

## Catálisis homogénea de la reacción de desplazamiento del gas de agua por complejos carbonilo de renio

María Fernández<sup>1</sup>, Marta Mediavilla<sup>1</sup>, Pablo Baricelli\*<sup>2</sup>, Sergio A. Moya\*<sup>3</sup>  
y Alvaro J. Pardey\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela. <sup>2</sup>Centro de Investigaciones Químicas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela. <sup>3</sup>Departamento de Química Aplicada, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile

Recibido: 05-11-97 Aceptado: 04-05-98

### Resumen

En el presente trabajo se muestran los estudios cuantitativos de la catálisis homogénea de la reacción de desplazamiento del gas de agua por soluciones de  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  en medio acuoso de piridina u otras piridinas sustituidas, 2/8, v/v,  $[\text{Re}] = 10 \text{ mM}$ ,  $P(\text{CO}) = 0,9 \text{ atm}$  y  $T = 100^\circ\text{C}$ . Los resultados de estos experimentos mostraron el siguiente orden de reactividad, expresadas como la frecuencia de conversión de la producción de hidrógeno, definida como moles de  $\text{H}_2/\text{mol}$  de  $\text{Re}/\text{Día}$ : 4-picolina{9,5} > piridina{6,8} > 2-picaha{1,0}.

**Palabras clave:** Decacarbonilo de renio; monóxido de carbono; reacción de desplazamiento del gas de agua.

## Homogeneous catalysis of the water gas shift reaction by rhenium carbonyl complexes

### Abstract

Described in the present work are homogeneous catalytic studies of the water gas shift reaction by solutions of  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  in aqueous pyridine or other substituted pyridine solutions, 2/8, v/v,  $[\text{Re}] = 10 \text{ mM}$ ,  $P(\text{CO}) = 0.9 \text{ atm}$  and  $T = 100^\circ\text{C}$ . The results from these experiments showed the following order of reactivity, expressed as turnover frequencies of hydrogen production, defined as moles of  $\text{H}_2/\text{mol}$  of  $\text{Re}/\text{Day}$ : 4-picoline{9.5} > pyridine{6.8} > 2-picoline{1.0}.

**Key words:** Carbon monoxide; decacarbonylrhenium; water gas shift reaction.

### Introducción

La reacción de desplazamiento del gas de agua (RDGA,  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ), es uno de los procesos más importantes desde el punto de vista industrial en la utilización del monóxido de carbono (1,2). Por

ejemplo, como fuente de hidrógeno a partir de materiales carbónicos y como método para ajustar la relación  $\text{CO}/\text{H}_2$  en el gas síntesis.

Estudios previos realizados en nuestros y en otros laboratorios han mostrado

\* Autores para la correspondencia. E-mail: apardey@strix.ciens.ucv.ve

que la RDGA es catalizada por diversos complejos metálicos en solución homogénea y bajo diversas condiciones (3-10). Nuestro interés en el estudio de las propiedades químicas de complejos carbonilos de renio (11,12) y en la catálisis de la RDGA por amino carbonilos de otros metales de transición (8,9,13) nos ha conducido al estudio de las propiedades catalíticas del complejo carbonilo de renio  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  disuelto en soluciones acuosas de aminas.

En este trabajo se presentan los estudios cuantitativos de la catálisis homogénea de la RDGA por soluciones de  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  disuelto en medio acuoso de aminas (amina = 4-picolina, 2-picolina o piridina) a la  $P(\text{CO}) = 0,9$  atm, la  $T = 100^\circ\text{C}$  y la  $[\text{Re}] = 10$  mM, así como también la influencia de la naturaleza de la amina sobre la actividad catalítica.

### Materiales y Método

La piridina y las metilpiridinas (4-picolina y 2-picolina) fueron suministradas por Aldrich y destiladas en KOH sólido antes de su utilización.

El decacarbonilo de direnio ( $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ) fue preparado disolviendo 4,96 g de perrenato de amonio ( $\text{ReO}_4\text{NH}_4$ ) en 150 ml de tolueno recientemente destilado. La mezcla se colocó en un reactor Parr de 300 ml, se presurizó con CO a 90 atm y se calentó a  $290^\circ\text{C}$  por 40 h. La solución amarilla resultante se filtró y se concentró en un Rotavapor al vacío, formándose un precipitado blanco el cual se filtró y se lavó con n-pentano frío. El rendimiento fue de 60%. El sólido blanco de decacarbonilo de renio resultante es estable al aire y a la luz (14).

Las mezclas de gases  $\text{He}/\text{H}_2$  (91,4/8,6%, v/v),  $\text{CO}/\text{CH}_4$  (94/6%, v/v),  $\text{CO}/\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2$  (84,8/5,1/5,3/4,8%, v/v),  $\text{H}_2$  y CO fueron suministradas por BOC de Venezuela y utilizadas tal como se recibieron. El agua fue doblemente destilada.

Los análisis de las muestras gaseosas de las corridas catalíticas se llevaron a cabo

en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 Series II provisto de detector de conductividad térmica y de una columna de 2 m x 0,6 cm rellena de Carbosieve B, de 80 - 100 mesh. La temperatura de la columna fue programada desde 60 a  $175^\circ\text{C}$  ( $11^\circ\text{C}/\text{min}$ ) con una velocidad de flujo de  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  utilizando la mezcla de  $\text{He}/\text{H}_2$  como gas de transporte. Las diversas muestras gaseosas de composición  $\text{CO}/\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2$  y  $\text{CO}/\text{CH}_4$  fueron empleadas en la calibración de todos los experimentos. Los análisis revelaron concordancias y reproductibilidades dentro del margen de  $\pm 10\%$ .

Los estudios de las actividades catalíticas fueron realizados de forma similar a la descrita en la Ref. (9). Las soluciones catalíticas fueron preparadas disolviendo una muestra sólida de  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  (0,0326 g, 0,10 mmol) en 10 ml de una mezcla de amina/agua, 8/2, v/v, en un reactor de vidrio de 200 ml de capacidad dando lugar a la formación de soluciones incoloras. El reactor se conecta, a través de una unión del tipo aro-sellos "O", a un "Rotofluidor" de Teflon de dos vías el cual a su vez se conecta a una línea de vacío. La solución fue congelada con nitrógeno líquido, desgasificada al someterla al vacío y finalmente descongelada por calentamiento hasta alcanzar la temperatura ambiente. Este ciclo fue repetido otras dos veces. El reactor con su contenido fue cargado con la mezcla gaseosa  $\text{CO}/\text{CH}_4$  a la presión de 0,7 atm a  $25^\circ\text{C}$  (equivalente a 0,9 atm a  $100^\circ\text{C}$ ) y parcialmente sumergido en un baño de glicerina, termostataado y con sistema de circulación. La temperatura de  $100^\circ\text{C}$  fue mantenida, con un margen de  $\pm 1^\circ\text{C}$ , por la agitación continua, tanto del baño de glicerina como de la mezcla de reacción. Después de 7 horas de calentamiento la solución alcanza una coloración amarillo oscuro.

Diversas muestras gaseosas compuestas por los gases de alimentación ( $\text{CO}$  y  $\text{CH}_4$ ) y los productos ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ ) fueron sustraidas del reactor (a la temperatura del baño de gli-

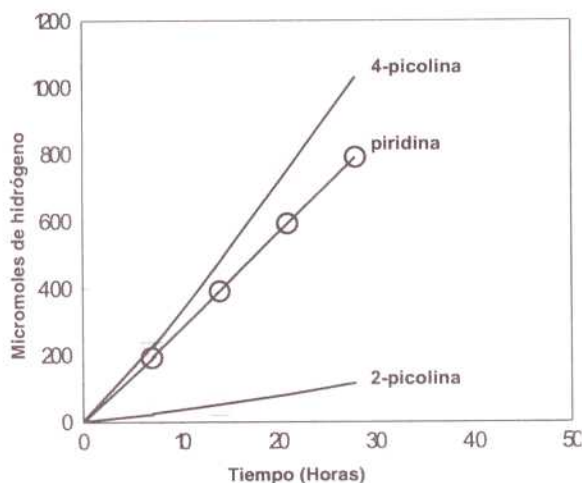


Figura 1. Gráfica de la producción total de hidrógeno en función del tiempo para 0,1 milimol de  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  en 10 ml de amina/agua, 8/2, v/v,  $P(\text{CO}) = 0,9$  atm y  $T = 100^\circ\text{C}$ .

cerina) al dejar expandir la fase gaseosa caliente en el tubo "T" de la línea de vacío. Las muestras gaseosas fueron tomadas utilizando jeringuillas de precisión provistas de cierre hermético suministradas por Precision Sampling Corporation. Previamente se conectó el reactor a la línea de vacío a través del tubo "T", luego se hizo el vacío en toda la conexión (manteniendo cerrada la llave de Teflon del reactor) y después se cerró la llave de vidrio colocada en la parte superior del tubo "T". De esta forma la sección inferior de este tubo quedó purgada y aislada. Las muestras gaseosas ( $1 \text{ cm}^3$ ) fueron obtenidas a través de la introducción de las jeringas al tapón de goma del tubo "T".

La siguiente relación fue utilizada con la finalidad de obtener los moles de  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  producidos y CO no consumidos,

$$N_x^{\text{balón}} = N_{\text{CH}_4}^{\text{balón}} (N_x^{\text{muestra}} / N_{\text{CH}_4}^{\text{muestra}}) \quad [1]$$

$X = \text{H}_2, \text{CO}$  o  $\text{CO}_2$

donde N representa el número de moles de cada gas en el tiempo "t" en el balón o en la je-

ringa. El número de moles de cada gas en la jeringa ( $N_x^{\text{muestra}}$  y  $N_{\text{CH}_4}^{\text{muestra}}$ ) fue determinado mediante las curvas de calibración (micromoles del gas vs área de los picos) previamente elaboradas. El número de moles de  $\text{CH}_4$  en el balón ( $N_{\text{CH}_4}^{\text{balón}}$ ) y los moles iniciales de CO en el tiempo  $t = 0$  (antes del calentamiento de la solución) fueron calculados por el conocimiento del volumen del balón, el volumen de la solución, la presión inicial de  $\text{CH}_4$  y CO, la temperatura, la composición de la mezcla gaseosa y la Ley de los Gases Ideales.

El número de moles de CO consumido fue calculado empleando la siguiente ecuación:

$$N_{\text{CO}} = (N_{\text{CO}})_{t=0} - (N_{\text{CO}})_t \quad [2]$$


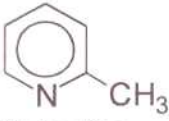
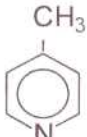
Las Frecuencias de Conversión para un componente gaseoso en particular,  $\text{FC}(\text{gas})$ , son definidas como el número de moles del gas formado o consumido dividido por el número de moles del complejo metálico por 24 horas. Los valores de las Frecuencias de Conversión fueron reproducibles en un 10%, para una serie de corridas catalíticas donde menos del 10% de CO fue consumido.

## Resultados y Discusión

Las corridas catalíticas fueron conducidas bajo la  $P(\text{CO}) = 0,9$  atm y  $T = 100^\circ\text{C}$  con la finalidad de realizar comparaciones con otros sistemas catalíticos homogéneos en los cuales fueron utilizadas estas condiciones como las estándares (6).

En la Figura 1 se presenta la gráfica de la producción total de  $\text{H}_2$  en función del tiempo para estos sistemas. La linealidad de esta gráfica indica que las  $\text{FC}(\text{H}_2)/\text{Día}$  son constantes para las soluciones catalíticas envejecidas. Estos resultados experimentales también muestran una influencia de la naturaleza de la amina sobre la actividad catalítica.

Tabla 1  
Actividades catalíticas de la RDGA por  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  en solución acuosa de aminas<sup>a</sup>

Amina	pKa <sup>b</sup>	TF(H <sub>2</sub> )/Día <sup>c</sup>
 piridina	5,27	6,8
 2-picolina	5,97	1,0
 4-picolina	6,00	9,5

<sup>a</sup>P(CO) = 0,9 atm, T = 100°C, [Re] = 10 mM, 10 ml de solución de amina/agua, 8/2, v/v. <sup>b</sup>De la referencia 15.  
<sup>c</sup>FC(H<sub>2</sub>)/Día = moles de hidrógeno producido (mol de Re\*24 h)<sup>-1</sup>.

Las actividades catalíticas, definidas en términos de Frecuencias de Conversión de hidrógeno, se muestran en la Tabla 1.

La actividad catalítica decrece desde la 4-picolina hasta la 2-picolina posiblemente por influencia de las propiedades electrónicas y estéricas de las aminas. En este sentido puede observarse que el valor de la FC(H<sub>2</sub>)/Día se incrementa en un 40 ± 4% con respecto a la piridina al utilizar la 4-picolina (*para*-metilpiridina) lo cual indica un moderado aumento de la actividad catalítica al incrementar la basicidad (pKa de la base protonada) de la amina en ausencia de efectos estéricos. Sin embargo, la velocidad de reacción decrece marcadamente en un 580 ± 5,8% al incrementar el impedimento estérico de la amina orgánica, tal como lo ilustran la baja actividad catalítica de las soluciones de 2-picolina (*orto*-metilpiridina) a pesar que presenta un pKa mayor al de la piridina.

El aumento de la densidad electrónica del anillo piridinico por la presencia del gru-

po metilo donador y en ausencia de impedimentos estéricos, favorece la donación de densidad electrónica sobre el centro metálico de renio, originando un aumento de la basicidad de este centro el cual se traduce en un aumento de su reactividad frente a los ácidos del tipos Lewis que se encuentren en el medio de reacción (ej., H<sub>2</sub>O, aminas protonadas, etc.). El aumento de la actividad catalítica con la basicidad fue comprobado al emplear una solución acuosa de piperidina al 80% (pKa = 11,2) como sistema solvente obteniéndose valores de la FC(H<sub>2</sub>) mayores que 13,4 día<sup>-1</sup> en iguales condiciones de reacción.

Debido a que el efecto estérico del sustituyente metílico en la posición *orto* de la amina heterocíclica disminuye la actividad catalítica, se deduce que la coordinación de la amina a los átomos de renio desempeña un papel importante en la determinación de las propiedades catalíticas del sistema Re/amina. Ejemplos de la coordinación de aminas a complejos carbonilos de renio han sido descritos por Koelle (16) en sus estu-

dios de complejos de renio del tipo *eq*- $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{amina})$  y *dieq*- $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{amina})_2$  (amina = piridina o 2-picolina). En el sistema objeto del presente estudio las aminas aromáticas heterocíclicas se comportan tanto como ligando como bases del tipo Brønsted. Del análisis de estos resultados se sugiere la presencia de un efecto estérico, primordial, el cual afecta más la actividad catalítica que el factor electrónico.

Por otra parte, Vallarino y Sheargold (17) sugieren que las propiedades isoméricas y las distancias intermetálicas en el estado sólido de los complejos haloaminocarbonilo de rodio del tipo  $[\text{RhX}(\text{CO})_2(\text{amina})]$  (X = Cl y Br, amina = 2-picolina, etc.) pueden ser explicadas en términos del impedimento estérico del grupo metilo en posición *orto* el cual puede prevenir efectivamente las interacciones entre átomos adyacentes de rodio(I).

Los resultados de Vallarino y col., así como los obtenidos por nosotros sugieren que los factores de inhibición sobre las actividades catalíticas con la 2-picolina están relacionados con el bloqueo de sitios de coordinación de las especies activas de renio por parte del grupo metilo en posición *orto*, el cual puede prevenir o disminuir la velocidad de ciertas reacciones elementales del ciclo catalítico las cuales requieren la presencia de especies con sitios de coordinación vacantes. Similar comportamiento fue observado al utilizar como precursores catalíticos para la RDGA los complejos *cis*- $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{amina})_2]\text{PF}_6$  (6) o *cis*- $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{amina})_2]\text{PF}_6$  (9) disueltos en amina acuosa (amina = 4-picolina, 2-picolina, piridina, etc.) en los cuales el sistema menos activo es el constituido por la 2-picolina.

La coordinación de las aminas estudiadas en este trabajo al complejo de  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  desempeñan un papel relevante en la producción de  $\text{H}_2$  vía la RDGA. Predominando los factores estéricos sobre los electrónicos del sistema catalítico en cuestión.

## Agradecimiento

Los autores agradecen la ayuda financiera del CONICIT, (Proy. S1-2435) y del CDCH (Proy. 03.12.3696.96). También agradecen a Molymet-Chile S. A. por la generosa donación del perrenato de amonio. PB agradece al CODECIT/UC (Proy. 94-017). SAM agradece al DICYT-USACH. Los autores agradecen a Eduardo Lujano por su valiosa contribución en la discusión de los resultados.

## Referencias Bibliográficas

1. CUSUMANO J.A., DALLA-BETE R.A., LEVY R.B. **Catalysis in Coal Conversion**. Ed. Academic Press, New York, (USA), pp. 231-231, 1978.
2. LAINE R.M., WILSON R.M. Recent Developments in the Homogeneous Catalysis of the Water Gas Shift Reaction **Aspects of Homogeneous Catalysis-Vol. 5**, R. Ugo (ed), Reidel, Dordrecht (Holland), pp. 217-240, 1984.
3. FORD P.C., RINKER R.G., UNGERMANN C., LAINE R.M., LANDIS V. MOYA S.A. **J Am Chem Soc** 100: 4595-4597, 1978.
4. COLLIN J.P., RUPPERT R., SAUVAJE J.P. **Nouv J Chim** 9: 395-404, 1985.
5. TAQUI KHAN M., HALLIGUDI S.B., SHUKTA S. **Agnew Chem Int Ed Engl** 27: 1735-1736, 1988.
6. PARDEY A.J., FORD P.C. **J Mol Catal** 53: 247-263, 1989.
7. LIMA NETO B.S., FORD K.H., PARDEY A.J., RINKER R.G., FORD P.C. **Inorg Chem** 30: 3837-3842, 1991.
8. MEDIAVILLA M., PINEDA D., LÓPEZ F., MORONTA D., LONGO-PARDEY C., MOYA S. A., BARICELLI P., PARDEY A. **Polyhedron** 17:1621- 1625, 1998.
9. MEZA M., MEDIAVILLA M., PINEDA D., BARICELLI P., PARDEY A.J. **Rev Soc Venez Catal** 8: 29-36, 1994.

10. MEDIAVILLA M., PARDEY A.J., BARICELLI P., LONGO-PARDEY C., MOYA S.A. *Rhodium Ex* 6: 9-12, 1996.
11. MOYA S.A., PASTENE S., PARDEY A.J., BARICELLI P. *Bol Soc Chil Quím* 41: 251-256, 1996.
12. MOYA S.A., GUERRERO J., PASTENE R., SCHMIDT R., SARIEGO R., SARTORI R., SANZ-APARICIO J., FONSECA I., MARTÍNEZ-RIPOLI M. *Inorg Chem* 33:2341-2346, 1994.
13. FERNÁNDEZ M., MEZA M., MEDIAVILLA M., LONGO-PARDEY C., MOYA S.A., LÓPEZ F., BARICELLI P., PARDEY A. *J. Anal Quím Int Ed* 94:127-131, 1998.
14. LEWIS H.C., STORHOFF B.N. *J Organomet Chem* 43:1-45, 1972.
15. SCHOFIELD K. *Hetero-Aromatic Nitrogen Compounds*. Editorial Plenum Press, New York (USA), pp. 146, 1967.
16. KOELLER U. *J Organomet Chem* 155:53-62, 1978.
17. VALLARINO L.M., SHEARGOLD S.W. *Inorg Chim Acta* 36:243-252, 1979.