

Título de la Tesis: “Eliminación de contaminantes gaseosos. Uso de catalizadores Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la oxidación de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO y reducción de NO”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Pisanu, Adriana Mabel

Director: Ing. Carlos Gigola

## Resumen

En esta tesis se estudia la actividad de catalizadores Pd /  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la eliminación de contaminantes gaseosos, particularmente C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO y NO<sub>x</sub>, con el objeto de analizar al Pd como posible sustituto del Rh en los actuales catalizadores de tres vías (Pt-Rh).

La mayoría de los catalizadores fueron preparados a partir de acetilacetonato de paladio, Pd(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Dos catalizadores adicionales fueron obtenidos por vía inorgánica, a partir de Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, con el objeto de analizar el efecto del método de preparación en las características fisicoquímicas y catalíticas del metal. Los detalles de la preparación de los mismos se presentan en el primer capítulo.

La caracterización de las muestras se llevó a cabo mediante quimisorción de H<sub>2</sub>, microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía infrarroja (FTIR) de CO adsorbido, sorción de O<sub>2</sub> y reducción a temperatura programada (TPR). Las diferentes técnicas aplicadas permitieron observar importantes diferencias entre los catalizadores de alto y bajo contenido metálico, así como también la influencia del método de preparación. La descripción de las diferentes técnicas y los datos obtenidos a partir de su aplicación se detallan en el segundo capítulo.

Los capítulos siguientes reúnen los resultados del estudio secuencial de las reacciones de oxidación y reducción, hasta llegar al análisis del comportamiento de los catalizadores en una mezcla compuesta por todos los contaminantes.

En primer lugar se investigó la actividad de los catalizadores para las reacciones de oxidación (Capítulos III y IV). Las experiencias permitieron determinar que la fase activa para la combustión de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> es el óxido de paladio. En ausencia de CO (Capítulo III), todos los átomos de metal participan de la reacción como consecuencia de una redispersión o reconstrucción del paladio en contacto con la mezcla reactiva. Consecuentemente, la velocidad de reacción es independiente del tamaño inicial de los cristales de paladio. En presencia de CO (Capítulo IV), el óxido de paladio es menos activo para eliminar C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, probablemente porque la superficie no se reestructura en presencia de CO. En tanto, la combustión de CO ocurre a bajas temperaturas sobre paladio metálico y se completa antes del inicio de la combustión del hidrocarburo.

**Título de la Tesis: “Eliminación de contaminantes gaseosos. Uso de catalizadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la oxidación de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO y reducción de NO”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Pisanu, Adriana Mabel**

**Director: Ing. Carlos Gigola**

En una segunda etapa (Capítulos V y VI) se examinó la actividad y selectividad de los catalizadores para la reducción de NO con CO. Las experiencias señalaron que, en ausencia de O<sub>2</sub> (Capítulo V), la reacción se lleva a cabo a través de un mecanismo redox que involucra la disociación de NO sobre paladio metálico seguida de la oxidación de CO con el oxígeno superficial, con la consecuente regeneración de los sitios activos para una posterior descomposición de NO. En condiciones de reacción, la superficie del paladio se halla oxidada, indicando que la etapa determinante de la velocidad es la adsorción y/o la oxidación de CO. Los catalizadores de alta dispersión evidenciaron una actividad mucho mayor para la reducción de NO que las muestras menos dispersas. Los estudios señalaron, además, que el N<sub>2</sub>O reacciona a altas temperaturas con el CO para dar N<sub>2</sub>.

El agregado de O<sub>2</sub> a mezclas NO-CO (Capítulo VI) condujo a la formación de NO<sub>2</sub> en la alimentación. Las experiencias indicaron que los catalizadores son activos para la eliminación de NO<sub>x</sub>, tanto en condiciones ligeramente oxidantes como reductoras; no obstante, la distribución final de productos depende de la estequiometría de la alimentación. La actividad de las grandes partículas para la eliminación de NO<sub>x</sub> fue similar a la observada en mezcla NO-CO; en tanto, una importante inhibición de la reacción se observó en las pequeñas partículas. Las experiencias señalaron, además, que la actividad catalítica depende del método de preparación de los catalizadores.

En una tercera etapa (Capítulos VII y VIII) se analizó la actividad del paladio para la reducción de NO con C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. En ausencia de O<sub>2</sub> (Capítulo VII), la reacción ocurre a través de un mecanismo redox; no obstante, las experiencias señalaron diferentes caminos para la reacción dependiendo del pretratamiento y de la temperatura a la cual los reactivos toman contacto con el sólido. A 300°C, cualquiera sea el estado de oxidación inicial del paladio, la reacción alcanza el mismo estado estacionario; la superficie catalíticamente activa es semejante en cada caso (paladio parcialmente oxidado). Sin embargo, a 400°C, el número de sitios activos y/o el grado de oxidación del paladio dependen del pretratamiento; las reacciones de reformado con vapor son promovidas sobre una superficie preoxidada, sugiriendo una redispersión o reestructuración del paladio asociada a la oxidación de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. El tamaño inicial de las partículas de paladio no ejerce una influencia significativa sobre la actividad catalítica; por lo tanto, la reacción puede considerarse insensible a la estructura.

**Título de la Tesis: “Eliminación de contaminantes gaseosos. Uso de catalizadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la oxidación de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO y reducción de NO”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Pisanu, Adriana Mabel**

**Director: Ing. Carlos Gigola**

Los resultados experimentales mostraron además que el C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> es efectivo como agente reductor del NO aun en presencia de O<sub>2</sub> (Capítulo VIII), especialmente en mezclas reactivas con una relación de agentes reductores a oxidantes próxima a la estequiométrica. En coincidencia con lo observado en ausencia de O<sub>2</sub>, la reacción NO-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ocurre a través de un mecanismo redox. En condiciones netamente oxidantes, la oxidación del paladio impide la descomposición de NO; en tanto, en mezcla estequiométrica o reductora, es posible mantener un balance de sitios metálicos y oxidados permitiendo que la combustión de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y la reducción de NO ocurran en forma conjunta. Sin embargo, la temperatura de reacción y la composición de la mezcla reactiva desempeñan un rol importante en la actividad y selectividad de los catalizadores, ya que condicionan el estado de oxidación del paladio. En el caso particular de mezclas reductoras, y a temperaturas superiores a 300°C, las reacciones de reformado con vapor contribuyen a la eliminación de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. En condiciones estequiométricas, la actividad del paladio para la oxidación de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> disminuye significativamente en presencia de NO y O<sub>2</sub>, en relación a la combustión del hidrocarburo; al mismo tiempo, se observa una menor efectividad del catalizador para reducir NO.

Finalmente (Capítulo IX), se estudió la actividad y selectividad de los catalizadores para la eliminación simultánea de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO y NO en presencia de O<sub>2</sub>, en mezclas reactivas con una relación de agentes reductores a oxidantes próxima a la estequiométrica. Las experiencias señalaron que los catalizadores son efectivos para la remoción simultánea de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO y NO, en mezclas estequiométricas. En tanto, la actividad del paladio para reducir NO se anula completamente en mezclas oxidantes, debido a la probable formación de PdO que impide la descomposición de NO. En estas condiciones, se observó una disminución de la capacidad del paladio para combustionar C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, a pesar del exceso de O<sub>2</sub> de la alimentación. En condiciones netamente reductoras, los agentes oxidantes son completamente eliminados; la promoción de reacciones secundarias como las de reformado con vapor permiten la remoción total del C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y favorecen la reacción NO-H<sub>2</sub>. No obstante, para condiciones muy reductoras, una oxidación incompleta del hidrocarburo genera grandes cantidades de CO, en tanto que el NO es convertido también a NH<sub>3</sub>.