

Título de la Tesis: "Sensibilidad a la estructura de la desactivación de catalizadores metálicos. El efecto de los hidruros en Pd"

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Rodríguez Cárdenas, Edardo

Director: Dr. Daniel Damiani

## Resumen

Paladio es uno de los metales más usados como catalizador de hidrogenación parcial ya que posee un buen nivel de actividad y alta selectividad. Esta última es su mejor característica. Además, paladio es uno de los metales que más fácilmente forma hidruro a relativamente baja temperatura y bajas presiones de hidrógeno, lo cual, se piensa, guarda alguna relación con su actividad catalítica.

Numerosos son los autores que han investigado el sistema H/Pd. Lewis (1), que estudió el comportamiento de paladio másico, encontró que en condiciones normales de temperatura y a diferentes presiones de hidrógeno, éste forma una fase característica de la formación de hidruro con rearrreglo de la red de paladio.

La mayoría de las aplicaciones de paladio como catalizador, involucran a este último íntimamente relacionado con un soporte, generalmente  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dado que las reacciones ocurren en la superficie, la relación, átomos

Título de la Tesis: "Sensibilidad a la estructura de la desactivación de catalizadores metálicos. El efecto de los hidruros en Pd"

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Rodríguez Cárdenas, Edardo

Director: Dr. Daniel Damiani

metálicos superficiales a átomos totales de metal, definidos como dispersión, es una medida de la efectividad con la cual un mismo gramo de metal ofrece mayor cantidad de los sitios donde probablemente se lleve a cabo la reacción. Los catalizadores así preparados son llamados catalizadores soportados y comercialmente tienen menor costo por área superficial expuesta que los catalizadores sin soportar. Esto último significa que mientras menor sea el tamaño de partícula, la reacción se llevaría a cabo igual pero el costo del catalizador disminuiría. El problema es que la actividad por área expuesta no siempre es constante, sino que sufre una variación con el tamaño de partícula. Esto generalmente se ha vinculado con el cambio que sufren con la dispersión, propiedades de los átomos superficiales, como por ejemplo, su número de coordinación (Van Hardeveld y Hartog (2)). Las reacciones que manifiestan esta variación de la actividad con el tamaño de cristal metálico se dicen sensibles a la estructura. Contrariamente, aquellas reacciones que no muestran tal variación de actividad, se dicen a su vez insensibles a la estructura (3).

Algunos ejemplos de reacciones del primer tipo son las hidrogenólisis de etano sobre Rh/SiO<sub>2</sub> (4) y de metilciclopentano sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5). Por su parte ejemplo de reacción insensible a la estructura es la hidrogenación de

Título de la Tesis: "Sensibilidad a la estructura de la desactivación de catalizadores metálicos. El efecto de los hidruros en Pd"

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Rodríguez Cárdenas, Edardo

Director: Dr. Daniel Damiani

benceno en platino, paladio y níquel soportados sobre sílice, alúmina, sílice-alúmina y sílice-magnesia (6).

Bond (7) considera que todas las reacciones podrían ser sensibles a la estructura, aún en el límite cuando la dispersión se acerque a uno.

Para paladio en partículas, la formación de hidruro ha sido reportada como sensible a la estructura (8). Nandi et al. (9,10) encontraron que cuanto menor es el tamaño de partícula, menor es la cantidad de hidruro formado. Además, de acuerdo a los mismos autores, partículas con porcentaje expuesto mayor de 50, no forman hidruro a  $p_{H_2}$  de 1 atm. Por lo tanto, si el hidruro formara parte de la reacción, las variables que afectan su formación también afectarán la actividad para la hidrogenación. Es probable incluso, que diferentes soportes, así como la presencia de promotores o restos del precursor empleado en la preparación del catalizador, por ejemplo cloro, puedan ejercer alguna influencia en la estabilidad del hidruro de paladio.

Al igual que la actividad, la desactivación de catalizadores también puede mostrar un comportamiento sensible a la estructura. Ostermaier y colaboradores (11) estudiaron la

Título de la Tesis: "Sensibilidad a la estructura de la desactivación de catalizadores metálicos. El efecto de los hidruros en Pd"

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Rodríguez Cárdenas, Edardo

Director: Dr. Daniel Damiani

oxidación de amoníaco con oxígeno molecular sobre catalizadores de platino de diferentes dispersiones. Los catalizadores de mayor tamaño de partícula mostraron menor desactivación.

Por su parte Pope y colaboradores (12), encontraron que la introducción de CO como veneno para la reacción de hidrogenación de etileno en catalizadores de Pd soportados sobre carbón, tenía mayor efecto sobre grandes partículas que sobre las más chicas que, aunque tenían menor actividad, fueron menos susceptibles al envenenamiento.

Aún permanece en controversia el rol del tamaño de partícula sobre algunas reacciones de hidrogenación. Actualmente, se piensa que junto con el efecto de la dispersión, también la morfología superficial es un factor relevante en la conducta del catalizador en ciertas reacciones. Tal es el caso de la reacción de hidrogenación de monóxido de carbono para dar como producto metanol, sobre Pd/SiO<sub>2</sub> y Pd/La<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (13,14).

Aparentemente, el problema actual radica en obtener una mejor caracterización de los catalizadores soportados, respecto del tamaño de partícula, así como de la morfología superficial en condiciones de reacción. Para paladio en particular, el

**Título de la Tesis: "Sensibilidad a la estructura de la desactivación de catalizadores metálicos. El efecto de los hidruros en Pd"**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Rodríguez Cárdenas, Edardo**

**Director: Dr. Daniel Damiani**

obtener una buena caracterización, se hace más complejo por cuanto este metal forma hidruro en presencia de hidrógeno, dificultando la caracterización por los métodos tradicionales.

Cabe mencionar aquí, el pensamiento de Boreskov (15), "El catalizador cambia su estructura superficial, composición química y por lo tanto sus propiedades catalíticas, de acuerdo al medio en que éste se halle expuesto."