación constante en la solución etanólica del complejo, y finalmente el solvente se eliminó lentamente (aprox. 8 h.) mediante vacío continuo. El material impregnado se mantuvo bajo atmósfera inerte (N_2) hasta el momento de ser usado.

Formación y caracterización del carburo de Molibdeno.

Se realizaron experimentos de carburación a temperatura programada usando una rampa de 3 K/min y una mezcla 1: 2 de los gases $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$. Muestras del precursor recién preparado de $\text{Mo}_2(\text{Ac})_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron expuestas a una corriente gaseosa de $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ 1:2, a diferentes temperaturas (hasta 873 K), luego fueron transferidas a un brazo lateral de la celda de pretratamiento y selladas bajo H_2 . Dado que los catalizadores de Mo carburado son extremadamente sensibles al aire, los gases utilizados, de ultra-alta pureza, fueron a su vez purificados con trampas de oxígeno comerciales.

Los estudios de estructura fina de absorción de rayos x en el canto de absorción K del molibdeno fueron llevados a cabo en el Brookhaven National Laboratory, usando métodos experimentales y técnicas de análisis de datos descritos previamente (24-27).

Mediciones cinéticas

Para las mediciones cinéticas se utilizó un sistema convencional de reacción de flujo en lecho empacado, de acero inoxidable, con detección por cromatografía de gases. Las velocidades de reacción que se reportan están basadas en el contenido total de Mo en la muestra. Después que la temperatura elegida para la carburación fue lograda a una velocidad de 3 K/min,

el flujo de C_2H_6/H_2 se mantuvo una hora adicional, seguido por purga del C_2H_6 con H_2 puro, a la misma temperatura. Previo a la introducción de isobuteno en la corriente de H_2 , la temperatura de reacción fue estabilizada bajo corriente de H_2 puro. Se realizaron ensayos en blanco utilizando H_2 puro durante todo el rango de temperatura.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las transformadas de Fourier no corregidas de las señales EFARX para el $Mo_2(Ac)_4$, $Mo_2(Ac)_4/Al_2O_3$ y el $Mo_2(Ac)_4/Al_2O_3$ expuesto al flujo de C_2H_6/H_2

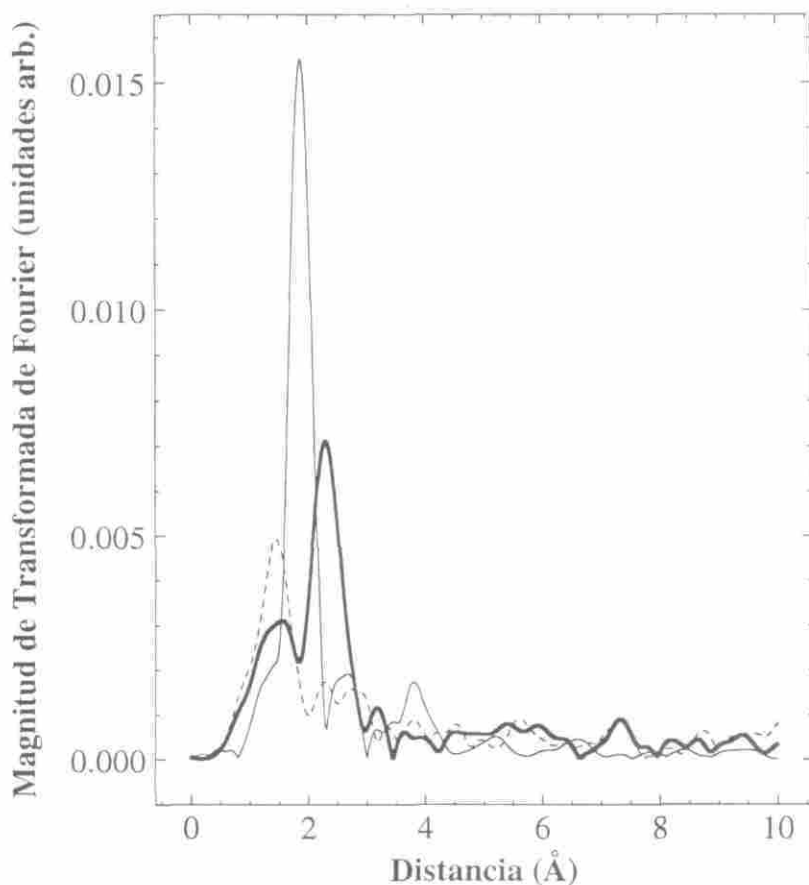


Figura 2

Transformadas de Fourier no corregidas de las señales de EFARX para el $Mo_2(Ac)_4$ (línea fina), $Mo_2(Ac)_4/Al_2O_3$ (línea gruesa) y el $Mo_2(Ac)_4/Al_2O_3$ expuesto al flujo de C_2H_6 a 873 K (línea de trazos).

a 873 K se muestran en la figura 2. El modelado de los datos de EFARX revela un número de coordinación de Mo-Mo igual a 1.1 y una distancia Mo-Mo alrededor de 7.5 % más larga en el $\text{Mo}_2(\text{Ac})_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ con respecto a la del $\text{Mo}_2(\text{Ac})_4$ puro. En contraste, el catalizador expuesto a $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ a 873 K revela una esfera de coordinación simple ($X=\text{O}$ o C , no hay contribución de Mo-Mo). Infortunadamente, es extremadamente difícil discriminar entre las señales de EFARX dadas por dispersores de número atómico bajo (ej. C, N, O). Este fenómeno nos previno de modelar el pico observado al R más bajo en la muestra tratada con $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ a 873 K. Ningún patrón coherente fue observado para las señales EFARX en muestras de catalizador con el mismo grosor óptico pero tratadas a 753 y 643 K. Esto puede sugerir que se ha formado o bien un Mo carburado amorfo o bien un catalizador altamente dispersado.

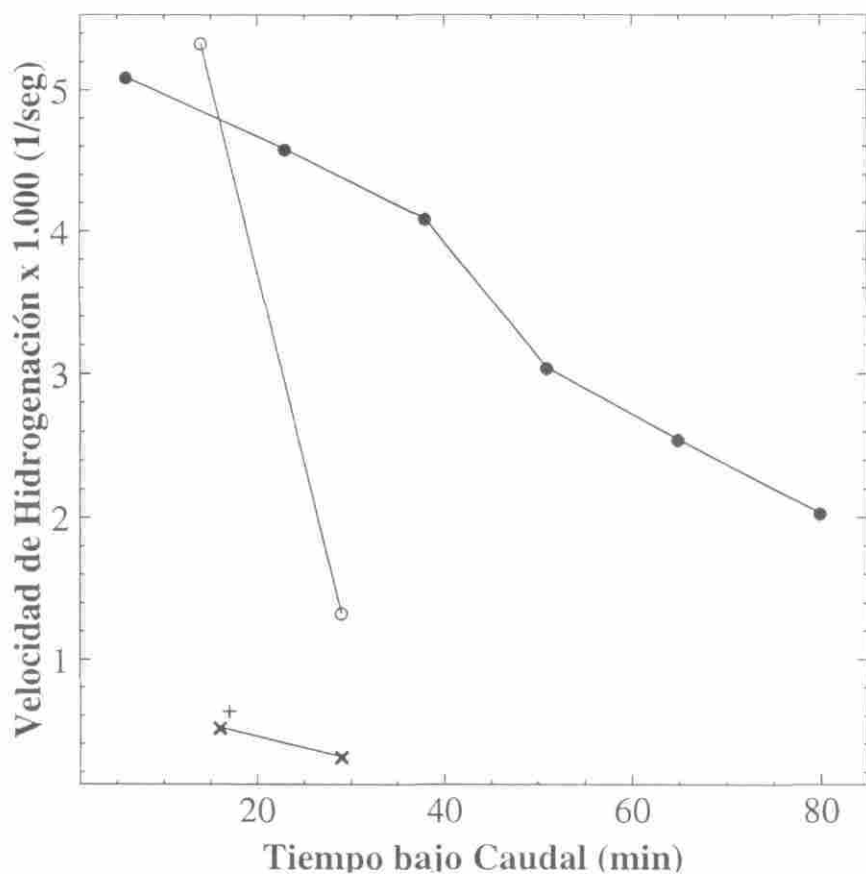


Figura 3

Hidrogenación de isobuteno a 323 K. Catalizadores tratados con $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ a 753 K (●) y 873 K (×) y con H_2 a 753 K (+) y 873 K (○).

Los resultados de hidrogenación de isobuteno a 323 K se resumen en la figura 3. La única prueba en blanco (reducción con H_2 solamente) que se mostró activa fue la tratada a 873 K, pero su actividad decayó mucho más rápidamente que la de la muestra tratada con la mezcla de C_2H_6/H_2 a 753 K. Siendo esta última la única preparación carburizada activa (también se intentaron carburizaciones a 643 y 533 K), su actividad puede explicarse como sigue: a altas temperaturas (873 K), se espera que el tratamiento con una mezcla carburizante basada en etano tenga una desventaja clave, esto es, el carburo de molibdeno es altamente activo para hidrogenólisis de alcanos (20,28) y como resultado está sujeto a coquizarse. Se verificó que el dímero soportado en $\gamma-Al_2O_3$ comienza a descomponer etano en metano

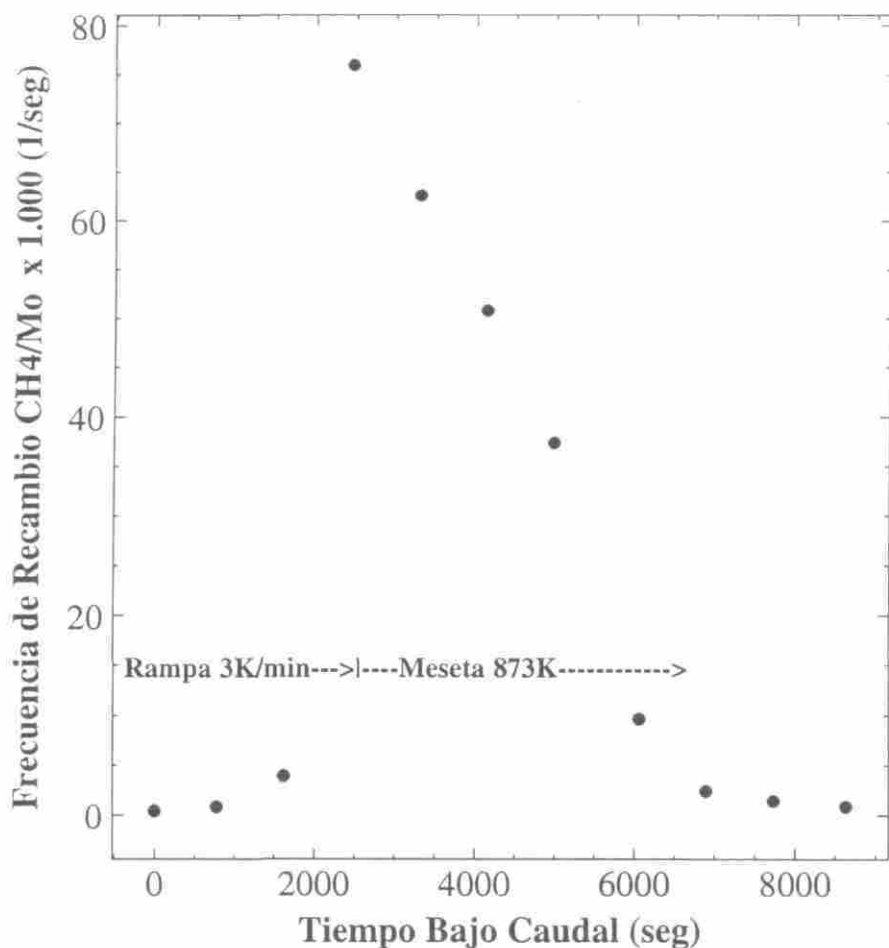


Figura 4

Actividad de hidrogenólisis de etano en función del tiempo bajo caudal de C_2H_6/H_2 para la muestra tratada hasta 873 K.

alrededor de los 753-773 K. Cuando se estabiliza la temperatura en 873 K, el catalizador se desactiva muy rápidamente. Se interpretó la aparición de actividad para hidrogenólisis entre 753-773 K como una evidencia de la formación de carburo de molibdeno, debido a que se conoce que los catalizadores de Mo_2C son muy activos para la hidrogenólisis de alcanos. Estos resultados sugieren que el uso de etano como agente carburante es posible, pero debería limitarse a temperaturas por debajo de 773 K puesto que las especies carburadas pueden coquear rápidamente debido a un exceso de etano. Esto explicaría la baja actividad de la muestra tratada a 873 K.

Se monitoreó la actividad de hidrogenólisis como una función de la temperatura y el tiempo, sobre la corriente gaseosa durante el proceso de

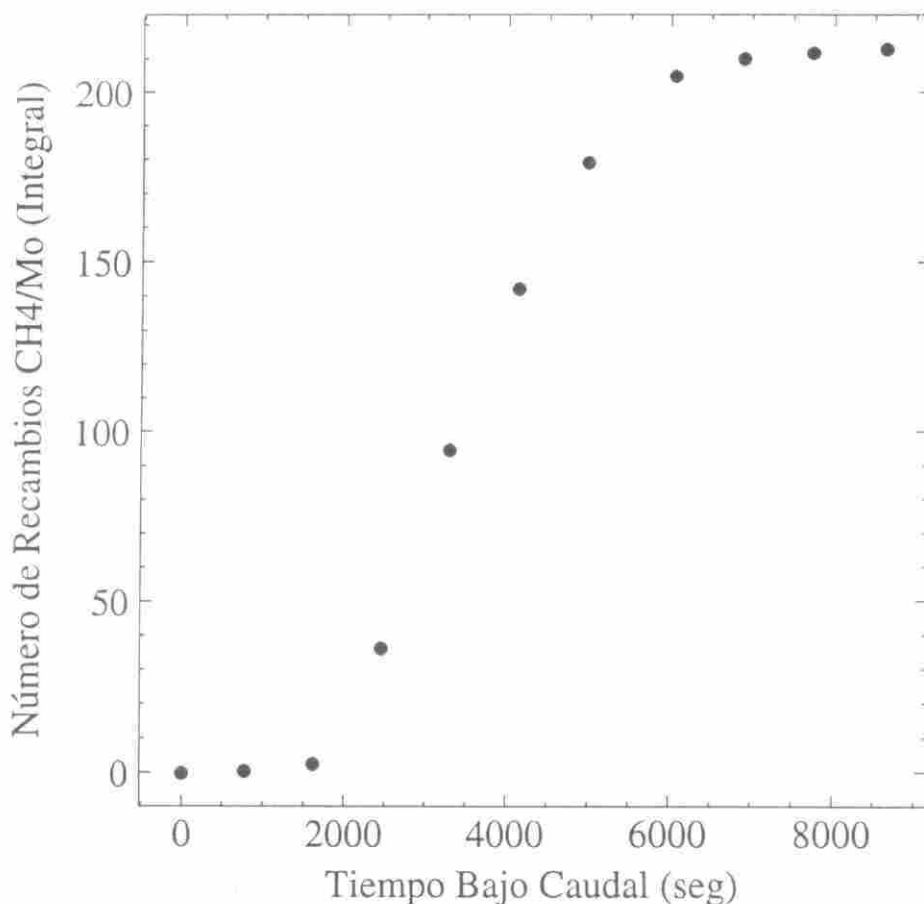


Figura 5

Número de recambio de CH_4 por átomo de Mo en función del tiempo bajo caudal para la muestra tratada hasta 873 K.

carburización, para determinar los límites térmicos razonables para un tratamieto de catalizador basado en etano (ver figura 4). La idea era estudiar la viabilidad de la carburización por debajo de 873 K, dado que temperaturas en o por encima de este valor han sido frecuentemente usadas para la preparación tanto de Mo_2C bulk como del soportado usando metano (20,23,28-31).

La integración de la curva de frecuencia de recambio contra el tiempo, figura 5, indica que el catalizador pierde esencialmente toda su actividad de hidrogenólisis después de aproximadamente 200 recambios (basados en Mo total en la muestra). Dado que menos de 1 (un) recambio ocurre por debajo de 773 K, nosotros pensamos que la carburización del dímero de Mo con etano fue posible cerca de 753 K, cuando aún no es importante el coqueo del catalizador. Lo anterior representa una disminución en la temperatura de carburización respecto a las temperaturas de carburización reportadas en la bibliografía. Aquellas altas temperaturas y la evolución de agua durante la carburización de los precursores óxidos, han prevenido a la comunidad de catálisis de usar ciertos soportes interesantes de estabilidad moderada, por ejemplo, las zeolitas.

En la actualidad se están llevando a cabo investigaciones para comparar estos resultados de hidrogenación de isobuteno con los obtenidos de muestras tratadas con mezclas de CH_4/H_2 . De todos modos, se obtuvo un catalizador de hidrogenación de baja temperatura, relativamente bueno, (no se detectaron productos de metatesis) con temperaturas de carburización del Mo cerca de 150-200 K más bajas que otras reportadas previamente (20, 23, 28-31).

En el futuro, se tratará de determinar el efecto de la temperatura de carburización, la cantidad y naturaleza de los sitios catalíticamente activos de Mo(C) y el estado de oxidación formal del Mo. En concordancia con los resultados de EFARX, no hemos encontrado evidencia de formación de Mo_2C cristalino por medio de difracción de rayos X. Sin embargo, es claro que el tratamiento con $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ da lugar a una forma activa de Mo(C) diferente (y más estable) que la del complejo pre-reducido a 873 K con H_2 solamente.

Técnicas como ^{95}Mo and ^{13}C AMS-RMN seguramente proporcionarán mas elementos de juicio para estudiar este tema.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el soporte financiero del Center for Materials Research and

Analysis de la Universidad de Nebraska-Lincoln. Dos de nosotros, RDP y LMP, también desean agradecer al Banco Interamericano de Desarrollo a través de Colciencias (Colombia) y a la Universidad Nacional de San Juan (Argentina), respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

1. Cotton, F. A.; Bertrand, J. A.; Dollase, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1349.
2. Kauffman, G. B. *Coord. Chem. Rev.* **1975**, 15, 1.
3. Cotton, F. A.; Bertrand, J. A.; Dollase, W. A. *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 1166.
4. Cotton, F. A.; Harris, C. B. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 330.
5. Cotton, F. A.; Bennett, M. J.; Walton, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3866.
6. Baird, C. M. *Prog. Inorg. Chem.* **1968**, 9, 1.
7. Cotton, F. A.; Walton, R. A. *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Oxford University Press, **1993**.
8. Walton, R. A. *J. Clust. Sc.* **1994**, 1, 1.
9. Cotton, F. A. *J. Clust. Sc.* **1994**, 1, 3.
10. Van Dam, H.; Oskam, A. *Transition Metal Chemistry*. **1985**, 9, 252.
11. Housecroft, C.E. *Cluster Molecules of the P-Block Elements*. Oxford University Press, **1994**.
12. Gonzalez-Morago, G. *Cluster Chemistry: Introduction to the Chemistry of Transition Metal and Main Group Element Molecular Clusters*. Berlin, New York, **1993**.
13. Garner, C. D. *Spectroscopy of Biological Molecules*. Ed. Hester and Girling, **1991**. 252.
14. Saltzer, A.; Englert, U. *Ang. Chem.* **1994**, 33, 1003.
15. Troyanov, S. *J. Organometallic Chem.* **1994**, 475, 2.

16. Douglas, E. B.; Mc Daniel, D. H.; Alexander, J. J. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*. Ed. Wesley, **1994**. 751.
17. Spevack, P. A.; McIntyre, N. S. J. *Phys. Chem.* **1993**. 97, 11020.
18. Zhuang, Q.; Tanaka, K.; Ichikawa, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**. 1477.
19. Zhuang, Q.; Fukuoka, A.; Fujimoto, T.; Tanaka, K.; Ichikawa, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**. 745.
20. Lee, J. S.; Locatelli, S.; Oyama, S. T.; Boudart, M. *J. Catal.*, **1990**. 125, 157.
21. Cotton, F. A.; Mester, Z. C.; Webb, T. R. *Acta Cryst.* **1974**. B30, 2768.
22. Best, S. A.; Squires, R. G.; Walton, R. A. *J. Catal.* **1979**. 60, 171.
23. Lee, J. S.; Lee, K. H.; Lee, J. Y. *J. Phys. Chem.*, **1992**. 96, 362.
24. McHugh, B. J.; Larsen, G.; Haller, G. L. *J. Phys. Chem.*, **1990**. 94, 8623.
25. Larsen G.; Haller, G. L. *Proc. 10th Int. Congr. on Catalysis, Budapest, July 1992*. Part A, Elsevier Sci. Publishers, 297.
26. Larsen, G.; Marquez, M.; Haller, G. L. *J. Phys. Chem.*, **1992**. 96, 4145.
27. Larsen, G.; Haller, G. L. *Catal. Today*. **1992**. 15, 431.
28. Ledoux, M. J.; Huu, C. P.; Guille, J.; Dunlop, H. *J. Catal.*, **1992**. 134, 383.
29. Boudart, M.; Levi, R. *Science*. **1973**. 181, 547.
30. Ribeiro, F. H.; Dala Betta, R. A.; Boudart, M.; Iglesia, E. *J. Catal.*, **1991**. 130, 498.
31. Huu, C. P.; Ledoux, M. J.; Guille, J. *J. Catal.*, **1993**. 143, 249.