

Estudio por XPS y TGA de nanocatalizadores de hierro soportados sobre silicio bajo tratamientos térmicos, en oxígeno e hidrógeno.

H. Torres^a, R. Casanova^a, J. Mendialdua^a, E. Michelangeli^a, F. Rueda^a, J. Valera^a, A. Rodríguez^a, A. Loaiza^b, P. Hoffmann^a, J. A. Lobo^a, K. Colmenares^a.

^aLaboratorio de Física de Superficies. Dpto. de Física. Fac. de Ciencias, ULA. Mérida 5101.

^bLaboratorio de Cinética y Catálisis. Dpto. de Química. Fac. de Ciencias, ULA. Mérida 5101.
c.e:rodrigoc@ula.ve

Abstract

Ultra-fine particle sized and well dispersed catalysts, pH=5 and pH=11, were prepared using Barbier et Al's modified method. The catalysts were studied using TGA and XPS techniques. The TGA curves, under hydrogen flow show a weight loss at 300 °C, which could correspond to the transformation of a small fraction of Fe₂O₃ to metallic iron. However, XPS results show that the iron oxidation state (+3) in these catalysts do not change during the sample thermal treatments in O₂, H₂ and in vacuum, but its chemical environment is definitely modified. The last behavior can be clearly observed in the evolution experienced by the Fe2p_{3/2} shake-up which is related to the valence energy levels. The apparent contradiction between XPS and TGA results could be related to the iron coordination state in this particular sample.

Resumen

Catalizadores Fe//SiO₂ con partículas ultra finas y con muy buena dispersión, a pH=5 y pH=11 fueron preparados con el método usado por Barbier y colaboradores, con algunas modificaciones. Estos catalizadores fueron estudiados usando las técnicas TGA y XPS. El TGA en atmósfera de hidrógeno muestra una pérdida de masa a los 300 °C que podría corresponder a la transformación de una pequeña parte de Fe₂O₃ a hierro metálico. Sin embargo los resultados XPS muestran que el grado de oxidación del hierro en estos catalizadores (+3) no cambia durante los tratamientos térmicos en O₂, H₂ y en vacío, aplicados a la muestra, pero definitivamente su ambiente químico es modificado. El último comportamiento puede ser claramente observado en la evolución sufrida por la región shake-up del Fe2p_{3/2}, la cual está relacionada a los niveles energéticos de valencia. Esta aparente contradicción podría estar relacionada al estado de coordinación del hierro particular en este tipo de muestra.

Palabras Claves: XPS, TGA, Hierro, Catalizadores, Shake-up

Introducción

Los catalizadores de hierro y de otros metales de transición suelen utilizarse para la hidrogenación del monóxido de carbono en procesos de Fisher-Tropsch. Algunos investigadores (Barbier et Al. , 1997) sintetizaron catalizadores de níquel y cobalto soportados sobre sílice **compuestos de** partículas ultra finas, bien dispersas y de estructura no porosa adecuadas para estos procesos. Otros (Loaiza et Al. 2005) han hecho modificaciones al método de Barbier para sintetizar catalizadores

de hierro sobre sílice con una muy buena selectividad a la formación de alcoholes superiores. En este trabajo se utilizaron muestras de catalizadores de hierro soportados sobre sílice, unos con pH = 5 y otros con pH = 11, con el fin de estudiar la influencia del pH sobre el catalizador. Las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos en ambientes oxidantes y reductores; y para estudiar la evolución de las muestras bajo estos tratamientos se usaron la técnica de Análisis Termogravimétrico (TGA), y Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).

2. Experimental

Para la realización de las medidas termogravimétricas se usó una balanza Sartorius 4400. Los termogramas se hicieron desde temperatura ambiente hasta 600 °C, en diferentes atmósferas con un flujo total de gas de 54ml/min, usando argón como gas vector y presión parcial del gas reactivo (O₂ o H₂) de 0,5 atm. Las medidas de XPS fueron realizadas en un espectrómetro VSW (ver Mendialdua et Al., 2005). La energía de enlace de 285.0 eV del nivel C1s del carbono de contaminación se usó, en la medida de lo posible, como referencia aceptable para la energía de enlace. Aunque algunas veces, se usó la energía de enlace (103.8 eV) del Si2p en el SiO₂.

3. Resultados y Discusión

3.1. Resultados (TGA)

En la figura 1 se comparan las curvas termo-gravimétricas obtenidas para el tratamiento, en atmósfera oxidante, de muestras del catalizador a pH 11 y 5 y de una muestra de nitrato de amonio NH₄NO₃. Las dos curvas correspondientes al catalizador presentan una pérdida de masa entre la temperatura ambiente y 80 °C asociada al desprendimiento de agua adquirida del medio ambiente. Entre 140 °C y 250 °C las muestras del catalizador experimentan una segunda pérdida de masa que se asocia a la desorción de compuestos residuales del proceso de síntesis, derivados del amoniaco, y agua estructural, entre los cuales se encuentra nitrato de amonio NH₄NO₃. Este último fue identificado por (Lobo 2006) con la técnica FTIR. Como puede observarse en la curva corres-

pendiente al nitrato de amonio, la mayoría de éste se descompone y se evapora en un rango similar a aquel en el que el catalizador muestra la pérdida de masa.

Las muestras también fueron sometidas a un tratamiento en atmósfera reductora. Al comparar nuestros resultados con los obtenidos para una muestra de hematita Fe_2O_3 (Michelangeli, 2006) bajo tratamientos similares, se encuentra que la hematita presenta dos pérdidas de masa entre 250°C y 400°C . La primera se asocia a la reducción de la hematita a magnetita Fe_3O_4 y la segunda a la reducción de la magnetita a hierro metálico. Esto puede conducir a la suposición de que el hierro en las muestras está como Fe_3O_4 y que la pérdida de masa observada corresponde al mismo proceso de reducción que experimenta la hematita. Si se calcula el porcentaje de masa que deberían perder las muestras del catalizador en tal proceso, a partir de la cantidad de hierro que éstas contienen, se obtiene un valor del 2,7 %.

Las curvas que se muestran en la figura 2 corresponden a tres tratamientos de una muestra del catalizador pH 11, realizados en atmósfera reductora. En las curvas B y C se observan de nuevo pérdidas de masa a baja temperatura ($\sim 50^\circ\text{C}$) como las que muestran las curvas correspondientes al catalizador en la figura 1. Esto indica que la muestra tiende a adsorber físicamente agua con facilidad. Al comparar toda esta serie de curvas (fig. 2) puede observarse que el proceso relacionado con la pérdida de masa que experimentan las muestras del catalizador entre 140°C y 250°C , es un proceso irreversible que se produce por el calentamiento, independientemente del tipo de atmósfera en la que se encuentren las muestras. Esto solo ocurre la primera vez que la muestra es calentada hasta 600°C . Por otro lado, el proceso que lleva a la pérdida del 1 % de la masa es un proceso reversible que se repite cada vez que la muestra es tratada en hidrógeno, y previamente tratada con oxígeno o que ha estado expuesta a la atmósfera, y una pérdida menor durante tratamientos consecutivos en hidrógeno. La curva A corresponde a un tratamiento realizado a la muestra tal y como ésta se obtiene de la síntesis; la curva B, a un segundo tratamiento y la curva C, a uno

realizado después de hacerle a la muestra un tratamiento oxidante luego de los dos reductores anteriores. Las pérdidas de masa se asocian igualmente a agua fisisorbida sobre la muestra.

4. Resultados (XPS)

En la figura 3 pueden observarse espectros XPS de la zona Fe2p de las muestras del catalizador pH 11 y pH 5 tratadas térmicamente en vacío. Los espectros A, B, C y D corresponden a las muestras después de tratarlas a 134 °C, 217 °C, 334 °C y 589 °C, respectivamente.

Se observa que, bajo tratamientos térmicos, las muestras tienen un comportamiento similar entre ellas. El pico Fe2p_{3/2} permanece alrededor de 711,8 eV para el pH 11 y 711,5 eV en el pH 5; ambas entran en el rango correspondiente a hierro en estado de oxidación +3. Sin embargo, presentan diferencias en las zonas de los picos satélites shake-up, tanto del pico 2p_{1/2} como del pico 2p_{3/2}; en la zona shake-up 2p_{3/2} puede observarse una evolución de un valle amplio, poco profundo, con una ligera cresta en el medio (casi imperceptible en el caso del pH 11), en los espectros A, a un valle con mayor profundidad acompañado de un hombro del lado izquierdo del pico 2p_{3/2}, en los espectros D. Esto ha sido observado en estudios anteriores de muestras sintetizadas por el mismo método (Lacruz y Loaiza, 2006). Los cambios en la zona shake-up del hierro indican que su entorno químico está sufriendo cambios que afectan sus niveles energéticos de valencia.

Después de aplicarle tratamientos reductivos al catalizador (pH 11) en atmósfera de hidrógeno, con presión del orden de 10⁻⁴ mbar a 590 °C, se observó que el estado de oxidación del hierro continuaba siendo +3. Esto es muy diferente a lo observado en catalizadores naturales de hierro (Rueda et Al., 1995) expuestos a los mismos tratamientos, en los que el estado de oxidación del Fe cambia a 0.

La muestra del catalizador pH 5 se trató en hidrógeno a presión atmosférica y a 600 °C., obteniéndose los mismos resultados en XPS, Fe⁺³. Consistentes con los obtenidos por (Lobo, 2008) para este catalizador, por IRFT después de hacer adsorción de monóxido de carbono CO. Todo indica que el hierro se encuentra dentro de una estructura particularmente difícil de romper, que no permite que este se reduzca. Del análisis cuantitativo de nuestros resultados de XPS se encontró

que la relación atómica O(Si)/Si se acerca más a 2 que corresponde al SiO₂ en vez de 2.5 que es el valor que se esperaría para un filosilicato Si₂O₅.

5. Conclusiones

Los resultados TGA del catalizador Fe/SiO₂, evidencian que alrededor del 21 % de la masa de éstas corresponde a agua estructural y a compuestos residuales del proceso de síntesis. Entre estos últimos se ha identificado nitrato de amonio y aminas. Alrededor del 8 % de su masa corresponde a agua fisioadsorbida. Los resultados XPS indican que el estado de oxidación del hierro en el catalizador es +3 y que éste se conserva así aun cuando las muestras son tratadas en vacío y en hidrógeno, a distintas temperaturas hasta los 600 °C. Por otro lado, aunque el estado de oxidación del hierro no varía, su ambiente químico sí sufre cambios.

5.1. Agradecimientos

Deseamos agradecer al Técnico Jesús Sarmiento, y al financiamiento del CDCHT -ULA proyectos C-1479-07-05-AA, C-1480-07-05-F, y C-958-99-05-D.

5.2. Referencias Bibliograficas.

Barbier, Hanif A, Dalmon J A, . Martin G A (1998) Preparation and Characterization of well dispersed and stable Co/SiO₂ catalysts using the ammonia method. Appl. Cat. 168 : 333-343.

Lacruz M A, Loaiza Gil A (2006) Influencia del pH en la composición químico estructural de catalizadores de hierro y cobalto soportados sobre sílice. Memorias del V Congreso anual de Ingeniería ASME USB. Caracas.

Loaiza Gil A, Arenas J, Villarroel M , Imbert F, Del Castillo H, Fontal B (2005) Heavier Alcohol synthesis on Co phyllosilicate catalysts. J. Mol. Ca-tal. A:Chemical 228 : 339-344.

Lobo J A (2007) Comunicación privada. Laboratorio de Física de Superficies, Universidad de Los Andes, Mérida. Venezuela

Lobo J A (2008) Caracterización por Espectroscopía IRFT de catalizadores de Fe preparados por el método del amonio. Tesis de Maestría en Física. Dpto de Física. ULA. Mérida. 70 pp.

Mendialdua J, Casanova R, Rueda F, Rodríguez A, Quiñones, Escalante E, Honones A, Alarcon L, mann P, Taebi I, Jalowiecki L. Journal of Molecular (2005) X-ray photoelectron spectroscopy studies of laterite Standard reference material. Catalysis A: Chemical 228: 151-162.

Michelangeli E (2006) Implementación de la técnica Análisis Termogravimétrico (ATG) y su utilización en el estudio de los óxidos: Fe_2O_3 , Al_2O_3 y SiO_2 . Monografía .ULA. Mérida. 40 pp.

Leyenda de Figuras: (De izquierda a derecha Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3)

Figura 1: Curvas TGA y DTG correspondientes a los tratamientos en atmósfera oxidante de muestras del catalizador Fe/SiO_2 ph 11 y 5 y de NH_4NO_3 (curvas A,B y C respectivamente).

Figura 2: Curvas TGA y DTG obtenidas para una muestra del catalizador Fe/SiO_2 ph 11 durante tratamientos en atmósfera reductora. La curva A corresponde a un tratamiento reductor cuasi estático, B a dos tratamientos reductores consecutivos, y C un tratamiento oxidante después de dos reducciones.

Figura 3: Espectros de XPS de la zona $\text{Fe}2p$, del hierro de las muestras tratadas térmicamente en vacío. La figura superior corresponde a catalizadores de ph 11 a A 134 °C, B 217°C, C 334°C y D 589°C y la de abajo a las mismas temperaturas pero para catalizadores con ph 5.

