

# XXIII REUNIÃO IBÉRICA DE ADSORÇÃO

Évora, 15-18 de Setembro de 1998



Grupo de Química de Superfícies  
Departamento de Química  
Universidade de Évora

## DETERMINAÇÃO DA DISPERSÃO METÁLICA DE CATALISADORES Pt/C POR QUIMISORÇÃO/DESORÇÃO DE H<sub>2</sub>

H.T. Gomes, J.L. Faria, J.L. Figueiredo

Laboratório de Catálise e Materiais - Departamento de Engenharia Química, FEUP, Rua dos Bragas, 4099 Porto, Portugal

**Abstract** - Catalisadores suportados de platina em carvão activado (Norit ROX 0.8) foram estudados por quimisorção/desorção de H<sub>2</sub>, com vista à determinação da sua dispersão metálica. Observaram-se no espectro de desorção dois picos de H<sub>2</sub> às temperaturas de 635 e 925 K. Estes picos foram atribuídos a H<sub>2</sub> adsorvido nos grupos funcionais à superfície do suporte, correspondendo o pico de adsorção à temperatura mais alta a H<sub>2</sub> adsorvido por um processo activado.

### INTRODUÇÃO

A quimisorção é a técnica mais utilizada para a determinação do grau de dispersão de catalisadores metálicos suportados, tendo sido utilizada com sucesso em vários trabalhos [1-3]. Quando o gás a quimisorver é o H<sub>2</sub> a adsorção é necessariamente dissociativa, sendo necessários dois átomos metálicos para adsorver uma molécula de H<sub>2</sub>. Sendo assim, admitindo que o H<sub>2</sub> só adsorve nos centros activos metálicos à superfície do catalisador e conhecendo a fracção ponderal de Pt, a dispersão metálica,  $D$ , pode ser calculada [4] por:

$$D = \frac{n_m^a \cdot n \cdot M}{Y} \quad (1)$$

onde  $n_m^a$  é a quantidade máxima de H<sub>2</sub> quimisorvida nas cristalites metálicas,  $n$  o grau de dissociação (2 na circunstância),  $M$  a massa atómica do metal (195.08 u.m.a) e  $Y$  a fracção ponderal do metal no catalisador.

Nesta determinação, uma complicação potencial consiste na migração de hidrogénio das cristalites metálicas para centros activos aceitadores no suporte – *spillover* de hidrogénio –, aumentando o seu consumo e conduzindo a valores alterados por excesso [5]. A determinação correcta do hidrogénio quimisorvido nas cristalites metálicas e daquele ligado aos grupos funcionais do suporte, pode ser conseguida através duma sequência de desorção a temperatura programada (TPD), seguida de nova quimisorção de H<sub>2</sub> e nova desorção. Esta técnica foi aplicada a catalisadores de Pt/SiO<sub>2</sub> [6]. Os autores mostraram que a desorção de hidrogénio de *spillover* é um processo irreversível, já que uma vez ocorrida não voltou a verificar-se mesmo após nova exposição ao hidrogénio. Assim na segunda desorção só pico correspondente ao hidrogénio quimisorvido nas cristalites metálicas pode aparecer – desorção reversível. Na segunda desorção o catalisador pode apresentar uma dispersão metálica inferior à que teria

inicialmente, consequência da sinterização do metal por força do tratamento térmico imposto durante o primeiro processo de desorção.

No presente estudo, vamos mostrar como esta técnica apresenta sérias limitações na caracterização de catalisadores com baixas cargas metálicas de Pt (inferiores a 1%) suportados em carvão activado.

### PARTE EXPERIMENTAL

Os estudos de quimisorção/desorção de  $H_2$  foram efectuados numa montagem constituída por um reactor de quartzo moldado em U que é introduzido numa forno com programação e controlo digital de temperatura. O reactor carregado com a amostra é alimentado por um sistema de gases e a análise da corrente gasosa à saída é feita por espectrometria de massa. Tipicamente foram usadas quantidades de 100 mg de amostra para um caudal gasoso de 25 ml/min.

O catalisador estudado foi preparado pelo método da impregnação líquida incipiente de um carvão Norit ROX 0.8, com soluções de  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (Aldrich) em acetona. A impregnação ocorreu por difusão à temperatura ambiente durante 8 horas, procedendo-se de seguida à sua secagem em estufa durante 16 horas a 333 K. A carga de Pt é de 0.84% (peso), tendo-se confirmado a presença de platina por microscopia electrónica de varrimento (SEM). Utilizou-se um aparelho Jeol JSM-35C a 22 keV. Uma micrografia típica pode ser analisada na Fig. 1. Além da Pt a microanálise detectou a presença de S, Cl, Si e Na.

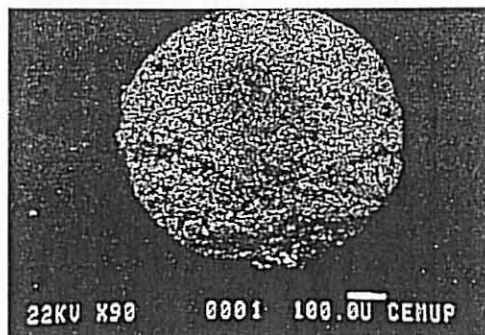


Figura 1 - Micrografia de varrimento electrónico (SEM) com detecção de electrões retrodifundidos, de um catalisador de Pt/C (0.84% peso de Pt)

A análise da secção das partículas ( $\varnothing = 0.8$  mm) revelou neste caso uma distribuição desigual de Pt, decrescendo sistematicamente do bordo para o centro. Em preparações subsequentes utilizou-se um ligeiro excesso de solvente (relativamente ao volume de poros), tendo-se nesses casos observado uma distribuição mais homogénea do metal.

O catalisador de Pt/C, foi calcinado em atmosfera inerte (He) desde a temperatura ambiente (294 K) até à temperatura de redução (523 K) segundo uma rampa de 5 K/min. De seguida foi reduzido *in situ* a 523 K com uma corrente de  $H_2/He$  (1% volume) durante 3 horas, após o que foi deixado arrefecer até à temperatura ambiente (294 K). A quimisorção do  $H_2$  foi então conduzida à temperatura ambiente sob uma corrente de  $H_2/He$  (1% volume) durante 4 horas, traçando-se de seguida o espectro de TPD em corrente inerte (He) desde 294 K até 973 K segundo uma rampa de 5 K/min (Fig. 2A). O

espectro obtido apresenta um pico de desorção de  $H_2$  (Fig. 2B) a 635 K, não se recuperando a linha de base até aos 973 K. Integrando a área do pico a 635 K determina-se a quantidade de  $H_2$  desorvida,  $251.9 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ , o que por a aplicação da equação (1) conduz a valores largamente superiores à unidade. Este valor sugere que o pico de  $H_2$  observado é sobretudo devido a fenómenos de *spillover* de  $H_2$  no suporte.

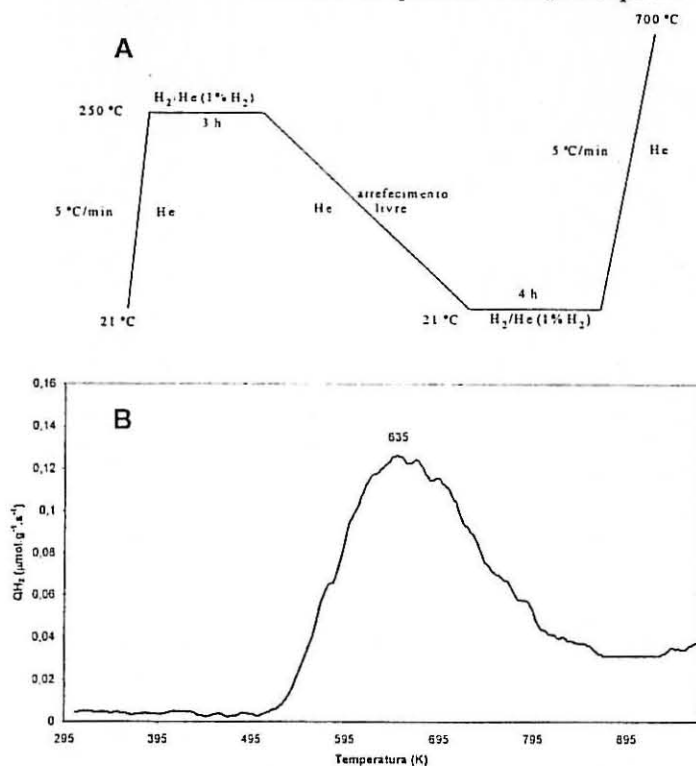


Figura 2 - Programação de temperatura efectuada na quimisorção de  $H_2$  à temperatura ambiente e respectiva desorção (A) e correspondente espectro de desorção de  $H_2$  (B).

Tendo em conta que a quimisorção de  $H_2$  nas cristalites metálicas de Pt é um processo activado, realizou-se outro ensaio onde após a redução à temperatura de 523 K se procedeu ao arrefecimento até à temperatura ambiente, mantendo a atmosfera redutora [7]. Terminado o passo de quimisorção efectuou-se o primeiro espectro de TPD, em atmosfera inerte. O espectro obtido (Fig. 3B) revelou, além do pico a 635 K, um segundo pico a 925 K, muito provavelmente resultante de  $H_2$  adsorvido por um processo activado. Uma segunda desorção a temperatura programada foi efectuada (Fig. 3A), não se tendo observado nenhum pico no espectro de TPD. Assim todo o  $H_2$  desorvido no primeiro espectro de TPD (Fig. 3B) corresponde à desorção irreversível de  $H_2$  adsorvido nos grupos funcionais do suporte; conclui-se ainda que existem dois tipos de  $H_2$  adsorvido, o primeiro que desorve a 635 K correspondente a  $H_2$  adsorvido à temperatura ambiente, e o segundo tipo que desorve a temperaturas mais elevadas que necessita de vencer uma energia de activação para ocorrer a sua adsorção.

Em função destes resultados, parece ser necessário desenvolver uma metodologia alternativa para determinar a dispersão dos catalisadores Pt/C.

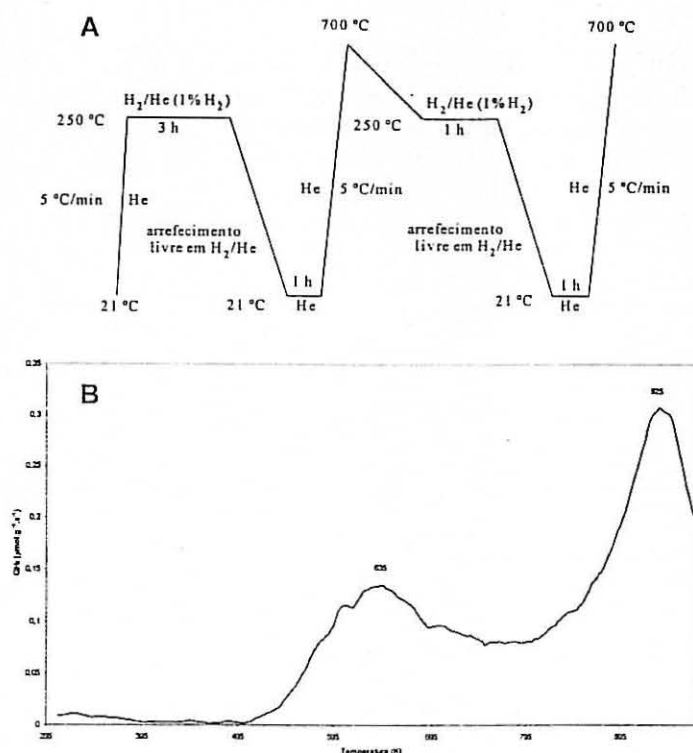


Figura 3 - Programação de temperatura efectuada na quimisorção de  $H_2$  em arrefecimento e respectiva desorção (A); espectro de desorção de  $H_2$  correspondente ao primeiro TPD (B).

#### AGRADECIMENTOS

HTG é financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia através duma bolsa de doutoramento PRAXIS XXI/BD/13489/97. Os carvões utilizados foram gentilmente cedidos por Norit Activated Carbons.

#### Referências

1. Rodríguez-Reinoso F., Rodríguez-Ramos I., Moreno-Castilla C., Guerrero-Ruiz A., López-González J.D., *Journal of Catalysis* **99**, 171 (1986)
2. Reuel R.C., Bartholomew C.H., *Journal of Catalysis* **85**, 63 (1984)
3. Reuel R.C., Bartholomew C.H., *Journal of Catalysis* **85**, 78 (1984)
4. Figueiredo J.L., Ramôa Ribeiro F., "Catálise Heterogénea", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1989)
5. Sermon P.A., Bond G.C., *Catalysis Reviews* **8**, 211 (1973)
6. Miller J.T., Meyers B.L., Modica F.S., Lane G.S., Vaarkamp M., Koningsberger D.C., *Journal of Catalysis* **143**, 395 (1993)
7. Amelse J.A., Schwartz L.H., Butt J.B., *Journal of Catalysis* **72**, 95 (1981)