

## Influence of tin on the catalytic activity of alumina-supported nickel for the acetylene selective hydrogenation

*Andrea Perdomo, Geomar Arteaga, Jorge Sánchez, Douglas Rodríguez\**

*Instituto de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia,  
Maracaibo 4003A, Apartado 15251, Venezuela. Teléfono: +58 412 2716278. \*Autor para la  
correspondencia: dorodriguez@fing.luz.edu.ve, garteaga2007@yahoo.com*

### Abstract

The influence of Sn addition on the catalytic performance of supported Ni-Sn catalysts in the acetylene selective hydrogenation was studied. Catalysts were prepared by sequential impregnation of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with solutions of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SnCl}_2$ , varying the Sn/Ni atomic ratio from 0 to 0,30. The solids were characterized by temperature programmed reduction (TPR), CO chemisorption and  $\text{O}_2$  titration. The reaction was carried out at 65 °C and atmospheric pressure. TPR profiles showed the reduction of Ni and Sn species at 338 and 470 °C, respectively. Ni dispersion was low for the  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst due to its low reducibility. Sn addition decreased Ni dispersion, however, at Sn/Ni atomic ratios < 0,05 the intrinsic activity of Ni improved, and also its catalytic stability. This beneficial effect of Sn when it is present at low amounts can be attributed to the electronic modification of Ni, due to the formation of Ni-Sn bimetallic particles.

**Key words:** Ni-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts, acetylene hydrogenation, deactivation.

## Influencia del estaño sobre la actividad catalítica del níquel soportado sobre alúmina para la hidrogenación selectiva del acetileno

### Resumen

Se estudió la influencia de la adición de Sn sobre el desempeño catalítico del Ni soportado sobre alúmina en la hidrogenación selectiva del acetileno a etileno. Se prepararon catalizadores de Ni-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  por impregnación secuencial de una  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con soluciones de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SnCl}_2$ , variando la relación atómica Sn/Ni entre 0 y 0,30. Los catalizadores se caracterizaron mediante reducción a temperatura programada (TPR), quimisorción de CO y titulación con  $\text{O}_2$ . La reacción se llevó a cabo a 65 °C y presión atmosférica. Los perfiles de TPR mostraron la reducción del  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 338 °C y de especies de Sn cloradas a 470 °C. La dispersión del Ni fue baja para el catalizador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , atribuible a su baja reducibilidad. La adición de Sn disminuyó la dispersión, sin embargo, a relaciones atómicas Sn/Ni < 0,05 la actividad intrínseca del Ni mejoró, así como también, su estabilidad catalítica. Este efecto benéfico del Sn cuando se encuentra en bajas cantidades puede atribuirse a la modificación electrónica del Ni, debido a la formación de partículas bimetálicas Ni-Sn.

**Palabras Clave:** catalizadores de Ni-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hidrogenación de acetileno, desactivación.

## Introducción

La hidrogenación selectiva es un proceso ampliamente usado en las plantas de olefinas para transformar el acetileno y los dienos a los correspondientes alquenos, ya que las olefinas usadas en la producción de polietilenos y polipropilenos deben contener menos de 5 ppm de acetileno y dienos para evitar el envenenamiento del catalizador usado en la polimerización [1,2]

Los catalizadores de Ni o Pd-Ag soportados sobre alúmina son usados en estos procesos de hidrogenación selectiva [3,4]. Los catalizadores de Ni son menos costosos que los de Pd-Ag, sin embargo, éstos últimos son los más usados porque los de Ni tienen que ser pasivados mediante la inyección de compuestos sulfurados al reactor, con el fin de reducir su actividad hidrogenante y mejorar su selectividad. Esta inyección debe ser continua debido a que el azufre envenena temporalmente al Ni. No obstante, la pasivación permanente del Ni se puede lograr mediante la adición de Sn a estos catalizadores [5-8], y en consecuencia, eliminar la inyección de sulfuros.

La pasivación de los catalizadores de Ni con azufre y la promoción de los catalizadores de Pd con Ag mejoran la selectividad a etileno y disminuyen la desactivación causada por la deposición de coque y de un aceite viscoso de color verde (llamado *green oil*), formado vía oligomerización del acetileno, que dificulta la difusión de este alquino hasta la superficie activa del metal [9,10]. La pasivación del Ni con Sn también podría disminuir esta desactivación, al moderar la interacción del níquel con el soporte y favorecer su dispersión, así como reducir la cantidad de coque producido [11].

En este trabajo se determinó la influencia de la adición de Sn sobre el comportamiento catalítico del Ni soportado sobre  $Al_2O_3$  en la hidrogenación selectiva del acetileno. Se estudiaron las propiedades reductivas de los catalizadores preparados, el grado de reducción y la dispersión del Ni mediante TPR, titulación con  $O_2$  y quimisorción de CO, respectivamente. Los catalizadores preparados se evaluaron en la hidrogenación del acetileno a 65 °C y presión atmosférica.

## Parte experimental

### Preparación de los catalizadores

Un catalizador de Ni/ $Al_2O_3$  se preparó por impregnación a humedad incipiente de una g-alúmina calcinada a 700 °C por 5 h (área superficial BET: 170  $m^2 \times g^{-1}$ , tamaños de partículas: 180-250 nm), con una solución de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Los catalizadores de Ni-Sn/ $Al_2O_3$  se prepararon por impregnación del catalizador de Ni/ $Al_2O_3$  con soluciones de  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  para obtener relaciones

atómicas Sn/Ni entre 0 y 0,30. Estos catalizadores se impregnaron luego con una solución diluida de NaOH para neutralizar la acidez Lewis de la alúmina. En cada impregnación, la pasta húmeda se secó primero en un rotavapor a 80 °C y luego en una estufa a 120 °C por 12 h. Los contenidos de Ni y Sn se determinaron por fluorescencia de rayos X en un espectrómetro Shimadzu, EDX-700HS. La nomenclatura y la composición de los catalizadores se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1**

Contenidos de Ni y Sn y relación atómica Sn/Ni de los catalizadores

Catalizador	Ni (% p/p)	Sn (% p/p)	Sn/Ni
Ni	7,0	0	0
Ni-0,4Sn	7,0	0,4	0,03
Ni-0,7Sn	7,0	0,7	0,05
Ni-4,3Sn	7,0	4,3	0,30

### Caracterización de los catalizadores

Los perfiles de TPR se midieron en una línea de gases provista con un detector de conductividad térmica (TCD). Una muestra de catalizador (100 mg) se colocó en un reactor de Vycor y se secó a 120 °C en flujo de Ar ( $30 \text{ cm}^3 \times \text{min}^{-1}$ ) por 1 h. Luego, se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente y se pasó la mezcla reductora de 5% v/v de  $H_2$  en Ar ( $30 \text{ cm}^3 \times \text{min}^{-1}$ ). Una vez estabilizada la señal del detector, se inició el calentamiento del reactor a  $10 \text{ }^\circ\text{C} \times \text{min}^{-1}$  hasta 700 °C, registrándose la señal del detector (consumo de  $H_2$ ) en función de la temperatura del reactor. El consumo de  $H_2$  se determinó a partir de la calibración del detector con CuO.

La quimisorción de CO se determinó en la misma línea de TPR dotada con un TCD y una válvula de inyección para enviar pulsos de 0,24 mmol de CO. El catalizador (100 mg) se secó *in situ* a 120 °C en flujo de He ( $30 \text{ cm}^3 \times \text{min}^{-1}$ ) por 1 h y se redujo a 400 °C en flujo de  $H_2$  ( $30 \text{ cm}^3 \times \text{min}^{-1}$ ) por 1 h. Se purgó el reactor con un flujo de He ( $30 \text{ cm}^3 \times \text{min}^{-1}$ ) a 400 °C por 30 min para eliminar el hidrógeno. Luego, se enfrió hasta temperatura ambiente y se inyectaron pulsos de CO hasta la saturación del catalizador.

El grado de reducción de Ni se determinó a 400 °C mediante titulación con  $O_2$ . Finalizada la quimisorción de CO, se calentó el reactor hasta 400 °C en flujo de He ( $30 \text{ cm}^3 \times \text{min}^{-1}$ ), se estabilizó la señal del TCD y se enviaron pulsos de 0,24 mmol de  $O_2$  hasta saturar el catalizador. El grado de reducción de Ni también se determinó tratando el catalizador *in situ* en flujo de He ( $30 \text{ cm}^3 \times \text{min}^{-1}$ ) a 400 °C antes de la reducción.

## Medición de la actividad catalítica

La hidrogenación del acetileno se efectuó en una unidad de reacción construida con tuberías y válvulas de acero inoxidable que se acopló a un cromatógrafo de gases (*Perkin-Elmer, AutoSystem*) equipado con un detector FID y una columna capilar elite-alúmina/KCl (50 m x 0,05 mm). La muestra de catalizador (15 mg) se diluyó en vidrio molido (500 mg) para evitar problemas de transferencia de calor. El catalizador se secó y se redujo como se describió anteriormente para la quimisorción de CO. Luego, el reactor se sumergió en un baño termostático de glicerina a 65 °C y se alimentó la mezcla de reacción de  $C_2H_2$ ,  $H_2$  y Ar con una relación molar  $H_2/C_2H_2$  de 20 (3,4 kPa  $C_2H_2$ , 67,6 kPa  $H_2$ , 30,4 kPa Ar) y una velocidad espacial de  $0,48 \text{ cm}^3 \times \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \times \text{h}^{-1}$ . El efluente del reactor se analizó en el cromatógrafo cada 10 min por 2 h. La energía de activación de esta reacción se determinó en el rango de 55 a 65 °C.

## Resultados y Discusión

### Reducibilidad de las especies de níquel y estaño

En la Figura 1 se presentan los perfiles de TPR de los catalizadores preparados. El termograma del catalizador monometálico de Ni mostró un pico intenso a 338 °C, el cual ha sido asignado a la reducción del  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  a  $Ni^0$  [5-7]. Esta señal presenta un hombro a 300 °C que ha sido atribuido a la reducción de especies de nitrato de níquel del tipo  $Ni(NO_3)_2 \cdot 5H_2O \times AlOH$ , en la cual una molécula de agua ha sido sustituida por un grupo aluminol (AlOH) de la superficie de la alúmina [12]. Este termograma también mostró una zona ancha de reducción a 560 °C, la cual ha sido asignada a la reducción de especies de NiO que interactúan fuertemente con la alúmina (precursoras de aluminato de níquel) [5-7,12,13]. Este NiO pudo formarse por descomposición térmica de una fracción del nitrato de níquel [5].

La adición de Sn causó un corrimiento del pico principal hacia mayores temperaturas, excepto para el catalizador con el menor contenido de Sn (Ni-0,4Sn), que contrastó con un ensanchamiento del pico y la aparición de una cola a temperaturas menores a 300 °C. Esta cola indica la reducción de especies del tipo  $Ni(NO_3)_2 \cdot 4H_2O \times 2AlOH$  [12], cuya formación pudo ser favorecida por el NaOH adicionado al catalizador. No obstante, esto no ocurrió para mayores contenidos de Sn, dado que para el catalizador Ni-0,7Sn este pico no mostró esa cola y para el catalizador Ni-4,3Sn no se distingue el hombro de 300 °C. Una mayor cantidad de  $SnCl_2$  pudo reaccionar con el NaOH presente, formando estannitos y contrarrestando así el mencionado efecto del NaOH.

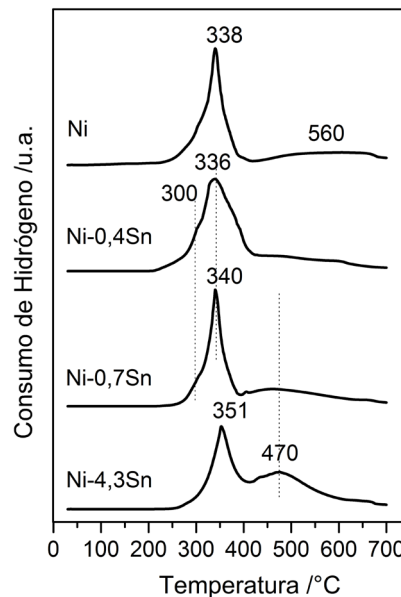


Figura 1. Perfiles de TPR de los catalizadores

Para el catalizador Ni-4,3Sn se observó el mayor corrimiento del pico principal, indicando un aumento en la estabilidad térmica de las especies de nitrato de níquel. Esto pudo ser debido al fortalecimiento de los enlaces de coordinación de las moléculas de agua asociadas a esta sal por la alta concentración de cloruros (del  $SnCl_2$ ) en la superficie de este catalizador. El pico a 460-470 °C aumentó en intensidad con el contenido de Sn, por lo cual puede asignarse a la reducción de  $SnCl_2$ , asistida catalíticamente por el  $Ni^0$  ya formado [6].

Los termogramas de los catalizadores pueden analizarse en función de la cantidad de  $H_2$  consumido en la reducción de las especies presentes en los catalizadores. La Tabla 2 muestra el consumo de  $H_2$  por la zona de reducción correspondiente a los picos con máximos ubicados entre 336-351 °C (zona I) y una zona de reducción correspondiente al consumo a mayores temperaturas (zona II). También, se presenta la cantidad estequiométrica de  $H_2$  requerido para la reducción completa de  $Ni(NO_3)_2$  a  $Ni^0$  y  $SnCl_2$  a  $Sn^0$ , y el porcentaje de metal reducido calculado a partir del  $H_2$  consumido total y del  $H_2$  requerido total. El consumo de  $H_2$  correspondiente al pico principal (zona I) aumentó con una pequeña dosis de Sn ( $Sn/Ni = 0,03$ ) y luego disminuyó para dosis mayores ( $Sn/Ni = 0,05$  y  $0,30$ ). Estos cambios se pueden atribuir a los mencionados efectos del NaOH y  $SnCl_2$  sobre la reducibilidad del nitrato de níquel. Una fracción de las especies de  $SnCl_2$  puede reaccionar con el NaOH para dar lugar a NaCl y a estannitos ( $SnO_2 \cdot Na_2$ ) que se consideran agentes reductores.

**Tabla 2**  
Hidrógeno consumido, requerido y porcentaje de metal reducido de los catalizadores

Catalizador	H <sub>2</sub> consumido (μmol/g <sub>cat.</sub> )			Consumo teórico de H <sub>2</sub> <sup>(a)</sup> (μmol/g <sub>cat.</sub> )		Metal reducido
	zona I	zona II	total	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SnCl <sub>2</sub>	%
Ni	1561	381	1922	4798	0	40
Ni-0,4Sn	2214	604	2818	4798	35	58
Ni-0,7Sn	1419	786	2205	4798	55	45
Ni-4,3Sn	1354	1322	2676	4798	358	52

(a) H<sub>2</sub> requerido para la reducción completa de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y SnCl<sub>2</sub>

La cantidad de H<sub>2</sub> consumido correspondiente a la zona II aumentó con el contenido de Sn en mayor proporción al requerido, indicando que no solamente ocurre en esta zona la reducción de estaño sino también de níquel en cantidad creciente, atribuible al nitrato de níquel que dejó de reducirse a menores temperaturas (zona I). El porcentaje de metal reducido hasta 700 °C fue de 40 % para el catalizador monometálico y entre 45 a 58 % para los catalizadores bimetalicos, sugiriendo que el estaño, presente en baja relación molar, se redujo a Sn<sup>0</sup> en alta proporción.

En la Tabla 3 se presenta el porcentaje de Ni reducido determinado mediante la titulación con O<sub>2</sub>. Los porcentajes de Ni reducido resultaron menores cuando el catalizador fue tratado en flujo de He a mayor temperatura (400 °C). Considerando, que los precursores de aluminato de níquel se reducen a temperaturas mayores a 500 °C [14], este tratamiento a alta temperatura estaría favoreciendo la interacción del nitrato del níquel con la alúmina, resultando en especies más difíciles de reducir.

**Tabla 3**  
Porcentaje de Ni reducido (% Ni metálico) de los catalizadores y relación CO/Ni

Catalizador	Tratamiento 120 °C <sup>(a)</sup> (% Ni metálico)	Tratamiento 400 °C <sup>(b)</sup> (% Ni metálico)	CO/Ni
Ni	34,4	32,2	0,069
Ni-0,4Sn	46,4	37,5	0,027
Ni-0,7Sn	50,5	44,5	0,016
Ni-4,3Sn	83,3	69,0	0,013

<sup>(a)</sup> Tratamiento con He (30 cm<sup>3</sup>×min<sup>-1</sup>) a 120 °C

<sup>(b)</sup> Tratamiento con He (30 cm<sup>3</sup>×min<sup>-1</sup>) a 400 °C

Los valores de por ciento de Ni reducido presentaron una tendencia creciente con el aumento en el contenido de Sn, independientemente de la temperatura de secado. Esto indica que el método de titulación con  $O_2$  no solamente titula el níquel reducido ( $Ni^0$ ) sino también el estaño reducido ( $Sn^0$ ), enmascarando la cantidad de Ni reducido en los catalizadores bimetalicos de níquel y estaño. Por otra parte, se descartó que la reducción del Na presente en los catalizadores bimetalicos, contribuyera en la cuantificación de la cantidad de níquel reducido, dado que una muestra de referencia de  $NaOH/Al_2O_3$  reducida a  $500\text{ }^\circ C$  no consumió  $O_2$  durante su titulación a  $400\text{ }^\circ C$ , a pesar de que en su perfil de TPR (no mostrado) se observó la reducción del NaOH.

### Dispersión del Ni

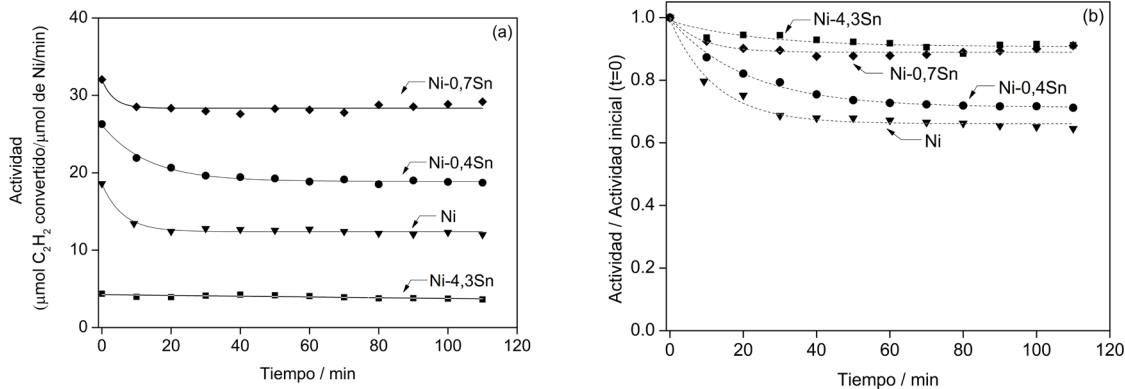
En la Tabla 3 también se presentan los valores de la relación CO/Ni, calculados a partir del CO quimisorbido y del níquel presente en la muestra. Esta relación representa una medida de la dispersión del níquel. El catalizador monometalico de Ni presentó una dispersión baja, concordando con lo ampliamente reportado en la literatura [5-7,13]. Este resultado confirma que una dispersión baja constituye una característica intrínseca de los catalizadores de  $Ni/Al_2O_3$ , siendo atribuible en cierta medida a la baja reducibilidad de este metal soportado sobre alúmina.

La adición de pequeñas cantidades de Sn ( $Sn/Ni = 0,03$  y  $0,05$ ) produjo fuertes disminuciones en la dispersión, que se puede explicar por un bloqueo y/o sustitución de átomos de  $Ni^0$  en la superficie de las partículas metálicas por átomos de  $Sn^0$  [8]. Esta disminución en la dispersión del Ni también puede deberse a la formación de agregados

o aleaciones de Ni y Sn que no adsorben CO. La adición de Sn afecta las propiedades de quimisorción del CO sobre las aleaciones superficiales Ni-Sn, debido a que las interacciones repulsivas  $Sn^0-CO$  ocurren a una distancia mayor a la requerida para la quimisorción de CO sobre  $Ni^0$  [15].

### Actividad catalítica

En las Figuras 2(a) y (b) se muestra la actividad de los catalizadores para la reacción de hidrogenación de acetileno a  $65\text{ }^\circ C$  y presión atmosférica, calculada en función de la conversión del acetileno y de la cantidad de Ni activo, determinado a partir de la relación CO/Ni como una medida de la dispersión. En estas figuras se observa una moderada desactivación de los catalizadores durante los primeros 30 min que podría atribuirse de acuerdo a la evidencia experimental a la formación de "green oil" y coque, subproductos que pueden cubrir rápidamente la superficie activa de las partículas de  $Ni^0$  [2,16]. La estabilidad catalítica puede analizarse en términos de la actividad normalizada mostrada en la Figura 2(b), donde se observa que el incremento en la cantidad de Sn mejora sustancialmente la estabilidad del Ni. El descenso en la actividad de los catalizadores Ni y Ni-0,4Sn después de 100 min de reacción, fue de 35 y 30 %, respectivamente, en comparación con los catalizadores con mayor contenido de Sn que estabilizaron su actividad en más de un 90 % de la actividad inicial después de los primeros 20 min de reacción. En contrasté, el catalizador con mayor contenido de Sn (Ni-4,3Sn) fue considerablemente el menos activo de toda la serie.



**Figura 2.** Actividad catalítica para la hidrogenación de acetileno en función del tiempo de reacción (a) Actividad absoluta, (b) Actividad normalizada en términos de la actividad inicial de los catalizadores.

La adición de Sn al catalizador de  $Ni/Al_2O_3$  pudo desfavorecer las reacciones de formación de "green oil" y

coque, por la deposición del Sn en los sitios más activos y más propensos a ser desactivados, confiéndole a estos

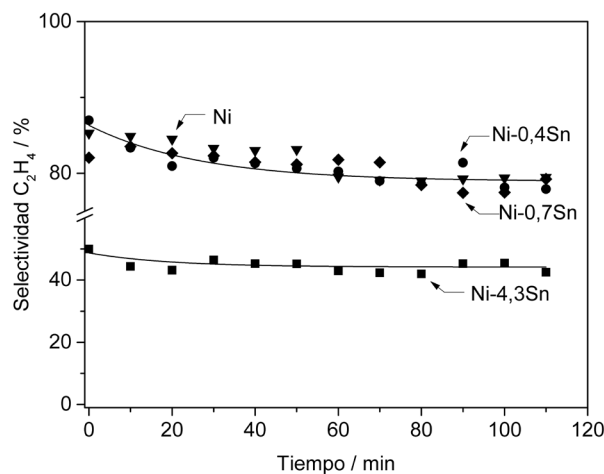
catalizadores una alta estabilidad catalítica. En el caso de la disminución de la actividad del catalizador de mayor contenido de Sn (Ni-4,3Sn), una alta cantidad de átomos de Sn pueden bloquear preferentemente los sitios activos de las partículas de Ni<sup>0</sup>. Esta fuerte disminución de la actividad intrínseca también puede atribuirse a la alta cantidad de Sn que se reduce a 500 °C, como lo indican los perfiles de TPR, incrementando la formación de partículas bimetalicas de Ni y Sn, cuyas propiedades catalíticas son diferentes debido a las fuertes modificaciones geométricas y electrónicas causadas por el Sn<sup>0</sup> sobre las partículas de Ni<sup>0</sup>.

En la Figura 2(a) se observa que los catalizadores de bajos contenidos de Sn (Sn/Ni < 0,05) exhiben una mayor actividad que el catalizador monometálico de Ni. Esta mejora en la actividad intrínseca de estos catalizadores, puede atribuirse a un mayor efecto electrónico que geométrico, dado que la hidrogenación del acetileno es una reacción insensible a la estructura, es decir, la actividad intrínseca no cambia con la dispersión ni con la dilución de la superficie del metal activo. Sin embargo, se debe considerar que otras reacciones ocurren simultáneamente con las de hidrogenación.

Ensayos catalíticos en el rango de 55 a 65 °C fueron realizados con el propósito de estimar la energía de activación aparente de la reacción y corroborar la posible

modificación electrónica del Ni por el Sn. La energía de activación para el catalizador monometálico de Ni (339 kJ×mol<sup>-1</sup>) resultó mucho mayor que la mostrada por el catalizador Ni-0,7Sn (126 kJ×mol<sup>-1</sup>). Esto corrobora, que la presencia de Sn modifica la superficie de las partículas de Ni, haciéndola menos activa para la formación de residuos carbonosos (*green oil* y coque) y, en consecuencia, la disminución en la deposición de estos residuos hace la actividad del catalizador en la hidrogenación del acetileno menos sensible a la temperatura.

La variación de la selectividad a etileno con el tiempo de reacción para todos los catalizadores preparados es mostrada en la Figura 3. En la misma se observa que los catalizadores con menores contenidos de Sn (0,4 y 0,7 % Sn) presentaron selectividades a etileno muy similares a la del catalizador monometálico, disminuyendo ligeramente con el tiempo de reacción en un rango de selectividades de 88-78 %. Esto indica que el efecto de la adición de Sn a bajos contenidos sobre la selectividad a etileno no es significativo. En contraste, el catalizador Ni-4,3Sn mostró que la adición de altas dosis de Sn disminuye la selectividad a etileno, resultando en el rango de 40-50 %. Este efecto del Sn sobre la selectividad a etileno puede atribuirse a un efecto del Sn sobre la configuración electrónica del Ni, donde el Sn puede transferir electrones hacia los orbitales 3d del Ni, afectando sus propiedades catalíticas [17].

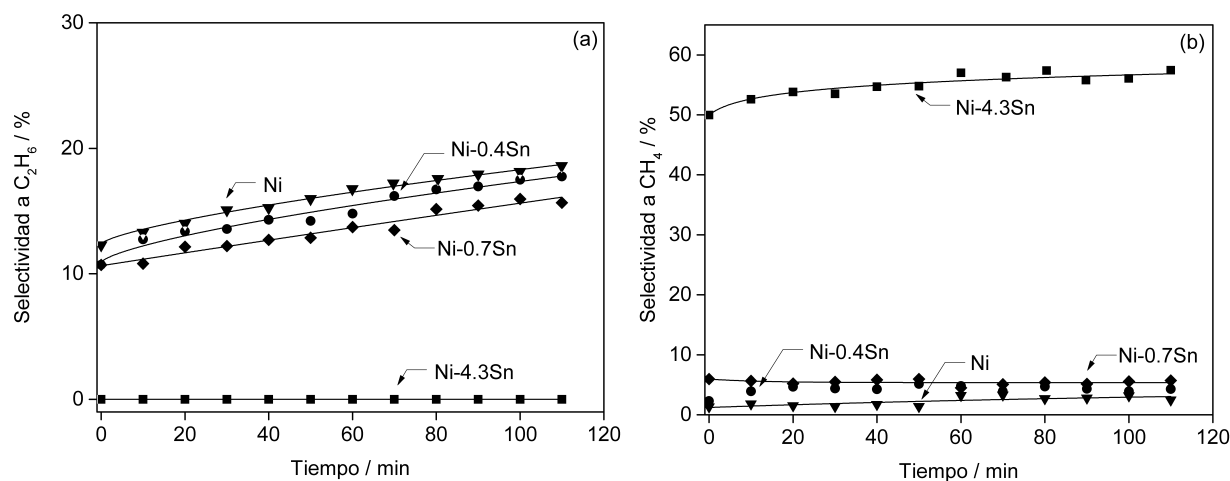


**Figura 3.** Selectividad a etileno en función del tiempo de reacción. Conversión de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> < 10%.

En la Figura 4 (a) se muestra la selectividad a etano en función del tiempo de reacción. Se observa que la selectividad a etano aumentó ligeramente con el tiempo de reacción en un rango de 10-18 % para los catalizadores con los menores contenidos de Sn (≤ 0,7 % Sn), aunque el catalizador Ni-0,7Sn mostró selectividades ligeramente menores. El

catalizador Ni-4,3Sn no produjo etano, indicando que altos contenidos de Sn afecta fuertemente los sitios activos del Ni, inhibiendo la hidrogenación del etileno a etano. No obstante, este catalizador con alto contenido de Sn presentó una alta selectividad a metano (Figura 4 (b)). En este caso se debe señalar que estas altas selectividades corresponden

a actividades muy bajas (Fig. 2) y, por tanto, a rendimientos a metano muy bajos, similares a los obtenidos en el resto de los catalizadores. En esta figura se observa que la selectividad



**Figura 4.** Selectividades a subproductos no deseados C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (a) y CH<sub>4</sub> (b) en función del tiempo de reacción. Conversión de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> < 10%

## Conclusiones

La adición de Sn al catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> afectó considerablemente la reducibilidad de las especies de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> soportadas sobre alúmina, ya que disminuyó la cantidad de H<sub>2</sub> consumido en la reducción de estas especies de Ni. El bajo grado de reducción del Ni es una causa importante de su baja dispersión.

La incorporación de Sn en relaciones atómicas Sn/Ni pequeñas (<0,05), permitió mejorar la actividad intrínseca del Ni soportado así como la estabilidad catalítica. Este efecto benéfico del Sn, principalmente se atribuye a una interacción de naturaleza electrónica entre los átomos de Sn y de Ni, favorecida por la formación de partículas bimetalicas que tienen baja capacidad para catalizar la formación de oligómeros precursores de "green oil". No obstante, cuando la relación atómica Sn/Ni es elevada (0,3) ocurre un bloqueo por parte del Sn de los sitios activos de Ni, desfavoreciendo la actividad y selectividad a etileno.

## Referencias bibliográficas

- [1] Kim W. J., Kang J. H., Ahn I. Y. y Moon S. H.: "Effect of potassium addition on the properties of a TiO<sub>2</sub>-modified Pd catalyst for the selective hydrogenation of acetylene". *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 268, No. 1 (2004) 77–82.
- [2] Trimm D. L., Liu I. O. Y. y Cant N. W.: "The selective hydrogenation of acetylene over a Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst in the presence and absence of carbon monoxide". *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 374, No. 1 (2010) 58–64.
- [3] Ahn I. Y., Lee J. H., Kim S. K. y Moon S. H.: "Three-stage deactivation of Pd/SiO<sub>2</sub> and Pd-Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts during the selective hydrogenation of acetylene". *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 360, No. 1 (2009) 38–42.
- [4] Lee J. H., Kim S. K., Ahn I. Y., Kim W. J. y Moon S. H.: "Performance of Ni-added Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the selective hydrogenation of acetylene". *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 29, No. 2 (2012) 169–172.
- [5] Arteaga G., García M., Khair Y., Choren E. y Sánchez J.: "Effects of the thermal treatments on dispersion, reducibility and activity of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, Vol. 25, No. 1 (2002) 33–41.
- [6] Silva M. y Velázquez Y.: "Influencia del contenido de estaño sobre la dispersión, reducibilidad y actividad de los catalizadores de Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". Tesis de grado, Universidad del Zulia, Maracaibo-Venezuela (2003) 40.
- [7] Arteaga G., González M., Da Costa M., Rodríguez D. y Sánchez J.: "Effects of the Sn/Ni ratio and the oxidative treatments on properties of Ni-Sn/SiO<sub>2</sub>

- catalysts". *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, Vol. 30, No. Especial (2007) 494–503.
- [8] Arteaga G., Medina A., Colina O., Rodríguez D. y Domínguez F.: "Efectos de la adición de Li y K sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la deshidrogenación de n-butano". *Ciencia*, Vol. 16, No. 3 (2008) 354–364.
- [9] Barbier J., Lamy-Pitara E., Marecot P., Boitiaux J. P., Cosyns J. y Verna F.: "Role of Sulfur in Catalytic Hydrogenation Reactions". *Advances in Catalysis*, Vol. 37, No. 6 (1990) 279–318.
- [10] Zhang Q., Li J., Liu X. y Zhu Q.: "Synergetic effect of Pd and Ag dispersed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the selective hydrogenation of acetylene". *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 197, No. 2 (2000) 221–228.
- [11] Guimon C., Auroux A., Romero E., y Monzon A., "Acetylene hydrogenation over Ni-Si-Al mixed oxides prepared by sol-gel technique", *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 251, No. 1 (2003) 199–214.
- [12] Alvarez E. y Fuenmayor J.: "Propiedades catalíticas de los sistemas de Ni y Sn soportados sobre alúmina modificada con lantana". Tesis de grado, Universidad del Zulia, Maracaibo-Venezuela (2004) 61.
- [13] Mile B., Stirling D., Zammitt M. A., Lovell A. y Webb M.: "The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: Two forms of NiO and the assignment of temperature-programmed reduction profiles". *J. Catal.*, Vol. 114, No. 2 (1988) 217–229.
- [14] Bolt P., Habraken F. H. P. M. y Geus J. W.: "On the Role of a NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Intermediate Layer in the Sintering Behavior of Ni/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *J. Catal.*, Vol. 151, No. 2 (1995) 300–306.
- [15] Xu C. y Koel B. E.: "Influence of alloyed Sn atoms on the chemisorption properties of Ni(111) as probed by RAIRS and TPD studies of CO adsorption". *Surf. Sci.*, Vol. 327, No. 1–2 (1995) 38–46.
- [16] Liu R. J., Crozier P. A., Smith C. M., Hucul D. A., Blackson J. y Salaita G.: "Metal sintering mechanisms and regeneration of palladium/alumina hydrogenation catalysts", *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 282, No. 1–2 (2005) 111–121.
- [17] Masai M., Mori K., Muramoto H., Fujiwara T. y Ohnaka S.: "Dehydrogenation activity of nickel-tin-silica catalyst". *J. Catal.*, Vol. 38, No. 1–3 (1975) 128–134.

Recibido el 03 de Octubre de 2016  
En forma revisada el 13 de Febrero de 2017