

Efecto del método de preparación en catalizadores PtSn/Al₂O₃ con alto contenido de estaño sobre la hidrogenación de etileno

Douglas Rodríguez, Carlos Quintero, Jorge Sánchez y Geomar Arteaga*
Instituto de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia,
Apartado 15251. Maracaibo 4003A, Venezuela.

Recibido: 25-06-04 Aceptado: 22-03-06

Resumen

En este trabajo se estudia el efecto sobre la hidrogenación de etileno del método de impregnación en catalizadores de PtSn/Al₂O₃ con un alto contenido de estaño, preparados por coimpregnación e impregnación secuencial con soluciones acuosas de H₂PtCl₆ y SnCl₂. Los catalizadores se caracterizaron por espectroscopía UV-visible de reflectancia difusa, reducción a temperatura programada y la hidrogenación de etileno como reacción sonda. Las muestras frescas de catalizadores (Pt-Sn)/Al₂O₃ y Sn-(Pt/Al₂O₃) presentaron una coloración rojiza y bandas en el UV-visible similares a las de la solución de H₂PtCl₆ + SnCl₂ + HCl; mientras que en los catalizadores Pt-(Sn/Al₂O₃) la coloración fue amarilla y las bandas fueron diferentes. En los TPR de las muestras frescas y calcinadas de todos los catalizadores bimetalicos se observó un solo pico de reducción a una temperatura de 492K cercana a la de Pt/Al₂O₃ y mucho menor que la de 668K observada en el catalizador de Sn/Al₂O₃. La adición del Sn causó una disminución apreciable de la relación molar H/Pt, del número de hidrógeno (NAH) y de la actividad catalítica. La disminución de la relación molar H/Pt y de la actividad puede deberse a la formación de agregados o aleaciones de Pt-Sn, lo cual es favorecido por la alta cantidad de estaño presente en los catalizadores y por la formación del complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻ durante la etapa de impregnación.

Palabras clave: Catalizadores bimetalicos; estaño; NAH; platino; quimisorción de hidrógeno.

Effect of the preparation method in PtSn/Al₂O₃ catalyts with high content of tin on the ethylene hydrogenation

Abstract

The effect of the preparation method on the ethylene hydrogenation was studied in PtSn/Al₂O₃ catalysts with a high tin content. The catalysts were prepared by coimpregnation and sequential impregnation with aqueous solutions of H₂PtCl₆ and SnCl₂. The catalysts were characterized by diffuse reflectance UV-VIS spectroscopy, temperature programmed reduction (TPR), CO chemisorption and ethylene hydrogenation as a probe reaction. The fresh catalysts of (Pt-Sn)/Al₂O₃ and Sn-(Pt/Al₂O₃) presented a coloration and UV-Vis bands similar to those of the solution of H₂PtCl₆ + SnCl₂ + HCl; while in the Pt-(Sn/Al₂O₃) catalyst the coloration and the

* Autor para la correspondencia: E-mail: jlsancheza@luz.edu.ve. Phone fax +58-261-598797.

bands were different. The TPR diagrams of fresh and calcined PtSn/Al₂O₃ catalysts showed a single reduction peak at temperature of 492K near to that of the Pt/Al₂O₃ and lower than the peak at 668K observed in the TPR diagrams of the Sn/Al₂O₃ catalyst. The Sn addition caused an appreciable decrease of the molar H/Pt ratio, the number of active hydrogen (NAH) and the catalytic activity. The decrease of the molar H/Pt ratio and the activity can be due to the formation of ensembles or alloys of Pt-Sn, this is favoured by the high quantity of tin presents in the catalysts and for the formation of the (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻ complex during the stage of impregnation.

Key words: Bimetallic catalysts; chemisorption of hydrogen; NAH; platinum; Tin.

Introducción

En la amplia gama de catalizadores bimetalicos se encuentran los de Pt-Sn/Al₂O₃. El Sn es un metal inactivo, pero buen promotor del Pt en los procesos de reformación catalítica de naftas (1). El papel y el estado de oxidación del Sn en catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃ después de los tratamientos de activación, así como también la influencia de las distintas condiciones de impregnación en la naturaleza y distribución de las diferentes especies de Pt, Sn y Pt-Sn, han sido temas de amplio debate en la literatura (2, 3). Muchos estudios han sido orientados a desarrollar nuevos métodos de preparación de catalizadores bimetalicos de Pt-Sn soportados. En algunos casos se han usado tetra-alquilos de Sn y complejos bimetalicos, como por ejemplo [PtCl(SnCl₃)PPh₃]₂ y [CH₃]₄N]₃[Pt(SnCl₃)₅], en métodos basados en la química organometálica de reacciones superficiales controladas (4, 5). También se han estudiado técnicas como la preparación por sol gel (6), y la dispersión de átomos de metal solvatados (SMAD) (7). Las preparaciones más convencionales involucran precursores como ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆), nitrato de tetraminplatino (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂), cloruro estannoso (SnCl₂) y cloruro estannico (SnCl₄), los cuales son utilizados en impregnaciones, simultáneamente o con diferentes ordenes de adición de las soluciones empleadas (8). En la impregnación sucesiva, el orden de deposición conduce a cambios significativos de las especies superficiales. En catalizadores preparados con una relación Sn/Pt > 1,6 y con diferentes ordenes de adición de las solucio-

nes precursoras de Pt y Sn, se ha observado que la adición primero de Pt y luego de Sn lleva a la formación del complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻, a diferencia de las muestras preparadas en orden inverso donde se ha identificado la presencia de especies de Sn(IV) y Pt(IV) (2).

El uso tan difundido de los catalizadores bimetalicos de Pt-Sn/Al₂O₃ y el hecho de ser sistemas complejos han propiciado el uso de una gran cantidad de técnicas espectroscópicas, de quimisorción selectiva de gases y de reacciones sonda para estudiar la estructura y las propiedades de estos catalizadores (9-11). En este trabajo se estudia el efecto del método de impregnación en catalizadores bimetalicos de Pt-Sn/Al₂O₃ preparados por coimpregnación e impregnación secuencial con diferentes ordenes de impregnación en la hidrogenación de etileno. Los catalizadores se caracterizaron por espectroscopía UV-visible por reflectancia difusa, reducción a temperatura programada, quimisorción de hidrógeno y la hidrogenación de etileno como reacción sonda.

Parte Experimental

Preparación de los catalizadores

Se prepararon catalizadores de Pt/Al₂O₃, Sn/Al₂O₃ y una serie de catalizadores bimetalicos de Pt-Sn/Al₂O₃ por coimpregnación e impregnación secuencial a humedad incipiente con diferentes ordenes de adición de las soluciones precursoras. El soporte utilizado fue γ -Al₂O₃ (Rhône-Poulenc 60-80 mallas), la cual fue calcinada durante

5 horas a 973 K. Las soluciones de impregnación se prepararon a partir de H₂PtCl₆·6H₂O (40% Pt Alfa) y SnCl₂ (98% Aldrich Chemical Co, Ltd). El contenido de Pt y/o de Sn, expresado en % p/p, así como el método de preparación de los catalizadores preparados se muestran en la Tabla 1.

Espectroscopía UV-Vis

Los espectros se registraron para las soluciones precursoras de Pt y Sn, y para los catalizadores sin calcinar de Pt/Al₂O₃, Sn/Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃ y γ -Al₂O₃ a condiciones atmosféricas en un intervalo de longitudes de onda entre 190 y 700 nm. Las mediciones se realizaron en un espectrómetro Perkin Elmer Modelo Lambda 2, equipado con un accesorio de reflectancia difusa modelo RSA-PE-20 de Labsphere.

Reducción a temperatura programada

Los experimentos de TPR para los catalizadores sin calcinar y calcinados se llevaron a cabo en un microreactor de cuarzo en forma de U (9 mm DE), acoplado a una línea construida de tuberías, conectores y válvulas de acero inoxidable. A la salida del reactor se colocó una trampa en forma de U rellena con tamiz molecular 5A. El consumo de H₂ se registró con un detector de conductividad térmica con filamentos de AuW2. Los catalizadores se secaron previamente a 393 K por 2 h en flujo de Ar, luego se enfriaron hasta temperatura ambiente en flujo de inerte, y se realizó la reducción con una

mezcla de 4,89% H₂/Ar, calentando el catalizador desde 303 a 973K a una tasa de 10 K/min. Los TPR de los catalizadores calcinados se llevaron a cabo de acuerdo al siguiente procedimiento: la muestra se secó a 393 K durante 2 h, luego se calcinó por 3 h a 673 K en flujo de aire sintético oxidante, posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente en flujo de aire y se removió el aire del reactor con un flujo de Ar (30cm³/min), finalmente se comenzó la etapa de TPR similar a la realizada en los catalizadores sin calcinar.

Actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores sin calcinar y calcinados se determinó utilizando la hidrogenación de etileno a 273 K en una línea de reacción con operación en flujo acoplada a un cromatografo Perkin Elmer provisto de un detector TCD y una columna de 1,8 m empacada con Chromosorb 102. El reactor se cargó con 35 mg del catalizador de Pt/Al₂O₃ o 100 mg del catalizador de Pt-Sn/Al₂O₃ mezclado con vidrio Pyrex 60/80 mesh hasta completar 250 mg.

Los catalizadores sin calcinar se secaron en flujo de Ar (30 cm³/min) a 393 K por 2 h. Seguidamente se calentaron en Ar hasta 673 K a una tasa de 10 K/min y a esta temperatura se realizó la reducción del catalizador por 2 h con H₂ (30 cm³/min), luego se enfrió en H₂ hasta 296 K, y se hizo pasar un flujo de Ar durante 10 min, posteriormente el reactor

Tabla 1
Método de preparación y la coloración de los catalizadores

Catalizador	%Pt	%Sn	Método de Impregnación	Coloración en Estado Fresco
Pt/Al ₂ O ₃	0,5	0	Impregnación	Amarillo Claro
Sn/Al ₂ O ₃	0	0,9	Impregnación	Blanco
(Pt-Sn)/Al ₂ O ₃	0,5	0,9	Coimpregnación	Rojizo
Sn-(Pt/Al ₂ O ₃)	0,5	0,9	Impregnación Sec: 1 ^{ero} Pt, 2 ^{do} Sn	Rojo Claro
Pt-(Sn/Al ₂ O ₃)	0,5	0,9	Impregnación Sec: 1 ^{ero} Sn, 2 ^{do} Pt	Anaranjado

se confinó y se sumergió en un baño de hielo y agua, luego se pasó la mezcla de reacción compuesta por hidrógeno (25,6 kPa), etileno (7,2 kPa), y argón (68,5 kPa) con un flujo de 120 cm³/min. En la determinación de la actividad catalítica de los catalizadores calcinados se utilizó un procedimiento similar al de los catalizadores sin calcinar, excepto por una etapa de calcinación en aire a 673 K por 3 h después de la etapa de secado en Ar.

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

La determinación del NAH en los catalizadores se llevó a cabo de acuerdo al siguiente procedimiento (12): El reactor se cargó con 250 mg de catalizador, se secó en flujo de Ar a 393K por 2 h. Seguidamente se calentó hasta 673 K en flujo de Ar a razón de 10 K/min. Una vez a esta temperatura, se pasó hidrógeno por el reactor por 2 h, luego se enfrió hasta temperatura ambiente en hidrógeno. El exceso de hidrógeno gaseoso se removió pasando Ar durante 15 min. A continuación se realizaron las titulaciones, primero enviando pulsos de etileno hasta que la cantidad de etano formado es despreciable y luego pulsos de hidrógeno para titular el etileno quimisorbido (relación molar H/Pt(E)).

El hidrógeno quimisorbido también se determinó en un equipo Micromeritics ASAP 2010, utilizando el siguiente procedimiento: El portamuestra se cargó con 600 mg de

muestra para todos los catalizadores. Se evacuó por espacio de 2 h a 393 K y luego por media hora a 673 K. Posteriormente se redujo la muestra en hidrógeno por 2 h a 673 K y a continuación se evacuó a 308K por 5 min, posteriormente se calentó hasta 673 K y se evacuó por 5 min. Culminada esta etapa se evacuó por 12 h a 308 K y se realizaron dos evacuaciones sucesivas a 673 K y a 308 K. Finalmente se procedió a realizar la quimisorción de hidrógeno.

Resultados y Discusiones

Preparación de los catalizadores

Las soluciones de impregnación empleadas en la preparación de los catalizadores y la coloración de las mismas se indican en la Tabla 2. La solución acuosa de H₂PtCl₆·6H₂O presentó un color anaranjado, mientras que la solución ácida de SnCl₂ es incolora y la de H₂PtCl₆·6H₂O + SnCl₂ es de color rojo intenso. La coloración rojo intenso observada en las soluciones acidificadas de H₂PtCl₆ y SnCl₂ se ha asociado a la formación de un complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻ en el cual el platino se reduce de Pt(IV) a Pt(II) y el estaño está presente como Sn(IV) y Sn(II) (13, 14). Esta misma solución se tornó incolora y turbia luego de un día de almacenamiento. Yurchenko y Kuznetsov (15) observaron que con el tiempo, el complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻ se transforma a un compuesto con relación Sn/Pt = 1, que luego pasa a Pt metálico.

Tabla 2

Coloración de las soluciones de impregnación usadas en la preparación de los catalizadores

Solución	Coloración	Catalizadores
H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O en H ₂ O	Anaranjado	Pt/Al ₂ O ₃ , Pt-(Sn/Al ₂ O ₃), Sn-(Pt/Al ₂ O ₃)
SnCl ₂ en HCl 1 M	Incolora	Sn/Al ₂ O ₃ Pt-(Sn/Al ₂ O ₃), Sn-(Pt/Al ₂ O ₃)
(H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O + SnCl ₂)	Rojo Intenso	(Pt-Sn)/Al ₂ O ₃

En la Tabla 1 se observa que la coloración de los catalizadores sin calcinar depende de la naturaleza del precursor del metal depositado en los catalizadores monometálicos, y del orden de adición de los precursores de platino y estaño en los catalizadores bimetálicos. En esta tabla se observa que el catalizador monometálico de Pt mostró un color amarillo claro, que es característico del anión (PtCl₆)²⁻ en su estructura octaédrica (16). En el caso del catalizador monometálico de Sn, obtenido luego de la impregnación del soporte con la solución de SnCl₂ en HCl (incolora), no se observó variación de color blanco característico de la alúmina.

El catalizador bimetálico preparado por coimpregnación presentó en estado fresco un color rojo oscuro que puede asociarse a la adsorción en la alúmina del complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻, presente en la solución de impregnación (13, 14). En la preparación del catalizador Sn-(Pt/Al₂O₃) se observó que al agregar la solución de SnCl₂ al catalizador de Pt/Al₂O₃, inmediatamente las partículas humedecidas tomaron un color rojo intenso, similar al color que presentó la solución de coimpregnación de Pt-Sn. Esto sugiere la formación del complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻ en esta etapa de impregnación. Posteriormente el catalizador cambió a un color rojo claro después de la evaporación del exceso de

agua, lo cual podría indicar la deposición de una menor cantidad de este complejo.

En el caso del catalizador Pt-(Sn/Al₂O₃), al agregar la solución de H₂PtCl₆, las partículas del catalizador de Sn/Al₂O₃ adquirieron la coloración amarillenta de la solución, indicando que no ocurrió la formación del complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻ como en los casos anteriores, en los cuales se observó el color rojo característico. El catalizador Pt-(Sn/Al₂O₃) presentó una coloración anaranjada después del secado en el rotavapor.

De estas diferencias de colores se puede concluir que los catalizadores bimetálicos de Pt-Sn/Al₂O₃ (Sn/Pt = 3), preparados por distintos métodos de impregnación, presentan diferentes especies de Pt y Sn adsorbidas en el soporte. En los catalizadores preparados por coimpregnación y por impregnación secuencial añadiendo primero platino y después estaño, la coloración roja observada puede asociarse a la formación del complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻.

Espectroscopía UV-Visible

En la Figura 1 se muestran los espectros de UV-visible de las soluciones utilizadas en la preparación de los catalizadores. El espectro de la solución de H₂PtCl₆ pre-

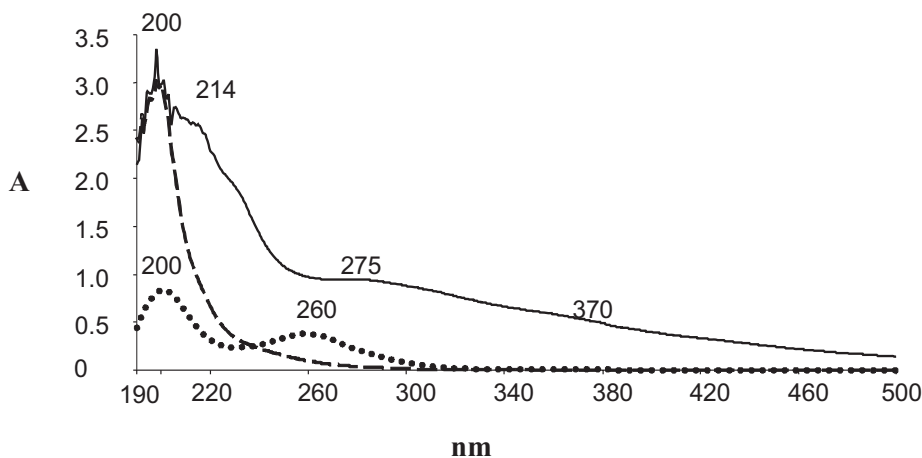


Figura 1. Espectros UV-Vis de las soluciones de impregnación: SnCl₂ + HCl + H₂PtCl₆ (---), SnCl₂ en HCl (-----), H₂PtCl₆ (.....).

senta dos bandas definidas a longitudes de onda de 200 y 260 nm. Laiyuan y col. (17) obtuvieron las bandas características de absorción de esta solución a 200, 260 y 355 nm; mientras que Choren y col. (18) observaron bandas a 260, 353 y 463 nm. Las bandas correspondientes a las longitudes de onda de 355 y 463 nm, no fueron detectadas probablemente debido a la baja concentración de H_2PtCl_6 en la solución utilizada en este trabajo.

Una banda única e intensa a 202 nm se observa en el espectro de la solución de SnCl_2 y HCl . La solución de coimpregnación ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl}$) muestra una banda intensa a 202 nm, otra banda a 279 nm y un hombro muy suave a 370 nm. Este espectro difiere totalmente al correspondiente a la solución de H_2PtCl_6 indicando la presencia de especies de platino diferentes. Las bandas a 279 y 373 nm y otra a 433 nm, no observada en este trabajo, han sido asociadas al complejo $(\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2)^{2-}$ y una banda a 210 nm a especies de Sn(IV) (13).

Los espectros de UV-vis de los catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{PtSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se muestran en la Figura 2. En el espectro de la alúmina fresca se observa una banda a 250 nm, igual a la reportada por otros autores (16). El catalizador de $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentó

una única banda a 230 nm. Se debe resaltar que la banda correspondiente a las especies adsorbidas de Sn(IV) aparecen a una longitud de onda similar a la de la alúmina, lo cual hace difícil su diferenciación en los espectros obtenidos con un espectrómetro de un solo haz.

Dos bandas a 230 y 335 nm y un hombro a 420 nm se observan en el espectro del catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fresco, las cuales ocurren a longitudes de onda diferentes a aquellas correspondientes a las bandas obtenidas para la solución de H_2PtCl_6 . La banda a 260 nm observada en el espectro de la solución de H_2PtCl_6 desaparece en el espectro del catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (18,19). El ión $(\text{PtCl}_6)^{2-}$ que se forma por disociación de H_2PtCl_6 , puede adsorberse en los sitios de Al^+ por un intercambio de ligandos de $(\text{OH})^-$ por $(\text{PtCl}_6)^{2-}$. Las bandas a 335 y 420 nm corresponden a las transiciones d-d en el Pt, y la de 260 nm a la transferencia de carga del cloro al platino (20).

El corrimiento de las bandas del ión $(\text{PtCl}_6)^{2-}$ adsorbido en la alúmina con respecto a las bandas de la solución H_2PtCl_6 pudiera deberse a la formación de complejos hidroxilo y acuoso a través de reacciones superficiales prolongadas o lentas, tales como (19):

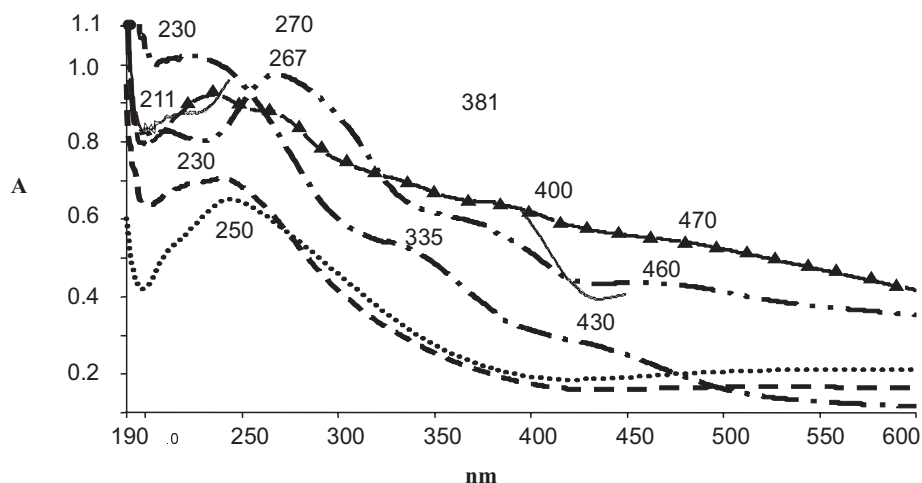
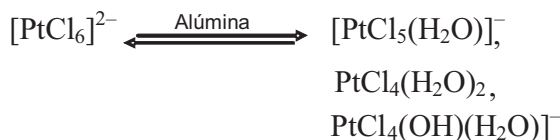


Figura 2. Espectros de reflectancia difusa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (.....) y de los catalizadores: $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (-----), $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (- · - · -), $\text{PtSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (- · - · -), $\text{Pt}(\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ (-▲-▲-), $\text{Sn}(\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ (---).



Shelimov y col. (21) reportaron que el H₂PtCl₆ en soluciones acuosas se adsorbe en la alúmina como [PtCl₅(OH)]²⁻ y [PtCl₆]²⁻ y que la relación [PtCl₆]²⁻/[PtCl₅(OH)]²⁻ depende fuertemente del pH de la solución de impregnación, de la acidez de la alúmina, y del tiempo de impregnación

El espectro del catalizador (Pt-Sn)/Al₂O₃ fresco presenta bandas a 211, 270, 381 y 460 nm, las cuales son muy similares a la de la solución utilizada en la impregnación (solución acuosa de H₂PtCl₆ + SnCl₂ + HCl). Estas bandas han sido asociadas a especies de Sn(IV) y al complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻ adsorbidos en el soporte (13). En el catalizador Sn-(Pt/Al₂O₃) se obtuvieron bandas a las mismas frecuencias del catalizador (PtSn)/Al₂O₃. Por lo tanto, este resultado y el color rojo claro obtenido en la preparación de este catalizador sugieren que ocurre una fuerte interacción entre el Pt y el Sn, probablemente, debido a la formación del complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻.

Bandas a 234, 267 y 400 nm y un hombro a 470 nm se observan en el espectro del catalizador Pt-(Sn/Al₂O₃). Estas longitudes de onda son muy diferentes a las observadas en los espectros de los catalizadores (PtSn)/Al₂O₃ y Sn-(Pt/Al₂O₃). Este resultado es similar al obtenido por De Miguel y col. (1), quienes plantearon que el complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻ no se formaba durante la etapa de secado intermedia, porque las especies de Sn(II) se oxidan a Sn(IV), el cual no interacciona con el Pt(IV) para formar el complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻.

Reducción a temperatura programada

Los perfiles de TPR de los catalizadores de Pt/Al₂O₃, Sn/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃, sin

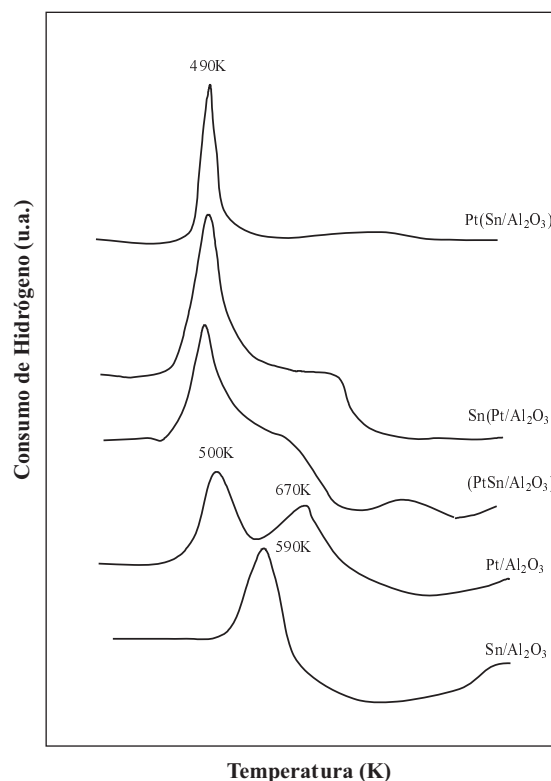


Figura 3. Diagramas TPR de los catalizadores sin calcinar monometálicos y bimetálicos.

calcinar y calcinados se muestran en las Figuras 3 y 4, respectivamente. En la Figura 3, el pico bien definido a 590K presente en el perfil correspondiente a la muestra de Sn/Al₂O₃ indica que una porción del Sn interacciona muy débilmente con la alúmina y puede ser reducido.

En el diagrama de TPR del catalizador de Pt/Al₂O₃ fresco se observan dos picos de áreas diferentes que exhiben máximos a 500 K y 670 K. Debido a que desde la primera etapa de reducción el Pt(IV) pasa directamente a Pt(0) (18), el primer pico de TPR puede atribuirse a una débil interacción del complejo (PtCl₆)²⁻ con la alúmina, mientras que el segundo correspondería a la fuerte adsorción del complejo sobre el soporte (19).

En la Figura 3 se observa que todos los perfiles de TPR de los catalizadores de Pt-

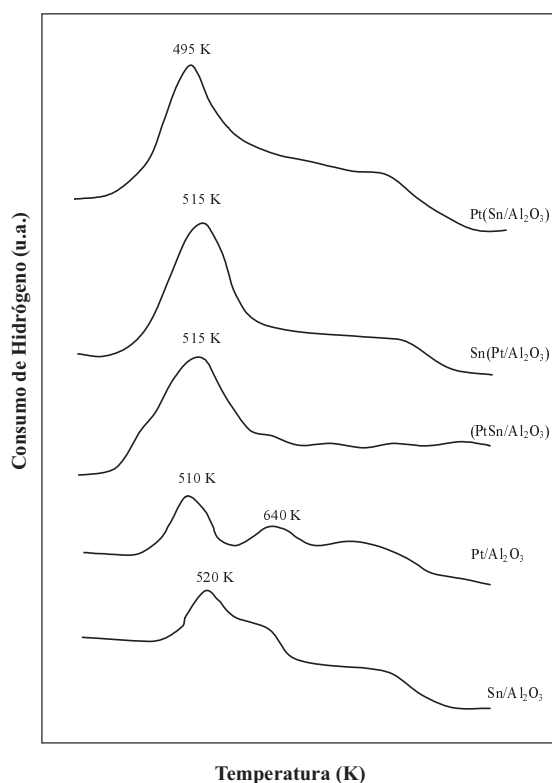


Figura 4. Diagramas TPR de los catalizadores calcinados monometálicos y bimetalicos.

$\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sin calcinar presentan un solo pico de reducción alrededor de los 490 K, cercano al pico de 500 K del catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y mucho menor que la temperatura de 590 K observada en la muestra de $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

El mayor consumo de hidrógeno en los perfiles de TPR de los catalizadores $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con respecto a los catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la presencia de un solo pico indican que las especies de Pt y Sn se reducen simultáneamente y que el Pt facilita la reducción de las especies de Sn (22). En el caso de las muestras $\text{Sn-(Pt)/Al}_2\text{O}_3$ y $(\text{Pt-Sn})/\text{Al}_2\text{O}_3$ este hecho concuerda con la formación del complejo $(\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2)^{2-}$ en el cual las especies de Pt y Sn se reducirían simultáneamente. En el caso del catalizador $\text{Pt-(Sn)/Al}_2\text{O}_3$ pareciera que aunque no ocu-

rra la formación del mencionado complejo, las especies de Pt y Sn están en íntimo contacto para que el Pt facilite la reducción de las especies de Sn. La desaparición del pico de reducción a elevadas temperaturas observado en el diagrama del catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ podría deberse a que la presencia del Sn evita que las especies de Pt interactúen fuertemente con la alúmina.

Los perfiles de reducción de los catalizadores calcinados, que se presentan en la Figura 4, exhiben picos de menor tamaño y más ancho que los observados en los TPR de los catalizadores sin calcinar.

En el perfil de la muestra calcinada de $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observa un pico de reducción centrado a 518 K con un hombro en el lado de alta temperatura, mientras que en el diagrama de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observan dos picos de reducción con máximos a 510 K y 640 K. En los perfiles de los catalizadores de $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observa un solo pico, más ancho que los observados en los perfiles de los catalizadores sin calcinar, y cercano al primer pico de reducción del catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para los catalizadores $\text{Sn-(Pt)/Al}_2\text{O}_3$ y $(\text{Pt-Sn})/\text{Al}_2\text{O}_3$, el pico ocurre aproximadamente a 515 K y para el catalizador $\text{Pt-(Sn)/Al}_2\text{O}_3$ a 497 K. Al igual que en los catalizadores sin calcinar, el Pt facilita la reducción de las especies de Sn. Tanto el pico de alta temperatura del Pt como el hombro de alta temperatura del Sn desaparecen en los TPR de las muestras bimetalicas.

La ocurrencia de picos más anchos en los TPR de los catalizadores calcinados con respecto a los catalizadores sin calcinar puede asociarse a la presencia de una mayor cantidad de especies diferentes de Pt y Sn. En la literatura se han reportado para este tipo de catalizadores, después de ser calcinados, especies de PtO_2 (23), PtO_xCl_y , SnO_2 libre y Sn(IV) interactuando fuertemente con la alúmina (24).

El hombro observado en el diagrama de TPR de $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado puede deberse a la reducción de especies de Sn(IV) interac-

cionando fuertemente con la alúmina, mientras que el pico principal a la reducción de Sn(II) libre. Por lo tanto, el Sn podría estar presente, luego de la reducción, como Sn(0) y Sn(II) interactuando con Al₂O₃ (24-26).

En la literatura se presentan numerosos estudios de caracterización de catalizadores de Pt/Al₂O₃ calcinados usando TPR (25, 27-30). A partir del consumo de hidrógeno, se ha concluido que las especies de Pt(IV), principalmente PtO₂, se reducen totalmente a Pt(0).

La presencia de una sola banda de reducción en los catalizadores bimetálicos calcinados, puede asociarse al igual que en los catalizadores sin calcinar a la reducción simultánea de Pt y Sn con la probable formación de aleaciones y/o agregados Pt-Sn (26, 31). La formación de estas aleaciones o agregados estaría favorecida por la presencia del complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻ depositado durante la etapa de impregnación de los catalizadores (PtSn)/Al₂O₃ y Sn(Pt/Al₂O₃).

Passos y col. (29) encontraron que en catalizadores de Sn-(Pt/Al₂O₃), después de la reducción, el principal estado de oxidación era Sn(II), mientras que en los catalizadores de (Pt-Sn)Al₂O₃ y Pt-(Sn/Al₂O₃) ocurría también la formación de Sn(0).

Finalmente se puede concluir que durante la reducción, el platino se reduce completamente a Pt(0) y el Sn a Sn(II) y Sn(0). La relación de Sn(0)/Sn(II) depende del contenido de Sn y aumenta a medida que se incrementa el contenido de Sn. El Pt(0) puede estar como agregados de Pt, o interaccionando

con el Sn, formando agregados o aleaciones de Pt-Sn.

Hidrogenación de etileno como reacción sonda y quimisorción de hidrógeno

En la Tabla 3 se reportan los valores del NAH y de las relaciones molares H/Pt(E) y H/Pt de los catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃ sin calcinar. Los valores del NAH, H/Pt(E) y H/Pt en los catalizadores bimetálicos son menores que los obtenidos para el catalizador de Pt/Al₂O₃. En los catalizadores de (Pt-Sn)/Al₂O₃ y Sn-(Pt/Al₂O₃) estos valores son menores que en los catalizadores Pt-(Sn/Al₂O₃). La disminución de la relación H/Pt por la adición de Sn también ha sido observada en otros catalizadores bimetálicos de Pt, tales como Pt-In (29), Pt-Pb (32), Pt-Ge (33), Pt-Sb y Pt-Te (34).

La reducción apreciable de las relaciones H/Pt y H/Pt(E) de los catalizadores bimetálicos pueden ser asociadas a la formación de agregados o aleaciones de Pt-Sn, los cuales tienen baja capacidad de adsorción de hidrógeno (2) y a la reducción de la cantidad de Pt superficial. Esto se debe a la fuerte interacción entre las especies de Pt y Sn que se forman durante la etapa de impregnación y que está demostrada en los resultados de UV-visible y de TPR.

La disminución de los valores del NAH en los catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃ también puede deberse a la formación de agregados o aleaciones de Pt-Sn, los cuales son menos reactivos que el Pt (1, 2). Para el catalizador Pt-(Sn/Al₂O₃) se obtuvo un mayor valor del NAH que para los catalizadores Sn-(Pt/Al₂O₃)

Tabla 3
Número de hidrógeno activo (NAH) y relaciones molares H/Pt

Catalizador	NAH	H/Pt(E)	H/Pt
Pt/Al ₂ O ₃	0,66	0,65	0,77
(Pt-Sn)/Al ₂ O ₃	0,04	0,10	0,07
Pt-(Sn/Al ₂ O ₃)	0,07	0,16	0,23
Sn-(Pt/Al ₂ O ₃)	0,04	0,11	0,19

y (Pt-Sn)/Al₂O₃. En estos dos últimos catalizadores se presenta la mayor posibilidad de formación de agregados o aleaciones de PtSn, ya que en ellas se detectó la formación del complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻.

La diferencia entre los valores de H/Pt y H/Pt(E), esta última determinada en la etapa de titulación con hidrógeno del etileno adsorbido, se debe a la disminución observada en la cantidad de etileno adsorbida cuando se adiciona Sn (22).

Actividad catalítica

Las variaciones de la actividad catalítica (expresada en s⁻¹) para la hidrogenación de etileno, en función del tiempo de reacción para los catalizadores sin calcinar y calcinados, luego de ser reducidos, se muestran en las Figuras 5 y 6 respectivamente. En la Tabla 4 se presentan los valores de la actividad inicial (t = 0 min) de los catalizadores sin calcinar y calcinados, y luego reducidos.

En estas figuras se observa que en el catalizador Pt/Al₂O₃ ocurre un descenso rápido de la actividad en los primeros minutos de reacción; en cambio, los catalizadores bimetalicos muestran una alta estabilidad catalítica. Este comportamiento es una de las características principales de los catalizadores bimetalicos de Pt-Sn, lo cual ha sido observado en reacciones de conversión de n-hexano, n-heptano e hidrogenólisis de ciclopentano (23, 25, 27). Esto ha sido asociado a la disminución de la desactivación ocasionada por la deposición de coque (25, 29, 35).

También se puede observar en la Tabla 4 y en las Figuras 5 y 6 que la actividad del catalizador Pt/Al₂O₃ es mucho mayor que la de los catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃, es decir, la adición de Sn al catalizador de Pt/Al₂O₃ disminuye la actividad. Resultados similares se han en ésta y otras reacciones en catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃ (2, 22, 29, 36). Esta disminución de la actividad catalítica está en concordancia con la disminución del H/Pt y del NAH y puede deberse a la formación de agregados o aleaciones Pt-Sn.

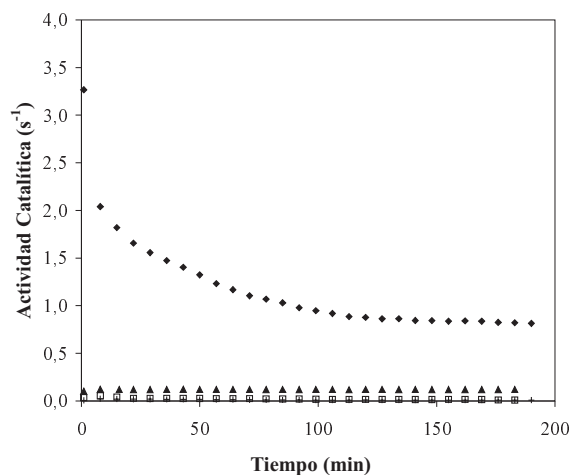


Figura 5. Actividad catalítica (s⁻¹) vs tiempo (min) para los catalizadores sin calcinar. Pt/Al₂O₃ (♦), Pt(Sn/Al₂O₃) (▲), PtSn/Al₂O₃ (o), Sn(Pt/Al₂O₃) (+).

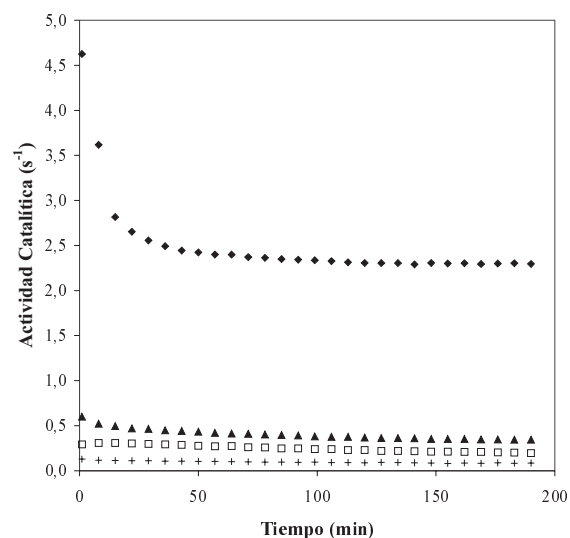


Figura 6. Actividad catalítica (s⁻¹) vs tiempo (min) para los catalizadores calcinados. Pt/Al₂O₃ (♦), Pt(Sn/Al₂O₃) (▲), PtSn/Al₂O₃ (o), Sn(Pt/Al₂O₃) (+).

La actividad catalítica de los catalizadores previamente calcinados fue mayor que la de los catalizadores sin calcinar, probablemente debido a la pérdida de ligandos de Cl⁻ durante la calcinación (37).

El mayor valor de actividad catalítica para los catalizadores bimetalicos corres-

Tabla 4
Actividades iniciales (A₀) de los catalizadores de Pt/Al₂O₃ y PtSn/Al₂O₃ sin calcinar y calcinados, luego reducidos

Catalizador	Actividad Catalítica	
	A ₀ [s ⁻¹] (Catalizador sin calcinar)	A ₀ [s ⁻¹] (Catalizador calcinado)
Pt/Al ₂ O ₃	3,283	4,688
Pt-(Sn/Al ₂ O ₃)	0,112	0,588
(Pt-Sn)/Al ₂ O ₃	0,052	0,299
Sn-(Pt/Al ₂ O ₃)	0,019	0,125

ponde al catalizador Pt-(Sn/Al₂O₃), que posee también los valores de H/Pt y NAH más altos. En los catalizadores Sn-(Pt/Al₂O₃) y (Pt-Sn)/Al₂O₃ sin calcinar se obtuvieron valores de actividad catalítica muy cercanos, así como también los valores del NAH obtenidos para estos catalizadores, los cuales difieren en menos del 1%. La mayor actividad del catalizador Pt-(Sn/Al₂O₃) con respecto a los catalizadores (Pt-Sn)/Al₂O₃ y Sn-(Pt/Al₂O₃), puede ser debida a la interacción de los sitios ácidos de la alúmina con el estaño, puesto que al agregar primero Sn, habrá una mayor probabilidad que el Sn interactúe con la alúmina, siendo menor la cantidad de Sn reducible, que se encuentre disponible para formar aleaciones (2, 29).

Las diferencias de actividad en los catalizadores bimetalicos pueden ser correlacionados con los resultados obtenidos por espectroscopía UV-visible y TPR, los cuales sugieren la formación del complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻ en los catalizadores Sn-(Pt/Al₂O₃) y (Pt-Sn)/Al₂O₃, que aumenta la probabilidad de formación de aleaciones o agregados de Pt-Sn de baja actividad (1, 38).

Conclusiones

La solución de H₂PtCl₆ + SnCl₂ + HCl, utilizada para la preparación del catalizador coimpregnado, presentó un color rojo intenso característico del complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻.

Los catalizadores (Pt-Sn)/Al₂O₃ y Sn-(Pt/Al₂O₃) sin calcinar presentaron un color rojizo y el catalizador Pt-(Sn/Al₂O₃) fresco un color amarillo. La formación del complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻ se demuestra en los espectros de UV-vis de los dos primeros catalizadores.

Tanto en los TPR de los catalizadores sin calcinar como calcinados se observó un solo pico de reducción a una temperatura de 492K cercana a la de Pt/Al₂O₃ y mucho menor que la de 668K observada en el catalizador de Sn/Al₂O₃. Esto puede asociarse a un contacto íntimo entre las especies de Pt y Sn permitiendo que el Pt facilite la reducción del Sn.

La adición del Sn causó una disminución apreciable de la relación H/Pt, NAH y la actividad catalítica. Los catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃ presentaron una mayor estabilidad que el catalizador Pt/Al₂O₃. El orden de actividad inicial fue igual tanto para los catalizadores calcinados como para los catalizadores sin calcinar: Pt/Al₂O₃ > Pt-(Sn/Al₂O₃) > (Pt-Sn)/Al₂O₃ > Sn-(Pt/Al₂O₃). La disminución de la relación H/Pt y de la actividad puede deberse a la formación de agregados o aleaciones de Pt-Sn, lo cual es favorecido por la alta cantidad de estaño presente en los catalizadores y por la formación del complejo (PtCl₂(SnCl₃)₂)²⁻ durante la etapa de impregnación.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Consejo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES) y por el FONACIT proyecto S1-2002000289.

Referencias Bibliográficas

- DE MIGUEL S.R., BARONETTI G.T., CASTRO A.A., SCELZA O.A. The Effects of Different Preparation Techniques on the Characteristics of Pt-Sn/Al₂O₃. **Symposium on Advances in Naphta Reforming**, New Orleans (USA), pp. 705, 1987.
- BARONETTI G.T., DE MIGUEL S.R., SCELZA O.A., CASTRO A.A. **Appl Catal** 24: 109-116, 1986.
- RODEES W., LÁZÁR K., KOVALCHUK V., D'ITRI J.L. **J Catal** 211: 173-182, 2002.
- AUDO C., LAMBERT J.F., CHE M., DIDILLON B. **Catal Today** 65: 157-162, 2001.
- LLORCA J., RAMÍREZ DE LA PISCINA P., FIERRO J.G.L, SALES J., HOMS N. **J Mol Catal** 101: 118-186, 1999.
- ESWARAMOORTHY M., NIWA S., TOBA M., SHIMADA H., RAJ A., MIZUKAMI F. **Catal Lett**: 71: 55-61, 2001.
- YONG-XI LI, KLABUNDE K.J. **J Catal** 126: 173-186, 1990.
- DE MIGUEL S., BARONETTI G., CASTRO A., SCELZA O. **Appl Catal** 45: 61-69, 1988.
- PAÁL Z., GYÓRY A., USZKURATI, OLIVIER S., GUÉRIN M.M., KAPPENSTEIN C. **J Catal** 168, 164-175, 1997.
- MERLEN E., BECCAT P., BERTOLINI J.C., DELICHÈRE P., ZANIER N., DIDILLON B. **J Catal** 159: 178-188, 1996.
- HOBSON M.C., GORESH S.L., KHARE G.P. **J Catal** 142: 641-654, 1993.
- CHOREN E., HERNÁNDEZ J., ARTEAGA A., ARTEAGA G., LUGO H., ARRÁEZ M., PARRA A., SÁNCHEZ J. **J Catal** 126, 388-400, 1990.
- BARONETTI G., DE MIGUEL S., SCELZA O., FRITZLER M., CASTRO A. **Appl Catal** 19: 77-85, 1985.
- LEI Y. **Appl Catal** 7: 33-38, 1991.
- YURKENKO E.N., KUZNETZOV V.I., MELNIKOVA V.P., STARTSEV A.N. **Catal Lett** 23: 113-117, 1983.
- 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.
- LAIYUAN C., YUEQIN N., JINGLING Z., LIWU L., XIHUI L., SEN C. **J Catal** 145: 132-140, 1994.
- CHOREN E., HOMEZ I., ZÁRRAGA J., BURIEL M. **Rev Téc Ing Univ Del Zulia** 22: 18-27, 1999.
- JACKSON S., WILLIS J., MCLELLAN G., WEBB G., KEEGAN M., MOYES R., SIMPSON S., WELLS P., WHYMAN R. **J Catal** 139: 191-206, 1993.
- LIETZ G., LIESKE H., SPINDLER H., HANKE W., VÖLTER J. **J Catal** 81: 17-25, 1983.
- SHELIMOV B., LAMBERT J., CHE M., DIDILLON B. **J Catal** 185: 462-478, 1999.
- SÁNCHEZ J., SEGOVIA N., MORONTA A., ARTEAGA A., ARTEAGA G., CHOREN E. **Appl Catal A** 101: 199-206, 1993.
- BURCH R. **J Catal** 71: 348, 1981.
- ARANDA D., NORONHA F., SCHMAL M., PASSOS F. **Appl Catal A** 100: 77-84, 1993.
- BARIAS O., HOLMEN A., BLEKKAN E. **J Catal** 158: 1-12, 1996.
- SHARMA L., KUMAR M., SAXENA A., RAWAT D., PRASADA T. **Appl Catal A** 168: 251-259, 1998.
- DAUTZENBERG F.M., HELLE J.N., BILOEN P., SACTHLER W.M.H. **J Catal** 63: 119-128, 1980.
- DE MIGUEL S., BARONETTI G., CASTRO A., SCELZA O. **Appl Catal** 45: 61-69, 1988.

29. PASSOS F., ARANDA D., SCHMAL M. **J Catal** 178: 478-488, 1998.
30. REYES P., OPORTUS M., PECCHI G. **Catal Lett** 37, 193-197, 1996.
31. TORRES G., LEDESMA S., JABLONSKI E., DE MIGUEL S., SCELZA O. **Catal Today** 48: 65-72, 1999.
32. VÖLTER J., LIETZ G., UHLEMAM M., HERMANN M. **J Catal** 68: 42-50 1981.
33. DE MIGUEL S., CORREA J., BARONETTI G., CASTRO A. **Appl Catal** 60: 47-52, 1990.
34. CHENG C., DOOLEY K., PRICE G. **J Catal** 116: 325-337, 1989.
35. PARK Y.K., RIBEIRO F., SOMORJAI G. **J Catal** 178: 66-75, 1998.
36. PALAZOV A., BONEV C., SHIPOV D., LIETZ G., SÁRKÁNY A., VÖLTER J. **J Catal** 103: 249-260, 1987.
37. BURCH R., GARLA L. **J Catal** 71: 360-372, 1981. 9
38. KAPPENSTEIN C., GUERIN M., LÁZÁR K., MATUSEK K., PAÁL Z. **J Chem Soc Faraday Trans** 94: 2463-2473, 1998.