

Infrared study of interactions between the carbon monoxide and support in platinum-supported catalysts

Geomar Arteaga, Eduardo Choren, Jorge Sánchez y Arnedo Arteaga

*Centro de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia
Apartado 15251, Maracaibo 4003A, Venezuela. E-mail: ararteag@luz.ve*

Abstract

Interactions between chemisorbed carbon monoxide molecules and surface hydroxyl groups of the support in Pt/Al₂O₃ and Pt/SiO₂ catalysts were studied by using FTIR spectroscopy. Infrared spectra of the catalysts were measured both before and after the adsorption of CO. Due to the adsorption of CO, the intense 3700-3000 cm⁻¹ band, corresponding to O-H stretching vibration of hydroxyl groups which are involved in hydrogen-bonding, was broadened towards lower frequencies and decreased in its intensity. The 1630 cm⁻¹ band assigned to bending vibration of H-O-H angle decreased in its intensity for the hydrogen-saturated catalysts and increased for the catalysts without hydrogen. These changes depend on the amount of adsorbed carbon monoxide. The 3743 cm⁻¹ band, attributed to O-H stretching vibration of isolated silanol groups, was not modified by chemisorbed CO. The spectral changes observed in the absorption bands of the bonded hydroxyl groups can be explained by a strong interaction through hydrogen-bonding between the chemisorbed carbon monoxide and these hydroxyl groups. In the hydrogen-saturated samples, this interaction takes place mainly with the adsorbed water on the support, and in the hydrogen-depleted samples, with the structural hydroxyl groups. The chemisorbed CO molecules that interact with the surface hydroxyl groups vibrates at lower frequency, causing the asymmetry of the CO linear band.

Key words: Platinum, alumina, silica, adsorption, hydrogen-bonding.

Estudio por infrarrojo de las interacciones entre monóxido de carbono y el soporte en catalizadores de platino soportado

Resumen

Se estudiaron las interacciones entre moléculas de CO quimisorbido y grupos hidroxilos superficiales del soporte en catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pt/SiO₂, utilizando la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier. Los espectros de los catalizadores se tomaron antes y después de la adsorción de CO. Por efecto de la adsorción de CO, la banda intensa y ancha correspondiente a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilos enlazados (3000-3700 cm⁻¹) presentó un mayor ensanchamiento hacia menores frecuencias y una disminución de la intensidad, y la banda de las deformaciones tipo tijera del H₂O (1630 cm⁻¹) sufrió una disminución de la intensidad para los catalizadores saturados con hidrógeno y un aumento para aquéllos sin hidrógeno. Estos cambios son dependientes de la cantidad de CO adsorbido. La banda aguda de la vibración de estiramiento de grupos silanoles (3743 cm⁻¹) no fue modificada por el CO quimisorbido. Los cambios espectrales observados en las bandas de absorción de los hidroxilos enlazados pueden ser explicados por una interacción fuerte mediante puentes de hidrógeno entre CO quimisorbido y estos hidroxilos. En los catalizadores precubiertos de hidrógeno, esta interacción ocurre principalmente con el agua adsorbida en el soporte, y en los catalizadores sin hidrógeno, con los hidroxilos estructurales.

Las moléculas de CO quimisorbido que interactúan con los hidroxilos del soporte vibran a menores frecuencias, causando la asimetría de la banda de CO lineal.

Palabras clave: Platino, alúmina, sílice, adsorción, enlace de hidrógeno.

Introducción

Los catalizadores de metales de transición soportados, entre ellos los catalizadores de Pt soportado en sílice y alúmina, son utilizados en procesos catalíticos de las industrias petroquímicas y de refinación, y en general de la industria química. La técnica de infrarrojo ha sido muy utilizada para el estudio de la naturaleza de los sitios activos en estos catalizadores.

El estudio de la adsorción de CO sobre metales de transición utilizando la espectroscopia infrarroja se ha centrado fundamentalmente en las interacciones de dicha molécula con el metal [1,2] y en las interacciones intermoleculares del CO adsorbido [3,4]. Así mismo, aplicando esta técnica se han estudiado las interacciones del CO físicamente adsorbido (a bajas temperaturas) [5] y las de otras moléculas [6,7] con la superficie de óxidos porosos. A pesar de la extensa literatura dedicada a la adsorción de CO, aún no se han estudiado las interacciones que pueden existir entre las moléculas de CO adsorbidas sobre el metal y los hidroxilos superficiales del soporte.

Un espectro infrarrojo típico de CO adsorbido sobre platino soportado presenta una banda asimétrica muy intensa con máximo que varía entre 2050 y 2080 cm^{-1} y una banda poco intensa alrededor de 1840 cm^{-1} . Estas dos bandas han sido atribuidas a CO adsorbido en las formas lineal y puente, respectivamente [1,2,6,7,12]. Por otra parte, el espectro de un óxido comúnmente usado como soporte, tal como el gel de sílice o una alúmina transicional, presenta bandas intensas a altas frecuencias, entre 3000 y 3800 cm^{-1} , características de los grupos OH y del agua adsorbida, la cual también posee otra banda característica a 1630 cm^{-1} . Otras bandas pertenecientes a estos óxidos aparecen a bajas frecuencias (entre 800 y 1200 cm^{-1}) y con una absorción tan fuerte que no permite ninguna transmitancia; estas bandas son características de los enlaces Si-O y Al-O.

En este trabajo se ha utilizado la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) para estudiar posibles interacciones entre

CO adsorbido sobre Pt soportado ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Pt/SiO_2) y grupos hidroxilos superficiales del soporte. La información obtenida podría ser importante para interpretar resultados de caracterización de la superficie de los catalizadores y por ende en la interpretación del comportamiento catalítico de Pt soportado.

Parte Experimental

En este trabajo se utilizaron dos catalizadores de platino soportado de alto contenido de metal: 5% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y 6.3% Pt/SiO_2 . El catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se preparó por el método de impregnación de una alúmina **gamma** (Pechiney E4277) usando una solución de ácido cloroplátnico (Alfa Products) de concentración adecuada para obtener 5% de metal. La alúmina usada se calcinó previamente en aire a 873 K, resultando con un área superficial de 160 m^2/g . El secado del catalizador se realizó en un secador rotatorio a 353 K en flujo de aire y luego se guardó en un frasco de vidrio con tapa plástica. El catalizador de Pt/SiO_2 usado es una muestra de un catalizador estándar de referencia denominado EUROPT-1, preparado por la Johnson Matthey para el Grupo de Investigación en Catálisis del Consejo de Europa [8].

Para realizar los experimentos, las muestras de los catalizadores se prepararon en forma de pastilla. Se pulverizó una porción de catalizador en un mortero de ágata, se colocaron 30 mg entre dos hojas de mica y se prensaron en el pastillador aplicando una carga de 6 ton durante 2 min mediante una prensa hidráulica. Las pastillas obtenidas se recortaron en forma de rectángulo de 1 cm x 1.5 cm. Luego, se colocó una pastilla en la porta muestra y se introdujo en la celda infrarroja, la cual está conectada a una línea de gases. La celda usada consta de dos secciones: una sección de medición de espectros construida con acero inoxidable y provista con ventanas de NaCl, y una sección térmica hecha con tubo de vidrio Pyrex. La pastilla se puede mover de una sección a otra por medios magnéticos.

La pastilla se colocó en la sección térmica y se pretrató *in situ* según dos procedimientos que se describen a continuación:

1) Catalizador saturado con hidrógeno: i) secado a 393 K en flujo de Ar por 1 h, ii) reducción a 673 K en flujo de H₂ por 1 h, y iii) purga del H₂ con flujo de Ar a temperatura ambiente.

2) Catalizador sin hidrógeno: se usó el procedimiento anterior más los pasos siguientes, iv) calentamiento a 15 K/min hasta 673 K y enfriamiento hasta temperatura ambiente en flujo de Ar, (v) confinamiento del catalizador en la celda en atmósfera inerte durante la noche, y (vi) repetición del paso iv. La tasa de flujo de gas siempre fue de 30 ml/min.

Todos los gases usados fueron de muy alta pureza: argón de Matheson, UHP (>99.999%), con purificación adicional mediante una trampa de oxígeno (Oxy-trap de Alltech Associated). Hidrógeno proveniente de un generador Elhygen LDC/Milton Roy, pureza >99.999%. Una mezcla de 5% v/v de CO/Ar, preparada y analizada cromatográficamente en el laboratorio.

Después del tratamiento del catalizador, se colocó la celda vacía en la zona de observación y se registró el espectro *background*, utilizando una energía similar a la energía transmitida obtenida con la pastilla de catalizador en el camino óptico. Luego, se colocó de nuevo la muestra en la sección de medición y se tomó el espectro del catalizador reducido. El espectrómetro sustrae automáticamente el espectro *background*. A continuación, se pasó una mezcla de CO/Ar (5% v/v de CO) por la celda, bien sea en pulsos para obtener recubrimientos parciales de la superficie o en flujo durante 10 min para alcanzar la saturación; luego se esperó 10 min para que el flujo de Ar arrastre todo el CO gaseoso de la celda y, finalmente, se registró el espectro del catalizador más CO adsorbido.

La banda de CO adsorbido en forma lineal se utilizó para calcular el grado de recubrimiento como la fracción de la intensidad integrada de dicha banda relativa a la correspondiente al catalizador saturado con CO.

Los espectros infrarrojos se midieron con una resolución de 2 cm⁻¹ utilizando un espectrómetro FTIR Perkin-Elmer 1710 de un solo haz, equipado con un detector fotoconductor de telu-

ruro de mercurio y cadmio (MCT) enfriado con nitrógeno líquido. Cada espectro es el producto de la recolección de 100 barridos. Todos los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente en condiciones de flujo de un gas inerte.

Resultados y Discusión

En todas las figuras se muestran los espectros que corresponden a las dos regiones en las cuales se observan respectivamente las bandas de absorción de (i) las vibraciones de estiramiento del enlace O-H (2300-4000 cm⁻¹) y (ii) las vibraciones de estiramiento del enlace C-O y de deformación tipo tijera del ángulo H-O-H (1550-2150 cm⁻¹).

En la Figura 1 se muestran los espectros del catalizador de Pt/SiO₂ (a) saturado con hidrógeno, (b) y (c) con CO adsorbido a dos grados de recubrimiento: 60% y 100% (saturación), respectivamente. En el espectro del catalizador saturado con hidrógeno se observa una banda aguda a 3743 cm⁻¹, asignada a la vibración de estiramiento del enlace O-H de grupos silanoles aislados, y una banda muy ancha e intensa de 3700-3000 cm⁻¹, la cual ha sido asignada a la vibración de estiramiento del enlace O-H de grupos hidroxilos del soporte que interactúan mediante puentes de hidrógeno, incluyendo el agua adsorbida. Otra banda aparece a 1626 cm⁻¹ que ha sido asignada a la vibración de deformación angular tipo tijera del H₂O. Esta banda indica la presencia de moléculas de agua adsorbida en el soporte.

Al efectuarse la adsorción de CO, además de la aparición de las bandas de CO adsorbido en la forma lineal (2076 cm⁻¹) y puente (1830 cm⁻¹), se observaron los siguientes cambios en los espectros: i) la banda de 3700-3000 cm⁻¹ sufrió un mayor ensanchamiento hacia menores frecuencias y una disminución de la intensidad, y ii) la banda a 1630 cm⁻¹ presentó un ligero incremento de la frecuencia (4 cm⁻¹) y también una disminución de la intensidad. Estos cambios se hacen más pronunciados con el incremento del grado de recubrimiento, lo cual comprueba que los mismos fueron causados por el CO quimisorbido. Vale la pena resaltar que en esta experiencia, la adsorción de CO se efectuó en condiciones de flujo de un gas inerte (argón), eliminándose el CO de

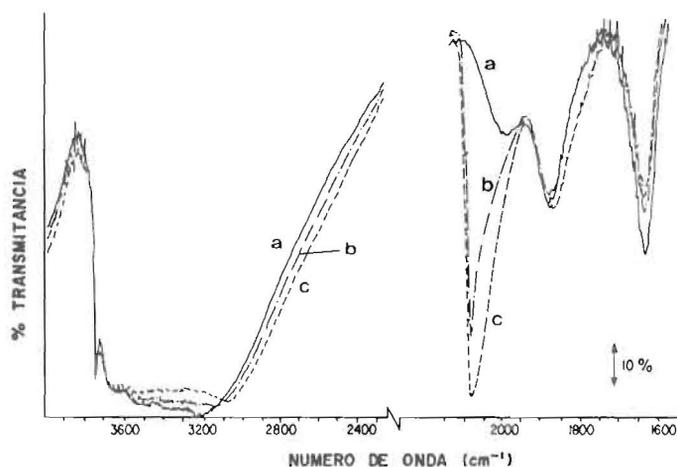


Figura 1. Espectros IR del catalizador Pt/SiO₂: (a) saturado con hidrógeno durante la reducción; (b) el catalizador anterior con CO adsorbido a un grado de recubrimiento de aprox. 60% y (c) con recubrimiento de 100% (saturado con CO).

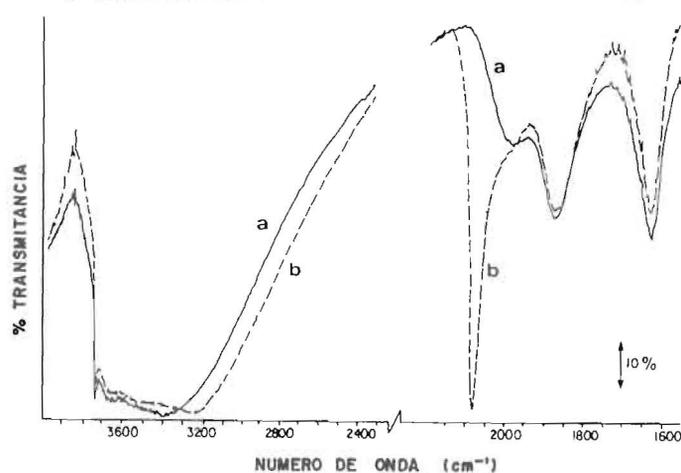


Figura 2. Espectros IR del catalizador Pt/SiO₂: (a) sometido a tratamiento para eliminar el hidrógeno adsorbido durante la reducción, y (b) luego saturado con CO.

la fase gaseosa y el CO fisisorbido (adsorción reversible).

Los efectos del CO quimisorbido sobre las vibraciones de las especies superficiales del soporte indican una interacción fuerte mediante puentes de hidrógeno entre moléculas CO adsorbido en la partícula de Pt y especies OH enlazadas circunvecinas. El mayor ensanchamiento de la banda de 3700-3000 cm⁻¹ parece indicar que esta interacción es más fuerte que la preexistente entre grupos OH. Las bandas anchas a frecuencias menores que 3600 cm⁻¹ causadas por la adsorción de moléculas polares sobre óxidos se han atribuido a grupos OH involucrados en puentes de hidrógeno [6,7]. La banda a 3743 cm⁻¹ no pre-

sentó ningún cambio, lo cual sugiere que el CO adsorbido no interactuó con los grupos OH aislados. Por otra parte, la asimetría de la banda de las especies de CO linealmente adsorbido sobre Pt puede ser atribuida a la interacción CO_(ads.)-OH_(sup.), dado que la formación de puentes de hidrógeno también produce una disminución de la frecuencia de la vibración de estiramiento del enlace C-O de grupos carbonilos [9,10]. Sin embargo, esta asimetría de la banda de CO lineal fue explicada por De La Cruz y Sheppard [2] como una operación del mecanismo de acoplamiento dipolar.

En la Figura 2 se muestran los espectros del catalizador de Pt/SiO₂ (a) sin hidrógeno y

(b) con CO adsorbido (saturado). En esta figura también se observan los cambios espectrales señalados anteriormente por efecto de la adsorción de CO, excepto que la intensidad de la banda a 1626 cm^{-1} aumentó ligeramente en lugar de disminuir. Comparando los espectros de los catalizadores sin CO adsorbido de las Figuras 1 y 2, se observa que la banda de $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ es menos ancha y la de 1626 cm^{-1} es menos intensa para el caso del catalizador sin hidrógeno, lo que estaría indicando que el catalizador se ha deshidratado parcialmente por efecto del tratamiento térmico usado para desorber el hidrógeno. Por otra parte, en la Figura 2 se observa que la banda de CO lineal aparece a mayor frecuencia (2081 cm^{-1}) y más aguda pero con menor intensidad integrada que aquella mostrada en la Figura 1. Esta disminución de la intensidad integrada de la banda de CO lineal se puede explicar por una disminución de la cantidad de CO adsorbido que ocurre como consecuencia de la disminución del número de átomos de Pt reducidos expuestos en la superficie. Para comprobar lo anterior, se determinó la quimisorción de CO mediante el método de pulso sobre el catalizador saturado con hidrógeno (durante la reducción) y después de tratado para eliminar el hidrógeno adsorbido, resultando valores de $\text{CO}/\text{Pt}_{(\text{total})}$ de 0.59 y 0.38, respectivamente. Estos valores se refieren a la cantidad de moles de CO que quedan adsorbidos sobre el catalizador por átomos de Pt totales, que son medidos siguiendo una técnica de pulsos similar a la utilizada en la referencia [13] para medir hidrógeno quimisorbido (HC y H/Pt) sobre Pt.

El calentamiento del catalizador en atmósfera inerte para desorber el hidrógeno quimisorbido puede causar la deshidroxilación parcial de la superficie del soporte. Adicionalmente, una mayor interacción metal-soporte puede ocurrir dada la alta temperatura (673 K) a la cual se sometió el catalizador en ausencia de hidrógeno. Frennet y Wells [8] señalaron que el cambio en el carácter de las partículas de platino observado por EXAFS (Espectroscopia de Absorción de Rayos X Extendida a la Estructura Fina) al evacuar a 520 K una muestra de catalizador EUROPT-1 recién reducido es el resultado de la formación de enlaces Pt-O. Esta interacción metal-soporte puede producir una transferencia de densidad electrónica desde el metal, causando un corrimiento de la banda hacia mayores frecuencias. Paralelamente, la menor concentración de grupos OH alrededor de partículas de Pt reduce el número de moléculas de CO adsorbidas que interactúan mediante puentes de hidrógeno, lo cual explica que la banda CO lineal sea más aguda. Probablemente, en el aumento de la frecuencia de dicha banda también pudiera contribuir la disminución de la cantidad de puentes de hidrógeno $\text{CO}_{(\text{ads.})}\text{-OH}_{(\text{sup.})}$, los cuales causan la disminución de la frecuencia de la vibración de estiramiento del enlace C-O de las moléculas de CO adsorbidas interactuantes.

En la Figura 3 se muestran los espectros del catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) saturado con hidrógeno y (b) saturado con CO. En la región de altas frecuencias se observa que la banda ancha e intensa de $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a

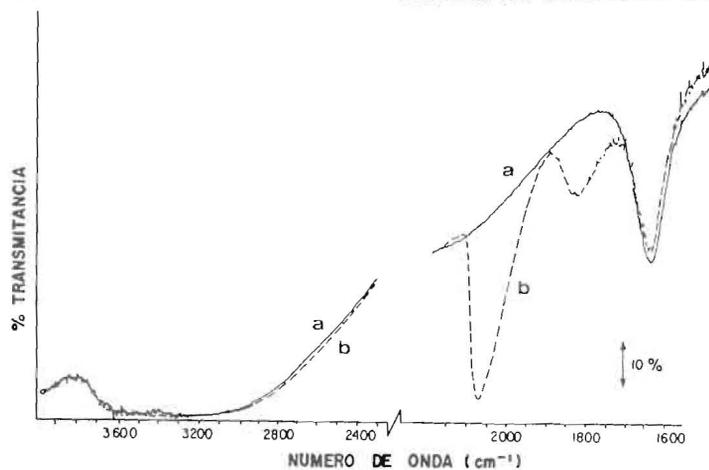


Figura 3. Espectros IR del catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) saturado con hidrógeno durante la reducción; (b) luego saturado con CO.

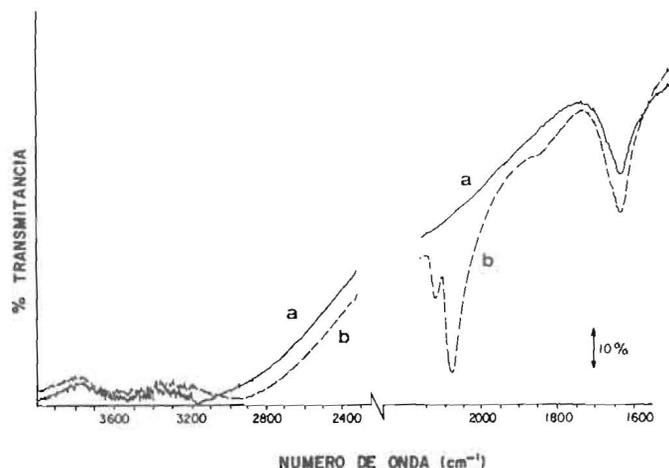


Figura 4. Espectros IR del catalizador Pt/Al₂O₃: (a) sometido a tratamiento para eliminar el hidrógeno adsorbido durante la reducción, y (b) luego saturado con CO.

los grupos OH asociados, se ensancha muy ligeramente a frecuencias menores que 3000 cm⁻¹ sin variación de su intensidad después de la adsorción de CO; mientras que la banda a 1633 cm⁻¹ sufre una pequeña disminución de la intensidad sin variación apreciable de su frecuencia. Las bandas atribuidas a CO adsorbido en las formas lineal y puente aparecen a 2070 y 1821 cm⁻¹, respectivamente. La primera de estas dos bandas sigue presentando la asimetría antes señalada y la segunda aparece con mayor intensidad que la mostrada en la Figura 1. Para este catalizador, cuyo soporte es alúmina, no se observa ninguna banda atribuible a grupos OH aislados (aluminoles).

En la Figura 4 aparecen los espectros del catalizador de Pt/Al₂O₃ (a) sin hidrógeno y (b) saturado con CO. En comparación con lo observado en la figura anterior, en la Figura 4 se observa un mayor ensanchamiento de la banda de 3000-3700 cm⁻¹ junto con una mayor disminución de la intensidad después de la adsorción de CO. Este resultado indica que los puentes de hidrógeno formados entre el CO adsorbido y los grupos OH superficiales son más fuertes en el catalizador sin hidrógeno que en aquél saturado con CO. Adicionalmente, se observa de nuevo en el catalizador sin hidrógeno que la intensidad de la banda a 1631 cm⁻¹ aumenta con la adsorción de CO como resultó en el catalizador de Pt/SiO₂.

De manera similar como ocurre con el catalizador de Pt/SiO₂, el catalizador de Pt/Al₂O₃ también se deshidrata parcialmente, debido al

tratamiento térmico aplicado para desorber el hidrógeno adsorbido durante la reducción, tal como lo indica la disminución de la intensidad de la banda a 1631 cm⁻¹ que se observa en los espectros de catalizador sin CO adsorbido de las Figuras 3 y 4. Esto indica que las partículas de platino metálico en el catalizador sin hidrógeno se encuentran rodeadas mayoritariamente por grupos OH estructurales del soporte. De esta manera, la interacción mediante puentes de hidrógeno ocurre entre grupos OH estructurales y CO adsorbido, la cual puede romper o debilitar la interacción entre estos grupos OH y el agua adsorbida remanente, ocasionando el aumento de la intensidad de la banda a 1630 cm⁻¹. Mientras que en el catalizador saturado con hidrógeno las partículas de Pt tienen en sus alrededores moléculas de agua adsorbidas, las cuales pueden interactuar mediante puentes de hidrógeno con el CO adsorbido causando la disminución de la intensidad de esta banda.

En la Figura 4 también se observan cambios en las bandas de CO adsorbido. La banda de CO lineal aparece a mayor frecuencia (2078 cm⁻¹) y más aguda que aquella mostrada en la Figura 3. La banda de CO puente aparece muy débilmente a 1850 cm⁻¹. Finalmente, se observa una banda a 2124 cm⁻¹, la cual ha sido asignada a CO adsorbido linealmente en sitios de átomos de Pt asociados con cloro [11]. Este cloro proviene de la descomposición del ácido cloroplatinico durante la reducción y se mantiene retenido en la alúmina. Durante el tratamiento térmico usado para de-

sorber el hidrógeno, el cloro reacciona con el platino formando dichos sitios. El hecho de que esta última banda no se observa en el espectro del catalizador recién reducido y saturado con CO (Figura 3), no indica que el catalizador no contiene cloro, sino que el platino no se encuentra asociado al cloro debido a la acción reductora del hidrógeno atómico adsorbido.

Conclusiones

En los catalizadores de Pt soportado sobre SiO_2 y Al_2O_3 , los cambios espectrales producidos por el CO quimisorbido sobre las vibraciones de las especies superficiales del soporte pueden ser explicados por una interacción fuerte mediante puentes de hidrógeno entre el CO adsorbido sobre las partículas de Pt y los grupos OH enlazados vecinos a estas partículas.

Agradecimientos

Se agradece al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de La Universidad del Zulia (CONDES) por el apoyo financiero prestado.

Referencias Bibliográficas

1. Eischens R.P. and Pliskin W.A., "The Infrared Spectra of Adsorbed molecules", *Advances in Catalysis*, Vol. X, 1-56, 1958.
2. De La Cruz C. and Sheppard N., "An exploration of the surfaces of some Pt/ SiO_2 catalyst using CO as an infrared spectroscopic probe", *Spectrochim. Acta*, Vol. 50A, 271-285, 1994.
3. Crossley A. and King D.A., "Infrared spectra for CO isotopes chemisorbed on Pt(111): Evidence for strong adsorbate coupling interactions", *Surface Science*, Vol. 68, 528-538, 1977.
4. Hollins P., "Effects of dipolar coupling on the intensity of infrared absorption bands from supported metal catalysts", *Spectrochim. Acta*, Vol. 43A, 1539-15 1987.
5. Knözinger H., "Probing acid sites by carbon monoxide", *Proceedings on the International Symposium on Acid-Base Catalysts*, Sapporo, Japan, November 28-December 1, 1988.
6. Little L.H., "Infrared Spectra of Adsorbed Species". Academic Press, 1966.
7. Hair M.L., *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Dekker, 1967.
8. Frennet A. and Wells P.B., "Characterization of the Standard Platinum/Silica catalyst EUROPT-1. 4. Chemisorption of Hydrogen", *Applied Catalysis*, Vol. 18, 243-257, 1985.
9. Silverstein R.M., Bassler G.C. and Morrill T.C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds". Wiley, p. 98, 1981.
10. Cotton F.A. and Wilkinson G., "Advanced Inorganic Chemistry" Interscience, Third Edition, p. 154, 1972.
11. Arteaga G., Choren E., Sánchez J. y Arteaga A., "Caracterización de catalizadores de platino soportado mediante espectroscopía en el infrarrojo de CO adsorbido", *Revista Técnica Univ. Zulia*, Vol. 16, No. 1, 11-20, 1993.
12. Wells P.B., "Characterization of the Standard Platinum/Silica catalyst EUROPT-1. 5. Chemisorption of carbon monoxide and of oxygen", *Applied Catalysis*, Vol. 18, 259-272, 1985.
13. Choren E., Hernández J.O., Arteaga A., Arteaga G., Lugo H., Arraez M., Parra A. and Sánchez J., "Catalyst Characterization by a Probe Reaction: The Number of Active Hydrogen", *Journal of Catalysis*, Vol. 126, 388-400, 1990.

Recibido el 11 de Junio de 1998

En forma revisada el 30 de Noviembre de 1998