

Título de la Tesis: “Preparación y caracterización de catalizadores Pd-Zn/Al₂O₃ para hidrogenación selectiva”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Sandoval, Victor Hugo

Directores: Ing. Carlos Gígola

Resumen

En este trabajo se estudia la preparación de catalizadores Pd-Zn/ α -Al₂O₃ para reacciones de hidrogenación selectiva, empleando como precursores acetilacetonato de Pd y dietil-Zn. El interés en estos estudios proviene de la importancia de los catalizadores de Pd en la hidrogenación selectiva de C₂H₂ en presencia de C₂H₄. Cabe recordar que no se dispone de antecedentes bibliográficos que reporten la preparación de catalizadores Pd-Zn sobre óxidos irreducibles empleando precursores organometálicos. Dado que el precursor de Zn mencionado posee una elevada reactividad con grupos (OH) del soporte, se estudió la posibilidad de eliminar a estos últimos mediante el agregado de Li, con resultado negativo. También se investigó en detalle la reactividad de dietil-Zn con el soporte. Una vez seleccionadas las variables de preparación, se obtuvieron diversas muestras con contenidos crecientes de Zn, manteniendo el de Pd constante.

Todas las muestras fueron sometidas a un test de actividad y selectividad catalítica empleando una mezcla que contenía alta concentración de etileno e hidrógeno y baja concentración de acetileno. Sólo aquellas muestras que presentaron un mejor desempeño en relación al catalizador Pd/ α -Al₂O₃, fueron sometidas a estudios de caracterización. Para ello se emplearon las técnicas de quimisorción de H₂ y CO, TEM, XPS, TPR, TPD de H₂, CO y C₂H₄ y FTIR de CO adsorbido.

Título de la Tesis: "Preparación y caracterización de catalizadores Pd-Zn/Al₂O₃ para hidrogenación selectiva"

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Sandoval, Victor Hugo

Directores: Ing. Carlos Gígola

Entre otros resultados, se observó una importante inhibición en la adsorción de H₂ y especialmente del CO, con el agregado de Zn, evidenciándose una supresión de la fase hidruro como consecuencia de la formación de una aleación másica Pd-Zn. Las experiencias de XPS avallan estos resultados, ya que mostraron la existencia de una alteración electrónica al evidenciarse cambios en el parámetro ΔE (FWMH).

También se analizó la reducibilidad del Pd en muestras monometálicas y la estabilidad del sistema Pd-Zn, frente a tratamientos térmicos oxidantes a 300 °C, utilizando la técnica TPR. Se observó que el tratamiento de oxidación origina una segregación parcial e irreversible del Zn en la aleación, proceso que permite la recuperación de la fase β -hidruro.

Las experiencias de TPD, de H₂, CO y C₂H₄, demostraron que el catalizador bimetalico posee un menor grado de interacción con el adsorbato; especialmente la desorción de H₂ presentó corrimientos de picos, que dan cuenta de una superficie con sitios de distinta naturaleza electrónica y/o química.

El estudio por FTIR evidenció un corrimiento de la banda de CO múltiplemente coordinado que podría implicar un efecto electrónico del Zn sobre el Pd. Para una conclusión definitiva será necesario efectuar estudios adicionales.

Finalmente los ensayos de actividad y selectividad de los catalizadores mostraron que el agregado de Zn da lugar a una mejora en la selectividad, especialmente para la muestra con una relación Pd:Zn = 1. Los resultados se comparan favorablemente con los obtenidos empleando catalizadores Pd-Pb. Sin embargo no se ha logrado un comportamiento comparable al del catalizador Pd/C-Al₂O₃ cuando éste se ensaya en presencia de CO como moderador, de acuerdo con la práctica industrial.

La tesis se desarrolla en siete secciones en las que se detallan las distintas etapas del trabajo. En la sección 1 se fundamentan los objetivos del trabajo y en la 2 se presenta la revisión bibliográfica. La preparación de los catalizadores se describe en la sección 3. En la 4 se presentan las técnicas de

Título de la Tesis: “Preparación y caracterización de catalizadores Pd-Zn/Al₂O₃ para hidrogenación selectiva”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Sandoval, Victor Hugo

Directores: Ing. Carlos Gígola

caracterización, los resultados obtenidos y su discusión. Los estudios de actividad y selectividad catalítica se detallan en la sección 5 y las conclusiones de la tesis en la 6. Los apéndices de la sección 7, contienen los estudios de la interacción del butil-Li y el dietil-Zn con el catalizador monometálico y el soporte, como así también un estudio por desorción de CO en Pd-Li.