

Título de la Tesis: “Catalizadores de Pd promovidos con Mo para la eliminación de contaminantes gaseosos”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Tonetto, Gabriela Marta

Director: Dr. Daniel E. Damiani

Resumen

En esta tesis se estudia la preparación, caracterización y actividad de catalizadores de paladio soportados en alúmina y modificados con molibdeno.

Los catalizadores se prepararon por tres diferentes métodos: impregnación húmeda, impregnación a humedad incipiente y solgel. Se ensayó la utilización de precursores organometálicos, $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ y $\text{MoO}_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ para la síntesis de sistemas catalíticos. Los detalles de la preparación de los mismos se presenta en el Capítulo III.

La caracterización de las muestras se llevó a cabo mediante reducción a temperatura programada, quimisorción de hidrógeno (estática y dinámica), sorción de oxígeno y espectroscopia infrarroja de NO y CO adsorbidos. Las diversas técnicas aplicadas permitieron observar diferencias entre las muestras mono y bimetalicas, así como también la influencia de los distintos métodos de preparación o contenidos metálicos. La descripción de las diferentes técnicas y los datos obtenidos a partir de su aplicación se detallan en el Capítulo IV.

En el Capítulo V se plantea el estudio de la descomposición de NO. Los catalizadores Pd/Mo/alúmina presentaron un mejor comportamiento que los correspondientes monometálicos de paladio, ya sea en términos de la actividad después de 120 minutos en reacción o en el tiempo durante el cual la conversión fue total.

Los resultados obtenidos en el estudio de la oxidación de metano se presenta en el Capítulo VII. Fue notable el efecto promotor de molibdeno en las catalizadores solgel, por el contrario, no se puso de manifiesto en las muestras preparadas por impregnación.

En el Capítulo IX se desarrolla la investigación de la reducción catalítica de NO con metano. Se encontró que metano es un buen reductor selectivo para la eliminación de NO a N_2 a 500°C sobre catalizadores Pd/alúmina. El agregado de molibdeno a estos catalizadores mejora la actividad inicial cuando el pretratamiento consiste en una reducción suave, y la disminuye cuando la reducción se realiza a 500°C .

También se realizaron cálculos teóricos usando el Método de Hückel Extendido. En el Capítulo VI se presenta la adsorción y disociación de NO, O_2 y N_2 sobre superficies que representan los catalizadores estudiados: Pd(111), $\text{MoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_x\text{-Pd}(111)$. Mientras que en el Capítulo VIII se expone un estudio teórico sobre la influencia del cloro residual, proveniente del precursor, en catalizadores de Pd para la oxidación de metano.

Título de la Tesis: “Catalizadores de Pd promovidos con Mo para la eliminación de contaminantes gaseosos”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Tonetto, Gabriela Marta

Director: Dr. Daniel E. Damiani

Abstract

In this thesis the preparation, the characterization and the catalytic activity of supported palladium catalysts modified with molybdenum are studied

The catalysts were prepared following three different methods: wet impregnation, incipient-wetness impregnation and solgel technique. Organometallic precursors like Pd(C₅H₇O₂)₂ and MoO₃(C₅H₇O₂)₂ were used for the synthesis of the catalytic systems. The details of the preparation are presented in Chapter III.

The characterization of the samples was carried out by temperature-programmed reduction, hydrogen chemisorption, oxygen sorption and NO and CO infrared spectroscopy. The applied techniques allowed the author to observe differences among Pd and Pd-Mo samples that were correlated to the influence of the different preparation methods or metallic loading. The description of the different techniques and the data obtained from their application are detailed in Chapter IV.

In Chapter V, NO decomposition reaction is studied. PdMo/alumina catalysts presented a better behavior than Pd/alumina sample, either in terms of the activity presented by the catalysts after a reaction time of 2 hours or in the time during which the sample exhibited 100% conversion.

The results obtained in the study of the methane oxidation are presented in Chapter VII. The promotional effect of molybdenum in the catalysts prepared by solgel was remarkable. On the other hand, Pd and Pd-Mo samples prepared by impregnation did not present differences.

In Chapter IX it was developed the investigation of NO catalytic reduction with methane. It was found that methane is a selective reducing agent for the elimination of NO at 500°C over Pd/alumina catalyst. The molybdenum presence improves the initial activity when the catalyst is reduced previously at 300°C. The activity decreases when the reduction is carried out at 500°C.

Theoretical studies were carried out using a Molecular Orbital approach of the Extended Hückel type, including repulsion terms. In Chapter VI it is presented the adsorption and dissociation of NO, O₂ and N₂ on surfaces that represent the studied catalysts: Pd(111), MoO₃-Al₂O₃ and MoO₃-Pd(111). A theoretical study about the influence of the residual chlorine on the behavior of Pd catalysts for methane oxidation is given in Chapter VIII.