

## CARACTERISTICAS DE LA INTERACCION DE Ni METALICO CON METANO

Cuán H. M. A.<sup>a</sup>, Poulain G. E.<sup>a</sup>, Ramirez S. A.<sup>a</sup> y Gomez R.<sup>b</sup>

a. Instituto Mexicano del Petróleo,  
Subdirección General de Investigación Aplicada.  
A.P. 14-805, C.P. 07730, México D.F.

b. Universidad Autónoma Metropolitana  
Iztapalapa, Departamento de Química. C.P.  
09340, México D.F.

Se presenta el estudio químico cuántico de la interacción de un átomo de níquel con metano. En base a los resultados bibliográficos obtenidos experimentalmente de níquel soportado en sílica donde se encuentra que la  $E_a \approx 25 - 29$  KJ/mol y para Ni(100)  $\approx 0 - 30$  KJ/mol. Se muestra la estructura más estable del producto intermedio HNi-CH<sub>3</sub> llamada de "silla" que facilita el rompimiento para la liberación del radical metil; discutiendo los estados electrónicos y los productos de disociación que toman parte en dicho proceso.

## INTRODUCCION

Varios estudios sobre de catalizadores soportados, películas depositadas por vapor y cristales simples muestran la interacción de metano con superficies de níquel. Trabajos realizados por Shouten et al<sup>2,3</sup> establecen que la interacción puede ser fuertemente afectada por la estructura atómica de la superficie. A 200°C el carbono contenido en la superficie de Ni(110) es más reactivo que la superficie Ni(100), mientras que la reacción para la superficie de Ni(111) es una cantidad no medible; a menos que se realice a temperaturas muy elevadas.

Experimentos con catalizadores soportados y películas depositadas por vapor indican que pequeños recubrimientos de hidrógeno-metano son quimisorbidos disociativamente sobre una superficie de níquel. Carbono o complejos de C-H permanecen adsorbidos; los hidrógenos libres son quimisorbidos ó desorbidos como hidrógeno molecular dependiendo de la temperatura.

En películas de Ni, Frennet<sup>4</sup> no observa quimisorción abajo de 100°C. Wright<sup>5</sup>, encuentra que las películas de níquel descomponen metano únicamente por arriba de los 170°C. Gadai et al<sup>6</sup> establece que níquel soportado en sílica descompone metano a 28°C y a presiones entre 45 y 200 torr.

La reactividad con hidrógeno de especies adsorbidas que resultan de la interacción de metano con níquel no ha

sido extensamente estudiada hasta ahora. En otro experimento McCarty and Wise<sup>7</sup> distinguen 4 tipos de carbono en la superficie con diferente reactividad para con el hidrógeno de la reacción  $2 CO \rightarrow C + CO_2$ ; éstos junto con McCarty and Rabo<sup>8</sup> agregan que la reactividad desciende rápidamente cuando el carbón es calentado a temperaturas arriba de 300°C. Por lo cual, se concluye que la producción de metano es debido al transporte gaseoso de hidrógeno en la superficie del níquel donde el carbón es depositado como resultado, no únicamente el hidrógeno sino también el metano es desorbido de la superficie del catalizador. Esto también explica temporalmente el incremento de metano e hidrógeno contenido en el reactor cuando la temperatura del catalizador es elevada en el flujo de la mezcla metano-nitrógeno.

Los resultados de estos trabajos muestran que el metano reacciona rápidamente con el catalizador de níquel, proporcionando hidrógeno en la superficie del catalizador, cuando el recubrimiento es pequeño.

Más probablemente las diferentes reactividades de catalizadores de níquel, películas de níquel y cristales simples que fueron mencionados anteriormente, es debido a las diferentes reactividades de planos cristalográficos en la superficie.

Schouten et al<sup>2,3</sup> establece una gran diferencia en la reactividad del Ni(111) y Ni(110) en una superficie, la proporción de planos de diferente reactividad afecta fuertemente la

interacción.

En el estado estacionario, el cual es observado en los experimentos a flujo continuo arriba de 170°C, se encuentra que el metano, disocia y se descompone completamente ya que se adsorbe carbono e hidrógeno gaseoso. Cuando el experimento se realiza por pulsaciones, arriba de 350 °C; a bajas temperaturas las fracciones de hidrógeno uno u otro es quimisorbido o removido y ligado al carbono. Cuando se realiza un análisis por IR y propiedades magnéticas muestra una completa disociación del metano también abajo de 175 °C.

En otros experimentos realizados de activación de metano sobre superficies de Ni, Fe y Pt, se ha encontrado a través de estudios cinéticos que la estructura y factores electrónicos de los metales son los responsables de la activación del enlace C-H<sup>1</sup>. En el caso del níquel, las energías de activación son más altas en la superficie del cristal que sobre películas y partículas del metal soportadas; así se encuentra que las energías de activación son:

Ni (110) = 88 Kj/mol  
Ni (111) = 71 Kj/mol  
Ni (100) = 0 - 30 Kj/mol  
Ni (película) = 42 Kj/mol  
Ni (en sílice) = 25 - 29 Kj/mol

De donde se puede observar, que níquel soportado en sílice y cuando se encuentra como cristal de níquel con la estructura cúbico centrado en las caras (100) las energías de activación coinciden; por lo que se puede suponer que la reacción de metano con níquel se lleva a cabo directamente interaccionando el enlace C-H con el átomo de níquel centrado en la cara; éste es el modelo que utilizaremos para realizar los cálculos que posteriormente se discutirán (figura 1).

Las investigaciones realizadas a este respecto, que se han llevado a cabo son estudios que se pueden agrupar en procesos térmicamente activados y activados fotolíticamente. El estudio que realizamos cae dentro del 2o. grupo. La importancia de estudiar el proceso fotolíticamente, es que se puede determinar los estados electrónicos excitados que envuelve la reacción química; ya que en general las reacciones en fase condensada suprimen la excitación electrónica<sup>10</sup>. El estudio realizado en el presente trabajo, pretende conocer desde el punto de vista fundamental, la importancia de los estados excitados que son los que en algunos casos hacen viable un proceso. Determinando así, el estado en que se encuentra el níquel formando una superficie metálica ó cuando se

encuentra soportado, encontrando el efecto del soporte en conjunto.

Aquí presentamos algunos resultados químico-cuánticos que dan luz sobre los estados moleculares responsables del comportamiento de dicho metal de transición en su interacción con la molécula de metano.

#### METODOLOGIA

Los cálculos realizados son a nivel MRCI-MP2 (Multi Reference Configuration Interaction Moller Plesset a segundo orden). El cálculo se inicia realizando un Hartree-Fock (RHF) autoconsistente (SCF) utilizándose un potencial efectivo relativista desarrollado por Hurley et al<sup>11</sup> con bases gaussianas propuestas por el mismo autor. Para los átomos de hidrógeno se utilizó la base de Van Duijneveldt<sup>12</sup>, más una función de polarización.

Para tomar en cuenta los efectos de correlación electrónica se realizaron cálculos utilizando el método de interacción de configuraciones (CI) a través del programa MRCI-MP2, en el cual se hace un desarrollo teórico variacional y perturbativo.

#### DISCUSION DE RESULTADOS

El modelo utilizado para la realización de los cálculos es el de un átomo de níquel y una molécula de metano, es decir, un sitio-una molécula; basado en los resultados experimentales obtenidos y discutidos anteriormente. Hasta ahora, no se sabe exactamente como es el mecanismo de activación del metano cuando se obtienen como productos, hidrocarburos saturados ó bien olefinas.

Algunas evidencias experimentales<sup>8</sup> encuentran que níquel soportado en sílice disocia la molécula de metano encontrando en la superficie carbón e hidrógeno gaseoso. En un catalizador de níquel soportado, se pueden dar en la superficie las reacciones que se muestran en la figura 2. Para la producción de hidrocarburos saturados, se llega al complejo activado en un solo paso y para la producción de olefinas puede ser en un paso ó en dos, dependiendo de como se adsorbe la molécula de metano. La reacción completa estudiada en este trabajo se presenta en la figura 3.

El problema se atacó en las siguientes etapas: primero calculando la separación de los estados electrónicos <sup>3</sup>F (3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>), <sup>1</sup>D (3d<sup>9</sup>4s<sup>1</sup>) y <sup>1</sup>S (d<sup>10</sup>) del espectro de níquel, obteniendo entre el estado <sup>3</sup>F (3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>) y <sup>1</sup>D (3d<sup>9</sup>4s<sup>1</sup>) una separación de 0.95 eV y para el <sup>3</sup>F (3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>) y el <sup>1</sup>S (3d<sup>10</sup>) una diferencia de energía de 4.11 eV. Después se realizó el cálculo con la molécula de

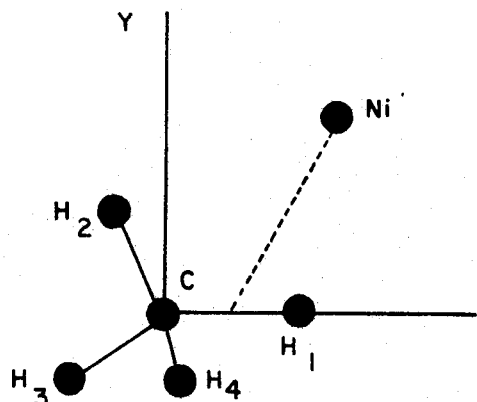


Fig 1. Acercamiento del níquel al metano

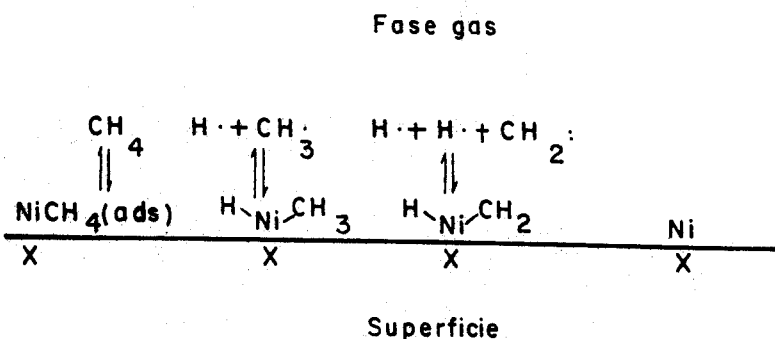


Fig. 2. Reacciones que pueden ocurrir en un catalizador de níquel

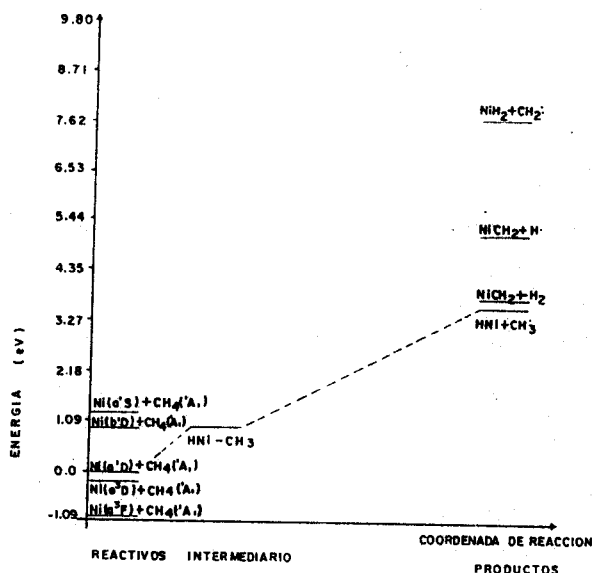


Fig. 3. Diagrama de energías de reactivos, intermediario y productos finales de la reacción Ni + CH<sub>4</sub>

metano a una distancia grande (6 ua) de separación, obteniendo aproximadamente las mismas diferencias de energía.

Posteriormente se calcularon los complejos activados tomando como referencia los cálculos realizados por Blomberg et al.<sup>13</sup> para el complejo activado de la especie HNiCH<sub>3</sub> en donde encuentra que la geometría de equilibrio es la llamada de "silla" (figura 4), siendo más baja que la geometría lineal (figura 5); lo cual concuerda con los resultados obtenidos por Blomberg et al.<sup>13</sup>. Para la geometría de equilibrio se encuentran los siguientes parámetros: la distancia C-Ni es de 3.74 u.a.; Ni-H es de 2.78 u.a.; el ángulo  $\alpha=2^\circ$ ,  $\theta=94.0^\circ$  y  $\phi=100.0^\circ$ . En la distribución de carga se encuentra que el níquel ha perdido 0.5 de electrón, la cual ha sido repartida

entre el carbono y los hidrógenos; Blomberg et al. también encuentra esta tendencia. La diferencia de energía que encontramos entre la geometría óptima ("silla") con respecto a la geometría lineal es de 87.9 Kcal/mol y teniendo estas dos estructuras una energía más baja que el intermediario H<sub>2</sub>-Ni-CH<sub>2</sub>.

La configuración electrónica encontrada para el níquel en el complejo activado H-Ni-CH<sub>3</sub> estructura de "silla" es el estado a<sup>1</sup>D con una configuración electrónica 3d<sup>9</sup>4s<sup>1</sup>. Proviene de una fotoexcitación energéticamente más alta, la cual por una transición radiativa decae al estado a<sup>1</sup>D (3d<sup>9</sup>4s<sup>1</sup>) que es el estado activo del níquel; ya que los tripletes son repulsivos y espectroscópicamente se trata de una transición prohibida por espín (a<sup>3</sup>F, a<sup>3</sup>D → a<sup>1</sup>D).

En la disociación hacia productos, obtenemos que los de mayor estabilidad son aquellos que se dirigen hacia la formación de hidrocarburos saturados y con una menor estabilidad los que producen olefinas, la diferencia de energía es de 154 Kcal/mol (figura 3). Los productos de disociación H-Ni + CH<sub>3</sub> y Ni-CH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> son los productos más estables de esta reacción, por lo cual la producción de hidrocarburos saturados es función de la cercanía entre los radicales formados de los productos de disociación y de la temperatura, lo cual está de acuerdo con resultados experimentales<sup>9</sup>.

Referente a la distribución de carga de las moléculas anteriormente mencionadas se encuentra que para el NiH, el níquel ha perdido 0.21 de electrón que ha ganado el hidrógeno; en la molécula de NiH<sub>2</sub> el níquel también ha perdido carga 0.29 electrón. Las distancias de equilibrio encontradas son las siguientes: para la molécula lineal Ni-H se encuentra una distancia de 1.58

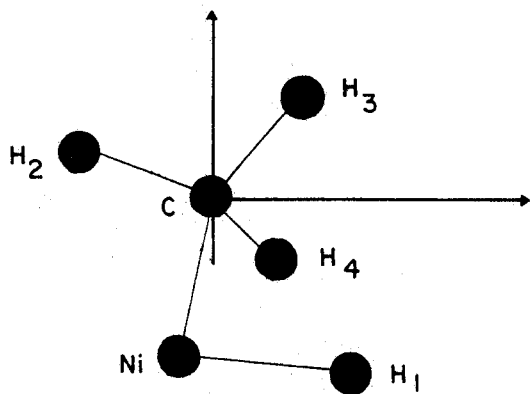


Fig. 4 Geometría óptima para H-Ni-CH<sub>3</sub>  
llamada de silla  $\alpha = 2.0, \theta = 94.4$  grados

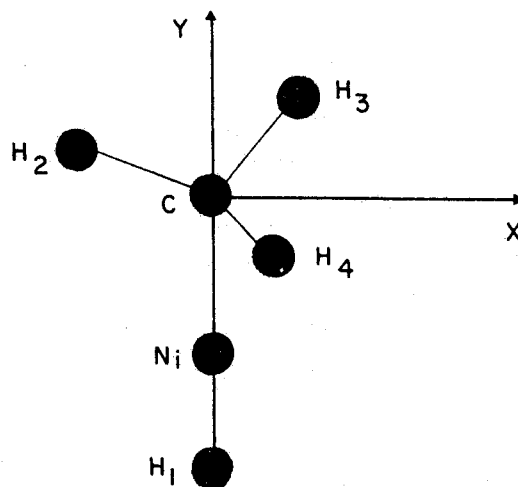


Fig. 5 Geometría lineal para H-Ni-CH<sub>3</sub>,  $\alpha = 0.0$   
 $\theta = 180.0$  grados

Å a nivel SCF y 1.53 Å a nivel MRCI-MP2. Para el radical CH<sub>3</sub> con geometría plana la distancia C-H es de 1.09 Å a nivel SCF y MRCI-MP2. Para la molécula NiH<sub>2</sub> calculada anteriormente por Blomberg et al.<sup>14</sup> tiene un ángulo H-Ni-H de 49.4 grados con y distancia Ni-H es de 1.43 Å. Y para la geometría lineal de la molécula de CH<sub>2</sub> el ángulo H-C-H encontrado es de 180° y la distancia óptima de 2.0 Å.

#### CONCLUSIONES

La geometría óptima para el complejo activado H-Ni-CH<sub>3</sub> es la llamada de "silla" cuyo ángulo H<sup>3</sup>-Ni-C es de 94° y tiene una energía más baja con respecto a la geometría lineal y al complejo H<sub>2</sub>-Ni-CH<sub>2</sub>.

Los resultados obtenidos, muestran una tendencia del níquel de transferir carga, esto se encuentra en todos los productos en el cual el níquel está presente; por lo que se puede decir que presenta un carácter reductor.

La reacción de activación de metano por níquel se ve más favorecida hacia la formación de hidrocarburos saturados como productos y menos favorecida la formación de productos olefinicos.

El estado electrónico que participa en la activación del enlace C-H es el Ni a <sup>1</sup>D(3d<sup>9</sup>4s<sup>1</sup>) que proviene de una fotoexcitación energéticamente más alta, la cual por una transición radiativa decae al estado a <sup>1</sup>D(3d<sup>9</sup>4s<sup>1</sup>) que es el estado activo del níquel; ya que los tripletes son repulsivos y espectroscópicamente se trata de una transición prohibida por espín (a <sup>3</sup>F, a <sup>1</sup>D → a <sup>1</sup>D).

Experimentalmente se encuentra que el níquel es capaz de activar a la molécula de metano cuando se encuentra formando una superficie metálica y/o también cuando se encuentra soportado. Teóricamente hemos encontrado que son los estados electrónicos excitados del níquel los responsables de la captura y activación de H<sub>2</sub> y de CH<sub>4</sub>. Relacionando ambos estudios,<sup>2</sup> inicialmente podemos decir que las ligaduras que forma el metal superficial y/o soportado son los que le dan el carácter electrónico que le permite ser activo, permitiendo la captura y el rompimiento del enlace H-H y/o C-H.

#### REFERENCIAS

- [1] A. B. Anderson, and J. J. Moloney; Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. 32,2(1978).
- [2] F. C. Schouten, O. L. J. Gijzeman, and G. A. Bootsma, Surf. Sci. 87,1(1979)
- [3] F. C. Schouten, E. W. Kaleveld and G. A. Bootsma, Surf. Sci. 63,460(1977)
- [4] A. Frennet, Catal. Rev. 10,37(1974).
- [5] P. G. Wright, P. G. Ashmore and C. Kemball, Trans. Faraday Soc., 54,1692(1958)
- [6] N. A. Gadai, S. L. Kiperman and M. V. Tikhomirov, Russ. J. Phys. Chem. 42,301(1968)
- [7] J. G. McCarty and H. Wise, J. Catal. 57,406(1979)
- [8] J. A. Rabo, A. P. Risch, and M. L. Poutsma, J. Catal. 53,295(1978).
- [9] E. G. M. Kuijpers, A. J. Van Dillen and J. W. Geus, Journal of Catalysis 72,75(1981).
- [10] P. B. Armentrout, Science.

- 251,175(1991).
- [11] M. M. Hurley, L. F. Pacios, P. A. Christiansen, R. B. Ross y W. C. Ermler, J. Chem. Phys. 84,12(1986).
  - [12] F. Van Duijneveldt, IBM. Tech. Report R.J. 945, DEc. 1971.
  - [13] M. R. A. Blomberg, U. Brandemark, and E. M. Siegbahn, American Chemical Society. 105,5557(1983).
  - [14] M. R. A. Blomberg and E. Siegbahn, M. J. Chem. Phys. 78,5682(1983).