

ESTUDO DAS INTERAÇÕES H_2 -CATALISADOR DE IRÍDIO PELA
TÉCNICA DE TERMODESSORÇÃO PROGRAMADA SOB VÁCUO

R.Frety, H.Charcosset, J.Varloud e G.Leclercq*

Institut de Recherches sur la Catalyse, 2 Av. A.
Einstein, 69626 Villeurbanne, França.

*Laboratoire de Catalyse - Université des Sciences et
Techniques de Lille, Villeneuve D'Ascq.

Através do uso simultâneo de uma técnica de termo
dessorção sob vácuo e uma técnica de intercâmbio H_2 -
 D_2 , em várias condições, conseguiu-se um modelo de in
teração do H_2 com catalisadores Ir- Al_2O_3 , a temperatu
ras de 295 e 773 K.

Catalisador, Irídio, Hidrogênio.

1. INTRODUÇÃO

As técnicas usando aquecimento linear de temperatura pa
ra seguir a evolução de sólidos, em presença ou ausência de
gás, são diariamente utilizadas em química.

Técnicas clássicas tais como a análise termogravimétri
ca (ATG) ou a análise termodiferencial (ATD) são as mais co
nhecidas, a análise termomagnética, a dilatométrica..., um pou
co menos. Entre essas famílias de técnicas, a termodesorção
aparece como muito geral. Usada com altas velocidades de aque
cimento, ela permite, nos equipamentos de ultravácuo, esti
mar as interações entre frações de monocamada adsorvida e as
superfícies de planos particulares de monocristais(1). Usada
com velocidades moderadas de aquecimento, permite descrever
algumas propriedades das moléculas adsorvidas sobre superfí
cies policristalinas ou catalisadores(2). Neste último caso,
a termodesorção gerou um melhor conhecimento da interação
 O_2 -catalisadores óxidos, em relação com a seletividade des-

ses últimos em reações de oxidação parcial; levou, graças ao acompanhamento da dessorção de bases gasosas, à descrição da acidez de catalisadores isolantes (aluminas, silico-aluminatos) (3); permitiu desenvolver modelos de adsorção (dissociativa ou não) para o hidrogênio e para hidrocarbonetos sobre catalisadores metálicos (4).

Entretanto, foi visto que, para catalisadores de Pt suportada, próximos dos catalisadores reais, os espectros de termodessorção, mesmo de gás simples como hidrogênio, são bastante complexos: a natureza do suporte, a dispersão da fase metálica, a existência de traços de impurezas foram indicadas como capazes de modificar os espectros (5).

O presente trabalho visou separar, experimentalmente, o hidrogênio dessorvido da superfície do metal e o dessorvido da superfície do suporte no caso de dois catalisadores Ir-Al₂O₃. Nessas amostras, a natureza do suporte é diferente enquanto que a dispersão da fase metálica é comparável.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1-Aparelhagem

O aparelho, construído no laboratório, foi descrito anteriormente (2). É baseado na técnica de termodessorção auxiliada por vácuo (10^{-5} - 10^{-7} torr) durante o aquecimento linear de $\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A pressão gasosa e a composição desta fase são acompanhadas por três captadores diferentes. Um espectrógrafo de massa quadrupolar (M_1) e um medidor de vácuo de ionização (M_2) são localizados perto da amostra, um medidor Pirani (M_3) para pressões médias é localizado entre uma bomba de difusão de mercúrio e uma bomba rotativa, eliminando os gases com velocidade constante através de um capilar. Várias trapas com nitrogênio líquido permitiram a eliminação da fase gasosa de vapores pesados (H₂O, HCl, etc).

2.2-Protocolo Experimental

A Fig.1(a,b) mostra as seqüências de tratamento dado às amostras, indicando as temperaturas e a duração de tratamento. No tratamento b, o catalisador reduzido com uma pressão de H₂ de 100 torr, a 500°C , foi evacuado a essa temperatura sob pressão residual de $\sim 10^{-6}$ torr, resfriado até a tempe

ratura do laboratório, contatado com uma pressão de 100 torr de H_2 e novamente evacuado antes da termodessorção. No tratamento a, o catalisador foi resfriado até a temperatura ambiente sob H_2 , evacuado e dessorvido termicamente.

Os tratamentos a e b foram então modificados (Figura 2): a redução a $500^\circ C$ foi realizada com D_2 e depois de voltar à temperatura do laboratório sob D_2 ou sob vácuo, a amostra foi contatada com H_2 (100 torr). A seguir, um tratamento sob vácuo permite a standardização, antes da termodessorção.

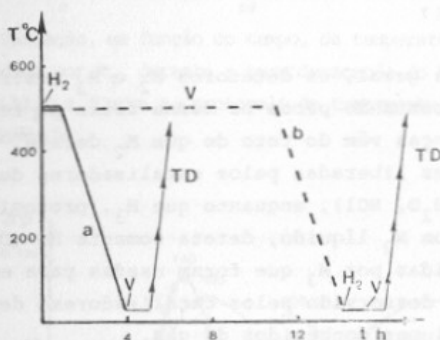


Figura 1 - Protocolo experimental seguido durante o tratamento das amostras (H_2 = tratamento com uma pressão de H_2 de 100 torr, V = tratamento sob vácuo de $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ torr, T.D. = termodessorção sob vácuo).

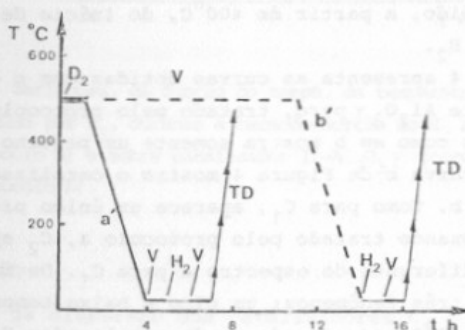


Figura 2 - Protocolo experimental durante o tratamento das amostras com intercâmbio D_2-H_2 (D_2 = tratamento com uma pressão de D_2 de 100 torr, V, H_2 , T.D. como na Fig.1).

2.3-Os Catalisadores

Os catalisadores contêm 2% de Ir em peso. O catalisador C_1 foi preparado por impregnação com H_2IrCl_6 , em uma alumina α (SCS_9 - Rhone-Poulenc), de área específica de $9\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. O catalisador C_2 também foi obtido por impregnação de H_2IrCl_6 em uma alumina γ (Aluminium OXYDC - Degussa), de área específica de $100\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, não microporosa. Depois da impregnação, os catalisadores foram secos em estufa a 120°C e reduzidos a 500°C sob fluxo de H_2 , antes da estocagem.

3. RESULTADOS

De maneira geral, os detetores M_2 e M_3 mostram curvas pa-recidas, apresentando picos na mesma faixa de temperatura; pe-quenas diferenças vêm do fato de que M_2 deteta, além de H_2 , outras espécies liberadas pelos catalisadores durante a ter-modessorção (H_2O , HCl), enquanto que M_3 , protegido por vá-rias trapas com N_2 líquido, deteta somente H_2 (D_2). São as curvas fornecidas por M_3 que foram usadas para estimar a quan-tidade de H_2 , dessorvido pelos catalisadores, depois de cali-bração com volumes conhecidos de gás.

A Figura 3 mostra os espectros de dessorção obtidos com o catalisador C_1 e os dois tipos de protocolo. Com o protoco-lo b, o espectro apresenta principalmente um pico com máximo a 140°C , seguido de um ombro perto de 410°C . Com o protocolo a, o pico a baixa temperatura é deslocado de 20°C para cima e é seguido, a partir de 400°C , do início de uma nova dessorção de H_2 .

A Figura 4 apresenta as curvas obtidas com o catalisador C_2 e o suporte $Al_2O_3\gamma$ puro, tratado pelo protocolo a (o su-porte tratado como em b mostra somente um pequeno pico a $\sim 140^\circ\text{C}$). A curva b da Figura 4 mostra o catalisador C_2 , tra-tado como em b. Como para C_1 , aparece um único pico com máxi-mo a 140°C . Quando tratado pelo protocolo a, C_2 apresenta o espectro a, diferente do espectro a para C_1 . De fato, o dia-grama mostra três fenômenos: um pico a baixa temperatura, cu-jo máximo a 160°C corresponde ao do catalisador C_1 , outro a-parecendo à temperatura média de 320°C e um pico mal resolvi-do entre 430 e 500°C (temperatura limite dessas experiên-cias).

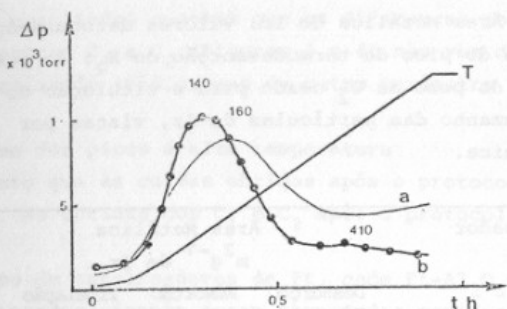


Figura 3 - Variação, em função do tempo, da temperatura (T) e da pressão de H_2 , medida por M_3 , durante a termodesorção do H_2 adsorvido no catalisador $Ir-Al_2O_3\alpha$ (Curva a = protocolo de tratamento a; Curva b = protocolo de tratamento b).

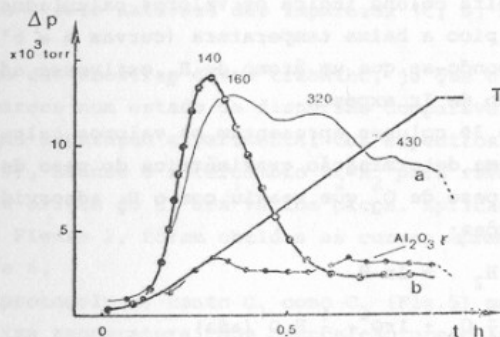


Figura 4 - Variações, em função do tempo, da temperatura (T) e da pressão de H_2 medida por M_3 , durante a termodesorção do H_2 adsorvido sobre $Al_2O_3\gamma$ (protocolo a) e sobre catalisador $Ir-Al_2O_3\gamma$ (curva a = protocolo a; curva b = protocolo b).

4. DISCUSSÃO

4.1-Estudo da dispersão dos catalisadores C_1 e C_2

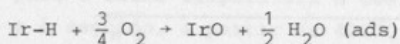
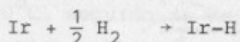
A TABELA I fornece os valores da área metálica do Ir suportado sobre as duas aluminas.

TABELA I - Área Metálica do Ir; valores determinados a partir da área do pico de termodesorção de H_2 ; do peso de H_2 adsorvido; do peso de O_2 usado para a titulação do H_2 adsorvido; do tamanho das partículas de Ir, vistas por microscopia eletrônica.

Catalisador	Área Metálica $m^2 g^{-1}$ de Ir			
	Dessorção Térmica	Adsorção H_2	Titulação H_2-O_2	Microscopia Eletrônica
Ir- $Al_2O_3^\alpha$	160	170	140	190
Ir- $Al_2O_3^\gamma$	230	280	180	270

A primeira coluna indica os valores calculados a partir da área do pico a baixa temperatura (curvas b e b', figuras 3 e 4), supondo-se que um átomo de H_2 estivesse adsorvido sobre um átomo de Ir exposto.

As 2ª e 3ª colunas apresentam os valores calculados a partir de uma determinação gravimétrica do peso de H_2 adsorvido ou do peso de O_2 que reagiu com o H_2 adsorvido, admitindo as equações:



como equações estequiométricas das adsorções(6).

A quarta coluna mostra as áreas metálicas estimadas através da observação, com a microscopia eletrônica (JEM 100 B), das partículas de Ir, seja diretamente (amostra C_1), seja após a dissolução do suporte e observação de réplicas extra-tivas.

Os valores da TABELA I mostram que:

- (i) a área metálica determinada por cada medida conduz a valores em bom acordo, para cada catalisador
- (ii) as duas amostras C_1 e C_2 têm área metálica próxima, isto é, tamanho de partículas da mesma ordem de grandeza $10 \sim 15 \text{ \AA}$.

Esses resultados sugerem que as diferenças observadas entre as amostras C_1 e C_2 (Figuras 3 e 4) não vêm do tamanho das partículas de irídio, mas de outro parâmetro.

4.2-Análise dos picos a alta temperatura

Enquanto que as curvas obtidas após o protocolo b são semelhantes, as obtidas com C_1 e C_2 após o protocolo a são diferentes.

No caso de catalisadores de Pt, onde $Pt-Al_2O_3\alpha$ e $Pt-Al_2O_3\gamma$ foram comparados, também foram observadas grandes diferenças nos espectros de termodesorção de H_2 (2). Neste caso, não se conseguiu catalisadores com estado de dispersão de Pt vizinho. Mas foi visto logo que, principalmente na faixa 300-500°C, os espectros de termodesorção do H_2 podiam ser modificados pela natureza do suporte (Al_2O_3 , SiO_2 , C), pela temperatura de adsorção e pela natureza das impurezas (C, S, Fe) do catalisador.

No caso das amostras deste trabalho, já que o metal suportado aparece num estado de dispersão comparável, tentou-se realizar uma separação experimental dos espectros a e b' (Figuras 3 e 4), usando o intercâmbio D_2-H_2 para revelar as diferenças de origem do H_2 dos vários picos. Aplicando os protocolos da Figura 2, foram obtidas as curvas apresentadas nas Figuras 5 e 6.

Com o protocolo b, tanto C_1 como C_2 (Fig.5) mostram um pico de baixa temperatura, com composição predominante em H_2 e minoritária em HD. Isso implica que a dessorção à 500°C sob vácuo de 10^{-6} torr elimina quase todo o D_2 adsorvido e que o D_2 residual facilmente trocável com H_2 , deve ainda ficar localizado no metal (ele pode pré-existir no Ir ou voltar sobre sua superfície durante o resfriamento da amostra sob vácuo). É interessante indicar que C_1 e C_2 se comportam de maneira semelhante.

A Figura 6 apresenta as curvas obtidas com as amostras C_1 e C_2 e os tratamentos a' da Figura 2. Olhando o espectro I (amostra C_1), nota-se que o pico à baixa temperatura contém quantidades iguais de H_2 e HD e uma quantidade limitada de D_2 ; para temperatura maior que 300°C, HD e D_2 têm preponderância. Isto implica que, durante o resfriamento, a superfí-

cie do metal satura-se com D_2 , assim como parcelas do suporte. Uma fração de D_2 adsorvido no metal pode ser, à temperatura ambiente, deslocalizada por H_2 ; uma segunda fração pode ser trocada enquanto que a terceira não é alterada. Como a proporção de H_2 , D_2 e HD é modificada às temperaturas de des-sorção maiores, o D_2 e HD detetados não vem do metal, mas só podem vir do suporte. Neste caso, D_2 é difícil de ser deslocalizado e somente uma troca parcial pode ser observada.

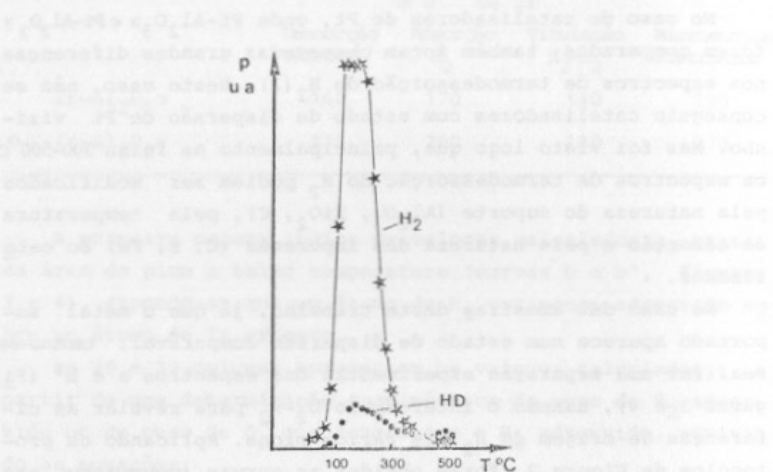


Figura 5 - Acompanhamento, por espectrografia de massa, dos gases des-sorvidos do catalisador $Ir-Al_2O_3\gamma$, após o tratamento b'.

A Figura 6 (II) (catalisador C_2) é mais complexa ainda e mostra os três picos já vistos na Figura 4. O pico a baixa temperatura " H_2 " vem do metal: o D_2 presente sobre o Ir, no resfriamento, foi parcialmente eliminado e deslocalizado, como no caso I. O pico a alta temperatura, D_2 puro, só pode vir do suporte enquanto que, para o pico a temperatura média, duas hipóteses devem ser consideradas:

- este pico médio vem da adsorção de H_2 num lugar particular do catalisador (interface Ir-suporte, por exemplo). Dois argumentos refutam esta hipótese. Este pico não aparece para o catalisador C_1 , enquanto que as zo-

nas de interação metal-suporte são da mesma importância; além disso, nota-se que a forma do pico é complexa, apresentando ombros, indicando que ele não é produzido por um fenômeno monoenergético;

- o pico médio seria produzido por fenômenos de adsorção-dessorção durante o aquecimento: nesta faixa de temperatura, os últimos H_2 desorvidos do metal poderiam interagir com o D_2 adsorvido no suporte e sair no estado HD; da mesma maneira, o D_2 presente no suporte teria mobilidade suficiente para voltar sobre o metal e recombinar-se com o H_2 residual.

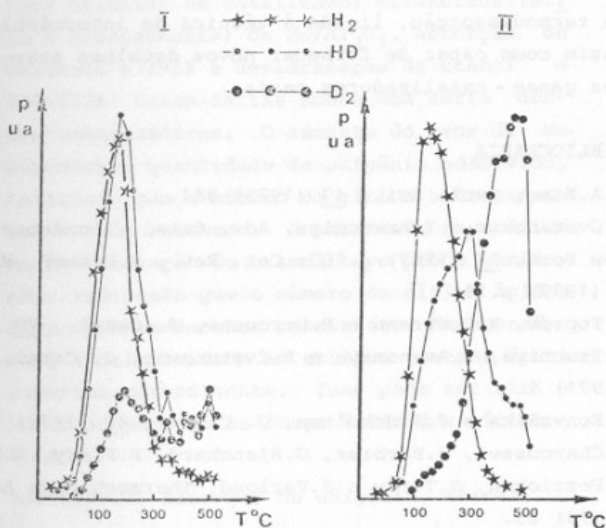


Figura 6 - Acompanhamento, por espectrografia de massa, dos gases desorvidos do catalisador Ir- $Al_2O_3\alpha$ (parte I) e do catalisador Ir- $Al_2O_3\gamma$ (parte II), após o tratamento a'.

Este modelo está de acordo com o fato de que a alumina α não provoca esta situação; de fato, o D_2 adsorvido no suporte deve ser (se for eliminada a possibilidade de "spillover" (7)), na forma O-D, ligado a Al^{3+} da superfície. A concentração desses OD (OH) é bem maior sobre aluminas de transição do que sobre alumina α (8). Este modelo concorda também com o fato

de que um teor maior de H_2O (D_2O) é detectado na fase gasosa no caso do catalisador C_2 , em comparação a C_1 .

5. CONCLUSÕES

Este trabalho mostra que a interação de H_2 com catalisador $Ir-Al_2O_3$ é muito complexa. Além do H_2 adsorvido sobre o metal, há formas de H_2 adsorvido nos suportes: enquanto que o primeiro H_2 é facilmente deslocalizado e trocado por D_2 , a segunda forma desorve-se no estado. As aluminas de grande área e de grande potencial de fixação de OH adsorvem maiores quantidades de H_2 do que as de superfície menor; esta fixação é auxiliada pela presença do metal.

A termodesorção, ligada à técnica de intercâmbio, aparece assim como capaz de fornecer novos detalhes sobre as interações gases - catalisadores reais.

6. BIBLIOGRAFIA

1. D.A.King, Surf. Sci., 47 (1975) 384.
2. R.Cvetanovic e Y.Amenomiya, Adv. Catal., Academic Press, New York, 17 (1967) p.103; Cat. Rev., M.Dekker, New York, 6 (1972) p.21.
3. N.Topsøe, K.Pedersen e E.Derouane, J. Catal., 70 (1981) 41.
4. S.Tsuchiya, Y.Amenomiya e R.Cvetanovic, J. Catal., 20 (1971) 1.
J.Konvalika e J.J.Scholten, J. Catal., 48 (1977) 374.
5. H.Charcosset, J.Barbier, G.Blanchard, R.Frety, B.Neff, V.Perrichon, B.Tardy e J.Varlourd, Thermochimica Acta, 28 (1979) 85.
H.Charcosset, R.Frety, G.Leclercq, B.Neff e B.Tardy, C.R. Acad. Sci, 283, Série C (1976) 331.
6. L.Tournayan, H.Charcosset, R.Frety e G.Leclercq, Actas do 5º Simpósio Iberoamericano de Catálise, M.F.Portela e C.M. Pulido Ed., 2 (1979) p.183.
7. S.J.Teichner, Nato Advanced Study Institute, "Surface Properties and Catalysis by non Metals: Oxides, Sulfides and other Transition Metal Compounds", Sept.1982, Lille.
8. K.Tanabe, Solid Acids and Bases, Their Catalytic Properties, Kodansha, Tokyo (1970).