CIENCIA 12(2), 164 - 172, 2004 Maracaibo, Venezuela

# Efecto del contenido de estaño en catalizadores PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Isabel Hómez, Douglas Rodríguez, Jorge Sánchez\* y Geomar Arteaga

Instituto de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Apartado Postal 15251, Maracaibo 4003A Venezuela

Recibido: 15-01-04 Aceptado: 26-05-04

### Resumen

En este trabajo se estudia el efecto del contenido de Sn en catalizadores de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados por impregnación a humedad incipiente con una solución acuosa de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y SnCl<sub>2</sub> en HCl 1M. El contenido de Pt fue de 0,5% p/p y el de Sn se varió entre 0 y 0,9% p/p (relación atómica Sn/Pt entre 0 y 3). Los catalizadores se caracterizaron por espectroscopia UV-Visible de reflectancia difusa, reducción a temperatura programada (TPR), quimisorción de hidrógeno (HC), y la hidrogenación de etileno como reacción sonda para determinar el número de hidrógeno activo NAH, la cantidad de hidrógeno quimisorbido HC(E) y la actividad catalítica. El diagrama TPR de la muestra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta dos picos de reducción a 508K y 663K, mientras que las muestras bimetálicas de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, particularmente la de mayor contenido de Sn muestra un pico a 468 K. El espectro UV-Vis del catalizador PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 0,9% de Sn presentó bandas a 205, 266, 380 y 457 nm; estas últimas tres bandas son características del complejo [PtCl<sub>2</sub>(SnCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Los valores de NAH, H/Pt(E) y H/Pt disminuyeron al aumentar el contenido de Sn en los catalizadores PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La actividad catalítica inicial para la hidrogenación de etileno en los catalizadores de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disminuyó con la adición de Sn. Estos resultados demuestran que al incrementar el contenido de Sn hay una mayor interacción entre Pt y Sn, debido a la formación del complejo [PtCl<sub>2</sub>(SnCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-2</sup>en la etapa inicial de preparación, que lleva a la formación de aleaciones o agregados PtSn durante la etapa de reducción y que afectan marcadamente la actividad catalítica y la cantidad de hidrógeno quimisorbido.

**Palabras clave:** Catalizadores bimetálicos; estaño; hidrogenación de etileno; platino; quimisorción de hidrógeno.

# Effect of Tin on PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

# Abstract

In this work the effect of the content of Sn was studied in catalysts of  $PtSn/Al_2O_3$ . These catalysts were prepared by incipient wetness impregnation with an aqueous solution of  $H_2PtCl_6$  and  $SnCl_2$  in HCl 1M. The content of Pt was of 0.5% p/p and that of Sn was varied between 0 and 0.9% p/p (Sn/Pt between 0 and 3). The catalysts were characterized by diffuse reflectance UV-visible spectroscopy, temperature programmed reduction, hydrogen chemisorption, and the ethylene hydrogen as a probe reaction to determine the number of active hydrogen NAH, the quantity of hydrogen chemisorbs HC(E) and the catalytic activity. The TPR diagram of the Pt/Al\_2O\_3 catalyst presents two reduction peaks at 508K and 663K, while the of

\* Autor para la correspondencia. E-mail: jlsancheza@luz.edu.ve

PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, particularly that of higher content of Sn, show a peak to 468 K. The UV-visble spectrum ot the PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with 0.9% of Sn presents bands at 205, 266, 380 and 457 nm. These last three bands are characteristic of the complex [PtCl<sub>2</sub>(SnCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-2</sup>. The values of NAH, H/Pt(E) and H/Pt diminished when increasing the content of Sn in the PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The initial catalytic activity for the ethylene hidrogenation in the catalysts of PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminished with the addition of Sn. These results demonstrate that when the Sn content increases, there is a bigger interaction between Pt and Sn due to the formation of the complex [PtCl<sub>2</sub>(SnCl<sub>3</sub>)<sup>2</sup>]<sup>-2</sup> in the initial stage of preparation of the bimetallic catalysts, that makes possible the formation of alloys or PtSn clusters during the reduction stage. This would affect the catalytic activity and the amount of chemisorbed hydrogen.

**Key words:** Chemisorption of hydrogen; hydrogenation of ethylene; NAH; platinum, PtSn catalysts; Tin.

## Introducción

Los catalizadores bimetálicos PtX (X=Re, Ir, Sn, etc.) soportados principalmente en alúmina, son utilizados en la reformación catalítica de nafta para incrementar el número de octano y/o el contenido Benceno-To-lueno-Xilenos en el producto de aromático (1, 2). Los catalizadores  $PtSn/Al_2O_3$  se están estudiando actualmente para ser utilizados en la deshidrogenación de parafinas livianas, entre ellas propano y butanos (3, 4).

Los catalizadores PtX/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poseen mejores propiedades catalíticas para la reformación de naftas que los catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: son desactivados en menor grado por la formación de depósitos carbonáceos (5), aumentan la selectividad hacia la formación de hidrocarburos de alto número de octano y presentan una mayor actividad en estado estacionario. (6). Cabe destacar que los efectos que produce la presencia del segundo metal son característicos y dependen de la naturaleza del mismo, de la relación atómica X/Pt, del método de preparación, del pretratamiento y de las condiciones de reacción (7-11).

Una gran variedad de técnicas espectroscópicas, de quimisorción y de reacciones sondas se han utilizado para estudiar la estructura y las propiedades catalíticas de los catalizadores bimetálicos PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12, 13). Sin embargo, en los catalizadores bimetálicos PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no está claramente establecido el papel del estaño en la mejora de la actividad catalítica y de la selectividad.

En este trabajo se estudian catalizadores de  $PtSn/Al_2O_3$  preparados por co-impregnación, y caracterizados por reducción a temperatura programada, espectroscopia UV-Visible, hidrogenación de etileno como reacción sonda y la quimisorción de hidrógeno.

## **Parte Experimental**

## Preparación de los catalizadores

Los catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron preparados por coimpregnación a humedad incipiente de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rhone-Poulenc, 60-80 mallas), la cual fue calcinada previamente a 700°C durante 5 h. Las soluciones acuosas de impregnación fueron preparadas a partir de ácido hexacloroplatínico hexahidratado, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O (40% Pt, Alfa) y cloruro estannoso SnCl<sub>2</sub> (98%, Aldrich chemical Co, Ltd) en una solución acuosa de HCl 1M. El contenido de Pt y de Sn en los catalizadores preparados se muestran en la Tabla 1.

#### Área especifica superficial

El área específica de la alúmina y del catalizador 0.5%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se determinó por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), en el equipo Micromeritics ASAP 2010, utilizando la adsorción de nitrógeno.

Composición (% en peso)		Relación molar
Pt	Sn	(Sn/Pt)
0,5	-	0
0,5	0,3	1
0,5	0,5	1,5
0,5	0,9	3
_	0,3	_
_	0,5	_
	0,9	_

Tabla 1
Composiciones y relaciones molares de los
catalizadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , y PtSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## Reducción a temperatura programada

Estas experiencias fueron realizadas en una línea construida de tuberías, conectores Swagelok y válvulas Whitey de tres y cuatro vías de acero inoxidable. Las muestras son colocadas en un tubo de cuarzo en forma de U (9 mm DE), que está conectado a una trampa rellena con tamiz molecular 5A. El consumo de H<sub>2</sub> se registró en un detector de conductividad térmica con filamentos de AuW<sub>2</sub>. Las muestras se secaron previamente a 393 K por 2 h en flujo de N<sub>a</sub> (99,99% Scott); luego se enfriaron hasta temperatura ambiente y posteriormente se realizó la reducción con una mezcla de 4,89% H<sub>a</sub>/Ar (GIV) calentando el catalizador desde 303 a 973K a una tasa de 10 K/min

## Espectroscopia UV-Vis

Los espectros UV-Visible se registraron en un espectrómetro Perkin Elmer Modelo Lambda 2, equipado con un accesorio de reflectancia difusa modelo RSA-PE-20 de Labsphere. Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una celda de cuarzo diseñada para realizar operaciones *in situ*, con ventanas de cuarzo, ópticamente pulidas, de 25 mm de diámetro, y una longitud de onda de corte inferior a 190 nm. El espesor de la muestra es de 3 mm, y los espectros se midieron en un rango de longitudes de onda entre 190 y 700 nm.

# Actividad catalítica

La actividad catalítica se determinó en una línea de reacción con operación en flujo. El reactor se cargó con una masa de catalizador entre 20 y 70 mg, mezclado con vidrio pyrex molido (60/80 mallas) hasta completar 250 mg de masa total. La muestra se secó en flujo de Ar (30mL/min) a 393K por 2 h, luego se calentó en flujo de Ar hasta 673 K; a esta temperatura se redujo en H<sub>2</sub> (30 mL/min) por 2 h, y luego se enfrió en flujo de H<sub>2</sub> hasta 296 K, finalmente se pasó un flujo de Ar durante 10 min. El reactor se sumergió en un baño refrigerante de hielo y agua, y luego se pasó la mezcla de reacción, compuesta de H<sub>2</sub> (25,6 kPa), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (7,12 kPa) y Ar (68.15kPa). Los análisis del efluente del reactor se realizaron cada 7 minutos en un cromatógrafo Perkin-Elmer acoplado a la línea de reacción, equipado con un detector de conductividad térmica y una columna de 1.8 m empacada con Choromosorb 102.

## Número de hidrógeno activo (NAH), hidrógeno quimisorbido HC(E) y relación H/ Pt

El número de hidrógeno activo (NAH), la cantidad de hidrógeno quimisorbido HC(E) y la relación H/ Pt(E) se determinaron utilizando el método de la hidrogenación de etileno como una reacción sonda. desarrollado por Choren y cols. (10). El reactor se cargó con 250 mg de catalizador. Las muestras fueron secadas a 393K en flujo de Ar, durante dos horas, seguido por un calentamiento desde 393 hasta 673 K a razón de 10 K/min; una vez a 673 K la muestra se redujo en flujo de H, por 2 h, luego se enfrió hasta temperatura ambiente en hidrógeno y se pasó Ar durante 15 min. Finalizadas estas etapas, se lleva a cabo la titulación del hidrógeno quimisorbido con etileno hasta que la cantidad de etano formado es despreciable, y luego el etileno adsorbido se titula con pulsos de hidrógeno.

La cantidad de hidrógeno quimisorbido expresada como la relación H/Pt, también se determinó en un equipo Micromeritics ASAP 2010, utilizando el procedimiento estándar de limpieza del catalizador propuesto por Choren y cols. (10)

### **Resultados y Discusión**

### Preparación de catalizadores

Durante la preparación de los catalizadores se registró el color de las soluciones de impregnación, los cuales se listan en la Tabla 2 para cada catalizador. Tal como se observa en esta tabla, al agregar las soluciones de SnCl<sub>2</sub> a la de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> se produce un cambio de color de amarillo-naranja a un color rojizo, que se intensifica a medida que aumenta el contenido de Sn. Este hecho se ha relacionado con la formación del complejo (PtCl<sub>2</sub>(SnCl<sub>3</sub>),)<sup>-2</sup> que tiene lugar por medio de las siguientes reacciones(14):

 $(PtCl_6)^{2^-} + (SnCl_3)^- \Leftrightarrow (PtCl_4)^{2^-} + (SnCl_6)^{2^-}$   $SnCl_2 + Cl^- \Leftrightarrow (SnCl_3)^-$  $(PtCl_4)^{2^-} + 2(SnCl_3)^- \Leftrightarrow (PtCl_2(SnCl_3)_2)^{2^-} + 2Cl^-$ 

La forma mas estable de este complejo es la *trans*, la cual posee un color rojo característico (14). Por espectroscopia Mössbauer también se ha detreminado la presencia del complejo ( $PtCl_2(SnCl_3)_2$ )<sup>2</sup> en soluciones de coimpregnación con relaciones molares Sn/Pt igual a 2 y 3 (15-16).

#### Área especifica superficial

En la Tabla 3 se presenta el área superficial de la  $\gamma$ -alúmina y del catalizador 0,5%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estas áreas son muy similares debido al bajo contenido de Pt en el catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Reducción a temperatura programada

Los diagramas de TPR se presentan en la Figura 1. En el TPR de la  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no se ob-

Tabla 2		
Coloración de las soluciones de impregnación		
utilizadas en la preparación de los		
catalizadores		

Catalizador	Color de las soluciones de impregnación
0,5%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Amarillo-Naranja
0,5%Pt-0,3%Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rojizo
0,5%Pt-0,5%Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Más rojizo
0,5%Pt-0,9%Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rojo intenso
0,3%Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Amarillo tenue
0,5%Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Más amarillo que la anterior
0,9%Sn//Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Incolora

Tabla 3 Área superficial de la  $\gamma$ -alúmina y del catalizador de 0,5%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Muestra	Área Superficial
Alúmina	170,4
0.5%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	185,9

servó ningún pico de consumo de H<sub>2</sub> hasta 973 K. Barias y col (3) observaron un pico a 1013 K correspondiente a la reducción de la alúmina. En el TPR del catalizador Pt/Al<sub>a</sub>O<sub>a</sub> se observan dos picos, uno a 508 K y otro a 663 K. En muestras calcinadas de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también se ha observado la ocurrencia de dos picos de reducción (8, 17, 18). El primer pico se ha asociado a una interacción débil del complejo de Pt con el soporte y el segundo a una interacción fuerte con una pequeña fracción de la superficie del soporte (19, 20, 21). Mediante la espectroscopia UV visible por reflectancia difusa se ha encontrado que el Pt es adsorbido en la alúmina como  $[PtCl_{e}]^{2}$  v  $[PtCl_{e}(H_{0}O)]^{2}$  (22, 23).

En los TPR de los catalizadores de  $Sn/Al_2O_3$  se observa que se desarrolla un solo pico a 600 K, cuya intensidad aumenta

con el contenido de Sn. El incremento en la intensidad del pico al aumentar el contenido de Sn puede deberse a que hay una mayor cantidad de Sn débilmente interaccionando con la  $Al_2O_3$ . En muestras calcinadas de  $Sn/Al_2O_3$  ha sido reportada la ocurrencia de un solo pico de reducción a 560 K, cuyo consumo de hidrógeno corresponde a la reducción de Sn (IV) a Sn(II) (6).

Los diagramas TPR de los catalizadores de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan un pico a 460-480 K con un hombro a 510K, que desaparece a medida que aumenta el contenido de Sn. Igualmente se observa una banda de consumo de hidrógeno no muy bien definida entre 570 y 800 K, que disminuye a medida que aumenta el contenido de Sn. En los catalizadores de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con mayor contenido de Sn aparece un solo pico a 468 K cuya intensidad es mucho mayor que la del primer pico en las muestras de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En las muestras de menor contenido de Sn el hombro que aparece con el primer pico se puede asociar a la reducción de especies de Sn. La reducción simultánea de las especies de Pt y Sn puede conducir a la formación de aleaciones o agregados Pt-Sn, proceso que se favorece al aumentar la cantidad del complejo  $[PtCl_2(SnCl_3)_2]^2$  formado al incrementar el contenido de Sn. Esto se corresponde con el aumento del color rojizo en las soluciones de coimpregnación. En catalizadores de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por impregnación sucesiva, también se ha reportado la ocurrencia de un solo pico de reducción entre 523 Ky 566 K en muestras calcinadas (3, 24, 25) y a 520 K para muestras frescas (6, 26, 27)

#### Espectroscopia UV-Vis

En la Figura 2 se presentan los espectros UV-Vis por reflectancia difusa de muestras frescas de  $\gamma$ -alúmina y de Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el espectro de la alúmina se observa una sola banda a una longitud de onda de 240 nm, al igual que lo observado por Choren y cols. (27). En las muestras de Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de menor contenido de Sn se observó una banda a 240 nm, mientras que en la muestra de



Figura 1. Diagramas TPR de la alúmina y de los catalizadores  $Pt/Al_2O_3$ ,  $Sn/Al_2O_3$ , y  $PtSn/Al_2O_3$ .



Figura 2. Espectros UV-Vis de la alúmina y de los catalizadores de Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

0.9%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la banda se presenta a 229 nm. Baronetti y cols. (8) asociaron una banda a 210 nm a Sn(IV). Los espectros de los catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se muestran en la Figura 3. El espectro del catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta una banda a 229 nm asociada a las transferencias de car-

ga del Cl al Pt y dos hombros a 335 y 415 nm asociados a transiciones d-d (28). En los catalizadores de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con mayor contenido de Sn, los espectros presentan dos bandas a 205 y 266 nm y dos hombros a 380 y 457 nm; mientras que en los catalizadores con menor contenido de Sn las bandas se observan a 214 y 237 nm y un hombro a 330nm. El espectro del catalizador bimetálico con 0.5% Sn presenta adicionalmente un hombro a 430 nm. Las bandas a 266, 380 y 457nm presentes en el catalizador de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 0,9% de Sn han sido identificadas como características del complejo [PtCl<sub>2</sub>(SnCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-2</sup> y la banda a 205nm corresponde a especies de Sn(IV) (8).

En los catalizadores bimetálicos con menor contenido de Sn, a excepción de las bandas a 214 nm atribuible a especies de Sn (IV), el resto las bandas de absorción se encuentran a longitudes de onda cercanas a las del catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta similitud de bandas sugieren que la mayor parte de las especies de Pt adsorbidas no forman el complejo [PtCl<sub>2</sub>(SnCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2</sup>. Esto se corresponde con la más tenue coloración rojiza observada en la solución de impregnación de estos catalizadores.

## Número de hidrógeno activo (NAH) y relaciones H/ Pt

Los valores del NAH, H/Pt (E) y H/Pt se listan en la Tabla 4. En el catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los valores de H/Pt(E) y H/Pt son muy similares entre si, tal y como fue reportado por Choren y cols. (10). Por el contrario, en los catalizadores bimetálicos los valores de H/Pt son mayores a los de H/Pt(E). La etapa de titulación en la que se determina H/Pt (E) involucra la titulación de etileno adsorbido, por lo tanto la adición de Sn disminuye la capacidad de adsorción del Pt para la de adsorción de etileno, ya que el etileno no se adsorbe sobre el Sn (29, 30).

En los catalizadores  $PtSn/Al_2O_3$ , la disminución de la cantidad de etileno que se adsorbe sobre el Pt, se debe a que una mayor

14 13 205 266 0.5%Pt-0.9%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12 14 10 12 229 380 0.5%Pt-0.5%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5%Pt-0.5%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.6%Pt/0.5%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.6%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.6%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.6%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.6%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.6%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.6%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5

Figura 3. Espectros UV-Vis de la alúmina, del catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de los catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 4 Valores de NAH, H/Pt(E) y H/Pt de los catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Catalizador	NAH	H/Pt(E)	H/Pt
0,5%Pt $/Al_2O_3$	0,7	0,83	1,19
0,5%Pt–0,3% Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	0,25	0,54
0,5%Pt–0,5% Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Despreciable	0,21	0,34
0,5%Pt–0,9% Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Despreciable I	Despreciable	0,18
0,3%Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	_	_	0,01

cantidad de Pt está asociado al Sn, probablemente formando agregados o aleaciones Pt-Sn que se favorecen por la presencia del complejo [PtCl<sub>2</sub>(SnCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-2</sup>, que se forma durante la preparación de los catalizadores. En catalizadores PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por impregnación secuencial, también se han reportado resultados similares (9).

#### Actividad catalítica

En la Figura 4 se presenta la actividad catalítica superficial, As  $(s^{-1})$ , vs tiempo (min), observándose que la actividad catalítica disminuye a medida que aumenta la

cantidad de Sn agregado a los catalizadores de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este mismo comportamiento también es observado en los valores de la actividad catalítica inicial por átomo de Pt total ó por átomo de Pt superficial presentados en la Tabla 5. Este efecto de Sn sobre la actividad catalítica ha sido asociado a una mayor interacción PtSn o a la dilución de los agregados de Pt por el Sn (31). El Pt también podría estar modificando electrónicamente por la presencia de Sn(0) o por la formación de aleaciones intermetálicas PtSn (32). Resultados similares se han reportado para la hidrogenación de etileno, 1-hexeno y benceno, en los cuales se ha encontrado que la actividad decrece con la adición de Sn en catalizadores PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo más pronunciado este efecto en la hidrogenación de etileno (9,30).

La menor actividad de los catalizadores  $Pt-Sn/Al_2O_3$  puede deberse a la disminución de la cantidad de etileno adsorbido por efecto del Sn adicionado (33). En la literatura se ha reportado valores más pequeños del calor de adsorción de etileno en catalizadores de Pt-Sn con una relación Sn/Pt=1,5 que en catalizadores monometálicos de Pt (34).

La disminución en los valores del NAH, H/Pt, H/Pt(E) y de la actividad catalítica para la hidrogenación de etileno concuerdan con la formación de mayor proporción de agregados y/o aleaciones de PtSn, a medida que aumenta el contenido de Sn adicionado en los catalizadores de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Conclusiones

El comportamiento de los catalizadores  $PtSn/Al_2O_3$ , preparados por coimpregnación, es fuertemente afectado por el aumento de la cantidad de Sn agregado. En este trabajo se demuestra que al incrementar el contenido de Sn puede haber una mayor interacción entre Pt y Sn, lo que afecta la actividad catalítica y la cantidad de hidrógeno quimisorbido.

Los resultados TPR y UV-Vis demuestran que esta interacción se debe a la forma-



Figura 4. Actividad Catalítica superficial (s<sup>-1</sup>) vs tiempo (min) de los catalizadores: 0.5%Pt /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5%Pt-0.3%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5%Pt -0.5%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5%Pt 0.9%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 5 Actividad catalítica inicial (Ao) de los catalizadores Pt/Al,O, y PtSn/Al,O,

Catalizador	Actividad Inicial (Ao)	Actividad Inicial (As, <sub>o</sub> )
0,5 % Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,8	20,94
0.5%Pt – $0.3%Sn/Al2O3$	1,81	3,56
0.5%Pt – $0.5%Sn/Al2O3$	0,27	0,88
0,5%Pt – 0,9% Sn/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (70 mg)	0,02	0,23

ción del complejo  $[PtCl_2(SnCl_3)_2]^{-2}$  durante la impregnación, lo cual conduce a la formación de agregados y/o aleaciones bimetálicas de Pt y Sn después de la reducción a altas temperaturas con hidrógeno.

## Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Consejo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES) y por el FONACIT proyecto S1-200200289.

# **Referencias Bibliográfícas**

- RHODES A.K., OGJ. International refining-catalyst compilation Oil Gas Journal Oct. 2, 1995.
- 2. GATES B., KATZER J.Y., SHUIT G.C. Chemistry of Catalytic Processes. Chemical Engineering series. McGrawHill, New York (USA), pp. 236-238, 1979.
- BARIAS O., HOLMEN A., BLEKKAN E. Journal of Catalysis 158: 1-12, 1996.
- WAKUI K., SATOH K., SAWADA G., SHIO-ZAW K., MATANO K., SUZUKI K., HAY-AKAWA T., YOSHIMURA Y., MURATA K., MIZUKAMIB F. *Applied Catalysis A: General* 230: 195–202, 2002.
- SAHOO S.K., RAO P.V.C., RAJESHWER D., KRISHNAMURTHY K.R., SINGH I.D. *Applied Catalysis A: General* 244: 311–321, 2003.
- DAUTZENBERG F.M., HELLE J.N., BI-LOEN P., SACHTLER W.M.H. Journal of Catalysis 63: 119-128, 1980.
- OUDENHUIJZEN M., KOOYMAN P., TAP-PEL B., VAN BOKHOVEN J., KONINGS-BERGER D. *Journal of Catalysis* 205: 135-146, 2002.
- BARONETTI G., DE MIGUEL S., SCELZA O., FRITZLER M., CASTRO A. *Applied Catalysis* 19: 77-85, 1985.
- SÁNCHEZ J., SEGOVIA N., MORONTA A., ARTEAGA A., ARTEAGA G., CHOREN E., Applied Catalysis A 101: 199-206, 1993.
- CHOREN E., HERNÁNDEZ J., ARTEAGA A., ARTEAGA G., LUGO H., ARRAEZ M., PARRA A., SÁNCHEZ J. *Journal of Cataly*sis 126: 338-400, 1990.
- MARGITFALVI J.L., HEGEDUS M., TALAS E. Controlled Surface Reactions for preparation of Sn-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 8<sup>th</sup> international Congress on Catalysis, Berlin (Alemania), pp. 903-914, 1986.
- BALAKRISHNAN Y COLBS. Journal of Catalysis 127: 287-306, 1981.

- MERLEN E., BECCAT P., BERTOLINI J., DELICHERE P., ZANIER N., DIDILLON B. Journal of Catalysis 159: 178-188, 1996.
- LEI YUAN JIN. *Applied Catalysis* 7: 33-38, 1991.
- YURKENKO E.N., KUZNETZOV V.I., MEL-NIKOVA V.P., STARTSEV A.N. *Catalysis Letters* 23: 113-117, 1983.
- BERNDT V.H., MEHNER H., VOLTER J., MEISEL W. Anorg Allg Chemical 429: 47-56, 1978.
- CHOREN E. Caracterización de catalizadores de Platino- Alúmina por medio de la reacción de hidrogenación de etileno (Tesis Doctoral). Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires (Argentina), pp. 114, 1985.
- HERNÁNDEZ J., CHOREN E. Termochemical Acta 71: 265-272, 1983.
- FINOL D.M. Caracterización de catalizadores de Platino soportados por reducción a temperatura programada. (M.Sc. Theces), La Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela), pp. 59, 1989.
- BURCH R. Journal of Catalysis 71: 348-359, 1981.
- DE MIGUEL S., BARONETTI G., CASTRO A., SCELZA O. *Applied Catalysis* 45: 61-69, 1988.
- SHELIMOV B., LAMBERT J., CHE M., DIDILLON B. *Journal of Catalysis* 185: 462-478, 1999.
- JACKSON S., WILLIS J., MCLELLAN G., WEBB G., KEEGAN M., MOYES R., SIMP-SON S., WELLS P., WHYMAN R. *Journal of Catalysis* 139: 191-206, 1993.
- 24. PASSOS F., ARANDA D., SCHMAL M. *Journal of Catalysis* 178: 478-488, 1998.
- ARANDA D., NORONHA F. SCHMAL M., PASSOS F. *Applied Catalysis A* 100: 77-84, 1993.
- SEGOVIA N. Caracterización de catalizadores bimetálicos mediante una reacción sonda. (M.Sc. Theces), La Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela), pp. 58, 1989.

- CHOREN E., HOMEZ I., ZÁRRAGA J., BURIEL M. *Revista Técnica Ing Univ Del Zulia* 22: 18-27, 1999.
- LIETZ G., LIESKE H., SPINDLER H., HANKE W., VOLTER J. Journal of Catalysis 81: 17-25, 1983.
- SEGOVIA N., SANCHEZ J., CHOREN E., ARTEAGA G., ARTEAGA A., *Revista Técnica Ing Univ Del Zulia* 14: 15-19, 1991.
- 30. PALAZOV A., BONEV CH., KANIDOV G., SHOPOV D., LIETZ G., VOLTER J. *Journal of Catalysis* 71: 1-8, 1981.

- PASSOS F.B., DONATO A.G., SCHMAL M. Journal of Catalysis 178: 478-488, 1998.
- De MIGUEL S.R., BARONETTI G.T., CAS-TRO A.A., SCELZA O.A. The Effects of Different Preparation Techniques on the Characteristics of Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Symposium on Advances in Naphta Reforming, New Orleans (USA), pp. 705-715, 1987
- PASSOS F.B., SCHMAL M., VANNICE M.A., Journal of Catalysis 160: 118-124, 1996.
- PAFFETT M.T., GEBHARD S.C., WINDHAM R.G., KOEL B.E., *Surf Sci* 223: 449-454, 1989.