

NATUREZA DA SUPERFÍCIE DE LIGAS Ru-Fe SUPPORTADOS SOBRE SÍLICA

W. de Araujo Gonzalez, P. Paulo Nunes, R. Frety,
e Y.L. Lam.

Seção de Química, IME, Rio de Janeiro.

Através de adsorção seletiva de H_2 e titulação da superfície coberta por O_2 a temperatura ambiente e a $100^\circ C$, foi mostrado que a superfície de partículas de Ru-Fe suportado sobre sílica é enriquecida em Fe. Também foi interpretado o comportamento da superfície durante a transformação do ciclohexano em benzeno e metano.

Adsorção, Superfície, Ru-Fe.

1. INTRODUÇÃO

A síntese Fischer Tropsch permite a obtenção de hidrocarbonetos e álcoois, de vários pesos moleculares, por reação entre CO e H_2 , a temperaturas da ordem de $200-300^\circ C$ e pressões de 10-100 atmosferas, em presença de catalisadores. Entre os metais usados para esta reação, Ru e Fe se destacam como os mais ativos. Embora ambos já tenham sido estudados com detalhes, isoladamente, poucos trabalhos tentaram aproveitá-los em forma combinada, ou seja, em bimetálicos. Recentemente um de nós e col. (1) mostraram que ligas Ru-Fe/ SiO_2 , enriquecidas em Fe⁵⁷, apresentam uma metanação limitada e uma boa seletividade para obtenção de olefinas $C_2 - C_5$ quando o teor de Ru da fase metálica era de 30-60%. Os mesmos catalisadores, depois de ativação com H_2 a $400^\circ C$, foram estudados por espectroscopia Mössbauer (2). Esta técnica mostrou a existência de dois tipos de Ferro: Um Fe^0 , ligado ao Ru^0 e um segundo Fe^0 , provavelmente na superfície das partículas da liga. Essa última

espécie de Fe tinha sua concentração aumentada com um aumento de dispersão da fase metálica. Ao contrário, Guczi e Col.(3), estudando Ru-Fe/SiO₂ precalcinados antes da redução, não observaram Fe⁰ mas somente Fe²⁺ e Fe³⁺ ao lado do Ru⁰. Estas espécies oxidadas de ferro ajudariam a manter a dispersão do Ru em tratamentos de oxidação. Mais recentemente, os catalisadores da ref.(2) foram testados na reação de transformação do ciclohexano(4) à temperaturas de 200-300°C. Essa reação, em presença de H₂, pode seguir ao mesmo tempo dois caminhos: hidrogenólise (CH₄) e desidrogenação (C₆H₆). A seletividade da reação foi definida como a razão entre as velocidades de formação de metano e de benzeno. Os catalisadores com baixo teor de ferro comportaram-se como Ru puro(5), isto é, a seletividade aumentou com um aumento do tamanho das partículas. Mas esta diminuiu com um aumento do teor relativo em ferro nas amostras. Essa última observação implica um certo enriquecimento em ferro, na superfície das partículas de maior tamanho.

Afim de comprovar essas hipóteses, o presente trabalho visa definir ainda mais o estado da superfície dos catalisadores Ru-Fe/SiO₂ reduzidos diretamente, aproveitando medidas de quimissorção seletiva de hidrogênio e medidas de titulação do oxigênio adsorvido em várias condições.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Duas séries de catalisadores foram empregadas, sendo que a primeira é a mesma que a usada em (2) e (4). Neste caso, os sais de impregnação foram nitrato de ferro, enriquecido em Fe⁵⁷ e cloreto de Ru enquanto o suporte foi uma sílica Cab-O-Sil HS5 de 300 m²g⁻¹. A segunda série usou como suporte sílica Cab-O-Sil M de 200 m²g⁻¹, cloreto de Fe e cloreto de Ru. Nos dois casos uma secagem a 120°C durante a noite, e uma ativação em hidrogênio, a 500°C por duas horas, foram realizadas antes da conservação das amostras.

Foi usada a técnica de volumetria, utilizando-se a aparelagem de vidro que está esquematizada na figura 1. O vácuo é realizado com uma bomba rotativa de dois estágios (Precision Scientific) e uma bomba de difusão de mercúrio. O vácuo limite, perto do catalisador fica na faixa 10⁻⁴ a 10⁻⁵ torr.

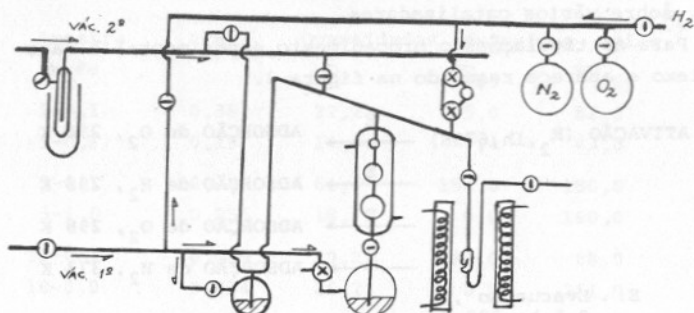


FIGURA 1 APARELHAGEM DE VOLUMETRIA

Os gases usados são de qualidade SS (White Martins). O hidrogênio foi previamente purificado, utilizando-se uma unidade Deoxo e peneiras moleculares 13X à -195°C . O oxigênio passa através de peneiras moleculares 13X. à -78°C , enquanto o hélio usado para medir volumes mortos, é utilizado como recebido.

Antes de cada medida, os catalisadores (0,5-1,0 g) são tratados por hidrogênio com fluxo de $3,6 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ durante 1 h à 120°C e posteriormente à 400°C por 2 h. Depois des a ativação, eles são evacuados em vácuo secundário à 400°C antes de resfriamento até a temperatura ambiente. Uma isoterma de adsorção total de H_2 , (pressão máxima 300 torr) é então obtida; a extrapolação da parte linear à pressão nula permite a determinação da quantidade de gás adsorvida, chamada HQ.

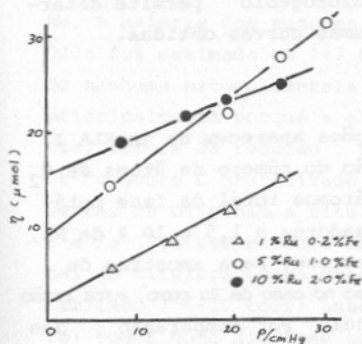


FIG.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO A 298 K

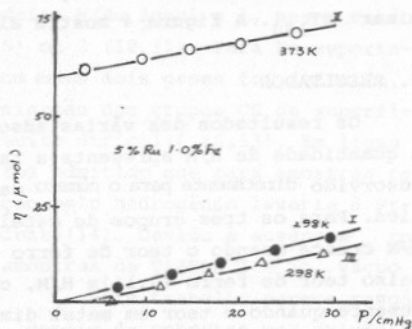
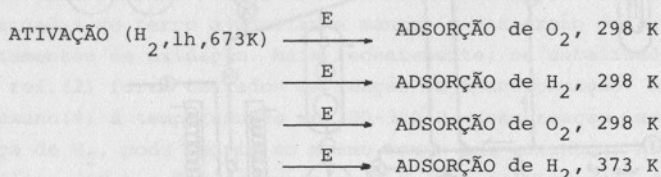


FIG.4 TITULAÇÃO DE OXIGÊNIO ADSORVIDO POR HIDROGÊNIO

A figura 2 mostra isotemas típicas obtidas nessas condições, sobre vários catalisadores.

Para as titulações o procedimento experimental é mais complexo e aparece resumido na figura 3.



E: Evacuação ,
0,5 h, 298 K.

FIGURA 3 ESQUEMA DE TITULAÇÃO

As amostras depois de medida de adsorção direta, descrita acima, são reativadas à 400°C com hidrogênio por 1 h. Após resfriamento à temperatura do laboratório e evacuação de 0,5 h, pequenas doses de O_2 (μ moles) são introduzidas afim de obter uma superfície saturada em oxigênio, sem gerar um aumento de temperatura da amostra e uma possível sinterização. A eliminação da fase gasosa, fracamente adsorvida, precede a obtenção de uma isoterma de adsorção de hidrogênio. A quantidade de gás consumido, extrapolada à pressão nula, é chamada de HT_{25} . No final desta isoterma, a amostra é de novo saturada com oxigênio e aquecida sob vácuo até 100°C . Uma última isoterma de adsorção de hidrogênio permite determinar HT_{100} . A figura 4 mostra algumas curvas obtidas.

3. RESULTADOS

Os resultados das várias adsorções aparecem na TABELA I. A quantidade de H/M apresenta a razão do número de átomos de H_2 adsorvido diretamente para o número de átomos total da fase metálica. Para os três grupos de catalisadores a 1,5 e 10 % de Ru, H/M cresce quando o teor de ferro decresce. Para amostras de baixo teor de ferro (0,1%) H/M, como no caso de Ru puro, esta razão aumenta quando o teor em metal diminui. Por comparação dos valores de HQ e HT_{25} , nota-se que no caso das amostras de baixo teor de ferro, a titulação é 3 vezes maior do que a direta. Ao

TABELA I Adsorção e titulação das amostras Ru-Fe/SiO₂

Amostra Ru:Fe	H/M	Quantidades adsorvidas mol g ⁻¹		
		HQ	HT ₂₅	HT ₁₀₀
1-0,1	0,38	22,2	55,0	82,0
1-0,3	0,19	14,6	7,4	43,0
5-0,1	0,24	61,6	184,0	180,0
5-1,0	0,055	18,7	0,0	160,0
10-0,1	0,040	20,2	68,0	88,0
10-3,0	0,034	26,2	0,0	261,0

contrário, as amostras de alto teor de ferro apresentam uma diminuição drástica da adsorção, mais acentuada para partículas maiores.

Quando a titulação realiza-se à 100°C, a quantidade de H₂ usada muda pouco para catalisadores de baixo teor de ferro, mas aumenta, de maneira importante, quando o teor de ferro é grande.

4. DISCUSSÃO

4.1 Adsorção e titulação a temperatura ambiente

Enquanto para metais, como Pt, Pd, Ir, as estequiometrias de adsorção são admitidas próximas de 1 H, 1 O, 1 CO por átomo superficial de metal, em catalisadores não ultra dispersos(6), para Ru e Fe não é tão claro. Para Ru, a maioria dos autores admite H/Ru igual a 1, mas a razão O/Ru foi estimada em 1(7,8,9) ou 2 (10,11). Para Fe suportado nenhuma estequiometria com estes dois gases foi definida, principalmente porque a eliminação dos grupos OH de superfície, depois da redução, é muito difícil(6,16,13). Em ligas Pt-Fe sobre C grafitizado, foi admitido que para amostras cobertas de oxigênio, a titulação pelo hidrogênio levaria à Pt-H e Fe-OH, à temperatura ambiente(14). Devido à ausência total de titulação para duas amostras da TABELA I e ao vácuo limitado (5-10 torr) usado neste trabalho, parece razoável tomar como hipótese que, depois de cobertas por oxigênio, as espécies Fe não adsorvem H₂ à temperatura ambiente. Devido também a uma diminuição notável da adsorção direta quan-

do sobre o teor de ferro nas ligas, parece possível usar uma segunda hipótese onde a adsorção de hidrogênio sobre o ferro seria muito mais limitada do que sobre rutênio e, em primeira análise, desprezível (hipóteses do mesmo tipo foram feitas também para o Re^0 em bimetálicos $\text{Pt-Re/Al}_2\text{O}_3$ (15)).

A comparação dos valores de H_2 e HT_{25} , para catalisadores com 0,1% em ferro mostra que $\text{HT}_{25} \approx 3\text{H}_2$. O teor $\text{HT}_{25}/\text{H}_2$ sendo um pouco menor do que 3 para baixos teores de metal e maior do que 3 para altos teores. Tal observação está provavelmente relacionada com um aumento da concentração de ferro em relação ao Ru, nas amostras de baixo teor.

De qualquer modo, este resultado pode ser analisado por qualquer das duas equações abaixo



Para amostras ricas em ferro, a grande diminuição da capacidade de adsorção, em termos das nossas hipóteses, pode ser devido a um enriquecimento importante em Fe que sofre a superfície das partículas da liga, impedindo o acesso do hidrogênio ao Ru, na titulação. Este modelo simples permite fazer uma estimativa da quantidade de ferro na superfície que ocupa da ordem de 80% da área do Ru para a amostra 1-0,3 e de 100% para os catalisadores 5-1,0 e 10-3,0.

4.2 Titulação à 100°C

Foi visto que para as amostras de baixo teor em ferro HT_{100} é pouco maior ou da mesma ordem de grandeza que HT_{25} . Um início da adsorção de H_2 sobre ferro, um aumento das capacidades de adsorção do Ru, uma difusão do hidrogênio entre o ferro da superfície e a liga subjacente, uma contribuição da reação $\text{RuOH} + \text{Ru-H} + \text{H}_2\text{O}$, podem explicar essa tendência. De fato, para Ru suportado sobre SiO_2 , onde a existência de RuO_2 depois da adsorção de O_2 era admitida, foi mostrado que a titulação dinâmica da superfície, com uma mistura 99% Ar e 1% H_2 , só era completada por volta de 200°C , durante um aquecimento linear da amostra (11).

Para as amostras de alto teor em ferro, a diferença entre HT_{100} e HT_{25} aumenta de maneira espetacular com o teor de metal e com o teor total em ferro. As razões dessas variações são, sem dúvida, complexas mas numa primeira aproxima-

ção podem ser atribuídas ao ferro, por simples comparação com o que aconteceu para amostras de baixo teor de ferro. Usando a hipótese de uma adsorção de hidrogênio HQ desprezível sobre o ferro, podemos calcular uma dispersão aparente do ferro em nossos catalisadores. Vamos examinar dois casos.

- i) o ferro é titulado como se fosse Ru; a quantidade de hidrogênio vale

$$H_{Fe} = 1/3. (HT_{100} - HT_{25}) - HQ$$

- ii) o ferro forma $FeOH$; temos então

$$H'_{Fe} = HT_{100} - HQ$$

A TABELA II resume os valores calculados e as dispersões relativas ao ferro.

TABELA II Estimativa da Dispersão aparente do Ferro

Amostra	Teor Fe $\mu\text{moles g}^{-1}$	Quantidades adsorvidas $\mu\text{moles g}^{-1}$		Dispersão %	
		H_{Fe}	H'_{Fe}	D_{HFe}	$D_{H'_{Fe}}$
1-0,3	53,6	0	28,4	---	52,0
5-1,0	178,0	34,3	141,3	19,3	79,0
10-3,0	536,0	60,7	234,8	11,3	44,0

Fica claro que com exceção do catalisador 1-0,3, as dispersões, assim calculadas, são muito maiores do que as das partículas básicas (H/M , TABELA I). Isto confirma um recobrimento quase total das partículas da liga pelo ferro. A observação de atividade catalítica (4) em hidrogenólise para a amostra 5-1,0 não está em contradição com essas conclusões. Uma microporosidade pode ser criada na camada de ferro, possibilitando o acesso à liga, de acordo com os elevados valores de HT_{100} .

5. CONCLUSÃO

Em ligas $Ru-Fe/SiO_2$, ativadas por redução direta dos sais de impregnação, as medidas de adsorção seletiva de hidrogênio mostraram um enriquecimento em ferro na superfície, conforme evidenciam os resultados da reação de decomposição do

ciclohexano. A diferença de comportamento de amostras ricas em ferro, nas titulações a 25°C e 100°C, mostra que a camada superficial de ferro, parcialmente oxidada, que impede o acesso do H₂ ao interior da liga, a 25°C, torna-se porosa a alta temperatura, possibilitando a penetração do H₂, explicando assim a atividade catalítica.

6. REFERÊNCIAS

1. M.A. Vannice, Y.L. Lam e R.L. Garten,, Adv, Chem.Series, 178, (1979) 25.
2. Y.L. Lam e R.L. Garten, Anais 6º Simpósio Iberoamericano de Catalise, Agosto, 1978, Rio de Janeiro, 1397.
3. L. Gucci, K. Matusek, I. Manniger, J. Királlu e M. Eszterke, p. 391, "Preparation of Catalysts, II", B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs e G. Poncelet, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1979.
4. W. de Araujo Gonzales, R. Frety e Y.L. Lam, 7º Simpósio Iberoamericano de Catalise, Julho, 1980, La Plata.
5. Y.L. Lam e J.H. Sinfelt, J. Catal., 42 (1978) 319.
6. J.R. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", A.P., 1975.
7. R.A. Dalla Betta, J. Catal., 34 (1974) 57.
8. K.C. Taylor, J. Catal., 30 (1973) 478.
9. A. Bossi, F. Garbassi, A. Orlandi, G. Bettrini e L. Zanderighi, p 405, "Preparation of Catalysts, II", B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs e G. Poncelet, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1979.
10. H. Kubicka, Reaction Kin. Catal. Letters, 5 (1976) 223.
11. G. Blanchard, H. Charcosset, M.T. Chenebauxm e M. Primet, p.197, "Preparation of Catalysts, II", B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs e G. Poncelet, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1979.
12. R. Dutrartre, M. Primet e G.A. Martin, Reaction Kin. Catal. Letters, 3 (1975) 249.
13. H. Topsøe, N. Topsøe, H. Bohbro e J.A. Dumesic, Preprint no. A15, 7º Internat. Cong. on Catalysis, Julho, 1980, Tokyo.
14. C.H. Bartholomew e M. Boudart, J. Catal., 29 (1973) 278.
15. C. Bolivar, H. Charcosset, R. Frety, M. Primet, L. Tournayan, C. Betizeau, G. Leclercq e R. Maurel, J. Catal., 45 (1976) 163.