

NATUREZA DA SUPERFÍCIE DO Ir-Sn  
SOBRE ALUMINA E SÍLICA

David dos Santos Cunha e Yiu Lau Lam,  
Seção de Química, IME, Rio de Janeiro.

Roger Frety

IRC - CNRS - Villeurbanne, França

Pequenas partículas de Ir e Ir-Sn preparados por método de impregnação foram caracterizadas por adsorção seletiva de  $H_2$ , titulação da superfície saturada por hidrogênio por oxigênio e vice versa. Estes dados, juntamente com caracterizações físicas (difração de Raio-X e microscopia eletrônica), foram usados para descrever a natureza da superfície do bimetálico e sua ação catalítica na transformação do ciclohexano.

Adsorção, Bimetálico, Ir-Sn

1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores de reforma de petróleo têm evoluído de um metal, a Pt, suportado sobre alumina até bimetálicos, tipo Pt-Re, Pt-Sn e Pt-Ir sobre alumina, que têm melhores seletividades e vidas (1). Esses sistemas possuem vários graus de interação entre os componentes. Assim, a compreensão do efeito do segundo metal e, eventualmente, a otimização da preparação desses catalisadores só podem ser obtidas através de várias caracterizações, cada uma dando informações complementares, visando especificar o sistema o mais completamente possível.

Uma caracterização prática é o teste catalítico com reações padrão. No caso de catalisadores contendo Sn, foi observado que a adição de Sn promove a atividade de Ni e Pd na desidrogenação dos compostos polares (2), reduz a desativação da Pt na desidrociclicização do n-hexano (3), mas diminui as atividades de Pt, Pd e Ni na hidrogenação do benzeno (2,4).

Outro tipo de caracterização feito sobre Pt-Sn, foi a interação do catalisador com  $O_2$  ou  $H_2$ . A redução em temperatura programada mostrou que os átomos de Pt e Sn estão em contato íntimo sobre  $Al_2O_3$  (3). Entretanto, a adsorção de  $H_2$  e  $O_2$ , a 450 e 23°C, indicou que o estanho só passou de  $Sn^{+4}$  a  $Sn^{+2}$  após a redução e não mostrou nenhuma interação com Pt (5). As caracterizações físicas, tais como XPS (2) e efeito de Mössbauer (4) foram aplicadas para confirmar algumas das observações acima mencionadas. Essas contradições aparentes sobre os estados dos catalisadores devem-se aos detalhes de preparação e de ativação.

Nesse estudo, buscou-se caracterizar, por adsorção de  $H_2$ , titulação de  $H_2-O_2$  e microscopia eletrônica, uma combinação pouco estudada: Ir-Sn. O estudo utilizando o teste catalítico de transformação de ciclohexano já foi apresentado em trabalho anterior (6). Convém salientar que o irídio é semelhante a Pt em várias ações catalíticas (7) mas mostra ser seletivo na hidrogenólise de ligação N-N na decomposição de  $N_2H_4$  (8), e de hidrogenólise de butano a etano (9).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Os catalisadores monometálicos foram preparados por impregnação e os bimetálicos por co-impregnação com excesso de solução de  $H_2IrCl_6 \cdot nH_2O$  estabilizado por HCl e  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ . Os suportes usados foram  $Al_2O_3 \eta, \gamma$  e  $SiO_2$ . As especificações das matérias primas utilizadas e os detalhes da preparação foram publicados em trabalho anterior (6).

Para obtenção das medidas de quimissorção e titulação, foi utilizada aparelhagem clássica de volumetria (6).

O catalisador foi colocado, em grãos de tamanho 0,1-0,5 mm, no reator e foi feito então um vácuo em toda linha, a temperatura do laboratório, com um conjunto de bombas, constituído de uma bomba primária de dois estágios e uma bomba de difusão a mercúrio. Em seguida, passou-se  $H_2$  com fluxo de  $3,6 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$  sobre o catalisador durante 0,5 h a temperatura do laboratório e depois aqueceu-se o catalisador durante 0,5 h a 373 K. Após este pré-aquecimento, procedeu-se à redução por 2 h a 673 K. A seguir, fez-se a evacuação, atingindo um vácuo maior que  $1,3 \cdot 10^{-5}$  kPa por 2 h a 673 K. O catalisador foi

então resfriado até a temperatura do laboratório.

Para obtenção das isotermas: introduziu-se na linha um determinado volume de  $H_2$ . Deixou-se que esta quantidade expandisse até o interior da célula e adsorvesse no catalisador; após atingir o equilíbrio, a pressão residual foi medida.

Novas introduções de  $H_2$  foram feitas, medindo-se a pressão inicial e final no equilíbrio; isso foi realizado até que 4 ou 5 pontos fossem obtidos, formando a isoterma de adsorção total. A seguir, fez-se uma evacuação a temperatura do laboratório por 1 h e uma segunda isoterma foi construída, através de mesmo protocolo experimental. Esta segunda isoterma representa o  $H_2$  adsorvido reversivelmente. Assim a diferença entre as duas isotermas permitiu determinar, por extrapolação a pressão zero a quantidade de  $H_2$  adsorvida irreversivelmente, QH. Isotermas típicas de adsorção de  $H_2$  são mostradas na fig. 1a.

Após a quimissorção de  $H_2$ , fez-se uma nova evacuação durante 1 h a temperatura do laboratório e o  $H_2$  adsorvido irreversivelmente foi titulado pelo  $O_2$  gasoso, seguindo o procedimento semelhante a adsorção de  $H_2$ . TO representa a quantidade de  $O_2$  adsorvida irreversivelmente.

Finalmente, depois de uma nova evacuação de uma hora a temperatura do laboratório, o  $O_2$  adsorvido foi titulado pelo  $H_2$  gasoso, seguindo um procedimento semelhante a adsorção direta de  $H_2$ . A quantidade de  $H_2$  adsorvida irreversivelmente nesta operação foi denominada TH. As figuras 1b e 1c apresentam algumas isotermas de titulação.

O aparelho utilizado para a microscopia eletrônica foi o J.E.M. 100c e para o Raio-X foi o P.W 1140.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Para os catalisadores de Ir suportados, as quantidades QH, TO e TH e as razões TO/QH, TH/QH e TH/TO são mostradas na tabela 1. Através das quantidades adsorvidas, pode-se determinar a dispersão, que é definida como a relação entre o número de átomos de metal na superfície e o número total de átomos de metal na amostra. Dos dados da tabela 1, é visto que a dispersão do Ir diminui um pouco, quando muda o supor-

te, os valores obtidos das dispersões através da quimissorção de  $H_2$  e das titulações  $O_2-H_2$  são praticamente os mesmos.

Os catalisadores de Sn tratados com  $H_2$  a 673K não adsorvem  $H_2$  e nem  $O_2$  a temperatura do laboratório.

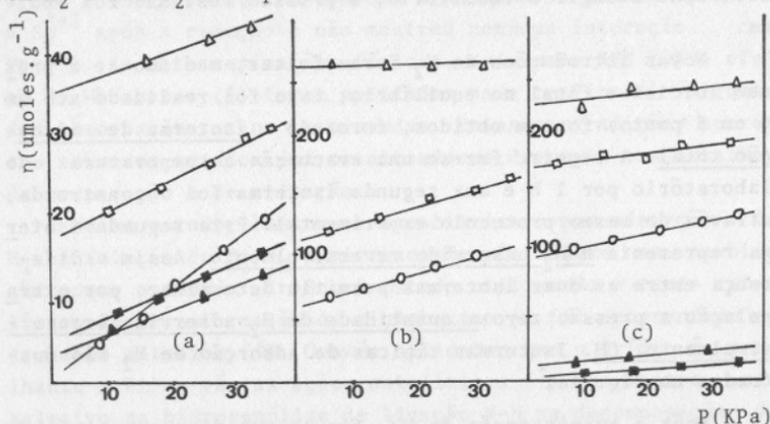


Fig. 1 Isotermas de adsorção a 298K Ir-Sn/ $Al_2O_3 \gamma$   $\square$  1° Isot.  $\blacksquare$  2° Isot.  
 (a) Ads. de  $H_2$  Ir-Sn/ $Al_2O_3 \gamma$   $\triangle$  1° Isot.  $\blacktriangle$  2° Isot.  
 (b) Tit. de  $H_2$  por  $O_2$  Ir-Sn/ $Al_2O_3 \gamma$   $\square$  1° Isot.  $\blacksquare$  2° Isot.  
 (c) Tit. de  $O_2$  por  $H_2$  Ir-Sn/ $SiO_2$   $\circ$  1° Isot.

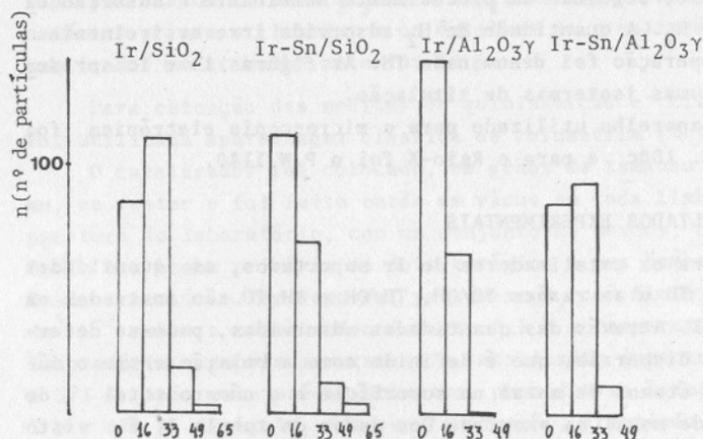


Fig. 2- Distribuição dos tamanhos de partículas.  $d_p$  ( $\text{\AA}$ )

TABELA 1 Adsorção e titulação das amostras Ir suportado

Amostra	Quand. Ads. (mol.g <sup>-1</sup> )			Razões			Dispersão		
	QH	TO	TH	TH/QH	TO/QH	TH/TO	D(QH)	D(TO)	D(TH)
Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> η	115	167	327	1,4	2,8	2,0	0,43	0,41	0,40
Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> γ	145	205	405	1,4	2,8	2,0	0,54	0,50	0,50
Ir/SiO <sub>2</sub>	93	159	293	1,7	3,1	1,8	0,34	0,39	0,36

TABELA 2 Adsorção e titulação das amostras Ir-Sn suportado

Amostra	Quand. Ads. (mol.g <sup>-1</sup> )			Razões			Dispersão		
	QH	TO	TH	TH/QH	TO/QH	TH/TO	D(QH)	D(TO)	D(TH)
Ir-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> η	36	147	184	4,1	5,2	1,3	0,27	0,73	0,45
Ir-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> γ	15	127	179	8,6	12	1,4	0,11	0,63	0,44
Ir-Sn/SiO <sub>2</sub>	1,4	55	99	39	71	1,8	0,01	0,27	0,24

Para os catalisadores Ir-Sn suportados, os valores obtidos das quantidades QH, TH e TH e as razões entre eles são mostrados na Tabela 2. Observa-se que as razões são muito diferentes do que as do Ir puro. Também os valores de dispersão calculados da quimissorção de H<sub>2</sub> são diferentes dos valores das titulações.

A Tabela 3 resume algumas informações obtidas das fotos de microscopia eletrônica das amostras reduzidas e passivadas. Devido ao limitado número de amostragem para cada catalisador e o limitado número de partículas contadas (200-400), os dados só serviram, até o momento, como uma orientação para discutir as tendências óbvias das fotos. As distribuições das partículas como uma função do tamanho é apresentada na fig. 2. O método convencional para converter o tamanho médio das partículas aos valores de dispersão é detalhado por Anderson(10).

TABELA 3 Resultados de microscopia eletrônica

Amostra	$\bar{d}_L$ (Å)	$\bar{d}_{VA}$ (Å)	D(M.E)	$n_i$ = número de partículas com diâmetro $d_i$
Ir/SiO <sub>2</sub>	18	30	0,38	$\bar{d}_L = \sum n_i d_i / \sum n_i$
Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> γ	13	22	0,51	
Ir-Sn/SiO <sub>2</sub>	17	33	0,33	$\bar{d}_{VA} = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$
Ir-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> γ	19	28	0,40	

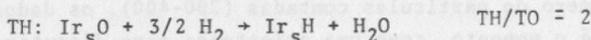
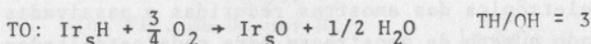
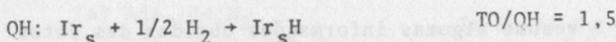
$D(M.E) = 11,1 \cdot \bar{d}_{VA}^{-1}$  (10)

Para os catalisadores de irídio puro, a distribuição de tamanho é mais ampla e o tamanho médio do irídio é maior no

caso de Ir/SiO<sub>2</sub> do que no caso de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> γ. Os valores de dispersão deduzidas tem concordância satisfatória com aqueles obtidos na quimissorção. Deve-se notar que  $\bar{d}_{VA}$  é usado ao invés de  $\bar{d}_L$ . Para cada suporte, a presença de Sn causou um pequeno aumento do tamanho médio das partículas e um alargamento da distribuição. Entretanto, em nenhum caso pode-se identificar partículas de Sn isoladamente mas a densidade das partículas diminui conforme o menor teor de Ir no suporte. Os valores das dispersões são muito maiores do que aqueles determinados por quimissorção. Todas as amostras são amorfas ao Raio-X.

#### 4. DISCUSSÃO

Estudos anteriores sobre a adsorção de H<sub>2</sub> e a titulação de H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> sobre Ir suportado (11) mostraram que as estequiometrias de adsorção são razoavelmente conhecidas. As razões experimentais, obtidas neste trabalho, estão de acordo com as razões dos trabalhos anteriores, conforme o esquema:

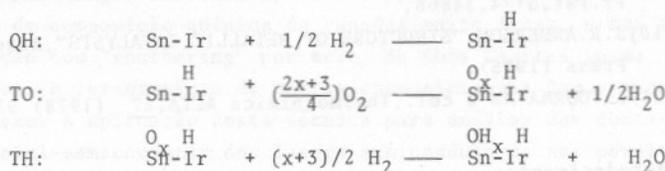


O caso dos catalisadores de Sn suportados parece também claro. A não quimissorção tanto de H<sub>2</sub> quanto de O<sub>2</sub> poderia, a priori, resultar de duas situações extremas: na primeira, a não redução do sal de estanho (Sn<sup>+2</sup>) e na segunda, a redução total do estanho ao Sn<sup>0</sup>, mas incapaz de adsorver os gases nas condições escolhidas. No caso dos catalisadores bimetálicos, numa primeira análise, observou-se o decréscimo marcante de QH. Uma vez admitindo a não adsorção de H<sub>2</sub> sobre Sn, os dados indicaram que houve ou uma diminuição drástica da dispersão das partículas de Ir ou um cobrimento quase total das partículas de Ir pelo Sn. Os fatos de que o menor teor de Ir nesses catalisadores deveria dirigir a uma maior dispersão e de que o Sn, sendo um envenenador dos catalisadores metálicos, o que tornaria sua presença preferencial na superfície das partículas, indicam que a segunda hipótese, a do enriquecimento superficial das partículas em Sn é a mais provável.

A confirmação dos dados deduzidos da quimissorção foi obtida por microscopia eletrônica. De fato, as partículas metálicas observadas para os bimetálicos são um pouco maiores que as do irídio puro. Conseqüentemente, a dispersão deduzida é muito maior que a dispersão aparente obtida por quimissorção. O efeito do Sn sobre vários aspectos da distribuição do tamanho de partículas de novo comprova a interação entre Ir e Sn.

Uma vez existindo um contacto íntimo entre Ir e Sn, a segunda questão seria a interpretação dos resultados das titulações. Se o Sn não fosse reduzido, só bloqueando fisicamente o Ir, as estequiometrias de adsorção seriam semelhantes ao caso do Ir puro; as razões apresentadas na Tabela 2, mostram sem ambigüidade, que este não é o caso. Entretanto, os nossos dados não são suficientes para decidir se Sn está totalmente ou só parcialmente reduzido. São necessárias técnicas físicas poderosas, como a espectroscopia de Mössbauer, para avançar nessa resolução. No nível atual, o fato de saber que o Sn é pelo menos parcialmente reduzido, já é suficiente para prosseguir na discussão.

Temos dois casos possíveis: primeiro, o Sn adsorve  $H_2$  e segundo, o Sn não adsorve  $H_2$ . Na titulação seguinte, a interação com  $O_2$  pode ou não acontecer sobre o SnH ou Sn. Os vários casos levam a várias razões TO/QH, TH/QH e TH/TO, que podem ser comparadas aos dados experimentais. Mesmo com a limitação de tal esquema, que implica uma composição superficial Ir:Sn = 1, uma rápida análise mostra que, entre os casos estudados, o mais provável é (6):



A grande adsorção do  $O_2$  confirma em parte este esquema; devido ao seu grande calor de adsorção, o  $O_2$  não só pode ser adsorvido sobre o Sn da superfície mas poderia também difundir em parte na interface entre o Sn e o Ir, criando assim uma interface sólido-gás, que não existia no caso da adsorção direta de  $H_2$ . O fato de ter TH maior do que 3 vezes QH, implica que

uma parte do  $O_2$ , ou adsorvido sobre o Sn, ou na zona interfacial Ir-Sn, pode ser titulado pelo  $H_2$  gasoso.

## 5. CONCLUSÃO

Através da comparação dos resultados de quimissorção e de microscopia eletrônica, pode-se observar que:

i) O tamanho das partículas de Ir e Ir-Sn foi menor que 20 Å.

ii) Os resultados estão razoavelmente de acordo para o Ir puro e também com os da literatura, já para o Ir-Sn não / houve concordância. Essas observações, juntamente com os dados de atividade catalítica, mostram que o Ir e Sn estão em íntimo contacto na estrutura das partículas.

iii) A superfície das partículas foi enriquecida em Sn.

## REFERÊNCIA

- (1) J.H.SINFELT, *ALCHE Journal*, (1973) 673.
- (2) M.MASAI e col., *J.Catal.*, 50 (1977) 419-428.
- (3) F.M.DAUTZENBERG e col., *J.Catal.*, 63 (1978) 119-128.
- (4) R.BACAUD e col., "PREPARATION OF CATALYSTS", Elsevier S. P. Company (1976).
- (5) A.C.MULLER e col., *J.Catal.*, 56 (1979) 65-72.
- (6) D.S.CUNHA, Tese de Mestrado, IME, Junho (1981).
- (7) J.H.SINFELT, *ALCHE Journal*, 19 (1973) 673-683.
- (8) R.MAUREL e col., *J.Chem.Phys.*, 70 (1973) 9.
- (9) J.R.BERNARD e col., *Fr.Pat.Nº75.20516*, J.BOUSQUET e col., *Fr.Pat.Nº74.34868*.
- (10) J.R.ANDERSON, "STRUCTURE OF METALLIC CATALYSTS", Academic Press (1975).
- (11) L.TOURNAYAN e col., *Thermochimica ACTA*, 27 (1978) 95-110.

## Agradecimento:

Os autores agradecem a Pesquisadora Cristina Marques Malavolta Sachett por sua crítica sobre o manuscrito.

David dos Santos Cunha agradece a CAPES pela bolsa de pós-graduação.