

NERVA SEGOVIA, JORGE SANCHEZ,
EDUARDO CHOREN, GEOMAR ARTEAGA y ARNEDO ARTEAGA
Laboratorio de Superficies
Escuela de Ingeniería Química
Universidad del Zulia
Apartado 526
Maracaibo 4001
Venezuela

RESUMEN

Se utilizó la hidrogenación de etileno como una reacción sonda para caracterizar catalizadores de $\text{PtSn/Al}_2\text{O}_3$. Se estudió el efecto de la cantidad de Sn y el orden de impregnación de Pt y Sn en el Número de Hidrógeno (NH), la cantidad de hidrógeno quimisorbido (HC) y la relación entre la cantidad de hidrógeno consumido (HT) y la cantidad de etano formado (E_2) en la titulación con hidrógeno de etileno adsorbido (HT/E_2).

Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda incipiente de alúmina γ con soluciones de H_2PtCl_6 y SnCl_2 y contenían 0.5% en peso de Pt y cantidades de Sn, entre 0 y 0.45% en peso (relaciones atómicas entre 0 y 1.5). Se prepararon dos series de catalizadores variando el orden impregnación. En la primera serie, Pt-Sn/ Al_2O_3 , se impregnó primero con la solución de H_2PtCl_6 y luego con SnCl_2 ; en la segunda serie, Sn-Pt/ Al_2O_3 , se impregnó primero con la solución de SnCl_2 y luego con la solución de H_2PtCl_6 . Las muestras fueron secadas a 393 K entre las impregnaciones.

Se observó que el valor de NH para ambas series de catalizadores disminuyó con el aumento del contenido de estaño. La relación HT/E_2 disminuyó con la adición de Sn para la serie Pt-Sn, mientras que para la serie Sn-Pt se mantuvo constante. La cantidad de hidrógeno quimisorbido (HC) en la serie de catalizadores Pt-Sn/ Al_2O_3 disminuyó con la cantidad de estaño agregado, mientras que para la serie de catalizadores Sn-Pt/ Al_2O_3 aumentó con el contenido de Sn.

Estos resultados son consistentes con una modificación química del Pt causada por la presencia de Sn, a través de la formación de agregados de Pt-Sn o de la interacción con iones de Sn(II) en la superficie de la alúmina; tal como se ha reportado en la literatura.

CARACTERIZACION DE CATALIZADORES $\text{PtSn/Al}_2\text{O}_3$ POR MEDIO DE UNA REACCION SONDA

ABSTRACT

Ethylene Hydrogenation as a probe reaction was used to characterize $\text{PtSn/Al}_2\text{O}_3$ catalysts. It was studied the effect of the amount of Sn and the order the impregnation of Pt and Sn on the Number of Hydrogen (NH), the amount of hydrogen chemisorbed (HC) and the ratio between the amount of hydrogen consumed (HT) and the amount of ethane formed (E_2) in the titration with hydrogen of ethylene adsorbed (HT/E_2).

Two series of bimetallic catalysts were prepared by successive impregnation of Pt and Sn solutions. The Pt content was constant at 0.50 wt% and the tin content was varied over the range 0.0 to 0.45 wt% (atomic Sn/Pt ratios between 0 and 1.5). In Pt-Sn/ Al_2O_3 catalysts, alumina was first impregnated with the Pt solution; and tin was first deposited in Sn-Pt/ Al_2O_3 catalysts. The samples were dried at 393 K between the impregnations.

Added tin causes a decrease in HN values for both series of catalysts. On the other hand, HT/E_2 ratio decreases with tin addition for the series of Pt-Sn/ Al_2O_3 catalysts and for the Sn-Pt/ Al_2O_3 series is constant. The amount of hydrogen chemisorbed (HC) in the series of Pt-Sn/ Al_2O_3 catalysts decreases with the addition of tin; while that for the series of Sn-Pt catalysts increases with the addition of tin.

These results are consistent with a chemical modification of Pt caused by the presence of Sn, through the formation of Pt-Sn clusters or by the interaction with Sn (II) ions on the alumina surface, as shown in the literature.

INTRODUCCION

Los catalizadores bimetalicos se utilizan ampliamente en los procesos de reformación de fracciones

petroleras, siendo los catalizadores más comunmente utilizados los de Pt-Re, Pt-Ir y Pt-Sn, soportados sobre alúmina [1]. Estos catalizadores tienen ventajas importantes con respecto a los monometálicos de Pt/Al₂O₃, entre ellas se destacan la mayor estabilidad y selectividad en las reacciones de reformación, posiblemente al inhibir la formación de coque [2,3]. Los efectos del segundo metal son muy específicos y dependen de su naturaleza, de la relación atómica, del método de preparación, de la reacción y de las condiciones de reacción [2,4,5,6,7].

Se han aplicado numerosas técnicas espectroscópicas, de quimisorción y de reacciones modelos para estudiar el comportamiento de los catalizadores bimetalicos, entre ellos a los catalizadores de PtSn/Al₂O₃ [2-10]. Sin embargo, a pesar de todos estos estudios todavía no está claramente establecido cual es el papel del Sn en la mejora de la actividad y de la selectividad en los catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃. Se han propuesto varios modelos para explicar la estructura de los catalizadores bimetalicos. El grupo de catálisis del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), en Santa Fe (Argentina) ha realizado un estudio intensivo de los catalizadores PtSn/Al₂O₃ (4,5,6,7). Estos investigadores sugieren que el comportamiento de los catalizadores bimetalicos se puede explicar a través de la formación de agregados de Pt de alta actividad y agregados bimetalicos de Pt-Sn de baja actividad. Burch [10] propone que existe una interacción entre partículas pequeñas de Pt y los iones de Sn (II) atrapados en la superficie de la alúmina. Adkins y Davis [8] sugieren que el Sn adicionado está presente en los catalizadores como una película fina interactuando fuertemente con la alúmina formando una "cáscara de aluminato de Sn" sobre la cual se soporta el Pt metálico.

Estudios realizados con catalizadores bimetalicos muestran que cuando ocurren reacciones tales como isomerización, deshidrociclación, etc., donde participan tanto el metal como el soporte hay un efecto sinérgico, es decir un aumento de la actividad con el contenido del segundo metal [2,3]. En reacciones tales como deshidrogenación de naftenos, hidrogenación, etc. donde participa sólo el metal, la actividad disminuye con el aumento de la concentración del segundo metal [4,5,6,9].

El método de hidrogenación de etileno como reacción sonda fue desarrollado en el Laboratorio de Superficie por Choren y Colbs. [11,12] para caracterizar catalizadores metálicos soportados. Estos investigadores lo utilizaron en el estudio de catalizadores de Pt/Al₂O₃ y encontraron que la velocidad de turnover para la hidrogenación de etileno es constante cuando se calcula a partir de HN como el número de sitios activos. Es por esto, que Choren y colbs. denominan a HN como el número de hidrógeno activo (NAH).

En el presente trabajo se caracterizaron catalizadores bimetalicos de Pt-Sn/Al₂O₃, con 0.5% en peso de Pt y cantidades variables de Sn desde 0 hasta

0.45% en peso (relaciones atómicas Sn/Pt entre 0 y 1.5). El método de la hidrogenación de etileno como reacción sonda y la cantidad de hidrógeno quimisorbido (HC) medido por el método de pulso se utilizaron para caracterizar estos catalizadores.

PARTE EXPERIMENTAL

Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda incipiente de alúmina gamma con soluciones acuosas de H₂PtCl₆ y SnCl₂ en presencia de ácido clorhídrico 1M. Se prepararon dos series de catalizadores, la primera de Pt-Sn/Al₂O₃ donde se incorporó primero platino con un contenido constante de 0.5% en peso y luego estaño con un contenido de 0, 0.075, 0.15, 0.3 y 0.45% en peso. En la segunda serie de Sn-Pt/Al₂O₃ se invirtió el orden de impregnación, incorporándose primero estaño con contenido de 0, 0.075, 0.15, 0.3 y 0.45% en peso y luego platino con un contenido constante de 0.5% en peso.

La instalación experimental, los materiales utilizados y la descripción del método empleado fueron desarrollados en un trabajo anterior [13]. Previo a las titulaciones, el catalizador es sometido a un tratamiento de reducción en flujo de hidrógeno durante 2 h a 673 K con la finalidad de saturar la muestra de catalizador con hidrógeno y realizar las titulaciones correspondientes al método de la hidrogenación de etileno como reacción sonda. El análisis de los productos de la reacción se efectuó cromatográficamente (columnas de Chromosorb 102, 60 - 80 mallas, 1/8" de diámetro externo y 1.8 m de longitud). Los productos de la reacción se recogieron durante 8 min. a la salida del reactor en una trampa fría rellena en un 50% con Chromosorb 102 la cual se sumergía en una mezcla refrigerante de nitrógeno líquido y alcohol isopropílico a 195 K. Los gases atrapados se inyectaban a la columna cromatográfica por calentamiento súbito de la trampa con agua caliente. En base a la cantidad de catalizador empleado, al contenido total de platino y al reporte del análisis cromatográfico se calculan los valores de HN, HC(E) y la relación HT/E₂.

La cantidad de hidrógeno quimisorbido (HC) también se determinó por el método de pulsos de hidrógeno en catalizadores limpios. Los catalizadores tratados con hidrógeno se enfriaron hasta temperatura ambiente en corriente de argón, luego se calentaron hasta 673 K a una velocidad de 10 K/min. Alcanzada esta temperatura, el horno se apagaba y el catalizador se confinaba en el reactor en atmósfera de Ar durante la noche. Al día siguiente, se hacía pasar un flujo de Ar y luego se sometieron a otro calentamiento hasta 673 K a una velocidad de 10 K/min. Finalmente se enfriaron a temperatura ambiente y se enviaron pulsos de hidrógeno hasta obtener picos de área constante.

RESULTADOS Y DISCUSION

En las Tablas 1 y 2 y en la Figura 1 se observa una

disminución en los valores de HN al aumentar el contenido de Sn tanto en los catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃ como en los catalizadores de Sn-Pt/Al₂O₃.

Choren y cols. [11,12] mostraron que los valores de HN corresponden al número de hidrógeno activo (NAH) en catalizadores de Pt/Al₂O₃, los cuales están relacionados directamente con la actividad de hidrogenación de etileno. Por lo tanto, en estos catalizadores una disminución en HN podría relacionarse con una reducción en la actividad de hidrogenación de etileno. Palazov y cols. [9] determinaron la velocidad de hidrogenación de etileno, 1-hexeno y benceno en catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃ (5% Pt, 0-5% Sn) en un sistema en flujo de los reactantes. Estos autores observaron una disminución en las actividades de hidrogenación de etileno, 1-hexeno y benceno al aumentar el contenido de Sn, siendo más pronunciada esta inhibición en la hidrogenación de benceno. De Miguel y cols. [5] determinaron la actividad catalítica en catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃ para las reacciones de deshidrogenación de ciclohexano y la hidrogenólisis de ciclopentano. Estos autores obtuvieron una mayor actividad en los catalizadores de Pt/Al₂O₃ que en los catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃. Estos resultados concuerdan con la disminución de los valores de HN al aumentar el contenido de Sn.

En las Tablas 1 y 2 también se observa que para ambas series de catalizadores, los valores de HC(E) = HT - E₂ disminuyen con la cantidad de estaño agregado. Además se nota la no coincidencia de estos valores de HC(E) con los obtenidos por quimisorción directa de hidrógeno por pulsos (HC). En la muestra monometálica Pt/Al₂O₃ se observa que los valores de HC(E) determinado por diferencia y el HC determinado por quimisorción directa de hidrógeno son similares, lo que coincide con los resultados de Choren y cols. [11, 12] quienes demostraron que ambos valores eran iguales, y recomiendan utilizar HC(E) = HT - E₂ como una medida de la cantidad de hidrógeno quimisorbido en catalizadores de Pt/Al₂O₃.

La diferencia entre los valores de quimisorción de hidrógeno calculados como HC(E) con respecto a los valores medidos como HC podría atribuirse a la presencia del Sn. La etapa de titulación en la que se determina HC(E) involucra etileno adsorbido solamente sobre Pt y no sobre Sn [14]. Al aumentar el contenido de Sn, la cantidad de etileno que se adsorbe sobre el Pt disminuye [9], lo que llevaría a una disminución en los valores de HC(E) con respecto a los de HC.

En la última columna de las Tablas 1 y 2 se muestran también los valores de la relación HT/E₂, es decir, la relación entre la cantidad de hidrógeno necesario para producir etano del etileno adsorbido y saturar la superficie metálica, y el etano producido por el etileno activamente adsorbido:



donde $x = \text{HT}/E_2$ e $y = 2(x-1)$, esta relación es equivalente a la cantidad de sitios de hidrógeno bloqueados estadísticamente por una molécula de etileno activamente adsorbida. El valor de la relación HT/E_2 para el catalizador Pt/Al₂O₃ es de 2.6. Esto indica que una molécula de etileno activamente adsorbida ocupa 3 ó 4 sitios de hidrógeno; para la serie de catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃ estos valores disminuyen gradualmente hasta 1.5; si se considera el valor promedio igual a 2, la molécula de etileno ocuparía 2 sitios de hidrógeno. En la serie de catalizadores Sn-Pt/Al₂O₃ no se observó una disminución en los valores de esta relación; se mantiene aproximadamente constante alrededor de 2.3, por lo tanto una molécula de etileno ocuparía 2 ó 3 sitios de hidrógeno.

En la Tabla 3 y en la Figura 2 se observan las variaciones de la cantidad de hidrógeno quimisorbido (HC) y la relación H/Pt con la relación atómica Sn/Pt y el orden de impregnación de Pt y Sn. En los catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃ hay una disminución de HC, y por consiguiente de H/Pt, con el aumento de la cantidad de Sn adicionado. Volter y cols. [2] demostraron en catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃ preparados por impregnación de una solución conteniendo H₂PtCl₆ y SnCl₂, que la cantidad de hidrógeno quimisorbido (HC) disminuye al aumentar el contenido de Sn. Baronetti y cols. [6] encontraron resultados similares cuando utilizaron en la preparación de los catalizadores las técnicas de coimpregnación o de impregnación inicial con la solución de Pt.

En la serie de catalizadores Sn-Pt/Al₂O₃ se observa un comportamiento distinto, esto es, con la adición de Sn aumenta la cantidad de HC y el valor de H/Pt. Resultados similares fueron encontrados por Burch [10] en catalizadores de Pt-Sn soportados, preparados por impregnación con una solución de SnCl₄ en acetona. Este autor encontró que la cantidad de hidrógeno adsorbido (HC) en los catalizadores Pt-Sn es mayor que la cantidad adsorbida en catalizadores de Pt/Al₂O₃ y sugiere que el Sn aumenta la dispersión del platino y su papel es modificar las propiedades electrónicas de las partículas de Pt. Muller y cols. [15] caracterizaron catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃ mediante la adsorción de hidrógeno. Estos investigadores encontraron un aumento en la cantidad de hidrógeno adsorbido y lo asociaron a la retención de hidrógeno proveniente de spillover en iones de Sn (II) localizados en la superficie de la alumina.

El orden de impregnación es un factor muy importante en el comportamiento de los catalizadores bimetalicos. En la literatura se reporta que cuando se deposita primero el complejo de Pt y luego el de Sn se forma sobre el soporte el complejo $(\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2)^{-2}$ de color rojizo [6]. En la preparación de nuestros catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃ se observó también esta coloración lo cual indicaría la formación del complejo Pt-Sn y que sería el precursor de los agregados bimetalicos Pt-Sn [6] en los cuales el Sn ejercería una

TABLA 1

TITULACIONES A TEMPERATURA AMBIENTE CON ETILENO E HIDROGENO DE LOS CATALIZADORES Pt-Sn/Al₂O₃

Catalizador (%p/p)	1a Etapa		2da Etapa				
	E ₁ μmol	HN	HT μmol	E ₂ μmol	HC(E) μmol	H/Pt	HT/E ₂
0.5Pt	3.24	1.03	4.00	1.56	2.44	0.77	2.6
0.5Pt-0.075Sn	2.90	0.93	2.46	1.57	0.89	0.29	1.6
0.5Pt-0.15Sn	2.62	0.83	1.17	0.89	1.17	0.37	2.1
0.5Pt-0.30Sn	2.07	0.66	1.26	0.61	0.65	0.21	2.1
0.5Pt-0.45Sn	1.82	0.59	0.83	0.55	0.28	0.09	1.5

cont.

Repetición de la 2a. Etapa

Catalizador (%p/p)	HT μmol	E ₂ μmol	HC(E) μmol	H/Pt	HT/E ₂
0.5Pt	3.84	1.50	2.34	0.74	2.6
0.5Pt-0.075Sn	2.45	1.47	0.98	0.32	1.7
0.5Pt-0.15Sn	1.87	0.85	1.02	0.32	2.2
0.5Pt-0.30Sn	1.23	0.54	0.69	0.22	2.3
0.5Pt-0.45Sn	0.75	0.50	0.25	0.08	1.9

TABLA 2

TITULACIONES A TEMPERATURA AMBIENTE CON ETILENO E HIDROGENO DE LOS CATALIZADORES Sn-Pt/Al₂O₃

Catalizador (%p/p)	1a Etapa		2da Etapa				
	E ₁ μmol	HN	HT μmol	E ₂ μmol	HC(E) μmol	H/Pt	HT/E ₂
0.5Pt	3.24	1.03	4.00	1.56	2.44	0.77	2.6
0.5Pt-0.075Sn	2.57	0.82	3.62	1.40	2.22	0.70	2.6
0.5Pt-0.15Sn	2.34	0.74	2.17	0.84	1.33	0.42	2.5
0.5Pt-0.30Sn	1.96	0.62	2.97	1.34	1.63	0.52	2.2
0.5Pt-0.45Sn	1.67	0.53	2.88	1.35	1.53	0.48	2.1

cont.

Repetición de la 2da Etapa

Catalizador (%p/p)	HT μmol	E ₂ μmol	HC(E) μmol	H/Pt	HT/E ₂
0.5Pt	3.84	1.50	2.34	0.74	2.6
0.5Pt-0.075Sn	3.60	1.42	2.18	0.69	2.5
0.5Pt-0.15Sn	2.21	0.81	1.40	0.44	2.7
0.5Pt-0.30Sn	2.85	1.32	1.53	0.49	2.2
0.5Pt-0.45Sn	2.92	1.29	1.63	0.52	2.3

CANTIDAD DE HIDROGENO QUIMISORBIDO (HN) DIRECTAMENTE Y RELACION H/Pt A TEMPERATURA AMBIENTE

Catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃

Catalizador (%p/p)	HC(μmol)	H/Pt
0.5Pt	2.73	0.87
0.5Pt-0.075Sn	2.09	0.67
0.5Pt-0.15Sn	2.37	0.76
0.5Pt-0.30Sn	2.14	0.68
0.5Pt-0.45Sn	1.89	0.48

Catalizadores Sn-Pt/Al₂O₃

Catalizador (%p/p)	HC(μmol)	H/Pt
0.5Pt	2.73	0.87
0.5Pt-0.075Sn	2.60	0.82
0.5Pt-0.15Sn	3.23	1.02
0.5Pt-0.30Sn	3.70	1.18
0.5Pt-0.45Sn	3.85	1.22

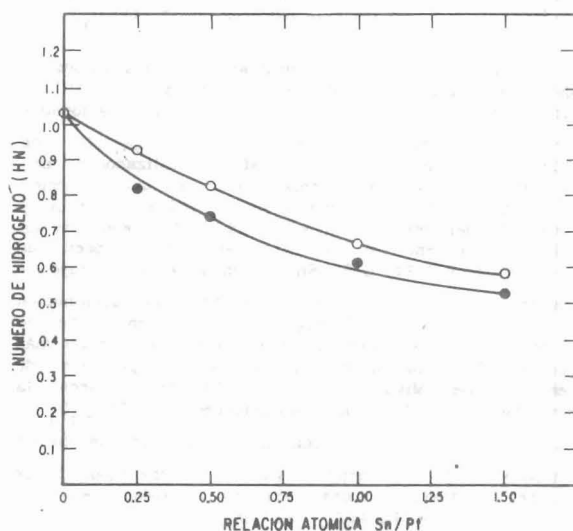


Figura 1: Efecto de la cantidad de Sn depositado sobre el Número de Hidrógeno (HN) en los catalizadores: O Pt-Sn/Al₂O₃ ● Sn-Pt/Al₂O₃

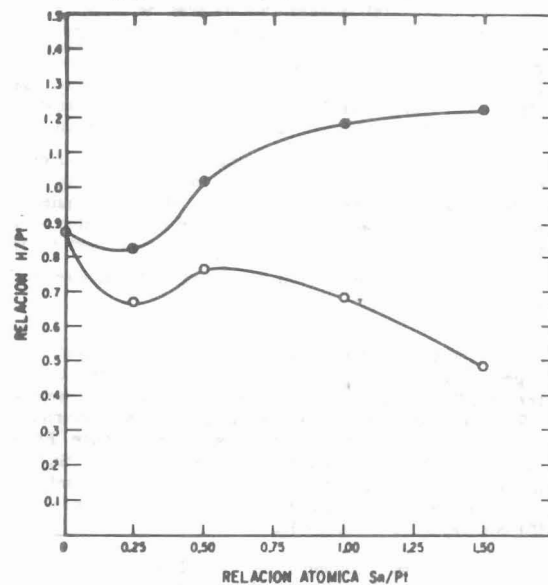


Figura 2: Efecto de la cantidad de Sn depositado sobre la relación H/Pt en los catalizadores: O Pt-Sn/Al₂O₃ ● Sn-Pt/Al₂O₃

fuerte influencia (electrónica o geométrica) sobre los átomos de Pt. Esto explicaría la disminución de HN y H/Pt.

En el caso de los catalizadores de Sn-Pt no se observó la coloración rojiza durante la impregnación; lo que podría ser una indicación de la no formación del complejo Pt-Sn, implicando que no se formen agregados bimetalicos Pt-Sn tal como se indica en la literatura. Este efecto podría deberse a una fuerte interacción entre el Sn y el soporte [4]. Se han propuesto dos modelos que podrían explicar la estructura de los catalizadores de Sn-Pt/Al₂O₃, en una de ellas el estaño se deposita en una capa de aluminato de Sn [8] y en la otra se formarían agregados de Pt cercanos a los sitios de Sn pudiendo los átomos de Pt incorporar pequeñas cantidades de Sn [6]. La reducción del valor del NH podría explicarse mediante una interacción electrónica entre el Sn y el Pt, y el incremento del H/Pt con el contenido de Sn mediante una adsorción adicional de hidrógeno sobre iones de Sn (II), de hidrógeno proveniente de spillover [15].

Estos resultados muestran claramente un comportamiento diferente entre los catalizadores bimetalicos Pt-Sn y Sn-Pt/Al₂O₃, y también con respecto al catalizador Pt/Al₂O₃. Como el estaño es inactivo para la adsorción de hidrógeno [2, 14] y además etileno se adsorbe selectivamente en los átomos de Pt superficial [14], por lo tanto se puede concluir que la presencia de Sn causa una modificación química del Pt.

CONCLUSIONES

El método de la hidrogenación de etileno como reacción sonda resultó adecuado para la caracterización de los catalizadores Pt-Sn y Sn-Pt/Al₂O₃. El comportamiento de estos catalizadores bimetalicos depende del orden de impregnación de Pt y Sn empleado y de la cantidad de Sn adicionado. La presencia de Sn afecta el comportamiento del Pt con respecto a la hidrogenación de etileno como se observa en la disminución en el número de hidrógeno (HN) con el aumento del contenido de Sn para ambas series de catalizadores. La relación HT/E₂ disminuye con el aumento del contenido de Sn en la serie de catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃, mientras que para la serie de catalizadores Sn-Pt/Al₂O₃ se mantiene constante e igual a 2.3. La cantidad de hidrógeno quimisorbido (HC) y la relación H/Pt en la serie de catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃ disminuye con el contenido de Sn agregado, mientras que para la serie de catalizadores Sn-Pt/Al₂O₃ aumenta con el contenido de Sn.

Estos resultados pueden ser explicados con la formación de agregados bimetalicos Pt-Sn en la serie de catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃, y para el caso de la serie de catalizadores Sn-Pt/Al₂O₃ con la formación de agregados de Pt interactuando con iones de Sn (II) en la superficie de la alúmina.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al CONDES (Universidad del Zulia) el financiamiento otorgado para esta investigación. N. Segovia agradece a FUNDAYACUCHO la beca otorgada para realizar sus estudios de posgrado.

REFERENCIAS

- [1] AALUND, L.R.: Oil Gas J., 82 (41) Octubre 8, 55 (1984).
- [2] VOLTER, J.; LIETZ, G.; UHLEMANN, M. y HERMANN, M., J. Catal., 68, 42 (1981).
- [3] DAUTZENBERG, F.M.; HELLE, J.N.; BILOEN, P., y SACHTLER, W.M.H., J. Catal., 63, (1980).
- [4] DE MIGUEL, S.R.; BARONETTI, G.T.; CASTRO, A.A. y SCELZA, O.A., "Simposium on Advances in Naphtha Reforming, (ACS)", Div. of Petrol. Chem., ACS, New Orleans, Agosto 30, p.715 (1987).
- [5] DE MIGUEL, S.R.; BARONETTI, G.T.; CASTRO, A.A. y SCELZA, O.A.; Applied Catal., 45, 61 (1988).
- [6] BORONETTI, G.T.; DE MIGUEL, S.R.; SCELZA, O.A.; FRITZLER, M.A. y CASTRO, A.A.; Applied Catal., 19, 77 (1985).
- [7] BORONETTI, G.T.; DE MIGUEL, S.R.; SCELZA, O.A. y CASTRO, A.A., Applied Catal., 24, 109 (1986).
- [8] ADKINS, S.R. y DAVIS, B.H.; J. Catal., 89, 371(1984).
- [9] PALAZOV, A.; BONEV, CH.; CHOPOV, D.; LIETZ, G.; SARKANY, A. y VOLTER, J.; J. Catal., 103, 249 (1987).
- [10] BURCH, R.; J. Catal., 71, 348 (1981).
- [11] CHOREN, E.; HERNANDEZ, J.; ARTEAGA, A.; ARTEAGA, G.; LUGO, H.; ARRAEZ, M.; PARRA, A. y SANCHEZ, J.; Catal. Letters, 1, 283 (1989).
- [12] CHOREN, E.; HERNANDEZ, J.; ARTEAGA, A.; ARTEAGA G.; LUGO, H.; ARRAEZ, M.; PARRA, A. y SANCHEZ, J.; J. Catal., 126, 388 (1990).
- [13] SEGOVIA, N.: Tesis de Grado, Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, División de Posgrado, Maracaibo, 1989.
- [14] VERBEEK, H. y SACHTLER, M.H., J. Catal., 42, 257 (1976).
- [15] MULLER, A.C.; ENGELHARD, P.A., y WEISANG, J.E.; J. Catal., 56, 65 (1979).

Recibido el 09 de Noviembre de 1989
En forma revisada el 17 de Abril de 1991

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]