

Título de la Tesis: "Interacción de H<sub>2</sub>, CO y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> con catalizadores de Pd y Pd-Pb/  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>"

Magister en Ingeniería Química

Autor: Sandoval, Víctor Hugo

Director: Ing. Carlos Gigola

## Resumen

En este trabajo se realiza un estudio de la interacción de H<sub>2</sub>, CO y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> con catalizadores de Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-Pb/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, empleando la técnica de desorción a temperatura programada (TPD). También se analiza la reducibilidad del Pd en muestras monometálicas, frente a tratamientos térmicos de oxidación a 573 K, utilizando la técnica de reducción a temperatura programada (TPR). El interés en estos estudios proviene de la importancia de estos catalizadores en la hidrogenación selectiva de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en presencia de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

La tesis se desarrolla en diez secciones que detallan las distintas etapas del trabajo. La preparación y caracterización del catalizador base Pd(0.23%)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se describe en las secciones 3.1.a y 3.1.b-c respectivamente. El Pd se introduce mediante el empleo de una solución bencénica de acetyl acetato de Pd; este método asegura la obtención de muestras de alta dispersión con un soporte de baja área específica. En la caracterización se utiliza quimisorción de H<sub>2</sub>, CO y TEM.

El catalizador bimetalico Pd-Pb(0.23%-0.04%)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se prepara por el método de reacción superficial controlada, a partir del catalizador monometálico y (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> Pb. La preparación y caracterización del mismo se detalla en la sección 3.2.

Con relación al estudio por TPR se concluye que la reducción del precursor catalítico remueve el Pd de los sitios octaédricos del soporte, originando partículas de Pd. Este proceso ocurre a mayor temperatura en relación a PdO másico. La reoxidación de estas partículas estabiliza el Pd como PdO<sub>1.4-1.5</sub>, cuya reducción ocurre a 283 K, lo que indica una interacción importante con el soporte.

Título de la Tesis: "Interacción de H<sub>2</sub>, CO y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> con catalizadores de Pd y Pd-Pb/  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>"

Magister en Ingeniería Química

Autor: Sandoval, Víctor Hugo

Director: Ing. Carlos Gigola

Las experiencias de desorción a temperatura programada permiten establecer el número de especies adsorbidas y su relativa interacción con ambos catalizadores. De esta forma, en la desorción de H<sub>2</sub> y CO se observa que el progresivo agregado de Pb inhibe la adsorción de las especies múltiplemente coordinadas. La desorción de H<sub>2</sub> presenta cuatro picos (352, 415, 489 y 550 K) y la presencia del Pb atenúa los últimos dos en mayor grado. La desorción de CO presenta las formas lineal y puente, en el catalizador monometálico Pd(0.23%)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desorben en el rango 343-573 K y 658 K respectivamente. El progresivo agregado de Pb favorece la adsorción lineal, dificultando la formación de especies de mayor coordinación.

En la adsorción-desorción de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> el efecto del Pb es similar; controla el proceso de adsorción disociativa que es precursor de la aparición de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, favoreciendo la adsorción débil, asociativa, de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. El espectro de desorción de hidrocarburos del catalizador base presenta tres picos correspondientes a C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (368 K), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-CH<sub>4</sub> (436 K) y CH<sub>4</sub> (497 K) respectivamente. En el catalizador bimetalico Pd-Pb(0.23%-0.04%)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sólo se observa una señal de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> que se extiende desde 300 K hasta 473 K.

La adsorción e hidrogenación del C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> está de acuerdo con el mecanismo de Dus y Lisowski, que propone la formación de una primera capa de fuerte interacción con el substrato y una sobrecapa de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, que puede hidrogenarse a C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> con H<sub>2</sub> proveniente de la fase gas o producido en la adsorción disociativa. Por lo tanto, el Pb limita la operabilidad de este mecanismo, observándose una menor producción de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, a partir de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

En general, la modificación del catalizador base origina una disminución en la adsorción de todas las especies que requieren múltiple coordinación. Este resultado es consistente con la existencia de un efecto ensamble o geométrico en adsorción o reacción química.

Título de la Tesis: "Interacción de H<sub>2</sub>, CO y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> con catalizadores de Pd y Pd-Pb/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>"

Magister en Ingeniería Química

Autor: Sandoval, Víctor Hugo

Director: Ing. Carlos Gigola

En la hidrogenación industrial de mezclas de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, la pérdida de selectividad que se origina en la hidrogenación de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, se modera con el agregado de CO. El Pb origina un efecto similar al del CO, inhibiendo la adsorción de las especies disociadas que promueven la hidrogenación del C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, mejorando la selectividad.