



Doctoral Thesis

Modulation techniques for the application of FTIR/DRIFT spectroscopy in heterogeneous catalysis

Author(s):

Ortelli, Enrico Eugenio

Publication Date:

2000

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-003913334> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No 13694

**Modulation Techniques for the
Application of FTIR/DRIFT Spectroscopy
in Heterogeneous Catalysis**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of
Doctor of Technical Sciences

Presented by

Enrico Eugenio Ortelli
dipl. Chem.-Ing. ETH

born the 3rd December 1971
citizen of Meride (TI)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Alexander Wokaun, *examiner*
Prof. Dr. Alfons Baiker, *co-examiner*

Zürich 2000

Summary

In this work a new experimental method based on FTIR and DRIFT spectroscopy has been presented. The method is applicable to both qualitative and quantitative measurements in heterogeneous catalysis. The basis of the modulation theory, its advantages, limitations, possible improvements, and several examples are discussed. The necessary setup consists of the same components as used in standard studies of heterogeneously catalysed reactions, and includes mainly commercial parts.

The method is based on the idea that, from the analysis of the transformation of an input perturbation signal into a response signal, information about the investigated system can be obtained. Sinusoidal modulation of the reactant concentrations is chosen as the perturbation, which allows one to monitor the concomitant changes in the concentrations of different intermediates and products along the reaction pathway.

For quantitative measurements, the use of sinusoidal shaping of the modulation has the advantage that calibration curves (FTIR spectroscopy) and *ad hoc* mathematical models for the variation of the reflectivity of the used catalyst (DRIFT spectroscopy) are unnecessary. Several parameters are collected at the same time during a single measurement. The accumulated data provide information about the different characteristics of the investigated system, from which other kinetic and thermodynamic parameters can be derived.

The four essential components of a modulation experiment are the catalytic system, the modulation setup, the detection system, and the data analysis algorithms. These components are closely related to each other, and each characterised by a set of operating parameters. To achieve the optimum working conditions, all possible

parameters must be considered and tested. Extended test experiments have been carried out for this purpose.

The following reactions have been studied.

1. *Reaction pathway investigation.* As a test reaction, the methanol synthesis from CO/CO₂/H₂ over a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst was used. The investigation was performed using FTIR spectroscopy and possible reaction pathways were discussed in terms of standard chemical reaction engineering models. The modulation data were found to be represented by a set of series and parallel reactions.
2. *Reaction rate constants investigation.* The CO oxidation over a Pd₂₅Zr₇₅ based catalyst was studied in detail using DRIFT spectroscopy. Reaction rate constants as well as the rate limiting step were determined. The repetition of the experiments at different temperatures allowed the calculation of the activation energies of different reaction steps, as well as modelling the conversion in the corresponding catalytic tests.
3. *Investigation of a complex system.* The application of the modulation concept to study *in situ* (DRIFT) the reaction pathway and the reaction rate constants of a complex, solid-state catalysed reaction system is described. The methanol synthesis over a Cu₄₆Zr₅₄ based catalyst starting from H₂/CO and H₂/CO₂ was chosen as test reaction. Reaction rate constants as well as activation energies of the different reaction steps were determined.

Riassunto

In questo lavoro viene presentato un nuovo metodo sperimentale applicato alla spettroscopia FTIR e DRIFT, sia per ricerche quantitative che qualitative nel campo della catalisi eterogenea. Le basi del metodo, i vantaggi, i limiti, le possibili migliorie come pure diversi esempi di applicazione vengono riportati e discussi. Le infrastrutture e le apparecchiature necessarie per eseguire gli esperimenti sono le medesime che si usano per condurre normali ricerche in catalisi eterogenea.

Il metodo è basato sulla semplice idea che ogni azione induce una reazione, pertanto analizzando come reagisce un sistema che viene perturbato da un segnale definito, si possono ottenere informazioni sul sistema stesso. Modulando sinusoidalmente la concentrazione dei reattanti si ottiene un'oscillazione indotta nelle concentrazioni dei diversi composti intermedi così come dei prodotti.

L'uso di curve sinusoidali elimina la necessità di creare delle curve di calibrazione (spettroscopia FTIR) come pure l'elaborazione di modelli matematici *ad hoc* che tengano conto delle variazioni della riflettività del catalizzatore usato (spettroscopia DRIFT). Durante la medesima misurazione, diversi parametri sono raccolti allo stesso momento. Questi forniscono, da un lato, informazioni sulle differenti caratteristiche del sistema, dall'altro sono usati per ricavare dati riguardanti i processi cinetici come pure le caratteristiche termodinamiche del sistema stesso.

I quattro gruppi di elementi che limitano il sistema sono: il sistema di detezione, l'analisi dei dati, il dosaggio dei gas e il sistema catalitico. Dato che questi s'influenzano l'un l'altro, per ottenere le condizioni ideali di sperimentazione è necessario considerare tutti i possibili parametri. L'esecuzione di esperimenti per testare l'influsso dei vari parametri può diventare un processo lungo e impegnativo.

Gli esempi di applicazione presentati sono i seguenti.

1. *Classificazione del meccanismo di reazione.* Come reazione è stata scelta la sintesi del metanolo partendo da CO/CO₂/H₂ su un catalizzatore commerciale Cu/ZnO/Al₂O₃. La spettroscopia FTIR viene utilizzata per ottenere delle informazioni sui possibili meccanismi di reazione. I dati raccolti sono discussi basandosi sui modelli standard usati nel campo del genio chimico. Nel caso considerato viene dimostrata l'esistenza di reazioni in parallelo e in serie.

2. *Studio sulle costanti di reazione.* L'ossidazione del CO su un catalizzatore Pd₂₅Zr₇₅ viene analizzata in dettaglio usando la spettroscopia DRIFT. I dati raccolti vengono usati per determinare le velocità di reazione dalle quali si ottiene poi la reazione limitante. La ripetizione dell'esperimento a diverse temperature fornisce la possibilità di stimare l'energia di attivazione delle differenti reazioni presenti nonché la conversione.

3. *Studio di un sistema catalitico complesso.* Il concetto di modulazione viene applicato ad un sistema complesso quale la sintesi del metanolo su un catalizzatore Cu₄₆Zr₅₄ partendo da CO/CO₂/H₂. Il sistema viene analizzato *in situ* (DRIFT) al fine di ottenere informazioni sui meccanismi di reazione e sulle velocità di reazione, queste sono poi usate per stimare l'energia di attivazione delle differenti reazioni.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird eine neue experimentelle Methode präsentiert, die auf FTIR- und DRIFT-Spektroskopie basiert. Die Methode kann benutzt werden, um qualitative sowie quantitative Untersuchungen in der heterogenen Katalyse durchzuführen. Die Theorie der Modulationstechnik, Vorteile, Begrenzungen, mögliche Verbesserungen sowie Anwendungsbeispiele werden vorgestellt. Der notwendige Aufbau besteht aus ähnlichen Komponenten, wie sie bei Standarduntersuchungen in der heterogenen Katalyse eingesetzt werden.

Die Methode basiert auf der einfachen Idee, dass aus der Analyse der Umwandlung eines Störsignal in ein Antwortsignal Informationen über das untersuchte System erhalten werden können. Als Störsignal wird die sinusförmige Modulation der Konzentration eines der Edukte benutzt, so dass die dadurch verursachte Änderung der verschiedenen Zwischen- und Endprodukte beobachtet werden kann.

Der Einsatz von sinusförmiger Modulation eignet sich besonders für quantitative Analysen, da man auf Eichkurven (FTIR Spektroskopie) oder *ad hoc* entwickelte mathematische Modelle (DRIFT Spektroskopie), welche die optischen Eigenschaften des untersuchten Katalysators voraussetzen, verzichten kann. Weiterhin werden gleichzeitig mehrere Kenngrößen erhalten. Aus den Daten werden Informationen über die verschiedenen Eigenschaften des untersuchten System gewonnen, aus denen weitere kinetische und thermodynamische Parameter abgeleitet werden.

Die vier wesentlichen Komponenten des Experimentes sind die Beaufschlagung des katalytischen Systems, die Vorbereitung und Modulation der Feedgas-Konzentration, das Detektions-system und die Analyse der Daten. Diese beeinflussen sich gegenseitig, weswegen alle möglichen Parameter betrachtet werden sollen, um ideale

Reaktionsbedingungen zu finden. Zu diesem Zweck wurden eingehende Testmessungen durchgeführt.

Die folgenden Reaktionen wurden untersucht.

1. *Klassifizierung des Reaktionsmechanismus.* Als Test-Reaktion wurde die Methanol Synthese aus $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ über einen kommerziellen $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysator benutzt. FTIR-Spektroskopie wurde angewendet, um Informationen über mögliche Reaktionsmechanismen zu erhalten. Die Resultate wurden im Rahmen von Standard-Modellen der chemischen Reaktionstechnik diskutiert und lieferten im vorliegenden Fall Evidenz für das simultane Abläufen von seriellen und parallelen Reaktionen.

2. *Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.* Die CO-Oxidation über einem $\text{Pd}_{25}\text{Zr}_{75}$ -basierten Katalysator wurde mit DRIFT-Spektroskopie im Detail studiert. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der geschwindigkeits-limitierende Schritt konnte ermittelt werden. Durch Experimente bei verschiedenen Temperaturen wurden die Aktivierungsenergien der verschiedenen Schritte bestimmt und der Umsatz in den entsprechenden katalytischen Experimenten modelliert.

3. *Untersuchung eines komplexeren katalytische Systems.* Das Modulationskonzept wurde zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Methanolsynthese aus H_2/CO und H_2/CO_2 über einen $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ Katalysator verwendet. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergien der verschiedenen Reaktionsschritte wurden bestimmt.