

## DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD) EN LA CARACTERIZACIÓN DE METALES SOPORTADOS

José O. Hernández, Eduardo A. Choren  
Laboratorio de Superficies  
Facultad de Ingeniería  
Universidad del Zulia

(Al Libertador Simón Bolívar,  
en el Bicentenario de su nacimiento)

### RESUMEN

La desorción a temperatura programada (TPD) es una técnica experimental utilizada ampliamente en la caracterización de superficies sólidas.

En este trabajo se utilizó la técnica TPD para caracterizar superficies Pt/ eta-Alúmina preparadas por impregnación de eta-Alúmina con Acido Cloroplatínico y Nitrito Diaminplatino. Las experiencias de TPD se efectuaron para los catalizadores mencionados, los cuales habían sido previamente saturados a temp. ambiente con pulsos de Hidrógeno. Los diagramas TPD muestran la existencia de 2 tipos de sitios de adsorción de Hidrógeno denominados tipo  $\gamma$  y tipo  $\delta$ . Manteniendo el catalizador, saturado en Hidrógeno, durante la noche en corriente de Argón (gas portador, linde UHP) a temp. ambiente y efectuado luego al TPD se pudo constatar que el Hidrógeno desorbió totalmente indicando el grado de reversibilidad de la adsorción. Asimismo, efectuando la adsorción durante la noche en atmósfera de Hidrógeno, la cantidad de Hidrógeno adsorbida en sitios  $\gamma$  es realizada notablemente indicando que la adsorción en estos sitios es lenta y el almacenamiento del Hidrógeno se efectuaría en el soporte. Se discute este hecho en función de la interacción metal soporte.

### ABSTRACT

The temperature programmed desorption (TPD) is a technique widely used for the characterization of solid surfaces.

In this work the TPD technique was used to characterize Pt/eta alumina surfaces prepared by impregnation of eta-alumina with chloroplatinic acid and diammineplatinum nitrite. Before the TPD runs the catalysts were saturated with hydrogen pulses at room temperature. The TPD diagrams show the existence of two types of hydrogen sites, namely  $\gamma$  and  $\delta$ . In another run, the catalyst was maintained overnight in a flow of argon (UHP) at room temperature; a TPD run showed that hydrogen had desorbed totally, indicating adsorption reversibility. Likewise, a drastic increase in hydrogen was found when the catalyst was maintained overnight in hydrogen atmosphere, indicating that the adsorption on these sites is slow and that storing of hydrogen could occur on the support.

This fact is discussed with regard to the interaction metal-support.

### INTRODUCCION

Los métodos de desorción térmica se cuentan entre las técnicas más valiosas para la investigación de superficies de adsorbentes y catalizadores y han sido usados más frecuentemente que cualquier otra técnica. Las mediciones de gas desorbido permiten analizar las características de las superficies, pero de igual importancia es la información cinética que puede derivarse a partir de las velocidades de desorción. La velocidad de desorción se puede describir usualmente por una expresión de Arrhenius,

$$-\frac{dn}{dt} = k_d n^x = \nu_x \exp\left(-\frac{E^\ddagger}{RT}\right) n^x,$$

donde  $n$  es la concentración superficial de las especies que se desorben por unidad de área,  $k_d$  es la constante de velocidad para la desorción,  $\nu_x$  el factor pre-exponencial (o de frecuencia), y  $E^\ddagger$  la energía de activación para la desorción. Se puede acotar entonces que la velocidad de desorción es extremadamente sensible a la temperatura.

La desorción térmica puede efectuarse isotérmicamente o mediante la utilización de un programa de temperatura. Los experimentos de desorción isotérmica son más fáciles de analizar pero la obtención de un pulso cuadrado de temperatura es difícil. Debido a ello la mayoría de los investigadores han utilizado la Técnica de Desorción con Temperatura Programada (TPD) en la cual la temperatura de la muestra varía con el tiempo de una manera controlada. Si ocurren varios procesos de desorción, un experimento de desorción isotérmica simple en el cual la temperatura es suficientemente alta para que todos ellos tengan lugar simultáneamente, resulta imposible deducir las diferentes velocidades para cada proceso a partir de la velocidad global observada. Los procesos de desorción múltiple obligan al investigador a llevar a efecto varios experimentos isotérmicos a diferentes temperaturas. Es evidentemente ventajosa la Técnica TPD en la cual se puede obtener la misma información en un

solo experimento (1). Sin embargo debe admitirse que un solo experimento TPD no conduce a la determinación de parámetros cinéticos, para ello deben efectuarse varias experiencias a diferentes velocidades de calentamiento.

La Técnica TPD fue utilizada en la caracterización de catalizadores de Platino sobre Sílice (2) y de catalizadores de Pt no soportado (3,4). De particular interés resulta el trabajo de Tsuchiya y colaboradores (3) donde se analiza el resultado de experiencias TPD de Hidrógeno adsorbido sobre Platino, dichos autores investigan la desorción en un amplio rango de temperatura (77-673°K), encontrando 4 picos a 173, 253, 363 y 573°K respectivamente. Los picos fueron denominados  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , y  $\delta$ . Los autores asignan a los cuatro tipos de quimisorción determinados a 4 formas diferentes de adsorción:  $\alpha$  y  $\beta$  formas moleculares y  $\gamma$  y  $\delta$  formas atómicas.

Menon y Colaboradores (5) estudiando la influencia del cloro en catalizadores de Platino-Alúmina para reacciones de isomerización e hidrogenación encuentran que dicho elemento modifica la selectividad de los catalizadores mencionados, pudiendo observarse asimismo grandes variaciones en los diagramas TPD.

Anderson et al (6) estudiando catalizadores soportados a base de Platino y Platino-Oro, encuentran variaciones en los diagramas TPD a medida que cambia el tamaño de las partículas metálicas sobre la superficie.

A pesar de ser la Técnica de TPD de amplio uso en la caracterización de superficies de catalizadores, relativamente pocos trabajos se han desarrollado para caracterizar por medio de esta técnica a los catalizadores de Platino-soportado. Este trabajo se ha efectuado con el fin de contribuir a dilucidar la naturaleza de los sitios de adsorción de hidrógeno sobre catalizadores de platino-eta alúmina.

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### MATERIALES

Se utilizaron 4 catalizadores de Pt-eta Alúmina. Dos de ellos fueron por impregnación con ácido cloroplatínico (0.28 y 0.85% Pt en peso) y los restantes por impregnación con Nitrito Diamin Platino (0.24 y 0.62% Pt en peso). Los detalles de su preparación fueron reportados en trabajos anteriores. (7,8).

Se utilizó Oxígeno, Hidrógeno y Argón de alta pureza (Linde UHP, 99.999% vol.). El Hidrógeno y el Argón fueron sobrepurificados haciéndolos pasar a través de trampas que retenían las trazas de oxígeno (Oxytrap) y de agua (Támices moleculares).

#### DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD) DE HIDROGENO

La Figura N°1 muestra un típico diagrama TPD de Hidrógeno adsorbido mediante pulsos a temperatura ambiente. El catalizador correspondió a 0.85% Pt en peso sobre eta-Alúmina preparado por impregnación con ácido cloroplatínico. El programa de temperatura fue de 8.5 k/min, el gas portador Argón 35 ml/min y la atenuación del detector de conductividad térmica 6X.

El mismo catalizador y condiciones prevalecieron, a excepción de la forma de adsorber el Hidrógeno, en los diagramas característicos que se presentan en las Figuras 2, 3, 4 y 5. Se obtuvieron diagramas similares para los demás catalizadores estudiados.

#### DIAGRAMAS TPD Y PORCENTAJE DE METAL EXPUESTO

Las Figuras 6 y 7 presentan diagramas TPD característicos para catalizadores que han sido reducidos a temperaturas diferentes y en consecuencia presentan diferentes tamaños medio de las partículas metálicas sobre la superficie.

#### DISCUSION

El diagrama característico dado en la figura 1 presenta dos picos de desorción: a 343 y 678°k. Estos picos corresponden a los informados por Tsuchiya et al (3) en estudios de catalizadores de Pt no soportado y han sido denominados tipo  $\gamma$  y tipo  $\delta$  y están asociados de acuerdo a dichos autores con especies atómicas quimisorbidas. Se puede constatar una mejor resolución probablemente debida en parte a la diferencia en el programa de temperatura (30 K/min de Tsuchiya y 8.5°K/min este trabajo) como asimismo a la influencia del soporte.

#### EXPERIMENTOS DE DESORCIÓN A TEMPERATURA

##### PROGRAMADA (TPD) DE HIDROGENO

La instalación experimental básicamente correspondió a la misma utilizada y descrita en trabajos anteriores (7) con las siguientes modificaciones: 1ero. Se adicionó, a continuación del reactor, una trampa rellena con Porapak N + R, 80-100 Mesh sumergida en una mezcla frigorífica hielo seco isopropanol, la trampa fue diseñada para retener el agua, que pudiera acompañar a los productos de la desorción, antes de su paso a través del detector de conductividad térmica. 2do. El reactor que contenía la muestra de catalizador fue calentado por medio de un horno eléctrico a un dado programa de temperatura obtenido con un transformador variable operado manualmente, los diversos programas de temperatura utilizados fueron previamente calibrados con el transformador variable.

El procedimiento experimental para las determinaciones de TPD de Hidrógeno consistió de las siguientes etapas :

- Se cargó una muestra de catalizador en el reactor (usualmente 0.5 g).
- Se sometió el catalizador a las operaciones de secado en corriente de Argón (35 ml/min), reducción a la temperatura y tiempo requerido en corriente de Hidrógeno (32.5 ml / min); limpieza a la temperatura de reducción en corriente de Argón (40 min, 35 ml/min) y enfriamiento en dicha corriente hasta temperatura ambiente.
- Se saturó el catalizador con Hidrógeno (mediante pulsos o estático).
- Se procedió a efectuar la experiencia de TPD, de acuerdo al programa de temperatura pre-establecido, siguiendo la desorción de Hidrógeno mediante el detector de conductividad térmica.

El diagrama TPD de la figura 2 corresponde a una experiencia donde la adsorción de Hidrógeno fue efectuada durante varias horas (durante la noche), pudiéndose constatar un realce de la adsorción, principalmente para el pico  $\gamma$ , evidenciando un lento proceso de adsorción. Ligeras variaciones ocurren también en la posición de los picos (338 y 638°K).

La Figura 3 nos da cuenta de la deformación ocurrida al diagrama TPD debido a la desorción del agua puesto que dicha experiencia fue efectuada sin trampearla. El agua adsorbida se encuentra íntimamente relacionada con el soporte y la deformación ocurre preferencialmente en el pico  $\gamma$ , denotando que la fuerza de la adsorción del agua es intermedia al Hidrógeno tipo  $\gamma$  (adsorción débil) y el tipo  $\delta$  (adsorción fuerte).

La Figura N°4 corresponde a un diagrama TPD de un catalizador que fue mantenido, después de la adsorción de Hidrógeno mediante pulsos, durante la noche en Argón. El Hidrógeno tipo  $\gamma$  fue desorbido completamente durante la noche evidenciando una alta velocidad de desorción comparado con el tipo  $\delta$ . En un experimento donde el Hidrógeno fue eliminado calentando el catalizador saturado a 250°C y luego dejado durante la noche en Argón a temperatura ambiente, el diagrama TPD mostró que no quedaba ni  $\gamma$ -H<sub>2</sub> ni  $\delta$ -H<sub>2</sub>; este hecho puede ser explicado por un

mecanismo que envuelve en primer lugar la migración de Hidrógeno adsorbido desde los sitios  $\delta$  a los sitios  $\gamma$  y en segundo término la desorción a temperatura ambiente. Este proceso puede ser similar al Spill-Over de Hidrógeno.

La Figura 5 nos da el diagrama TPD de Hidrógeno adsorbido durante 61,6 horas, indicándonos el extraordinario crecimiento de la adsorción en sitios  $\gamma$ , lo que puede ser provocado por un lento proceso de adsorción sobre el soporte efectuado con la participación del metal. Este diagrama puede servir para indicarnos la presencia de Spill - Over de Hidrógeno.

Las Figuras 6 y 7 corresponden a diagramas TPD para catalizadores donde se han efectuado procesos de reducción (a 400 y 500 C) originando una dispersión diferente (medida a través de Título de Hidrógeno, HT). En la Figura 6 el catalizador (0.62% Pt en peso) tiene un porcentaje de metal expuesto de 55.9% y en la Fig. 7 de 52.2%. Las variaciones observadas en los diagramas TPD indican que el tamaño de partículas afecta fundamentalmente la adsorción en sitios tipo  $\gamma$ , lo que estaría indicando que la adsorción en dichos sitios está estrechamente vinculada con la interacción metal - soporte. Estos resultados indicarían asimismo la presencia del Spill-Over de Hidrógeno. El Spill-Over lo podríamos definir como el transporte de átomos desde un metal capaz de desociar una molécula diatómica gaseosa a una superficie no metálica que interactúa con el átomo pero es incapaz de disociar la molécula gaseosa.

Una observación similar a la discutida podemos efectuar a los resultados del trabajo de Menon et al (5).

Dichos autores obtienen diagramas TPD para catalizadores de Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a los cuales se les adiciona cloro de diversas maneras, pudiendo constatar que la adición de cloro afecta principalmente al pico tipo  $\gamma$ : Asimismo los autores encuentran que la cloración del catalizador tiene efecto favorable en la isomerización de n-pentano y desfavorable sobre la actividad de hidrogenólisis. Si consideramos que la isomerización tiene lugar a través de un mecanismo de iones de Carbonio donde participan centros ácidos de Alúmina, podemos estatuir que los sitios tipo  $\gamma$  están asociados a una vinculación del metal con el soporte.

#### AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen el soporte financiero parcial del FONINVES (Proyecto A-32)

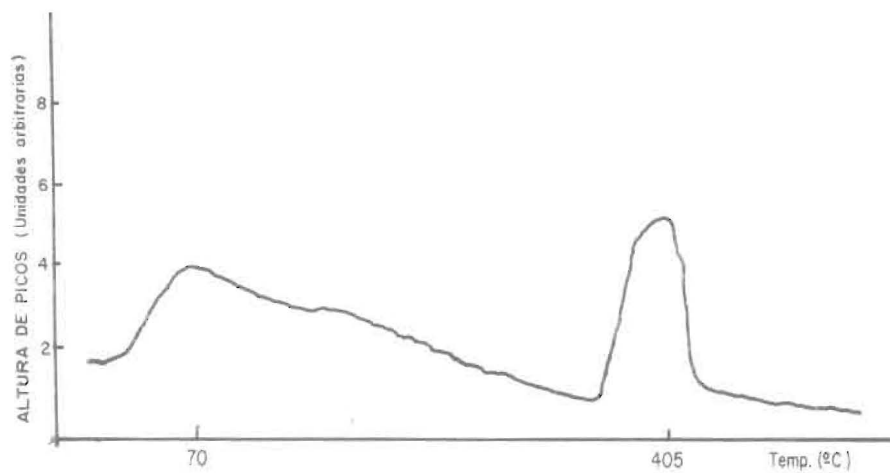


Fig. N° 1.- TPD de Hidrógeno absorbido a temperatura ambiente. (pulsos de Hidrógeno)  
 Catalizador 0.85 % peso Pt/ $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> velocidad de calentamiento 8.5°C/min.  
 gas portador Argón 35 ml/min. Atenuación TCD 6X

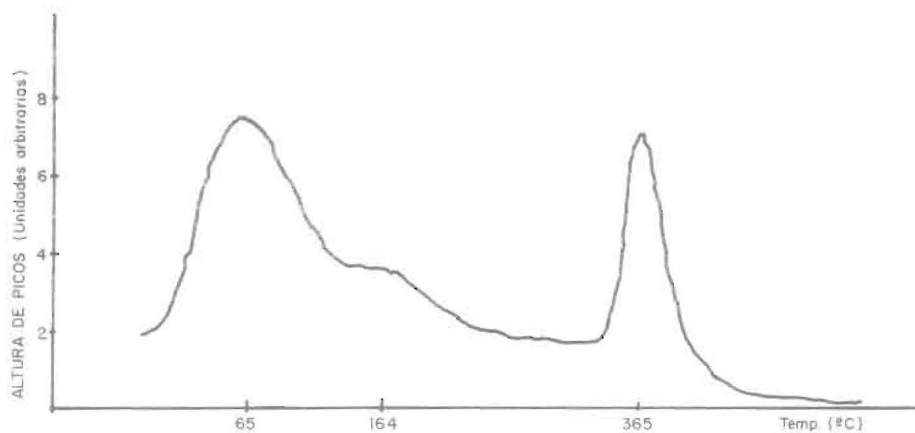


Fig. N° 2.- TPD de Hidrógeno absorbido durante la noche a temperatura ambiente.  
 Catalizador 0.85 % peso Pt/ $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> velocidad de calentamiento 8.5°C/min.  
 gas portador Argón 35 ml/min. Atenuación TCD 6X

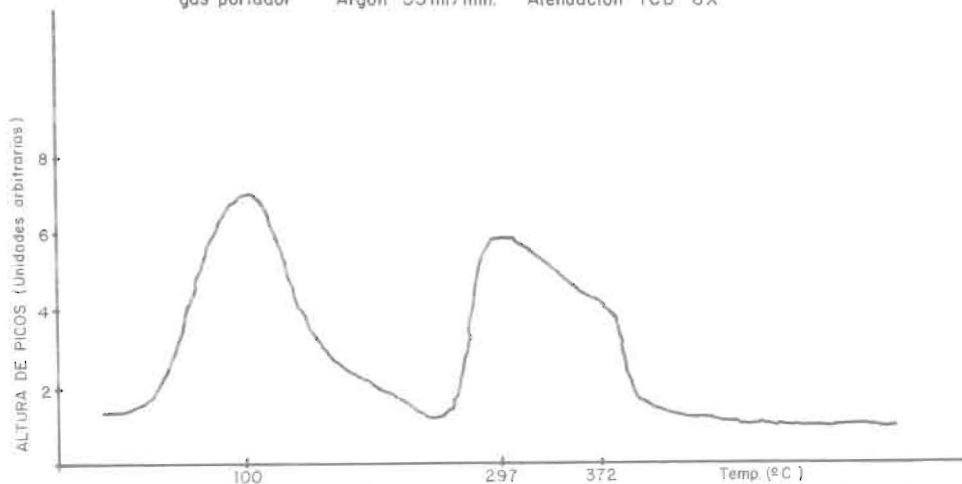


Fig. N° 3.- TPD de título de Hidrógeno a temp. ambiente. Catalizador 0.85 % peso Pt/ $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 velocidad de calentamiento 8.5°C/min. gas portador Argón 35ml/min. Atenuación TCD 6X

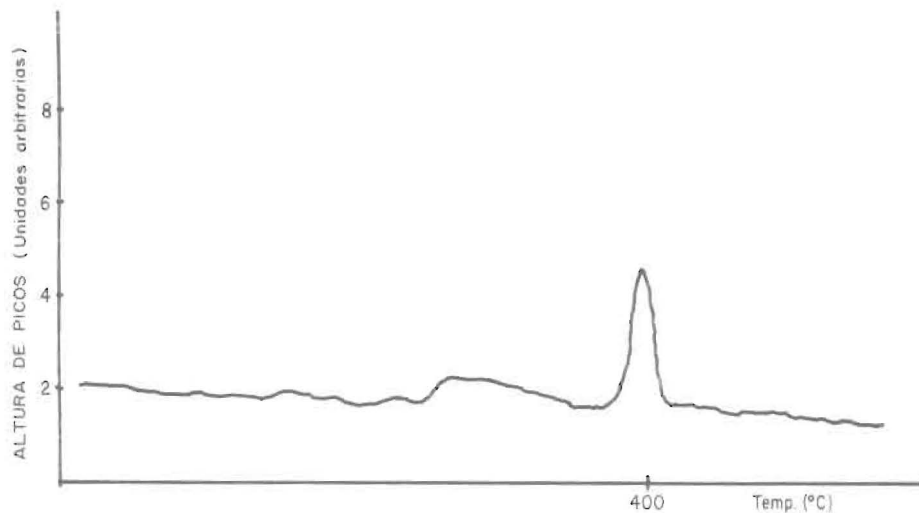


Fig. N° 4.- TPD de Hidrógeno adsorbido por pulsos a temp. ambiente. Catalizador 0.85 % peso Pt/ $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El catalizador fue dejado durante la noche en Argón antes del TPD. velocidad de calentamiento 8.5 °C/min. gas portador Argón 35 ml/min. Atenuación TCD 6X.

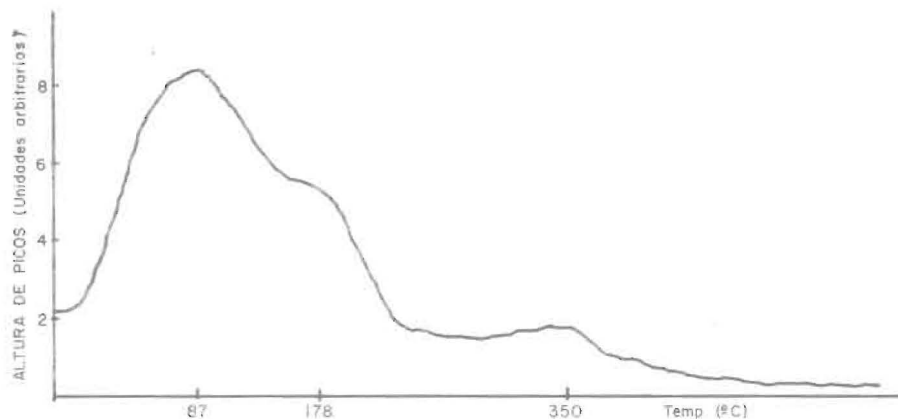


Fig. N° 5.- TPD de Hidrógeno adsorbido durante 61.6 hr. a temp. ambiente. Catalizador 0.85 % peso Pt/ $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. velocidad de calentamiento 8.5 °C/min. gas portador Argón 35 ml/min. Atenuación TCD 6X.

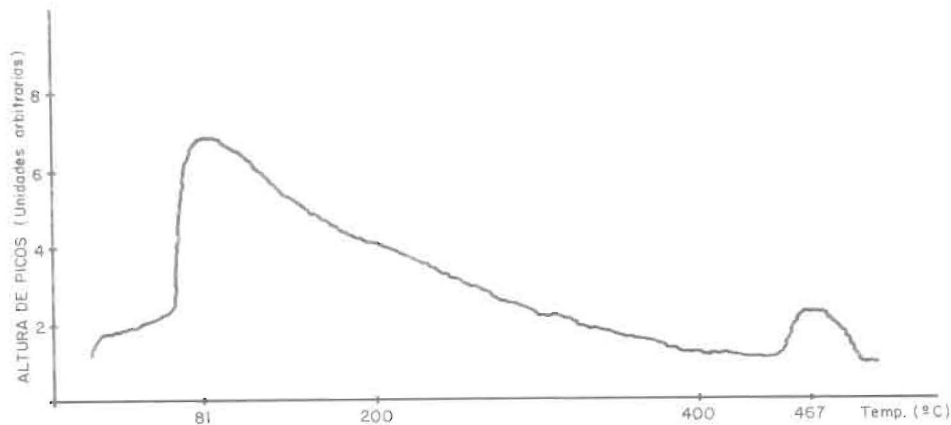


Fig. N° 6.- TPD de H<sub>2</sub>, después de quimisorción de H<sub>2</sub>, Catalizador de 0.62 % Pt., temperatura de reducción 400 °C, flujo de Ar de 32 ml/min., velocidad de calentamiento de 7.3 °C/min. Atenuación TCD 6X.

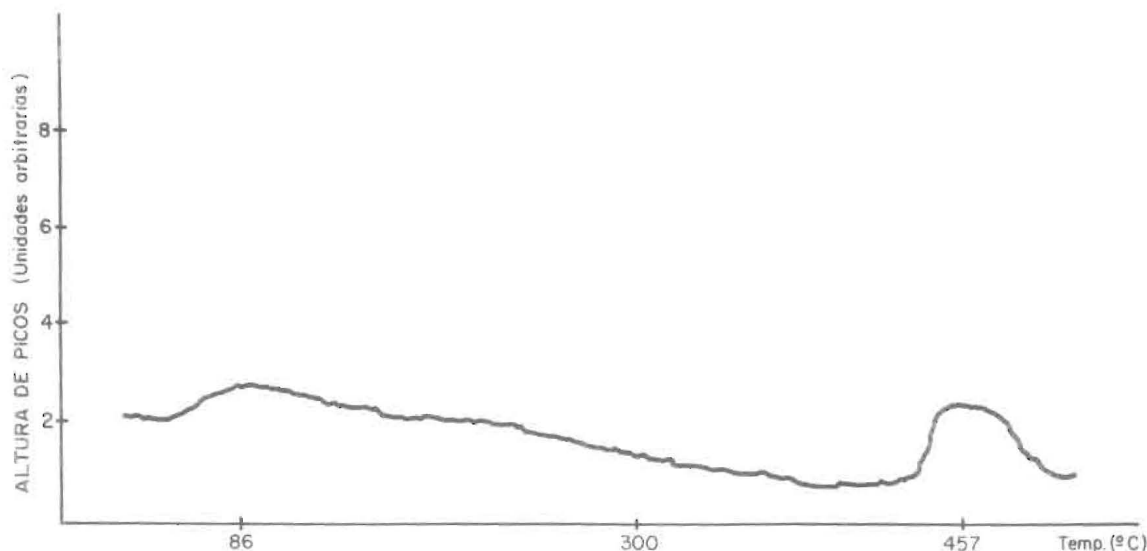


Fig. N° 7.- TPD de Hidrógeno después de quimisorción de Hidrógeno a temp. ambiente. Catalizador 0.62 % peso Pt/η - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> temp. de reducción 500 °C gas portador Argón 32 ml/min. velocidad de calentamiento 7.3 °C/min. Atenuación TCD 6X

#### REFERENCIAS

- 1) EHRLICH, G. : "Modern Methods in Surface Kinetics : Flash, Desorption, Field Emission Microscopy and ultrahigh Vacuum Techniques". *Advan. Cat.* 14, 255 (1963).
- 2) KOMERS R., AMENOMIYA Y., CVETANOVIC R. J. , : "Study of Metal Catalysts by Temperature Programmed Desorption I Chemisorption of ethylene on Silica-Supported Platinum". *J. Cat.* 15, 293-300, (1964).
- 3) TSUCHIYA S., AMENOMIYA Y., CVETANOVIC R. J. "Study of Metal Catalysts by Temperature Programmed Desorption. II, Chemisorption of Hydrogen on Platinum", *J. Cat.* 19, 245-255 (1970)
- 4) TSUCHIYA S., AMENOMIYA Y., CVETANOVIC R. J. , "Study of Metal Catalysts by Temperature Programmed Desorption III Hydrogen-Deuterium Exchange on Platinum". *J. Cat.* 20, 1-9 (1971).
- 5) MENON P. G. , DE PAUW R. P., FROMENT G. F. "The influence of Chloriding on Isomerization and Hydrogenolysis of n-pentane on Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Reforming Catalysts". *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 18 (2), 110-116 (1979).
- 6) ANDERSON J. R., FOGER K., BREAKSPERE R. J. "Adsorption and Temperature-Programmed Desorption of Hydrogen with Dispersed platinum and Platinum-gold catalysts". *J. Cat.* 57, 458-475 (1979).
- 7) CHOREN EDUARDO, HERNANDEZ JOSE O., ARTEAGA ARNEDO, ZAMBRANO DICSON. "Metal Expuesto sobre eta-alúmina impregnada con ácido cloroplatínico ". Presentado para su publicación en la Revista Técnica de la Fac. de Ing. Universidad del Zulia Mcbo.
- 8) HERNANDEZ J. O. CHOREN E., MEJIAS O., MENDOZA L. "Metal Expuesto sobre eta-alúmina impregnada con Nitrito Diamin Platino". Presentado para su publicación en la Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo.

Recibido el 3 de marzo de 1982