

# Internet Electronic Journal\*

## Nanociencia et Moletrónica

Diciembre 2006, Vol. 4, N°3, pp. 785-794

### **Determinación selectiva de los átomos superficiales de Pt y de Re en nano-partículas metálicas en catalizadores de Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método químico**

**G. Corro\*, I. Herrera, C. Cano, J.L.G. Fierro<sup>1</sup>**

Laboratorio de Catálisis Ambiental. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.  
4 Sur 104, Puebla, Puebla 72000, México

<sup>1</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

\*E-mail: cs001380@siu.buap.mx.

recibido: 16 de Septiembre 2006

revisado: 28 de Septiembre 2006

publicado: 15 de Noviembre de 2006

Citation of the article:

G. Corro, I. Herrera, C. Cano, J.L.G. Fierro, Determinación selectiva de los átomos superficiales de Pt y de Re en nano-partículas metálicas en catalizadores de Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método químico, Internet Electrón. J. Nanocs. Moletrón. 2006, Vol. 4, N° 3. pp. 785-794

---

copyright © BUAP 2006

<http://www.revista-nanociencia.ece.buap.mx>

---

## Determinación selectiva de los átomos superficiales de Pt y de Re en nano-partículas metálicas en catalizadores de Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método químico

Grisel Corro\*, Israel Herrera, Carlos Cano, J.L.G. Fierro<sup>1</sup>

Laboratorio de Catálisis Ambiental. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.  
4 Sur 104, Puebla, Puebla 72000, México

<sup>1</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain  
\*E-mail: cs001380@siu.buap.mx

recibido: 16 de Septiembre 2006

revisado: 28 de Septiembre 2006

publicado: 15 de Noviembre de 2006

---

*Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón. 2006, Vol. 4, No.3, pags.785-794*

### Resumen

En esta investigación se describe un método fácil y de bajo costo para la determinación de los átomos superficiales de Pt y de Re en nano-partículas metálicas en catalizadores de Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El proceso está basado en las diferencias entre las actividades de quimisorción de H<sub>2</sub> y de O<sub>2</sub> a temperatura ambiente de ambos metales. Los análisis de XPS de los catalizadores confirmaron las determinaciones hechas por el método de quimisorción propuesto.

**PALABRAS CLAVE:** Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; dispersión selectiva de Pt y Re; XPS.

## 1 Introducción

La importancia de los catalizadores de reformación de gasolinas Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Re-Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1,2] ha creado un gran interés en el estudio de los procesos químicos de los catalizadores que contienen Re. En general, la adición de Re a un catalizador de Pt aumenta la cantidad producida de diesel y de gasolina a partir del petróleo [3]. Los catalizadores de Re han sido probados en la hidrogenólisis de hidrocarburos [4-6], hidrogenación de benceno [6,7] y recientemente en la aromatización catalítica de metano [9] y etano [10]. Estudios realizados en estos catalizadores, han demostrado que la quimisorción de oxígeno puede ser utilizada para la determinación del número de átomos de Re en la superficie de las nanopartículas metálicas en los catalizadores Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4] o del número total de átomos de Pt+Re en la superficie de las nanopartículas metálicas en los catalizadores Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5]. Sin embargo, en estos últimos, la composición superficial selectiva de Pt o de Re no se ha podido determinar. En general, se reporta únicamente el número total de átomos superficiales (Pt+Re).

En esta investigación, se propone un método simple basado en las diferentes propiedades de quimisorción de Pt y de Re para determinar selectivamente el número de átomos superficiales de cada uno de estos metales en los catalizadores bimetálicos Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Paralelamente se llevó a cabo un estudio de la composición superficial de las nano-partículas metálicas por medio de la espectroscopia foto-electrónica de rayos-X (XPS). Los análisis obtenidos por XPS están en perfecto acuerdo con los datos obtenidos por medio de la quimisorción de oxígeno y de hidrógeno para la determinación de la composición atómica de la superficie de los catalizadores.

## 2 Experimental

### 2.1. Preparación de los catalizadores

El soporte usado fue  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Merck con un tamaño de partícula de 0.063-0.200mm. Antes de utilización, el soporte fue calcinado durante 6 horas a 600°C en aire. Los catalizadores de Pt, Re y Pt-Re fueron preparados por el método de la impregnación usando NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O como sales precursoras de Pt y de Re en medio ácido (0.1 M HCl). La mezcla fue secada a 120°C durante 12 horas en aire. El catalizador así preparado fue calcinado en aire a 500°C durante 6 horas y reducido en hidrógeno puro a 500°C durante 8 horas. La Tabla 1 muestra las características de los catalizadores investigados.

Tabla 1  
Características de los catalizadores estudiados

Catalizador (soportado en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Contenido de los elementos (% en peso)			Átomos superficiales (10 <sup>-18</sup> g.cat. <sup>-1</sup> )		Dispersión metálica ( <i>D</i> )	
	Pt	Re	Cl	Pt	Re	Pt	Re
1%Pt	1.0	---	1.2	11.0	---	0.35	---
1%Pt-0.1%Re	1.0	1.0	1.2	11.0	2.2	0.35	0.68
1%Pt-0.5%Re	1.1	0.5	1.3	11.0	7.46	0.35	0.46
1%Pt-1%Re	1.0	1.0	1.3	11.0	12.26	0.35	0.38
1%Re	1.0	---	1.2	---	8.84	---	0.27

Los valores de dispersión metálica *D* se calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$D = \frac{A_{\text{sup}} X}{A_{\text{total}} X} \quad (1)$$

Donde:  $A_{\text{sup}} X$  es el número de átomos de X en la superficie /g· de catalizador.  
 $A_{\text{total}} X$  es el número de átomos totales de X /g· de catalizador.  
 X es Pt ó Re

Los valores de los contenidos elementales (Pt, Re y Cl) fueron determinados por medio de la espectroscopia de rayos-X de energía dispersa acoplado a un microscopio electrónico de barrido.

## 2.2. Quimisorción

Las determinaciones de las isothermas de quimisorción fueron llevadas a cabo usando un sistema volumétrico clásico de vidrio Pyrex de fácil construcción en cualquier laboratorio de investigación. Se utilizaron gases de ultra alta pureza (UHP) H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. La carga del catalizador en la celda de quimisorción fue de 1.0 g. La muestra fue reducida una segunda vez in-situ a 500°C durante 2 horas y sometida a un vacío de 10<sup>-6</sup> Torr a 500°C. Después de la evacuación, se introdujeron 700 Torr de H<sub>2</sub> a 500°C y la celda fue enfriada hasta 20°C. Este paso asegura la formación de las especies superficiales Pt-H<sub>ads</sub> y Re-H<sub>ads</sub> previniendo la oxidación del Re durante la evacuación a alta temperatura. A temperatura ambiente, la muestra es sometida a un vacío de 10<sup>-6</sup> Torr. Después de 1 hora, se lleva a cabo la isoterma de titulación OT,

*Oxígeno de titulación (OT)* fue medido por extrapolación a la presión 0 de la isoterma de titulación determinada entre 0 y 60 Torr. Después la muestra es sometida a un vacío de 10<sup>-6</sup> Torr durante 1 hora a temperatura ambiente antes de realizar la medida del hidrógeno de titulación.

*Hidrógeno de titulación (HT)* se obtuvo mediante la medida de dos isotermas. La primera isoterma proporciona la cantidad total de hidrógeno reaccionante. La segunda isoterma se lleva a cabo con el fin de determinar la cantidad de hidrógeno físicamente retenido y que es retirado de la superficie durante la evacuación. Cada isoterma consiste de 6 puntos experimentales. Las presiones de equilibrio se midieron entre 0 y 150 Torr. Los experimentos de quimisorción descritos también se llevaron a cabo en una muestra de alúmina pura para obtener el valor real de la quimisorción en los metales. No se observaron cantidades de H<sub>2</sub> ni la de O<sub>2</sub> quimisorbidas en la alúmina.

### 2.3. Análisis XPS

Los catalizadores fueron caracterizados por sus espectros foto-electrónicos. Estos espectros se obtuvieron utilizando un espectro-fotómetro equipado de un analizador hemisférico, operando en modo de paso de energía constante y un emisor de rayos-X monocromático MgK $\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  eV,  $1$  eV =  $1.603 \times 10^{-19}$  J) operando a 10mA y 12kV.

## 3 Resultados y discusión

Para la determinación de los átomos metálicos en la superficie de los catalizadores depositados en un soporte inerte como  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, etc., se procede a medir la cantidad de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ó CO que es adsorbida químicamente (quimisorbida) por los átomos en la superficie de las nano-partículas metálicas. Este proceso se lleva a cabo determinando la variación de la cantidad de gas quimisorbido en la muestra, en función de la presión del gas, a temperatura constante. Por extrapolación al origen de la curva, se determina la cantidad de gas quimisorbido a presión nula para eliminar los valores generados por las interacciones de las moléculas en la fase gas.

### *Quimisorción en el catalizador 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

El valor de la dispersión de Pt fue calculado de los datos de titulación H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> usando la relación de HT/OT/Pt = 1.5/0.75/1 [6] según las siguientes reacciones:



En el caso de 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el valor de la dispersión también fue determinada de los valores proporcionados por la doble isoterma de quimisorción (HC) según la siguiente reacción:



Esta isoterma fue obtenida por medio del proceso clásico: la muestra es reducida *in-situ* a 500°C, sometida a un vacío de  $10^{-6}$  Torr a 500°C y enfriada en vacío a la temperatura ambiente. A esta temperatura se lleva a cabo la primera isoterma de adsorción de H<sub>2</sub> que nos proporciona el H<sub>2</sub> de quimisorción y el H<sub>2</sub> retenido físicamente. La muestra es sometida a un vacío de  $10^{-6}$  Torr durante 10 minutos y se lleva a cabo una segunda isoterma para determinar la cantidad de H<sub>2</sub> retenido físicamente que fue retirado en vacío. Los resultados se muestran en la Tabla 2, los cuales muestran que los valores de la dispersión de platino calculados a partir de OT, HT y HC son similares. Por lo tanto, el efecto de enfriar un catalizador 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en atmósfera de hidrógeno no genera cambios en las propiedades de quimisorción de Pt.

Tabla 2. Valores de la dispersión de Pt calculados a partir de diferentes isotermas de adsorción.

Isoterma	Dispersión de Pt
HC (Quimisorción de hidrógeno)	0.39
OT (Titulación de oxígeno)	0.35
HT (Titulación de hidrógeno)	0.39

#### Quimisorción en el catalizador 1%Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

El catalizador monometálico 1%Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no mostró actividad en la reacción de titulación de hidrógeno HT. Este resultado muestra la alta afinidad de las partículas de Re por el oxígeno [6].

#### Quimisorción en los catalizadores Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los catalizadores bimetálicos Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron buenas actividades de quimisorción en OT y HT después de haber sido reducidos a 500°C. Los resultados sugieren que Pt es esencial en la reducción de Re en alúmina a esta temperatura. Los valores de la dispersión de Re fueron calculados a partir de los datos de titulación OT y HT, asumiendo una estequiometría 1:1 para H:Re [7,8] y 1:1 para O:Re [4,9] según las siguientes reacciones:



El comportamiento de los catalizadores monometálicos 1%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1%Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indica que los átomos de Pt y de Re en la superficie de las nano-partículas metálicas reaccionan con H<sub>2</sub> y con O<sub>2</sub> de la siguiente manera:

Gas de titulación

OT  
HT

Átomos de metal en la superficie

Pt y Re  
Pt

Esta constatación conduce a la determinación selectiva de los átomos superficiales de Pt y de Re según el siguiente proceso:

1. Los átomos de Pt en la superficie son calculados a partir de HT.
2. Los átomos de Re en la superficie son calculados de la diferencia OT – HT.

La Figura 1 muestra la evolución de la dispersión metálica de Pt y de Re en función del contenido de Re (% en peso) y la Figura 2 muestra el número de átomos superficiales de Pt y de Re calculados selectivamente en función del contenido de Re (% en peso). En estas figuras se puede observar que:

El número de átomos superficiales de Pt, permanece constante. Como los catalizadores bimetálicos fueron preparados manteniendo el contenido de Pt (% en peso) constante, la dispersión de Pt permanece constante (1). Esto implica que la presencia de Re no tiene ningún efecto en la distribución de los átomos de Pt en la superficie del catalizador.

- a. El número de átomos de Re en la superficie aumenta.

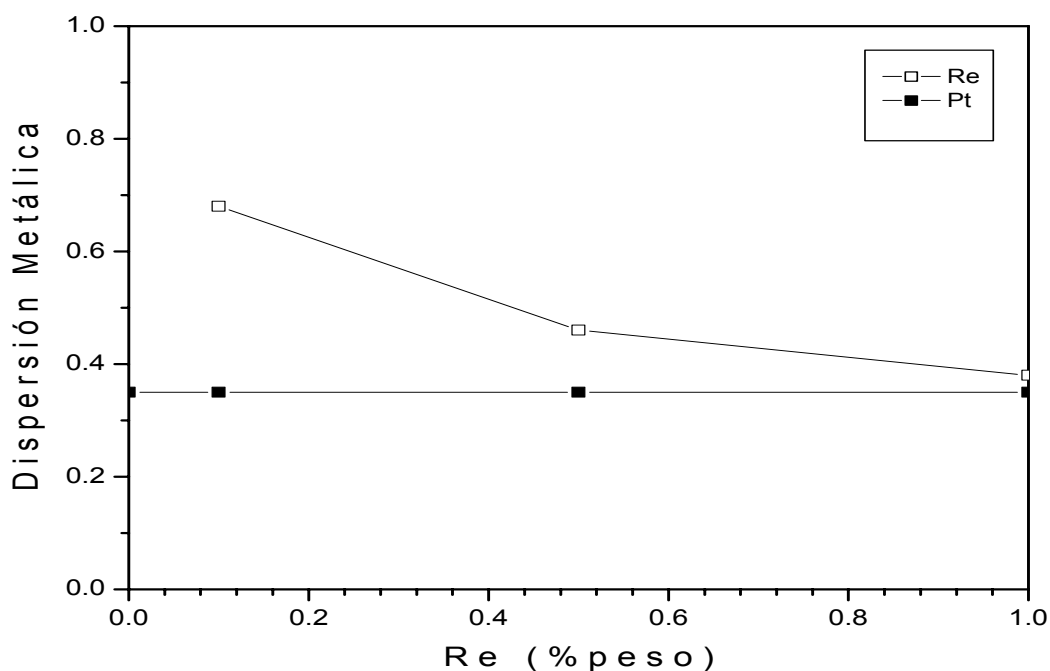


Figura 1. Evolución de la dispersión metálica en función del contenido de Re (% en peso) en los catalizadores Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

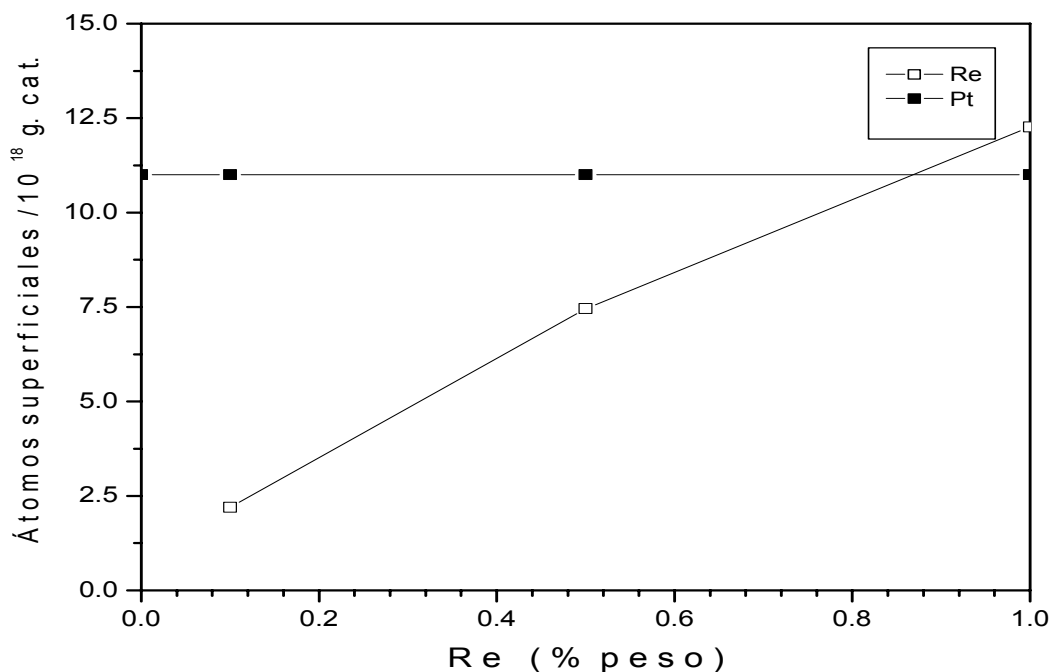


Figura 2. Evolución del número de átomos metálicos superficiales en función del contenido de Re (% en peso) en los catalizadores Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Estos resultados sugieren que los átomos de Pt y de Re se colocan en sitios específicos diferentes en la superficie de la alúmina. Esto implica que no hay interacciones geométricas ni electrónicas entre ellos. La suposición anterior fue confirmada por las determinaciones obtenidas de las energías de enlace de los electrones de valencia de los catalizadores estudiados por XPS y reportadas en la Tabla 3.

Tabla 3. Energías de enlace (eV) de los electrones de valencia de los catalizadores Pt-Re

Catalizador (soportado en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Re4f <sub>7/2</sub>	Pt 4d <sub>5/2</sub>
1%Pt	---	314.7
1%Pt-0.1%Re	40.7	314.8
1%Pt-0.5%Re	40.8	314.7
1%Pt-1.0%Re	40.8	314.6
1%Re	43.2	---

En esta tabla se puede observar que en los catalizadores bimetálicos, la energía de enlace de los electrones Pt 4d<sub>5/2</sub> es de 314.7 eV correspondiendo a platino en estado metálico, Pt(0) [10]. Este valor no cambió con la adición de Re. Ahora bien, la energía de enlace de los electrones de valencia Re4f<sub>7/2</sub> es de 40.7 eV que corresponde a renio



metálico Re (0) [10]. Este valor no cambió con el incremento de Re en el catalizador. Estos análisis confirman los resultados obtenidos por la quimisorción de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>: no hay interacciones electrónicas entre Pt y Re.

Es importante notar que el catalizador monometálico 1%Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró valores de la energía de enlace de los electrones de valencia Re4f<sub>7/2</sub> de 43.2 eV correspondiendo a renio en estado oxidado Re(II) [10]. El resultado anterior muestra que Pt es esencial en la reducción de Re en alúmina. Durante la reducción de los catalizadores a 500°C y en presencia de hidrógeno puro, Pt genera especies H que migran en la superficie del catalizador por el efecto de spill-over que llegan a las partículas de Re reduciéndolo al estado metálico. Este fenómeno no ocurre a temperatura ambiente por lo cual, la especie ReO formada durante la titulación OT no reacciona con el H<sub>2</sub> según la reacción (5), aún en presencia de Pt.

### 3 Conclusions

Los resultados presentados en esta investigación muestran que es posible determinar el número de átomos de Pt y de Re superficiales en catalizadores Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por medio de un proceso químico. El proceso está basado en la diferencia de actividades de quimisorción de Pt y de Re en la superficie del catalizador. ReO es muy estable a temperatura ambiente y no reacciona con H<sub>2</sub>. La especie PtO reacciona rápidamente con H<sub>2</sub> a temperatura ambiente, formando PtH. Por lo tanto este proceso permite la determinación de los átomos de Pt y de Re selectivamente:

- La isoterma de quimisorción HT proporciona el número de átomos de Pt en la superficie.
- La diferencia entre OT y HT proporciona el número de átomos de Re en la superficie.

### Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a SEMARNAT-CONACYT (proyecto 2002-C01-0212), DEGUSSA, y a la VIEP de la BUAP.

### REFERENCIAS

- [1] D. Bazin, D.; Borko, L.; Koppány, Zs.; Kovacs, I.; Stefler, G.: Catal.Lett., 84,169 (2002)
- [2] Gucci, L.; Stefler, G.; Borko, L.; Koppány, Zs.; Mizukami, F.: Appl. Catal. A, 246, 79 (2003).
- [3] Ducros, R.; Housley, M: Phys. Stat. Sol. A, 56, 187 (1979).
- [4] Isaacs, B. H.; Petersen, E. E.: J. Catal., 85, 1 (1984)
- [5] Prestvik, R.; Moljord, K.; Grande, K.; Holmen, A.: J. Catal., 174, 119 (1998)
- [6] Boudart, M. ; Nelson, J. E.: J. Catal., 4, 704 (1965)
- [7] Okal, J: Polish J. Chem. 76, 1505 (2002)

[8] Okal, J.; Kepinski, L.; Drozd, M.: J. Catal., 188, 140 (1999)

[9] Okal, J.; Kepinski, L.; Tylus, W.: J. Catal., 219, 362 (2003)

[10] Briggs, D.; Seah, M.P., Eds. "Practical Surface analysis by Auger and XPS", 2<sup>nd</sup> ed. Wiley, Chichester, UK, (1990)