



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA UTILIZACIÓN DE CATALIZADORES
Y REACTORES ESTRUCTURADOS
EN LA HIDROGENACIÓN DE ACEITES**

JHON F. SÁNCHEZ M.

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2011

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del Departamento de Ingeniería Química y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, durante el período comprendido entre Junio de 2006 y Marzo de 2011, bajo la dirección del Dr. Daniel E. Damiani, Profesor Titular de la Universidad Nacional del Sur e Investigador Principal del CONICET y la Dra. Gabriela M. Tonetto, Asistente de Docencia del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Adjunta del CONICET.

Jhon F. Sánchez M.



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

*La presente tesis ha sido aprobada el/...../.....,
mereciendo la calificación de (.....)*

Dedicada a NRSM

Agradecimientos

El autor agradece a todos aquellos que contribuyeron y acompañaron el desarrollo de esta tesis y muy especialmente a sus directores, Dr. D. Damiani y Dra. G. Tonetto por su constante orientación y por su incommensurable paciencia.

A Dr. H.D. Álvarez Z. por su apoyo y voto de confianza.

A la familia Sánchez Morales.

A Conicet, Plapiqui y la UNS.

Resumen

El objetivo de la hidrogenación de aceites vegetales es adicionar hidrógeno al doble enlace carbono-carbono en las moléculas de triglicéridos. La reacción se realiza con un catalizador y se usa convencionalmente níquel. El producto es un aceite consistente, suave, estable y resistente a la oxidación. Estas características son requeridas por la industria de alimentos. Industrialmente, el proceso se realiza en sistemas con el catalizador en suspensión utilizando tanques con agitadores convencionales de paletas. La instalación se completa con un sistema de filtración para separar el catalizador en polvo de la grasa y una sección de blanqueamiento para remover trazas de metal del producto final. El filtrado requiere tiempo y es altamente costoso, representando aproximadamente un 20% de los costos operativos.

En esta tesis se explora una alternativa al proceso de hidrogenación de aceites y disminuir sus costos, empleando monolitos cerámicos y metálicos. Estos permitirían eliminar el filtrado y el uso de metales nobles más activos. Los metales nobles posibilitan la reutilización eficiente del catalizador, por lo que analizar alternativas de eliminar la etapa de filtración se torna interesante desde los aspectos económico y ambiental del tema.

Se prepararon y caracterizaron catalizadores monolíticos cerámicos comerciales. Los monolitos se cortaron, se construyeron agitadores monolíticos y se impregnaron con paladio usando $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ como precursor, y se probaron en la reacción de hidrogenación de aceite de girasol. Se estudió el efecto de la velocidad de agitación, el suministro de hidrógeno, el reuso del catalizador y el diseño de los agitadores. La velocidad lineal en los canales se determinó a partir de mediciones experimentales del torque y la velocidad de agitación. Explorada la viabilidad del uso de estructuras monolíticas en la reacción de hidrogenación de aceites vegetales, se prepararon y caracterizaron catalizadores monolíticos utilizando como sustrato estructuras de Fecralloy y cordierita. Sobre las estructuras se depositó un catalizador de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ por la técnica de recubrimiento por inmersión. Las muestras se estudiaron en la hidrogenación de aceite de girasol a 373K y 413kPa. A iguales condiciones y conversión, los catalizadores estructurados presentaron una menor formación de trans que los catalizadores en polvo. La actividad y selectividad para los monolitos cerámicos no presentó cambios en ensayos consecutivos. Los monolitos metálicos mostraron una desactivación parcial (10%) por pérdida de catalizador por desprendimiento. Los monolitos fueron preparados con la misma cantidad del mismo catalizador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la diferencia se atribuye a fenómenos de transferencia de masa. Finalmente, se estudió el uso de sistemas monolíticos de aluminio en la reacción. Se construyeron los monolitos a partir de láminas del metal y se anodizaron para generar un soporte de alúmina. Los catalizadores se probaron en reacción y resultaron ampliamente activos. Se realizaron reusos y se estudiaron posibilidades para mantener la actividad. Cuando se realizaron usos consecutivos se observó una pérdida de actividad, lo cual se atribuye a la presencia de residuos carbonaceos.

El presente trabajo muestra que la utilización de catalizadores monolíticos, en la hidrogenación de aceites vegetales, es una alternativa viable y económicamente atractiva al sistema utilizado actualmente en la industria.

Abstract

The objective of the hydrogenation of vegetable oils is to add hydrogen to the carbon-carbon double bond in the triglyceride molecules. The reaction is carried out with a catalyst and nickel is conventionally used. The product is a consistent, smooth, stable and oxidation resistant oil. All these characteristics are required by the food industry.

Industrially, the process is carried out in systems with a suspended catalyst, using stirrer tanks reactors. The installation is completed with a filtration system to separate the powder catalyst from oil and a bleaching stage to remove traces of metal from the final product. Filtration takes time and it is highly expensive, representing about 20% of the operating costs.

This thesis work explores an alternative to the hydrogenation process of oils and how to reduce costs using ceramic and metallic monoliths. They would allow eliminate the filtered and the use of more active noble metals. The noble metals make possible the efficient reutilization of catalyst, therefore analyze alternatives to eliminate the filtration stage becomes interesting from the economic and environmental aspects of the topic.

Commercial ceramic monolith catalysts were prepared and characterized. The monoliths were cut and monolithic agitators were constructed and impregnated with palladium using $\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2$ as precursor. The monoliths were tested in the hydrogenation reaction of the sunflower oil.

The effects of speed of agitation, the hydrogen supply, the reuse of catalyst and the agitators design were studied. Linear velocity in the channels was determined through experimental measurements of torque and the speed of agitation.

Explored the viability of the use of monolithic structures in the hydrogenation reaction of vegetable oils, monolithic catalyst were prepared and characterized using as substrate Fecralloy and Cordierite structures. On the structures was deposited a catalyst of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ by the immersion coating technique. The samples were studied in the hydrogenation of sunflower oil at 373K and 413 kPa. Under the same conditions and conversion, the structured catalyst showed a lower trans formation than the powder catalysts. In consecutive tests activity and selectivity for the ceramic monoliths showed no changes. The metallic monoliths showed a partial deactivation(10%) attributed to a loss of catalyst by detachment. The monoliths were prepared using the same quantity of the same catalyst $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ the difference is attributed to mass transfer phenomena.

Finally, the use of monolithic aluminum systems in the reaction was studied. The monoliths were constructed from metal sheets and anodize to generate an alumina support. The catalysts tested in reaction showed to be widely active. Reuses were conducted and possibilities to keep the activity were studied. When consecutive uses were done a loss of activity was observed, which is attributed to the presence of carbonaceous residues.

The present work shows that the use of monolithic catalysts in the hydrogenation of vegetable oils is an economically and viable attractive alternative to the current system used in industry.

Índice

Capítulo 1. Hidrogenación de aceites vegetales.

Conceptos generales, alternativas al proceso y objetivo de la tesis

<i>Resumen</i>	1
1. Introducción	1
2. Grasas y aceites	2
3. Hidrogenación	4
4. Alternativas	8
5. Objetivo de la tesis	12
<i>Referencias</i>	13

Capítulo 2. Catalizador monolítico.

Hidrogenación de aceites en un reactor con agitador monolítico

<i>Resumen</i>	16
1. Introducción	16
2. Reactores monolíticos	17
3. Reactor con Agitador Monolítico	23
4. Aspectos fluidodinámicos en un reactor con agitador monolítico	24
5. Transferencia de masa	29
<i>Referencias</i>	34

Capítulo 3. Experimental

Preparación, caracterización de los catalizadores y metodología de la reacción

<i>Resumen</i>	37
1. Descripción del procedimiento de reacción	38
2. Análisis de las muestras de aceite hidrogenado	39
3. Reactivos	41
4. Preparación de los catalizadores	43
4.1. Catalizador monolítico comercial de cordierita Pd/Mon.-comercial	44
4.2. Catalizador monolítico cerámico de cordierita Pd/γ-Al₂O₃/Cordierita	44
4.3. Catalizador monolítico metálico de FeCralloy[®], Pd/γ-Al₂O₃/FeCralloy	46
4.4. Catalizador en polvo, Pd/γ-Al₂O₃-polvo	47
4.5. Catalizador monolítico de aluminio anodizado, Pd/Al-anodizado	47
5. Técnicas de caracterización	48
6. Velocidad lineal en los canales	50
7. Coeficiente de transferencia de masa gas-líquido, $k_{GL}a$	51
8. Regeneración del catalizador monolítico	52
9. Prueba de compresión	52
10. Prueba de alimentación de hidrógeno	53
<i>Referencias</i>	54

Capítulo 4. Monolito Cerámico Comercial

Hidrogenación de aceite de girasol en un reactor con agitador monolítico con paletas de monolito cerámico comercial

<i>Resumen</i>	56
1. Introducción	56
2. Catalizador Pd/Monolito-comercial	57
3. Análisis del sistema de reacción	60
3.1. Velocidad lineal en los canales del monolito	60
3.2. Alimentación de hidrógeno al sistema	62
3.3. Diseño del agitador monolítico	64
3.4. Coeficientes de transferencia externa de masa	67
4. Actividad catalítica	69
4.1. Blanco	69
4.2. Catalizador Pd/Monolito-comercial-MB	70
4.3. Catalizador Pd/Monolito-comercial-C90	81
4.4. Catalizador Pd/Monolito-comercial-C50	83
<i>Referencias</i>	86

Capítulo 5. Cordierita.

Hidrogenación de aceite vegetal en un reactor con agitador monolítico con un catalizador Pd/ γ -Al₂O₃/Cordierita

<i>Resumen</i>	87
1. Introducción	87
2. Preparación de monolitos cerámicos	88
3. Caracterización	89
4. Hidrogenación de aceite de con el catalizador Pd/γ-Al₂O₃	93
5. Hidrogenación de aceite de con el catalizador Pd/γ-Al₂O₃/Cordierita	96
<i>Referencias</i>	103

Capítulo 6. FeCralloy®.

Hidrogenación de aceite vegetal en un reactor con agitador monolítico con un catalizador Pd/ γ -Al₂O₃/FeCralloy

<i>Resumen</i>	105
1. Introducción	105
2. Preparación de monolitos de FeCralloy®	106
3. Caracterización	107
4. Hidrogenación de aceite de girasol	113
<i>Referencias</i>	117

Capítulo 7. Aluminio anodizado.

Hidrogenación de aceite vegetal en un reactor con agitador monolítico con un catalizador Pd/Aluminio-Anodizado

<i>Resumen</i>	119
1. Introducción	119
2. Monolitos de aluminio anodizado	120
3. Caracterización	121
4. Hidrogenación de aceites con el catalizador Pd/Al-anodizado	125
<i>Referencias</i>	135

Capítulo 8. Conclusiones	137
---------------------------------------	-----

Capítulo 1

Hidrogenación de Aceites Vegetales

Conceptos generales, alternativas al proceso y objetivo de la tesis

Resumen

Se hace una descripción de los conceptos fundamentales de la hidrogenación de aceites, enmarcada en las actuales exigencias al proceso en cuanto a la selectividad. Se describe el proceso convencional y se hace una revisión de las investigaciones y alternativas que se han propuesto para mejorar dicho proceso. Finalmente se presenta la aplicación de monolitos, como una posibilidad que permitiría prescindir de la etapa de filtración, avanzar en la utilización de metales nobles en la hidrogenación de aceites y en la reutilización del catalizador con las ventajas económicas y ambientales que esto conllevaría.

1. Introducción

El catalizador de hidrogenación de aceites más comúnmente utilizado está basado en níquel soportado sobre materiales inertes como SiO_2 y Al_2O_3 altamente porosos. El catalizador es suspendido en el aceite durante la reacción y es removido de la misma por filtración. En cada lote se desecha algo de catalizador y parte del mismo se debe reponer en cada lote de aceite a procesar.

El proceso de hidrogenación de aceites está siendo revisado para poder satisfacer las nuevas especificaciones sobre concentración de grasas *trans*. En tal sentido el problema se puede abordar desde distintos puntos de vista: introducir mejoras en el proceso por modificación de los catalizadores, facilitar el acceso de hidrógeno a la superficie del catalizador, introducir nuevos procesos (diferente diseño de reactores), etc. La incorporación de metales nobles requiere posibilitar la reutilización eficiente del catalizador, por lo que analizar alternativas de eliminar la etapa de filtración se torna interesante desde la economía del proceso y desde el punto de vista ambiental del tema.

El uso de grasa hidrogenada no se restringe a las aplicaciones en la industria de alimentos. La producción de ceras de origen vegetal, de biocombustibles más estables y de aceites totalmente hidrogenados para procesos de interesterificación, también requieren de la hidrogenación.

2. Grasas y aceites

Las grasas y aceites son de gran importancia en la dieta humana, son fuente de energía y aportan nutrientes. Existen varios tipos de grasas, pero no todas son benéficas en la alimentación. Debido a esto cada día se presta mayor atención a la cantidad y tipo de grasa que se debe ingerir en la dieta humana, especialmente a las grasas saturadas y *trans* que son origen de enfermedades coronarias.^[1,2]

Estructura y composición

Los aceites están constituidos principalmente por triglicéridos, cerca del 95% de un aceite esta formado por esta molécula, aunque en menor proporción contienen mono y diglicéridos, lípidos polares, ácidos grasos libres, fosfátidos, esteroides, vitaminas liposolubles, etc. La molécula de triglicérido está formada por un éster de glicerol y tres ácidos grasos (Figura 1).^[3] Se conoce como ácido graso a cada una de las estructuras lineales saturadas e insaturadas con la función carboxilo unidas a la molécula de glicerol. Químicamente son ácidos orgánicos y sus propiedades las determina la longitud de la cadena carbonada (típicamente 16 a 18 átomos de carbono) y el número de dobles enlaces presentes, estos varían de 0 a 3 en los aceites vegetales y excepto pocas excepciones todos se encuentran en la forma *cis*.^[3,4]

- Ácidos grasos saturados

No hay presencia de dobles enlaces en la cadena.

Algunos son de origen vegetal pero en su mayoría son de origen animal.

Son grasas sólidas a temperatura ambiente y se asocian con enfermedades cardiovasculares y al incremento de colesterol en la sangre.

- Ácidos grasos insaturados

Hay presencia de dobles enlaces en la cadena.

Son de origen vegetal, líquidos a temperatura ambiente y su consumo se asocia con el aumento del colesterol bueno.

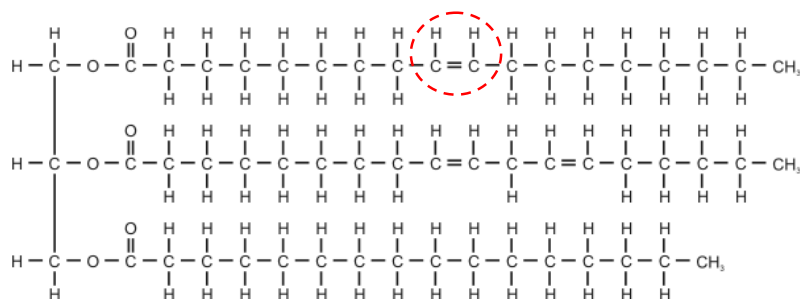


Figura 1. Representación de la estructura de un triglicérido.

El uso industrial de cada tipo de grasa depende de sus propiedades fisicoquímicas, que a su vez dependerán de la composición de los ácidos grasos. La temperatura del punto de fusión es una de estas propiedades y como puede verse en la Tabla 1, está relacionada directamente con las características de la cadena carbonada. Así, una grasa formada

principalmente de ácidos grasos saturados (palmítico o esteárico) será sólida a temperatura ambiente y si tiene mayor presencia de ácidos grasos insaturados (linoleico o linolénico) será líquida. Esto se debe a que la presencia del doble enlace causa una modificación en la geometría de la molécula que evita su empaquetamiento compacto y por lo tanto el punto de fusión será bajo.^[5] Los enlaces saturados y los insaturados en configuración *trans* son más lineales y se empaquetan fácilmente generando un punto de fusión alto. La diferencia entre aceites y grasas se debe precisamente a la propiedad de ser líquido o sólido a temperatura ambiente.

Tabla 1. Ácidos grasos y sus características.

Ácido Graso	Átomos de C	Dobles Enlaces	Punto de Fusión [°C]^[5]	Abreviatura
Palmítico	16	0	62,9	C16:0
Esteárico	18	0	69,6	C18:0
Oleico	18	1 <i>cis</i>	13,0	<i>cis</i> -C18:1
Erúcido	22	1 <i>cis</i>	33,0	<i>cis</i> -C22:1
Eláidico	18	1 <i>trans</i>	44,0	<i>trans</i> -C18:1
Linoleico	18	2 <i>cis</i>	-5,0	<i>cis,cis</i> -C18:2
Linolénico	18	3 <i>cis</i>	-11,3	<i>cis,cis,cis</i> -C18:3

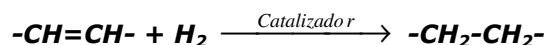
En las industrias de alimentos, las grasas que se necesitan deben ser de cierta consistencia y plasticidad. Además deben tener estabilidad oxidativa, para prevenir la acción bacteriana, la hidrólisis y el ataque químico del oxígeno.^[5] Estas propiedades se le asocian a las grasas saturadas y son precisamente éstas las que se prefieren en las industrias de margarinas, pastelería, etc. Las grasas saturadas que se usaban en el pasado eran de origen animal, pero debido a sus consecuencias negativas para la salud se han sustituido por grasas vegetales.

Los aceites vegetales tienen un alto contenido de dobles enlaces, son líquidos a temperatura ambiente y no ofrecen resistencia a la descomposición térmica o estabilidad hacia la oxidación. Se hace necesario entonces, reducir el número de dobles enlaces presentes en las moléculas de triglicéridos y así darle a la grasa las propiedades de consistencia y estabilidad que se requieren. Esto se puede lograr mediante la hidrogenación de los dobles enlaces de las moléculas de triglicéridos.^[4,6]

El aumento en la disponibilidad de aceites vegetales, especialmente de soja y girasol, las limitaciones al uso de grasa de origen animal y la gran cantidad de aplicaciones de la grasa hidrogenada y sus derivados, han hecho que la hidrogenación se convierta en la técnica de modificación de aceites más difundida y versátil. Además del endurecimiento, la hidrogenación de aceites también puede alterar otras propiedades físicas, como las características de derretimiento, la miscibilidad, la tensión superficial, etc. Por esto el empleo del proceso no se restringe a la industria de los alimentos, sino que también tiene amplia aplicabilidad en la producción de derivados oleoquímicos como ceras vegetales, alcoholes, aminas y ácidos grasos, en la producción de biocombustibles más estables y en la generación de aceites totalmente hidrogenados para procesos de interesterificación.^[3]

3. Hidrogenación

La hidrogenación de los aceites es un proceso químico en el cual el aceite reacciona con hidrógeno en presencia de un catalizador, y tiene como resultado la adición de este elemento al doble enlace carbono-carbono en los glicéridos de la molécula de grasa.

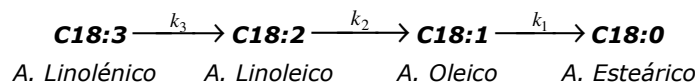


La reacción de hidrogenación se lleva a cabo con velocidad apreciable, solo si las tres fases (aceite, catalizador, hidrógeno) están en contacto. El hidrógeno se disuelve en el líquido y se difunde hasta la superficie del catalizador sólido donde se adiciona en las insaturaciones.

Reacción

La hidrogenación puede ser total o parcial y en forma paralela también se presentan reacciones de isomerización de los dobles enlaces, tanto geométrica *cis-trans* como de posición.^[7,8]

Si se considera solo la saturación del doble enlace, el proceso se puede representar en forma simplificada a través de reacciones consecutivas de *C18:3* a *C18:0*, las cuales describirán una cinética de pseudo primer orden con constantes de velocidad k_1, k_2, k_3 .^[3]



En aceites con un bajo contenido de ácido linolénico *C18:3*, como en el aceite de girasol (<0,2),^[9] se puede considerar la reacción como la saturación consecutiva de *C18:2* a *C18:0*.^[10] Estudios detallados han demostrado que la reacción transcurre según un mecanismo más complejo, que incluye las reacciones de isomerización. La Figura 2 muestra un esquema para la reacción incluyendo la isomerización geométrica.

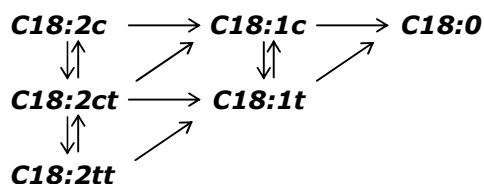


Figura 2. Esquema de reacción para la hidrogenación incluyendo la isomerización geométrica de los dobles enlaces C=C del triglicérido.

El estudio más ampliamente aceptado que propone un mecanismo para la reacción de hidrogenación, es el trabajo de *Iurô Horiouti* y *M. Polanyi*.^[11] El mecanismo de reacción comprende varias etapas. Las moléculas de triglicéridos adsorbidas sobre la superficie del catalizador, pueden desorber sin cambios netos en su estructura o pueden reaccionar con un átomo de hidrógeno formando una especie intermedia e inestable. Este intermediario semi-hidrogenado puede sufrir uno de varios cambios posibles: la pérdida del átomo de

momento el proceso se convirtió en uno de los principales métodos para la modificación de aceites.^[16,17]

En la Figura 4, se muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso convencional de hidrogenación. Inicialmente el aceite fresco con condiciones conocidas (índice de yodo, temperatura) se bombea al reactor, donde se llevará a cabo la reacción en un sistema trifásico (hidrógeno, aceite, catalizador). Mientras la mezcla alcanza la temperatura adecuada se evacua la parte superior del reactor removiendo cualquier gas que pueda interferir con la reacción. Evacuado el reactor y bajo agitación, se introduce el catalizador formando una suspensión. Se trata entonces, de una reacción exotérmica que se realiza a presión y en ausencia de aire.

Después de algún tiempo de agitación y cuando se alcanza la temperatura adecuada se inyecta el hidrógeno gaseoso y se inicia la reacción. Las tres fases deben estar en íntimo contacto y únicamente el hidrógeno disuelto estará disponible para la reacción, por lo tanto, las dimensiones y velocidad del agitador serán parámetros muy importantes en este proceso.^[5,18]

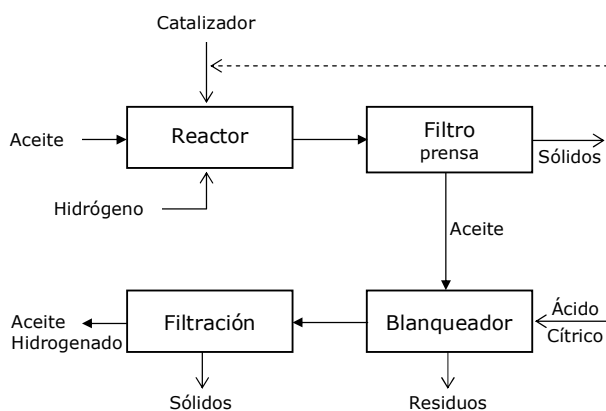


Figura 4. Diagrama de flujo del proceso convencional de hidrogenación.

Como es una reacción exotérmica, después de iniciarse el proceso reactivo se debe controlar el calentamiento y será necesario incluso usar algún sistema de refrigeración para mantener la temperatura. Los sistemas de control del reactor mantienen en los valores adecuados las condiciones de operación. Los valores de temperatura y presión para reacciones de hidrogenación de aceites varían entre los 120-200 °C y 0,1-0,5 MPa respectivamente.^[19]

La hidrogenación es un proceso que se puede controlar fácilmente y dependiendo de las condiciones de operación, se puede detener en el momento que se desee para obtener productos parcialmente hidrogenados.^[20,21] Finalizado el proceso reactivo, se enfría el aceite y se procede a filtrarlo para retirar el catalizador que comúnmente es níquel y que puede usarse de nuevo. Para el enfriamiento es posible emplear algún tipo de intercambiador que use como refrigerante el aceite fresco que será entregado al reactor en el lote siguiente.

Durante el filtrado se debe hacer un cuidadoso control de la temperatura y evitar que el aceite entre en contacto con el aire, dado que en este punto los productos hidrogenados

todavía son muy reactivos. Finalizada la filtración el aceite aún contendrá catalizador residual, éste deberá retirarse en un proceso de blanqueamiento donde se eliminan todas las trazas de metal, hasta lograr un contenido igual o inferior a $0,1 \text{ mg Ni/kg aceite}$. La filtración debe ser un proceso muy cuidadoso y además es común el uso de ácido cítrico u otras sustancias que permitan retener el níquel por quelación. También se usan tierras de blanqueamiento para limpiar y recuperar el color del aceite, especialmente cuando se trabaja en reactores construidos en acero al carbón. Finalmente los complejos que ha formado el níquel con las sustancias usadas para retenerlo, se separan del producto final en un nuevo proceso de filtración.^[20] Estas operaciones de filtrado y blanqueamiento requieren tiempo y son altamente costosas, representando aproximadamente un 20% de los costos operativos.^[22] Dado que el catalizador forma parte de la torta filtrante, una fracción del mismo se debe reponer en cada lote de aceite a procesar.

Catalizador

Por cuestiones económicas el níquel es el catalizador más usado, sin embargo es posible usar otros catalizadores basados en metales más activos como paladio, rodio, platino, iridio y rutenio. La Figura 5 muestra resultados de hidrogenación con catalizadores basados en diferentes metales.^[12] Los resultados de cada uno de estos elementos ofrece diferentes niveles de hidrogenación y de selectividad y aunque pueden tener mayor actividad catalítica,^[23] también pueden resultar más costosos. El níquel en cambio ofrece un mejor desempeño en todos los aspectos, buena área superficial, buenos niveles de actividad y bajo costo.

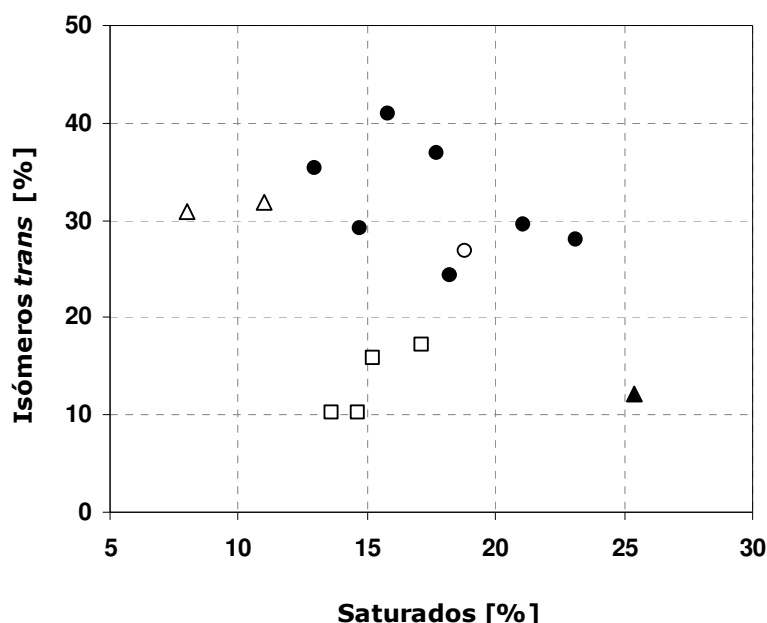


Figura 5. Formación de isómeros *trans* como función de la saturación, empleando diferentes catalizadores. Ariaansz y Okonek.^[12] \triangle Pd, \blacktriangle Pt, \square Pt (modificado), \bullet Ni (diferentes condiciones de operación), \circ Ru.

Como catalizador el níquel ofrece muchas ventajas, sin embargo, una vez finalizada la reacción exige un gran esfuerzo técnico para eliminarlo del aceite hidrogenado. Como se comentó anteriormente, se requieren varios pasos de filtración para retener las finas partículas del metal y dar el color y la presentación final al producto de la hidrogenación. Adicionalmente, pueden existir algunas otras situaciones no deseadas al trabajar con níquel.^[24] Este metal, requiere elevadas temperaturas de reacción (>180 °C) y se ha encontrado que a esas temperaturas puede reaccionar con componentes del aceite formando sales que contaminarían el producto final. Además bajo estas condiciones severas se pueden formar productos secundarios por descomposición térmica o presentarse el riesgo de fuego durante la filtración. Los cuidados en el manejo del níquel, así como la disposición final de los residuos de filtración, también deben destacarse dada su toxicidad y los riesgos que representa para la salud y el ambiente, el posible envenenamiento del suelo con metales pesados.

4. Alternativas

La hidrogenación de aceites se ha estudiado ampliamente y desde su implementación como proceso para modificar las grasas destinadas a consumo humano, se han buscado alternativas para mejorar el rendimiento de la reacción. A partir del señalamiento de las grasas *trans* como causantes de problemas para la salud, se han intentado mejoras en el proceso de hidrogenación, y se han buscado catalizadores que generen condiciones más selectivas produciendo menores niveles de isómeros *trans*. La reacción se ha estudiado ampliamente, sin embargo la cinética y los mecanismos del proceso de hidrogenación aún no son entendidos por completo.^[25,26]

Revisión

El proceso tuvo su origen en las investigaciones sobre hidrogenación en fase vapor realizadas por *P. Sabatier* y *J.B. Senderens*,^[27] a finales de 1890. En 1902, *W. Normann*^[28] patentó la técnica para la hidrogenación en fase líquida de aceites y a partir de entonces el proceso empezó su desarrollo a escala industrial.

Distintos estudios se han realizado tratando de explicar las características de la reacción de hidrogenación, buscado las mejores condiciones de operación para incrementar la actividad y reducir la formación de ácidos grasos *trans*. Los mecanismos de hidrogenación e isomerización, se empezaron a estudiar a mediados del siglo XX. En 1949, *A.E. Bailey*^[29] propuso uno de los primeros modelos cinéticos para la hidrogenación y en 1978, *J.W. Coenen et al*,^[30] presentaron un estudio cinético basado en el mecanismo de *Horiouti-Polanyi*. Al año siguiente, *G. Gut et al*,^[31] propusieron un modelo cinético suponiendo que los ácidos grasos se adsorben de manera idéntica en la superficie del catalizador de níquel y allí se isomeriza el doble enlace. Posteriormente otros autores han realizado modificaciones a estas propuestas iniciales y se han estudiado otros aspectos de la reacción. *M. Naglič*,^[32] estudió aspectos relacionados con la migración del doble enlace. *Zieverink et al*,^[33] estudiaron la reacción y las condiciones de difusión. Reportaron que las limitaciones a la transferencia de masa son probablemente la explicación a las variaciones en la distribución de productos formados y no los argumentos cinéticos publicados hasta entonces. *Fillion et al*,^[34] también analizaron los fenómenos de transferencia de masa. Y

Chakravarty et al.,^[35] suponiendo que la reacción está controlada por la transferencia de masa propusieron un modelo para predecir el curso de la reacción. En cuanto al efecto de las condiciones de operación sobre la selectividad de la reacción también se han realizado varias investigaciones. *Allen y Covey*,^[36] analizaron el efecto sobre la reacción y particularmente sobre la formación de isómeros *trans*, de variables como la temperatura, la presión de hidrógeno, la concentración de catalizador y la velocidad de agitación. Específicamente sobre el efecto de la agitación en la reacción y su selectividad, *Beal y Lancaster*,^[37] estudiaron la agitación como técnica para mejorar la dispersión del hidrógeno y modificar la selectividad. *Trivedi y Vasishtha*,^[38] analizaron el efecto del modo de agitación durante la hidrogenación usando un agitador de turbina. Más recientemente, *Maes et al.*,^[39] investigaron el efecto del diseño del agitador en la hidrogenación de aceite de girasol para incrementar la actividad y controlar la formación de isómeros *trans*.

El origen del aceite también puede ser un factor importante que define la calidad de la grasa hidrogenada. Esto está definido por la composición de los ácidos grasos y la posición que ocupen en la molécula de triglicérido. Se han realizado hidrogenaciones usando aceites de diferente origen, principalmente soja,^[37] pero también de jojoba,^[21] girasol,^[40] de semilla de algodón,^[8] canola, ricino,^[38] etc.

Intentando resolver el problema del uso de grasas hidrogenadas se han realizado investigaciones que buscan desarrollar por métodos clásicos o por manipulación genética nuevas especies de plantas para obtener aceites naturales de alta calidad que se puedan usar directamente.^[17, 41,42]

Otras mejoras se han propuesto desde el punto de vista del proceso. Buscando mejorar el transporte y reducir la resistencia a la transferencia de hidrógeno hasta la superficie del catalizador, se ha estudiado el uso de solventes como hexano o benceno^[43] o la adición de propano en condiciones supercríticas.^[44] Actualmente, las nuevas investigaciones que buscan mejorar el proceso lo hacen en su mayoría por vía catalítica.

Desarrollo de catalizadores

Aunque el catalizador de níquel es el que se emplea universalmente en la industria, se siguen proponiendo nuevos catalizadores y se buscan procesos catalíticos que operen en condiciones más suaves de temperatura y presión. Algunas de estas propuestas se basan en el mismo metal de níquel, modificando el soporte (arcilla, alúmina, diatomita) o combinándolo con otro metal (Cu, Pd).^[45,46,47,48] Sin embargo bajo las condiciones de operación la cantidad de isómeros *trans* formados siguen siendo altos. El desarrollo de catalizadores basados en metales preciosos se presenta como una alternativa para reducir los niveles de isómeros *trans* generados. En 1975, *Cordova y Harriot*,^[49] publicaron un estudio sobre hidrogenación usando un catalizador de paladio. *Ray*,^[50] realizó hidrogenaciones de aceite de soja con un catalizador basado en Pd, destacando su alta actividad y por lo tanto la menor cantidad de catalizador y menor temperatura que se necesitarían para el proceso. *Santacesaria et al.*,^[51] presentaron un análisis de la transferencia de masa y la cinética en la hidrogenación con un catalizador de Pd soportado. Recientemente, *Fernández et al.*,^[52] probaron una variedad de catalizadores soportados de Pd para la hidrogenación de aceite de girasol, que resultaron más activos y en general más selectivos con respecto a la formación del isómero *cis* que los

catalizadores basados en níquel. El efecto de la adición de modificadores a catalizadores Pd-alúmina usados en hidrogenación de aceite de girasol también se ha estudiado.^[53]

Aunque el uso de paladio como catalizador ha mostrado ser una buena alternativa en cuanto al rendimiento de la reacción y se ha demostrado que puede tener una mejor selectividad hacia el isómero *cis* que los catalizadores convencionales de níquel, los niveles de isómeros *trans* formados siguen siendo altos. Se ha encontrado que los catalizadores basados en platino resultan mucho más selectivos. En 2004, investigadores de *Engelhard Corporation*, anunciaron una nueva generación de catalizadores para hidrogenación de aceites vegetales basados en platino, los cuales presentaban valores de isómeros *trans* formados <10% para un porcentaje de saturación de 20-25%.^[54] Esta cifra es inferior si se compara con catalizadores de Ni o Pd, que a las mismas condiciones presentan un valor de grasas *trans* >20%. El desarrollo de catalizadores basados en metales como Pd o Pt han marcado la tendencia en los últimos años, sin embargo dado su costo en el mercado, su aplicación requiere un análisis financiero previo que demuestre su viabilidad.

Nuevas tecnologías catalíticas

El desafío que ha generado para industria la exigencia de bajos niveles de ácidos grasos *trans*, así como las particularidades del mecanismo de reacción de la hidrogenación que hacen difícil cumplir con esta exigencia, han originado el desarrollo de novedosos procesos catalíticos. En 1999, *Savchenko y Makaryan*,^[24] presentaron una tecnología catalítica para hidrogenar aceites usando paladio y platino en un nuevo sistema en continuo prescindiendo del proceso de filtración. En este sistema también se analiza la posibilidad de usar catalizadores con un tamaño de partícula que permita su separación por inercia o sedimentación. El uso de membranas es otro desarrollo que intenta reemplazar el níquel como catalizador y eliminar el proceso de filtrado. En 2006, *Fritsch y Bengtson*,^[55] desarrollaron una nueva membrana porosa catalítica que probaron en la hidrogenación de aceite de girasol. La membrana activada con Pd o Pt se usó en reacción con 500 cm³ de aceite a 373 °C y 400 kPa de presión de hidrógeno, logrando en 8 horas una conversión del 30% y 25% de *trans*. *Schmidt y Schomäcker*,^[56] también probaron un reactor de membrana. Construida en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnada con Pd y Pt la membrana se usó en la hidrogenación de aceite de girasol a condiciones de 50-80 °C y 0,3-2,0 MPa. Si se compara con los procesos convencionales, las condiciones requeridas son de baja temperatura (el proceso convencional requiere temperaturas más altas, >180 °C). No pasa lo mismo en cuanto a la presión, requiriéndose valores más altos. Otra tecnología, esta vez basada en la electrocatálisis se ha presentado también como alternativa para sustituir los procesos convencionales de hidrogenación. *Pintauro et al*,^[57,58] presentaron un novedoso método electrocatalítico usando metales nobles (Pd, Pt) para producir aceite hidrogenado de alta calidad y con una relativamente baja formación de grasas *trans*. *Lausche et al*,^[59] propusieron el uso de materiales nanoestructurados (carburos, nitruros) que resultaron muy efectivos como especie activa o como soporte para la hidrogenación electrocatalítica de aceites.

Estas propuestas resultan interesantes y novedosas, y presentan ventajas con respecto a los procesos usados en la industria, pero, aunque la literatura reporta buenos resultados de actividad y selectividad, su aplicación industrial resultaría compleja y costosa al menos en las etapas iniciales de implementación. En el caso del proceso basado

en níquel por ejemplo, se propone cambiar las condiciones de operación para mejorar la hidrogenación. Aumentar la velocidad de agitación o incrementar la presión, mejorarían la transferencia de hidrógeno hacia la superficie catalítica. Pero para obtener bajos valores de *trans* (<10%) se requerirían muy altos valores de presión (>5 MPa).^[54] Esto representaría una limitación técnica para los equipos de hidrogenación existentes y la alta presión podría conducir a una excesiva formación de productos saturados, obteniéndose una grasa con una consistencia similar a las ceras, inapropiada para los fines de la industria de alimentos. En cuanto a los reactores de membrana, además de la alta presión requerida, su costo es alto sobretodo si se piensa en producción industrial. Una membrana de gran tamaño activada con paladio o platino, no parece técnica ni económicamente viable, por lo menos con las tecnologías conocidas. Además, de manera similar a lo que pasaría con las tecnologías más novedosas, como la electrocatálisis o los reactores en flujo, su implementación requeriría de equipos e instalaciones completamente nuevos. Los catalizadores basados en metales nobles (Pd, Pt) aplicados en procesos en suspensión resultan altamente activos, pero dado su alto costo habría una imperiosa necesidad de recuperarlos. El proceso de filtración y recuperación resultaría aún más significativos que en el caso de los catalizadores de níquel. Los nuevos catalizadores de paladio, han mostrado una alta actividad, pero una moderada selectividad, que en algunos casos es comparable a la del níquel. Aunque tienen la ventaja de no exigir condiciones de operación extremas, en cuanto a temperatura, presión y agitación, lo que hace posible usarlos en los reactores de hidrogenación convencionales ahorrando en costos energéticos. El platino es altamente activo y se presenta como el metal más selectivo al usarse como catalizador en la reacción de hidrogenación de aceites. Pero nuevamente salta a la vista su alto costo en el mercado. En el caso de estos catalizadores, su alta actividad hace que se puedan recircular en cada lote con el catalizador fresco y así reducir los costos. Además, una vez usado, el 95% del platino se puede recuperar físicamente y usarse en la elaboración de catalizador fresco, en el caso del níquel el porcentaje de recuperación por reventa del metal usado es de un 10% del original aproximadamente.^[54] Como se comentó antes, el uso de metales preciosos representa una ventaja operacional, las bajas temperaturas y bajas presiones de hidrogenación que se requerirían, permitiría a los actuales sistemas de reacción continuar en servicio al menos hasta que alguna de las nuevas tecnologías sea generalizada y viable económicamente.

Monolitos

El desarrollo de los catalizadores monolíticos,^[60] su éxito en aplicaciones medioambientales,^[61] su implementación en reacciones en tres fases como alternativa a los sistemas con el catalizador empacado o en suspensión^[62] y específicamente en hidrogenaciones,^[63] llevó a pensar en la posibilidad de usarlos como catalizadores para la hidrogenación de aceites vegetales.^[22]

Los monolitos son estructuras cerámicas o metálicas, constituidas por una serie continua de canales paralelos de pequeño diámetro separados por paredes muy delgadas. Estas estructuras sirven de sustrato sobre el cual depositar una fina capa de algún soporte catalítico que contendrá la fase activa. Los reactivos se hacen fluir por los pequeños conductos y se transforman al entrar en contacto con el catalizador. Los productos y las

sustancias que no reaccionaron, abandonarán los canales libres de catalizador debido a que éste permanecerá adherido a las paredes del monolito.

Así, el uso de monolitos en la hidrogenación de aceites permitiría prescindir de las etapas del proceso destinadas a la filtración para recuperar el catalizador y de blanqueamiento para limpiar el producto final. También posibilitaría la incorporación de metales nobles, más activos (*Pd*) y más selectivos (*Pt*) para el proceso, y que no requieren severas condiciones industriales de operación. Esto ahorraría en costos energéticos y además permitiría usar los reactores de hidrogenación con mínimas modificaciones. Como el costo de estos metales es alto, es importante reducir su cantidad de metal que se usa a únicamente la necesaria para reacción y buscar la posibilidad de reutilización del catalizador.^[50] En este sentido los monolitos ofrecen una alternativa prometedora si se comparan con las nuevas tecnologías que demandan una mayor cantidad de metal activo y nuevas instalaciones para su implementación.

5. Objetivo de la tesis

El objetivo general del presente trabajo es estudiar el empleo de monolitos cerámicos y metálicos en la hidrogenación parcial de aceites vegetales, con el propósito de sustituir los catalizadores convencionales y prescindir de la etapa de filtrado. La implementación de un reactor con agitador monolítico, se presenta como una alternativa tendiente a simplificar el proceso en un marco de sustentabilidad ambiental y bajo costo. Además, con el empleo de un catalizador conocido de paladio/alúmina, se analiza la posibilidad de usar metales nobles en la reacción y avanzar hacia la implementación de catalizadores más selectivos.

Referencias

1. Mensink, R.; Katan, M.
Effect of dietary trans fatty acids on high-density and low-density lipoprotein cholesterol levels in healthy subjects. *The New England Journal of Medicine*. (1990) 323, 439-445.
2. Sun, Q.; Ma, J.; Campos, H.; Hankinson, S.; Manson, J.; Stampfer, M.; Rexrode, K.; Willett, W.; Hu, F.
A prospective study of trans fatty acids in erythrocytes and risk of coronary heart disease. *Circulation*. 115 (2007) 1858-1865.
3. Ariaansz, R.F.
Teoría de la hidrogenación. *Aceites y Grasas*, 32 (1998) 383-396.
4. Patterson, H.B.W.
Hydrogenation of fats and oils: Theory and Practice. Aocs press, Illinois, USA. 1994.
5. Swern, D. (editor).
Bailey's industrial oil and fat products. John Wiley & Sons. New York, USA. 4th ed. Vol.1 & 4. 1979.
6. O'Brien, R.D.; Farr, W.E.; Wan, P.J. (editors)
Introduction to fats and oils technology. 2nd. edition. Aocs press. Illinois, USA. 2000.
7. Cousins, E.R.
Hydrogenation of fats and oils. Isomerization during hydrogenation. *JAOCS*, Vol. 40, No. 5. (1963) 206-210.
8. Albright, L.F.; Wisniak, J.
Selectivity and isomerization during partial hydrogenation of cottonseed oil and methyl oleate: effect of operating variables. *JAOCS*, Vol. 39, No. 1. (1962) 14-19.
9. Merrien, A.
Conociendo el girasol. *Aceites y Grasas*. Marzo (1998) 75-80.
10. Veldsink, J.W.; Bouma, M.J.; Schöön, N.H.; Beenackers, A.A.C.M.
Heterogeneous hydrogenation of vegetable oils: a literature review. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 39 (1997) 253-318.
11. Horiuti, I.; Polanyi, M.
Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts. *Trans. Faraday Soc.* 30 (1934) 1164-1172.
12. Ariaansz, R.F.; Okonek, D.V.
Control de trans-isómeros durante el procesamiento de aceites comestibles. *Aceites y Grasas*. 32 (1998) 363-380.
13. Asherio, A.; Katan, M.B.; Zock, P.L.; Stampfer, M.J.; Willett, W.C.
Trans fatty acids and coronary heart disease. *The New England Journal of Medicine*. (1999) 340, 1994-1998.
14. Tavella M, Peterson G, Espeche M, Cavallero E, Cipolla L, Perego L, Caballero B.
Trans fatty acid content of a selection of foods in Argentina. *Food Chemistry*. 69 (2000) 209-213.
15. Peterson, G.; Aguilar, D.; Espeche, M.; Mesa, M.; Jáuregui, P.; Díaz, H.; Simi, M.; Tavella, M.
Ácidos grasos trans en alimentos consumidos habitualmente por los jóvenes en Argentina. *Arch. Argent. Pediatr.* (2004) 102(2) 102-109.
16. Dubinsky, E.
Actualización sobre hidrogenación. *Aceites y Grasas*, 32 (1998) 351-352
17. Pollock, T.
The optimisation of a vegetable oil hydrogenation reactor. Thesis. University of Queensland. 2004.
18. Anderson, D.
A primer on oils processing technology. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Vol. 5. Chap.1. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
19. Fillion, B. Morsi B.I.
Gas-liquid mass-transfer and hydrodynamic parameters in a soybean oil hydrogenation process under industrial conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 7, 2157-2168.
20. Institute of Shortening and Edible Oils. USA. Foods Fats and Oils. 9th edition. 2006.
21. Willnecker, A.; Pramparo, M.
Estudio de la hidrogenación del aceite de jojoba. *Grasas y Aceites*. 60(1) (2009) ene-mar, 48-54.
22. Boger, T.; Zieverink, M.M.P.; Kreutzer, M.T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.; Addiego, W.P.
Monolithic catalysts as an alternative to slurry systems: Hydrogenation of edible oils. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2337-2344.
23. Rylander, P.N.
Hydrogenation of natural oils with platinum metal group catalysts. *JAOCS*, Vol. 47, No. 12 (1970) 482-486.

- 24.** Savchenko, V.I.; Makaryan, I.A.
Palladium catalyst for the production of pure margarine.
Platinum Metals Rev., 43(2) (1999) 74–82.
- 25.** Fernández, M.B.; Tonetto, G.M.; Crapiste, G.H.; Damiani, D.E.
Revisiting the hydrogenation of sunflower oil over a Ni catalyst. *J. Food Eng.* 82 (2007) 199–208.
- 26.** Dijkstra, A. J.
Hydrogenation revisited. *Inform.* 8 (1997). 1150–1158.
- 27.** Sabatier, P.; Senderens, J.B.
Catalytic hydrogenation of organic compounds in the vapor phase by passage over hot, finely divided nickel (the oldest of all hydrogenation methods). *Compt. Rend.* 128 (1899) 1173.
- 28.** Normann, W.
Process for converting unsaturated fatty acids or their glycerides into saturated compounds.
British patent GB190301515 (A) (1903).
- 29.** Bailey, A. E.
Theory and Mechanics of the Hydrogenation of Edible Oil. *JAOCS*. Vol. 26. No. 10 (1949) 596.
- 30.** Coenen, J.W.E.
Chem. Ind. (London) 18 (1978) 709-722.
- 31.** Gut, G.; Kosinka, J.; Prabucki, A.; Schuerch, A.
Kinetics of the liquid-phase hydrogenation and isomerization of sunflower seed oil with nickel catalysts. *Chem. Eng. Sci.* 34 (1979) 1051-1056.
- 32.** Naglič, M.; Šmidovnik, Koloini, T.
Kinetics of catalytic transfer hydrogenation of some vegetable oils.
JAOCS. Vol. 75, no. 5 (1998) 629-633.
- 33.** Zieverink, M.M.P.; Kreutzer, M.T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Combined hydrogenation and isomerization combined hydrogenation and isomerization under diffusion limiting conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9668-9675.
- 34.** Fillion, B.; Morsi, B.I.
Kinetics, gas-liquid mass transfer, and modeling of the soybean oil hydrogenation process.
Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 697-709.
- 35.** Chakravarty, T.; Bhatia, S.; Saraf, D.N.
A simulation study of industrial vegetable oil hydrogenation reactors.
JAOCS, Vol. 69, no. 4 April (1982), 157.
- 36.** Allen, R.R.; Covey Jr., J.E.
The effects of process variables on the formation of trans-unsaturation during hydrogenation.
JAOCS, Vol. 47. No. 12. (1970) 494-496.
- 37.** Beal, R.E.; Lancaster, E.B.
Effect of agitation on selectivity in the hydrogenation of soybean oil.
JAOCS, Vol. 31, No. 12. (1954). 619-625.
- 38.** Trivedi, R.K.; Vasishtha, A.K.
Effect of agitation in the hydrogenation of castor oil. *JAOCS*, Vol. 74, No. 8 (1997) 957-962.
- 39.** Maes, J.; Houlton, D.; Himmelsbach, W.; De Greyt, W.
Influence of agitator design and catalyst concentration on partial hydrogenation of sunflower oil.
European J. Lipid Sci. Tech. 12 Vol.109 (2007) 1174 – 11
- 40.** Rodrigo, M. T.; Daza, L.; Mendioroz, S.
Nickel supported on natural silicates. Activity and selectivity in sunflower seed oil hydrogenation.
Appl. Catal. A: General, 88(1) (1992) 101–114.
- 41.** Martínez Force, E.; Garcés Mancheño R.
Nuevos aceites de girasol: el futuro para una industria alimentaria más saludable.
Centro CSIC: Instituto de la grasa. *CTC Alimentación*. 21 (2004) 49-54.
- 42.** Walter, Fehr.
New soybean oil eliminates need for hydrogenation and cuts trans fat.
AgDM. Vo. 7. No. 1. (2003) 4-5.
- 43.** Chakrabarty, M. M.; Bhattacharyya, D.
Hydrogenation of Peanut and Sesame Oils in Hexane.
Fette. Seifen. Anstrichmittel. 70 (1968) 714–719.
- 44.** Piqueras, C.M; Fernández, M.B.; Tonetto, G.M.; Bottini, S.; Damiani, D.E.
Hydrogenation of sunflower oil on Pd catalysts in supercritical conditions: Effect of the particle size.
Catal. Commun. 7 (2006) 344-347.
- 45.** Rodrigo, M.T.; Mendioroz, S.
A New Catalyst for the Selective Hydrogenation of Sunflower Seed Oil.
JAOCS, Vol.69, No.8 (1992). 802-805.

- 46.** Jovanovic, D.; Radovic, R.; Mares, L.; Stankovic, M.; Markovic, B.
Nickel hydrogenation catalyst for tallow hydrogenation and for the selective hydrogenation of sunflower seed oil and soybean oil.
Catal. Today. 43 (1998) 21-28
- 47.** Paredes, L.; Saavedra, I.; Linares, T.; Garrido, A.
Síntesis y caracterización de catalizadores del sistema Ni-Cu soportados sobre arcilla y alúmina y su aplicación en la hidrogenación de aceites.
Rev. Per. Quím. Ing. Quím. Vol. 4, Nº 2. (2001) 44-47.
- 48.** Wright, A.J.; Wong, A.; Diosady, L.L.
Ni catalyst promotion of a Cis-selective Pd catalyst for canola oil hydrogenation.
Food Res. Int. 36 (2003) 1069-1072
- 49.** Cordova, W.A.; Harriot, P.
Mass transfer resistances in the palladium-catalyzed hydrogenation of methyl linoleate.
Chem. Eng. Sci., 30 (1975) 1201-1206.
- 50.** Ray, J.D.
Behavior of hydrogenation catalysts. I. Hydrogenation of soybean oil with Palladium.
JAOCS, Vol. 62, no. 8 August (1985) 1213-1217.
- 51.** Santacesaria, E.; Parrella, P.; Di Serio, M.; Borrelli, G.
Role of mass transfer and kinetics in the hydrogenation of rapeseed oil on a supported palladium catalyst. *Appl. Catal. A: General.* 116 (1994) 269-294.
- 52.** Fernández, M.B.; Sánchez M., J.F.; Tonetto, G.M.; Damiani, D.E.
Hydrogenation of sunflower oil over different palladium supported catalysts: Activity and selectivity
Chem. Eng. J. 155 (2009) 941-949
- 53.** Tonetto, G, Sánchez M., J.F.; Ferreira, M.; Damiani, D.
Partial hydrogenation of sunflower oil: use of edible modifiers of the cis/trans-selectivity.
J. Mol. Catal. A: Chem. 299 (2009) 88-92.
- 54.** Mangnus, G.; Beers, A.
Hydrogenation of oils at reduced TFA content. *Oils & fats International.* July 1, 2004.
- 55.** Fritsch, D.; Bengtson, G.
Development of catalytically reactive porous membranes for the selective hydrogenation of sunflower oil. *Catal. Today.* 118 (2006) 121-127.
- 56.** Schmidt, A.; Schomäcker, R.
Partial hydrogenation of sunflower oil in a membrane reactor.
J. Mol. Catal. A: Chem. 271 (2007) 192-199.
- 57.** Yesum, G.J; Pintauro, P.N.
The electrocatalytic hydrogenation of soybean oil.
JAOCS, Vol. 69, No. 5. (1992). 399-404.
- 58.** Pintauro, P.; Gil, M.; Warner, K.; List, G.; Neff, W.
Electrochemical hydrogenation of soybean oil with hydrogen gas.
Ind. Eng. Chem. Res., 44 (2005) 6188-6195.
- 59.** Lausche, A.; Okada, K.; Choi, S.; Thompson, L.
Novel electrocatalysts for the hydrogenation of vegetable oils. Meet.
Abstr. Electrochem. Soc. 802, 279 (2008).
- 60.** Tomašić, V.; Jović, F.
State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors.
Appl. Catal. A: General. 311 (2006) 112-121.
- 61.** Avila, P.; Montes, M.; Miró, E.E.
Monolithic reactors for environmental applications. A review on preparation technologies.
Chem. Eng. J. 109 (2005) 11-36.
- 62.** Kapteijn, F.; Nijhuis, T.A.; Heiszwolf, J.J.; Moulijn, J.A.
New non-traditional multiphase catalytic reactors based on monolithic structures.
Catal. Today. 66 (2001) 133-144.
- 63.** Cybulski A.; Moulijn J.A.
Monoliths in heterogeneous catalysis.
Catal. Rev. Sci. Eng. 36(2) 179-270. (1994).

Capítulo 2

Catalizador Monolítico

Hidrogenación de aceites en un reactor con agitador monolítico

Resumen

Se presentan aspectos generales del empleo de reactores con agitador monolítico. Se describe esta configuración de reactor y la posibilidad de implementarlo en la hidrogenación parcial de aceite de girasol. También se analizan aspectos relacionados con la fluidodinámica y los fenómenos de transferencia de masa, como herramientas para estudiar el desempeño del catalizador monolítico.

1. Introducción

En las reacciones que involucran varias fases como la hidrogenación de aceites, el transporte de masa es un aspecto importante en los estudios de diseño y en la operación del reactor. Estas reacciones se realizan comúnmente en reactores de tanque agitado en sistemas con el catalizador en suspensión o en un lecho empacado, lo que conlleva ciertas dificultades con el manejo del catalizador. Atrición, necesidad de filtración, pérdida de carga, disposición de residuos, son algunas de las desventajas que se presentan en estos sistemas.

En los últimos años, se han propuesto una serie de reactores monolíticos con el propósito de sustituir los equipos convencionales, particularmente en los que se llevan a cabo reacciones de hidrogenación en fase líquida. El *reactor con agitador monolítico*, es uno de estos diseños. Este tipo de reactor se ha presentado como una alternativa novedosa, con un óptimo uso del catalizador, versátil en cuanto a su aplicación y ambientalmente sustentable para el proceso convencional de hidrogenación de aceites.

2. Reactores monolíticos

Monolitos

Un catalizador monolítico está formado por una estructura construida con un sustrato cerámico o metálico, que tiene forma de bloque con múltiples canales. Generalmente, los canales son paralelos y con una configuración tipo panal de abejas. Sus paredes se recubren con una delgada capa ($<50\ \mu\text{m}$) de un material altamente poroso, que sirve como soporte para el catalizador y que se adhiere a la superficie con un material imprimante ("primer" en inglés) como se detalla en la Figura 1.^[1] Son comunes los monolitos construidos en materiales cerámicos, pero es posible construirlos en carbón, zeolitas, diversos metales (acero, aluminio, cobre) e incluso en materiales poliméricos.

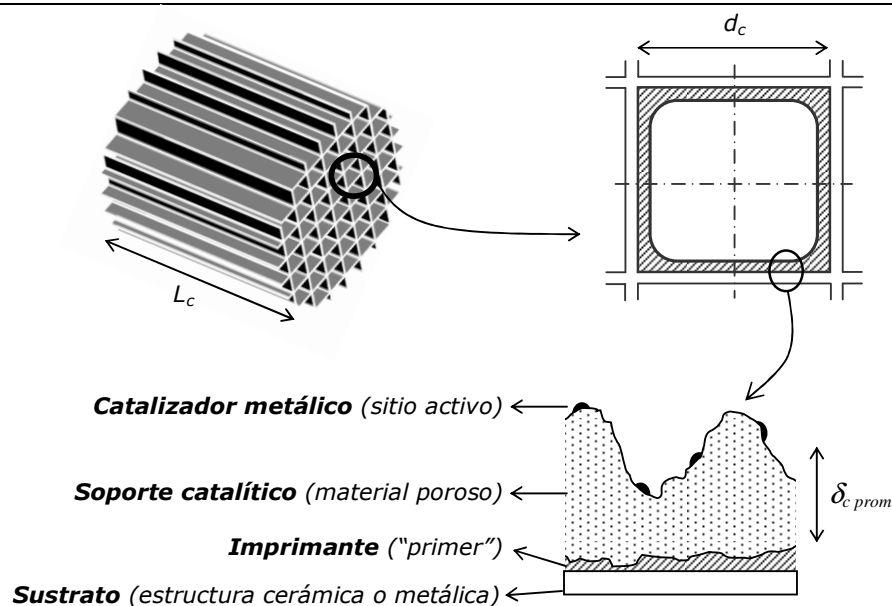


Figura 1. Representación esquemática de un catalizador monolítico y principales dimensiones.

Los catalizadores monolíticos cerámicos, han sido ampliamente conocidos en aplicaciones ambientales con reacciones en fase gas. Se han usado principalmente en el control de emisiones en los automóviles, aunque cada vez son más comunes en otras aplicaciones industriales.^[2,3] Se construyen por extrusión y la *cordierita* ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) ha sido el material de construcción más común.^[4] La fase activa constituida principalmente por metales como paladio, platino y rodio,^[5] está dispersa en un soporte catalítico que generalmente es algún tipo de alúmina.^[3] Por sus propiedades superficiales y la afinidad con el sustrato, la alúmina es el compuesto que más se usa como recubrimiento catalítico, pero es común encontrar otros soportes como titania, mullita, ceria y zirconia.^[1]

Los monolitos de cordierita presentan grandes ventajas estructurales, pueden soportar altas temperaturas, son resistentes a choques térmicos y mecánicos, y tienen un bajo coeficiente de expansión térmico.^[6] Por estas razones han tenido éxito en aplicaciones industriales con fuertes exigencias de resistencia.

En cuanto a los monolitos metálicos, los primeros desarrollos datan de mediados de siglo XX. En 1950, *H.R. Suter y R.J. Ruff*^[7] registraron una patente en la que presentan la posibilidad de usar un sustrato metálico, recubierto con una combinación de paladio y platino como catalizador. Desde entonces, se inició el desarrollo de monolitos metálicos para usos en la industria química y a partir de 1980, se empezó a considerar su implementación en los tubos de escape de los automóviles.^[5] Estos monolitos comúnmente se construyen a partir de placas de acero y aluminio, pero es posible usar una gran variedad de metales y aleaciones.

Los monolitos metálicos ofrecen importantes ventajas sobre los cerámicos. Su manufactura es asequible y económica en pequeñas cantidades, presentan espesores de pared más reducidos, mejor conductividad térmica, mayor resistencia mecánica y permiten flexibilidad en el diseño.

En los últimos años, la promulgación de regulaciones ambientales en todo el mundo, ha hecho que se intensifique la búsqueda de nuevos catalizadores. En este sentido los sustratos metálicos se presentan como una solución y han sido ampliamente estudiados en reacciones en fase gas.

Amplias revisiones sobre el desarrollo y las aplicaciones de monolitos cerámicos y metálicos, así como la preparación y posibles alternativas de uso en años recientes, se pueden consultar en los trabajos de *J. Williams*,^[3] *V. Tomašic et al*^[5] y *P. Avila et al*.^[8]

Reacciones en tres fases

Una gran cantidad de reacciones catalíticas que involucran líquidos y gases, se llevan a cabo industrialmente. Para estas reacciones se emplean básicamente dos tipos de reactores, de lecho fijo y de tanque agitado con el catalizador en suspensión. Estos sistemas son bien conocidos y de amplia aplicación. Sin embargo, las dificultades asociadas con el manejo de material particulado y la tendencia actual hacia el desarrollo de una industria química sustentable, han originado la búsqueda de nuevas vías catalíticas para modificar los procesos convencionales. Una alternativa con gran atractivo comercial ha sido la implementación de reactores monolíticos, los cuales presentan grandes ventajas principalmente asociadas al uso del catalizador.

Los reactores monolíticos ofrecen además, mejores condiciones de flujo, con baja pérdida de carga, buena relación área/volumen e integridad mecánica. Pero también presentan algunas posibles desventajas,^[9] entre las cuales se destacan, el flujo predominantemente laminar en sus canales y la baja conductividad térmica en dirección radial. En general, se considera que en régimen laminar, la transferencia de masa no se favorece y para reacciones en dos fases esto representaría un descenso en la actividad y mayores tiempos de residencia.^[9] Este último concepto se ha modificado a partir de una serie de trabajos publicados, en los que se han estudiado los fenómenos de transferencia de masa en sistemas bifásicos en monolitos.^[10]

Las investigaciones comprobaron, que para reactores monolíticos donde los reactivos circulan a través de los canales en un flujo bifásico, los fenómenos de transferencia (especialmente de masa), están afectados significativamente por el patrón de flujo predominante.^[11,12,13] También observaron, que en el caso de reacciones en tres fases en este tipo de sistemas, es posible encontrar condiciones de flujo favorables para la transferencia de masa.^[14]

Flujo bifásico en los canales

Cuando un gas y un líquido fluyen simultáneamente por los canales de un monolito, las dos fases pueden configurar varios posibles patrones de flujo y su formación estará determinada por diferentes factores. Una de las primeras referencias sobre el tema, es la publicación de *Satterfield y Öze*^[15] quienes en 1977, estudiaron los distintos regímenes en canales monolíticos. Posteriormente, muchos autores han realizado investigaciones sobre las configuraciones de flujo en estos sistemas y la forma como se asocian a los fenómenos de transferencia de masa.

Los patrones de flujo que se pueden formar, dependerán de las características de los canales^[16] (fracción vacía, geometría), de la relación gas-líquido, de la velocidad de flujo^[17] y de las propiedades de los fluidos, densidad, viscosidad y fundamentalmente la tensión superficial.^[15] La Figura 2, muestra un esquema de las configuraciones básicas que se describen en la literatura para este tipo de sistemas, cada uno con sus propias características.^[18]

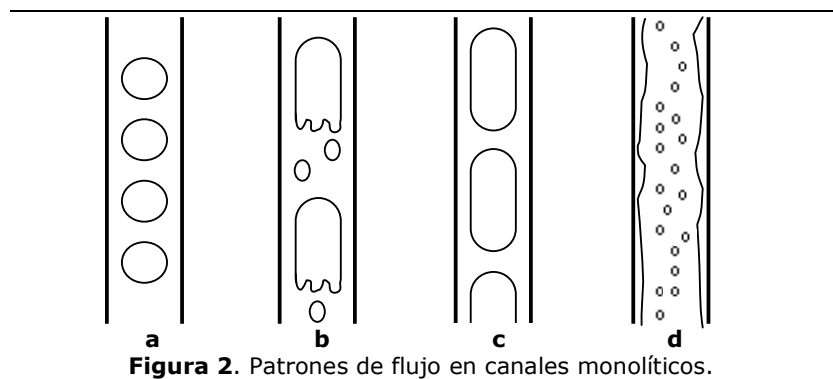


Figura 2. Patrones de flujo en canales monolíticos.

- Flujo de burbuja. Para un alto flujo de líquido y bajo flujo de gas predomina un flujo en burbujas casi esféricas bien definidas y separadas por el líquido.
- Flujo embolsado –“*slug-bubbly*”–. Si se incrementa el flujo de gas, las burbujas antes esféricas, coalescen y se forman burbujas más grandes con diámetro similar al ancho del canal y acompañadas de otras burbujas más pequeñas.
- Flujo de *Taylor*. El flujo anterior (b), es una transición hacia el conocido flujo “*Taylor*”^[19] que tiene características muy particulares de reciclo, que favorecen los fenómenos de transferencia de calor y masa.^[12] Las fases se mueven a través del canal en forma de tapones separados y bien definidos.
- Flujo anular. Si se sigue incrementando la velocidad, aparece el flujo anular. Conformado por una fase continua de gas en el centro del canal, que está rodeada por la fase líquida en forma anular entre la pared del canal y la fase gas.

Se ha encontrado que en sistemas bifásicos en reactores monolíticos, el flujo con grandes burbujas favorece los fenómenos de transferencia de masa. La formación de estas burbujas reduce la dispersión axial y mejora el mezclado radial, por esto se busca operar los reactores monolíticos en condiciones que generen este tipo de patrones.

Hay dos razones fundamentales para que se presente una mejor transferencia en este tipo de flujos. La primera es un fenómeno de recirculación que se presenta en el tramo líquido y que facilita el transporte de masa hacia y desde el catalizador. La segunda, es la

formación de una película muy delgada entre la burbuja y la pared, que permite la transferencia directa del gas hacia la superficie del catalizador. En la Figura 3 se muestran los principales elementos involucrados en este tipo de flujo y se indican las zonas de transferencia. La geometría del canal, la forma y dimensiones de las burbujas y los tapones líquidos determinan las características del flujo.

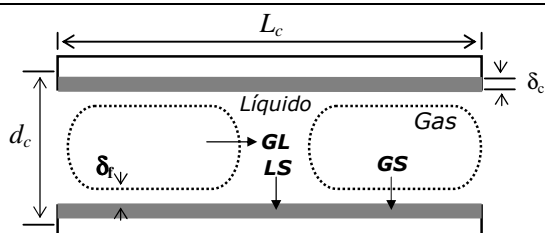


Figura 3. Flujo segmentado en un canal monolítico. L_c : longitud del canal. d_c : diámetro del canal. δ_f : espesor de película. δ_c : espesor del recubrimiento catalítico.

El coeficiente global de transferencia de masa, que relaciona todas las transferencias (gas-líquido GL , líquido-sólido LS , gas-sólido GS) en el interior de los canales será:^[14]

$$k_{ov}a = k_{GS}a_{GS} + \left(\frac{1}{k_{GL}a_{GL}} + \frac{1}{k_{LS}a_{LS}} \right)^{-1} \quad (1)$$

El espesor de la película (δ_f) se puede calcular usando la ecuación (2), conociendo la velocidad v , la viscosidad μ , y la tensión superficial σ , (relacionadas en el número capilar $Ca = \mu v / \sigma$) y el diámetro del canal (d_c). Considerando que la película es muy delgada y que la velocidad es despreciable, el coeficiente k_{GS} estará dado por la ecuación (3).^[20]

$$\delta_f = 0,18d_c \cdot \{1 - \exp(-3,08 \cdot Ca^{0,54})\} \quad (2)$$

$$k_{GS} = \frac{D_{H_2}}{\delta_f} \quad (3)$$

Se puede observar de la correlación (2) que al aumentar la velocidad, el espesor de la película también aumentará. La Figura 4 muestra el valor que tendría δ_f para aceite de girasol ($\mu = 0,0077 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\sigma = 0,030 \text{ N} \cdot \text{m}$, $T = 373 \text{ K}$) a diferentes velocidades, mostrando que de lograrse este tipo de flujo, es posible obtener buenas condiciones de transferencia incluso a bajas velocidades, al menos en la interfase gas-líquido.

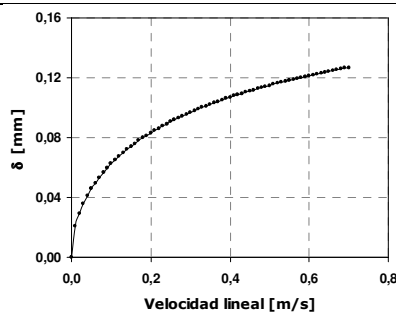


Figura 4. Espesor de la película δ_f en flujo segmentado tipo Taylor, para aceite de girasol en un canal monolítico, según la ecuación (2).

También debe notarse que para el análisis de transferencia en este tipo de flujo, además de la estimación de los coeficientes k , es necesario conocer las áreas a_{GL} , a_{LS} , a_{GS} . Para esto deberá medirse o estimarse la geometría de las burbujas de gas y de los tapones de líquido, lo que no resulta fácil en canales monolíticos. *Kapteijn et al*^[9] *Moulijn et al*,^[10] *Kreutzer et al*,^[14] y *Vergunst et al*,^[20] han presentado estudios detallados sobre este tipo de flujos, incluyendo cálculos de los coeficientes de transferencia de masa y aplicaciones en el modelado de reactores monolíticos.

Hidrogenaciones

En el caso de reacciones gas-líquido y aprovechando las condiciones de flujo favorables para la transferencia de masa, que se pueden obtener en este tipo de estructuras, se han explorado algunas aplicaciones, siendo las hidrogenaciones las más estudiadas.^[1,21]

Irاندoust y Gahne,^[22] mostraron que debido a su simplicidad un reactor con catalizador monolítico es una excelente alternativa a los convencionales reactores de hidrogenación. *Edvinsson y Cybulski*,^[23] realizaron un análisis comparativo entre hidrogenaciones en un reactor de lecho empacado y un reactor monolítico, destacando las ventajas de este último. En 2000, *Moulijn et al*^[10] presentaron un análisis sobre las potenciales aplicaciones de los monolitos en procesos catalíticos de tres fases, particularmente en hidrogenaciones. En una publicación posterior,^[9] destacaron las características fluidodinámicas que tiene el flujo bifásico y explican la forma como puede mejorar las condiciones de transferencia. Recientemente, hidrogenaciones de diferentes compuestos se han probado en reactores monolíticos. *Nijhuis et al*,^[24] mostraron las ventajas de productividad y bajo gasto de catalizador de un reactor monolítico para la hidrogenación de estireno. *Zhao et al*^[25] en una hidrogenación de benceno a ciclohexeno probaron que el catalizador monolítico presenta una mejor selectividad que el catalizador en un lecho fijo.

La hidrogenación parcial de aceites vegetales también se ha estudiado empleando reactores monolíticos. *Boger et al*,^[26] realizaron pruebas de hidrogenación de aceites con catalizadores monolíticos cerámicos y en polvo, en diferentes configuraciones de reactor. *Pérez-Cadenas et al*,^[27,28] estudiaron la selectividad en la hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos, usando paladio como catalizador sobre un sustrato de carbón. Recientemente, un nuevo reactor monolítico de pistón oscilante,^[29] se usó en la hidrogenación de aceite de soja.

Reactores con catalizador monolítico

Las diferentes tecnologías que existen para la elaboración de catalizadores monolíticos y la variedad de materiales que se pueden usar, posibilitan el empleo de estas estructuras catalíticas en reactores de diversas configuraciones. Reactores en flujo continuo, por lotes, con recirculación, oscilantes, con eyectores y distribuidores de flujo, con diferentes agitadores (paletas, impeler y tornillo) y combinaciones entre estos, son configuraciones posibles cuando se trabaja con monolitos en reacciones de tres fases.

En principio, todos estos diseños se pueden aplicar en la hidrogenación de aceite, pero todas son tecnologías nuevas y representarían grandes modificaciones al proceso actual. Sin embargo, un diseño que se ha estudiado en reacciones trifásicas y que resultaría relativamente sencillo en cuanto a su aplicabilidad, es el *reactor con agitador monolítico*.

3. Reactor con Agitador Monolítico

La idea de combinar las funciones del agitador y el catalizador surge de la propuesta de *J.J. Carberry*, quien en 1964 presentó el diseño de un reactor con agitador catalítico, para realizar estudios cinéticos sin limitaciones externas de transferencia de masa.^[30] Ese diseño, conocido como “*reactor de mezcla completa tipo cesta*” permite realizar mediciones cerca del comportamiento ideal a escala de laboratorio. En 1994, *S.T. Kolaczowski*^[31] patentó un reactor tipo cesta usando piezas de monolitos como catalizador y en 1998 *Edvinsson et al.*,^[32] basados en un trabajo previo de *Bennet et al.*,^[33] proponen una novedosa configuración de reactor catalítico con bloques de monolito cerámico como agitador.

Un Reactor con Agitador Monolítico –“*Monolithic Stirrer Reactor*”, *MSR*– es un reactor de tanque agitado en el cual las paletas del agitador convencional se han sustituido por estructuras monolíticas. Un esquema del diseño del reactor se muestra en la Figura 5. El propósito del agitador monolítico es mezclar los componentes reactivos, dispersar el gas en el líquido en forma de pequeñas burbujas y al mismo tiempo actuar como soporte catalítico.

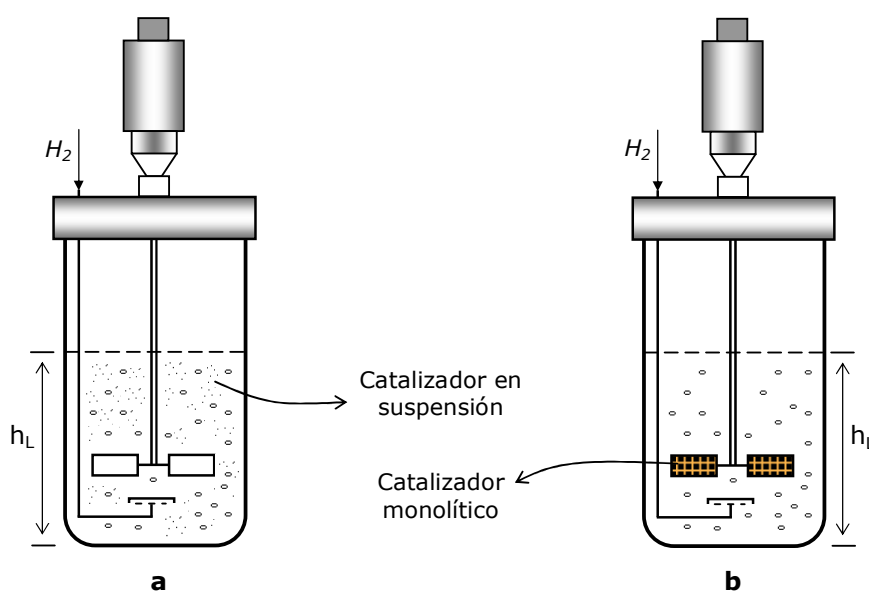


Figura 5. Esquema de un reactor de hidrogenación (a) convencional y de un (b) MSR.

El *MSR*, se ha propuesto como una alternativa a los sistemas con el catalizador en suspensión y representa un diseño prometedor para procesos catalíticos en sistemas gas-líquido.^[34] Este reactor se ha usado en hidrogenaciones, con diferentes configuraciones de los agitadores.^[27,34] También se ha probado en reactores biológicos^[35] y como herramienta para comparar el desempeño de monolitos con enzimas inmovilizadas.^[36] Recientemente, una variación del *MSR*, usando espumas en el agitador –“*rotating foam reactor*”– se usó para estudiar la transferencia de masa gas-líquido a diferentes velocidades de rotación.^[37]

El uso de reactores con agitador catalítico no ha sido aún de aplicación a gran escala. En general, los trabajos publicados se enfocan principalmente en los fenómenos externos de transferencia de masa, pero aspectos como la hidrodinámica o las posibilidades industriales del sistema no se analizan ampliamente.

Funcionamiento

La hidrogenación de aceites, requiere algunas precauciones relacionadas con el manejo del catalizador. La evacuación del sistema, la desoxigenación del aceite y la reducción del catalizador, son procedimientos previos requeridos para la reacción. El uso del *MSR*, por su configuración sencilla facilitaría estas operaciones.

Una vez preparados los catalizadores monolíticos se montan en el eje del agitador, y se acondicionan para la reacción a través de un procedimiento de reducción. Se vierte el aceite desoxigenado al reactor quedando los monolitos inmersos en el líquido y la interfaz gas-líquido quedará ubicada a una distancia h_L del fondo del tanque (Fig.5b). El hidrógeno entra al sistema a presión y por burbujeo a través de un pequeño conducto localizado cerca de las paletas del agitador, difunde a través del aceite y se disuelve por efecto de la agitación, quedando disponible para la reacción. Adicionalmente, parte del gas acumulado en el espacio arriba de la interfaz gas-líquido, entrará al sistema por efecto de la turbulencia generada por el agitador. La rotación del eje del agitador permitirá a la mezcla de reactivos fluir a través del monolito en un flujo bifásico, y entrar en contacto con el catalizador, dispuesto sobre el soporte en la pared de los canales. El equipo se complementa con controladores de presión y de velocidad de agitación y con un sistema de calentamiento para mantener la temperatura en el valor requerido.

Finalizado el tiempo de reacción, el reactor se enfría y el aceite parcialmente hidrogenado se puede retirar. Si los monolitos son lo suficientemente resistentes y han sido preparados adecuadamente, el aceite quedará libre de catalizador y no será necesario ningún procedimiento de filtración, para darle las características de producto final. Así, el uso del *MSR*, representaría una importante mejora al proceso de hidrogenación de aceites.

La Figura 6 muestra imágenes del funcionamiento del sistema a tres diferentes velocidades de rotación y a condiciones ambiente, obtenidas en un recipiente de acrílico.

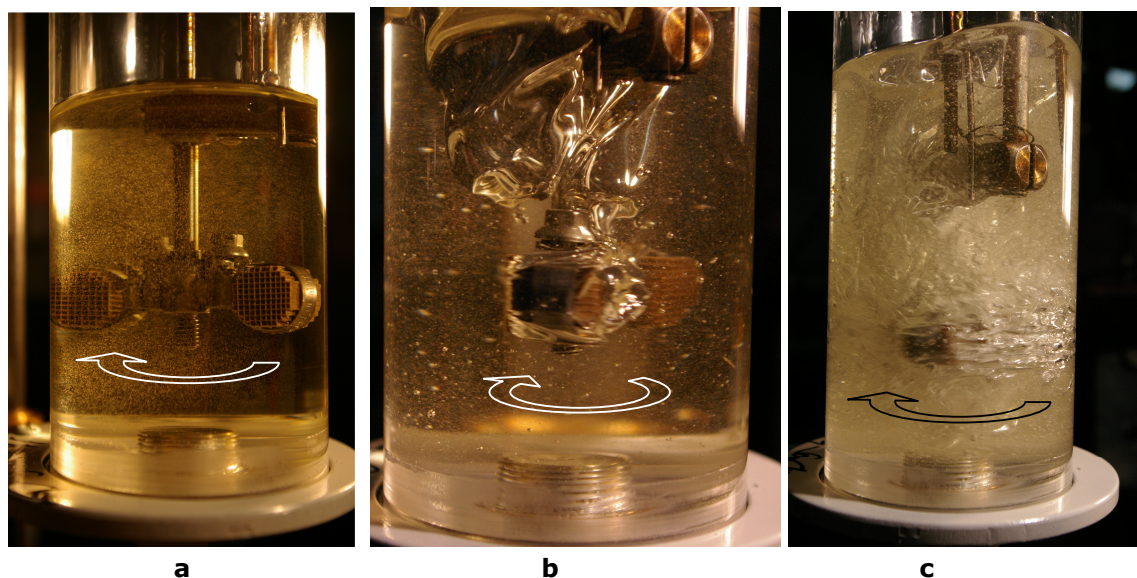


Figura 6. Agitador monolítico en un sistema aceite de girasol-hidrógeno a baja presión y temperatura ambiente. (a) 70 rpm (b) 600 rpm (c) 1600 rpm.

4. Aspectos fluidodinámicos en un reactor con agitador monolítico

El proceso de hidrogenación de aceites involucra tres fases, gas-líquido-sólido, (hidrógeno-aceite-catalizador) que deben estar en íntimo contacto para que sea posible la reacción. De manera que, la entrada del gas y la agitación, se constituyen en elementos hidrodinámicos determinantes en los fenómenos de transferencia de masa. Será necesario mantener una adecuada agitación y lograr una buena dispersión del hidrogeno, para obtener las condiciones apropiadas para la reacción.

Agitación

Un adecuado diseño del agitador conduce a una alta eficiencia en el mezclado y a un aumento en la transferencia de masa externa en el sistema de tres fases. Para determinar el mejor diseño del agitador se deben tener en cuenta diferentes factores. La forma, tamaño, y velocidad son factores cruciales que determinan el tipo de flujo originado dentro del reactor. Adicionalmente, parámetros como el consumo de potencia, las propiedades de los fluidos, y las características físicas del sistema en el cual se opera, también se deben tener en cuenta para estudiar el desempeño del agitador.^[38,39]

En el caso del agitador monolítico, se busca favorecer el flujo a través de los canales y al mismo tiempo mejorar la transferencia de masa gas-líquido, por lo tanto, pueden tener influencia además de la velocidad de rotación y las propiedades de los fluidos, la densidad de celda, el espesor del recubrimiento, la longitud de los canales y la configuración del agitador.^[34]

Alimentación de Hidrógeno

Cuando el agitador está detenido, la transferencia de gas a la fase líquida ocurrirá únicamente a través del contacto en la interfaz gas-líquido. La solubilidad y difusividad del hidrógeno en el aceite dependerán de la temperatura y la presión en el sistema. En el caso de la hidrogenación, también dependerá del nivel de saturación, probablemente asociado al cambio de viscosidad.^[40,41,42]

Al iniciar lentamente la agitación, las paletas hacen mover el líquido y a medida que se aumenta la velocidad de rotación (N) la interfaz gas-líquido se renueva y la incorporación de H_2 puede aumentar ligeramente (Fig.6a). Incrementos en la velocidad de agitación aumentan el movimiento del aceite generando turbulencias y llegando a formar vórtices dependiendo del uso de baffles. A mayores velocidades de rotación, algunas burbujas empiezan a formarse por la turbulencia y son incorporadas a la fase líquida. Si se forman vórtices y se sigue aumentando la agitación es probable que estos alcancen las paletas del agitador. La velocidad a la cual esto ocurre se conoce como velocidad crítica (N_C). Alcanzar la velocidad crítica puede representar problemas en los sistemas de agitadores y deben tomarse medidas para controlarlos, usar baffles o deflectores por ejemplo (Fig.6b). Cuando $N > N_C$, la turbulencia se intensifica y atrapa una cada vez mayor cantidad de burbujas que son dispersadas por las paletas del agitador, la entrada de H_2 es mayor y el volumen promedio de la fase líquida aumenta por la incorporación del gas (Fig.6c).

Si el hidrógeno entra al sistema a través de un burbujeador, su diseño (forma y tamaño) pueden facilitar la formación y dispersión de burbujas. Aunque se ha demostrado, que el efecto final del diseño del burbujeador sobre la reacción, no resulta importante si no se combina con una agitación eficiente.^[43]

Patrón de flujo

Los monolitos están inmersos en una mezcla turbulenta aceite-hidrógeno y la alta velocidad de rotación (>800 rpm) del agitador, hace que se formen y dispersen burbujas de hidrógeno de diferente tamaño. Por lo tanto, las burbujas que ingresan en los canales tienen una distribución de tamaño que varía permanentemente y no se formará un patrón de flujo que se mantenga en el tiempo. Es probable entonces, que el flujo que predomine, sea una variación de los patrones típicos (Fig.2) que se forman en canales monolíticos.

Un análisis visual del sistema de agitadores monolíticos (Figura 7), permite deducir que las burbujas ingresan en los canales (Fig.7c), pero no es posible (al menos por observación directa) conocer el tipo de flujo interno.

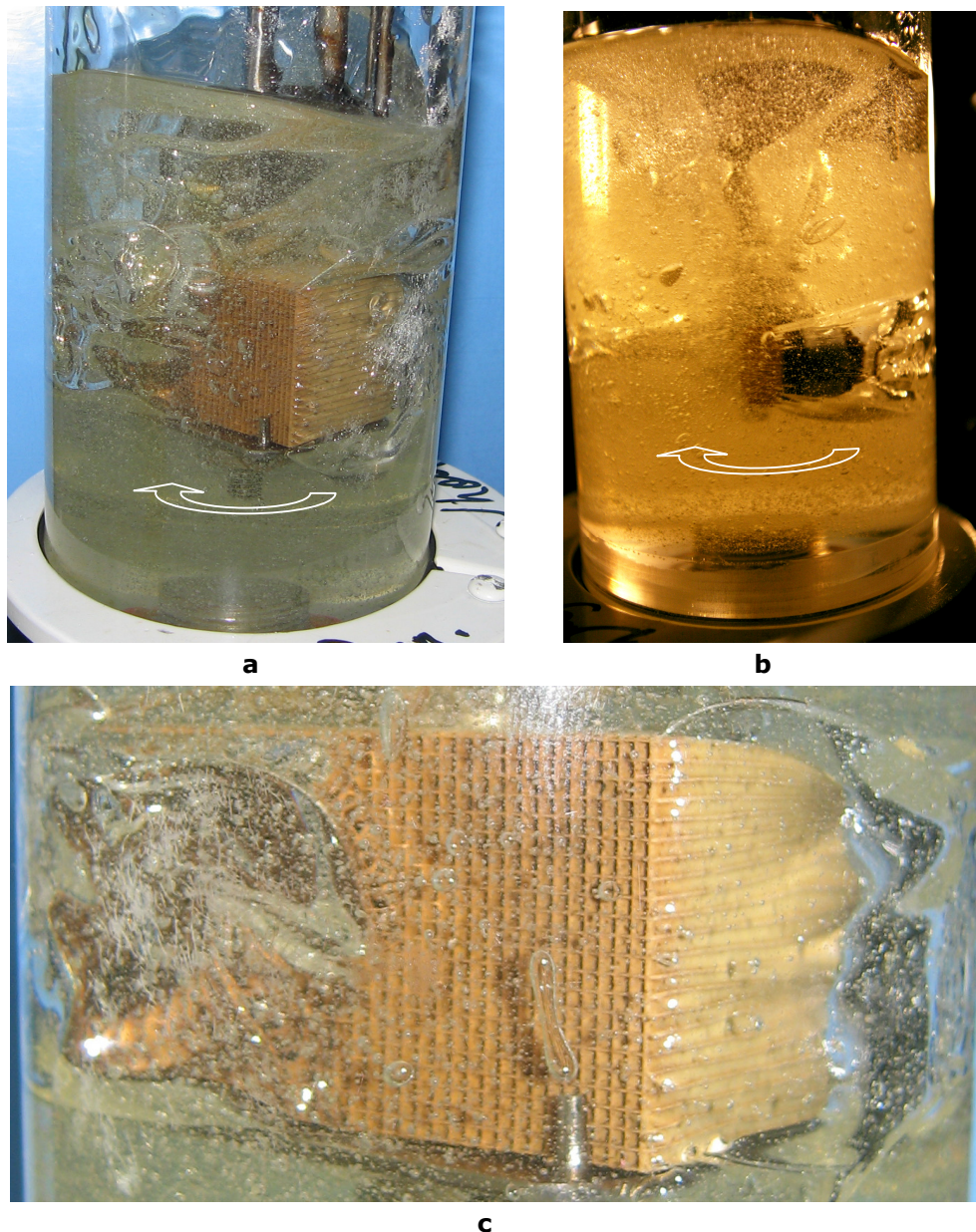


Figura 7. Agitadores Monolíticos en un sistema aceite de girasol-hidrógeno a baja presión y temperatura ambiente. (a) Con un monolito (b) Con dos monolitos (c) Detalle del monolito en (a).

Si predominan las grandes burbujas, el flujo que se presentará será similar al llamado flujo de *Taylor*. Las fases se moverán a través del canal en forma de tapones separados y seguramente acompañados de burbujas más pequeñas entre ellos. Cuando la agitación es intensa, se formarán burbujas de pequeño diámetro, que al ingresar en los canales darán lugar a un flujo *dispersado*. Pero probablemente, la configuración que predomine sea una transición entre estas dos situaciones bien definidas y se presente un flujo *agitado* que será una combinación de las dos.

La Figura 8, muestra una representación esquemática de los posibles flujos.

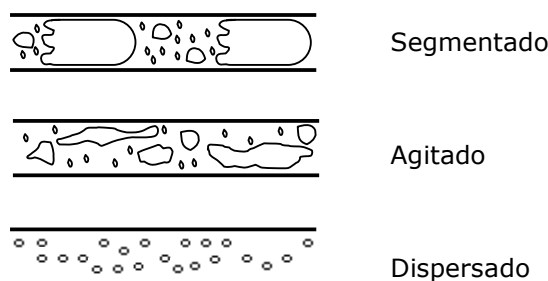


Figura 8. Posibles patrones de flujo en los canales de un MSR al aumentar la velocidad de agitación N .

Velocidad en los canales

Se ha comprobado que la velocidad lineal del gas y del líquido en los canales, tiene un gran efecto en el desempeño de los reactores monolíticos y particularmente en el MSR.^[17,44] Conocer el valor de la velocidad permite inferir sobre el régimen de flujo en los canales y realizar estimaciones de los coeficientes de transferencia de masa.^[17]

Dependiendo de los valores de velocidad, se forman los distintos patrones de flujo y estos tienen una gran influencia en el transporte de los reactivos hacia la superficie del catalizador.^[45,9]

Como se comentó anteriormente, son los flujos segmentados los que ofrecen las mejores condiciones de transporte, siendo el flujo de *Taylor* el que presenta mayores valores para el coeficiente de transferencia de masa. Este tipo de flujo, predomina dentro de los canales cuando se tienen velocidades para el líquido mayores a $1,7 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ y una relación de flujo gas/líquido en el intervalo entre 0,3-2,0.^[15,17] Si el flujo de las diferentes fases se puede controlar, será posible buscar las condiciones óptimas para aumentar la probabilidad de obtener ciertos flujos. Sin embargo, por la configuración particular del reactor MSR (Fig.6), no es fácil garantizar la formación y permanencia de un patrón de flujo específico y es posible que se presenten transiciones de un flujo a otro durante su operación. La determinación de la velocidad se deberá hacer de manera indirecta. Una posibilidad es usar correlaciones o ecuaciones que relacionen la velocidad con valores medibles o estimables, principalmente cantidades adimensionales (Reynolds Re , Schmidt Sc , Sherwood Sh). Varias correlaciones propuestas para calcular el número de Sherwood se han usado en monolitos, entre ellas las ecuaciones de R.D. Hawthorn,^[46] J. Votruba,^[47] C.J. Bennett,^[33] y U. Ullah.^[48]

Todas estas ecuaciones expresan el Sh como una relación de los números Re y Sc , del diámetro (d_c) y de la longitud del canal (L_c) y tienen la forma general:

$$Sh = Sh_{\infty} \left(A + B Re Sc \frac{d_c}{L_c} \right)^c \quad (4)$$

$Re = \rho v d_c / \mu$, $Sc = \mu / \rho D$, $Sh = k_s d_c / D$, Sh_{∞} es el valor del Sh cuando se alcanza una capa límite completamente desarrollada. A , B y C , son constantes que dependen de la rugosidad y de la geometría del canal.

Si se puede determinar el valor del Sh y usando las propiedades del fluido para calcular el Sc , se podrá obtener la velocidad a partir de número el Re con alguna de las formas de la ecuación (4). Las correlaciones son ampliamente usadas y la ecuación de *Hawthorn* ($Sh_{\infty} = 2,977$, $A = 1$, $B = 0,095$ $c = 0,45$) es la que tiene mayor aceptación cuando se trabaja con monolitos. Sin embargo, estas correlaciones son válidas en la región donde el perfil de velocidad y la capa límite de transferencia de masa están desarrolladas. Los datos que predicen son valores promedio para una longitud L del canal y se puede incurrir en errores si se usan para calcular valores locales, también se debe tener cuidado al aplicarlas en sistemas bifásicos. *Hayes* y *Kolaczowski*^[49] analizaron las suposiciones que deben hacerse para considerar válidas estas correlaciones.

Otra posibilidad de cálculo, es seguir un procedimiento inverso al descrito anteriormente. Es decir, determinar la velocidad y una vez obtenido este valor recurrir a correlaciones para el número de *Sherwood*, obteniendo así los valores de los coeficientes de transferencia de masa.

Un método experimental presentado por *Edvinsson et al.*^[32] para estimar la velocidad lineal en los canales monolíticos en un *MSR*, se basa en mediciones del torque (τ) y la potencia (P).

Suponiendo flujo desarrollado por el canal y despreciando los efectos de entrada, la ecuación para la velocidad lineal en un canal se puede expresar de forma similar a la ley de *Darcy*.^[50]

$$v = \frac{B}{\mu_A} \frac{\Delta P}{L_c} \quad (5)$$

$$B = \frac{A_a d_h}{K} \quad (6)$$

Donde;

B : Factor de permeabilidad del monolito, [m^2].

A_a : Fracción de área frontal abierta, determinada de la geometría del canal.^[51]

d_h : Diámetro hidráulico, [m].

$K = 28,45$ Para un canal de sección cuadrada, (Tabla 5-10, *Perry*, 1984).^[52]

μ_A : Viscosidad del líquido, [$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$].

L_c : Longitud del canal, [m].

ΔP : Caída de presión, [Pa].

Excepto el cambio en la presión, todos los valores de la ecuación (5) son conocidos. El valor aproximado de ΔP se puede estimar a partir de mediciones del torque.

Cálculos para determinar ΔP :

$$\begin{aligned} \text{De un balance de fuerzas: } F &= \Delta P \times \text{Área}; & F &= \Delta P \cdot A \\ F \cdot l &= \Delta P \cdot A \cdot l \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Considerando el Torque} &= \text{Fuerza} \times \text{brazo}; \quad \tau = F \cdot l \\ \tau &= \Delta P \cdot A \cdot l \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta P = \frac{\tau}{A \cdot l} \quad (7)$$

La distancia "l" y el área "A" se obtienen de la geometría del agitador, Figura 9.

$$l = D_a - D_m \quad \text{y} \quad A = \pi/4 \cdot D_m^2$$

Una expresión para calcular la caída de presión ΔP , se obtiene a partir de la ecuación (7) y usando los valores de A y l:

$$\Delta P = \frac{\tau}{(D_a - D_m) \frac{\pi}{4} D_m^2} \quad (8)$$

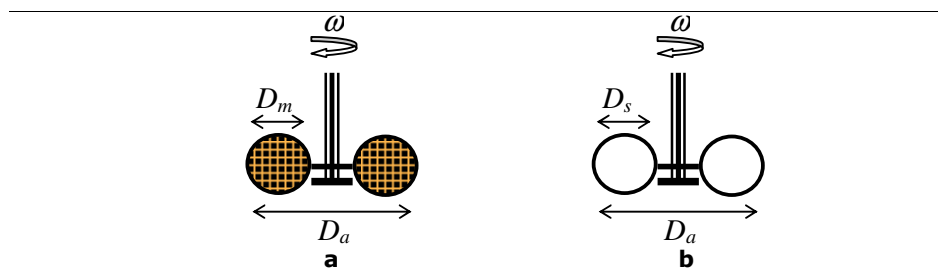


Figura 9. Agitador (a) monolítico y (b) sin los monolitos.
 D_a , diámetro del agitador. D_m , diámetro de la paleta. D_s , diámetro del soporte.

Mediciones para el estimar el valor del torque:

Para completar la ecuación (8) es necesario conocer el torque τ , el cual se puede calcular a partir del consumo de potencia. Finalmente, a partir de mediciones eléctricas (voltaje y corriente) se determina la potencia del motor del agitador.

$$P = V \cdot I \quad (9)$$

$$P = 2\pi\tau\omega \quad (10)$$

P: Consumo de potencia del motor del agitador, [W].

τ : Torque, [N·m].

ω : Velocidad angular del agitador, [s⁻¹].

V: Voltaje, [V].

I: Corriente, [A]

Al torque se le deben restar los efectos originados por las partes del agitador que no están asociadas con el flujo a través de los canales.

$$\tau = \tau_1 - \tau_0 \quad (11)$$

τ_1 : Valor del torque para el agitador con los monolitos

τ_0 : Valor del torque únicamente para el agitador, sin los monolitos.

La Figura 10 muestra datos de la literatura para velocidad lineal en canales monolíticos, en sistemas a bajas velocidades de agitación.

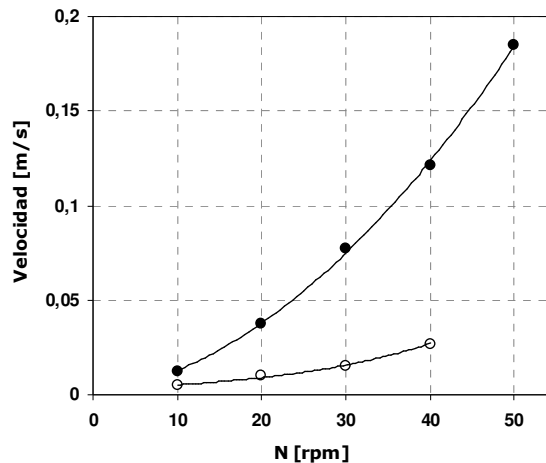


Figura 10. Velocidad lineal en los canales de un agitador monolítico.

(●) $\mu=0,5$ mPa·s, $D_m=0,05$ m. Usando el método descrito.^[32]

(○) $\mu=0,6$ mPa·s, $D_m=0,04$ m. Usando la ecuación de *Lévêque*.^[44]

5. Transferencia de masa

La reacción de hidrogenación de aceites está fuertemente limitada por los fenómenos de transferencia de materia, externos e internos. La baja solubilidad del hidrógeno en la fase líquida, limita la cantidad del reactivo gaseoso disponible para la reacción, de manera que la transferencia de masa gas-líquido será en principio la etapa que controlará el proceso. Algunas modificaciones en las condiciones de operación podrían mejorar esta situación. Incrementar la presión, disminuir el tamaño de las burbujas, o aumentar la agitación ayudaría a un eficiente transporte del gas.

Si la reacción se lleva a cabo en un reactor con agitador monolítico, el hidrógeno no solo debe transferirse a la fase líquida, sino que junto con las moléculas de triglicéridos deberá fluir por los canales. Esto hace que sean importantes las posibles resistencias externas a la transferencia, que se puedan presentar en el interior de las canales. La fluidodinámica tendrá una gran influencia en estos fenómenos. Como se dijo, la transferencia de masa en flujos segmentados con "*burbujas grandes*", es mucho más rápida que en el flujo de una fase continua favoreciendo el transporte en la película líquido-sólido. En el reactor con agitador monolítico, este flujo segmentado permitiría eliminar o reducir sustancialmente las limitaciones a la transferencia de masa e incluso mejor que en otros reactores tipo "*Carberry*".^[53] Pero como ya se comentó, no resulta fácil garantizar un tipo particular de flujo en estos reactores.

En los canales ocurrirá el transporte del hidrógeno y del triglicérido a través de la película líquido-sólido y hacia la superficie externa del catalizador.

Una vez los reactivos han alcanzado las proximidades del catalizador, encontrarán en el soporte catalítico, las limitaciones difusionales típicas que se presentan en catalizadores porosos. Estas resistencias internas tienen un importante efecto en la actividad y afectan fuertemente la selectividad.^[54,55]

Varios diferentes criterios, se han propuesto para analizar la existencia de limitaciones a la transferencia externa e interna de masa en catalizadores heterogéneos. *Dekker et al*^[56] presentaron una revisión de estos conceptos. *Froment y Bischoff*,^[57] *Carberry*,^[58] *Lee*^[59] y *Moulijn*^[60] también estudiaron otros criterios basados en relaciones de las velocidades de reacción y de transporte. En general, estos criterios aceptan desviaciones de aproximadamente 5% entre las velocidades para asegurar la ausencia de las limitaciones.

Transferencia de masa en la interfase gas-líquido

El valor del coeficiente volumétrico de transferencia de masa gas-líquido $k_{GL}a$, en reactores agitados depende de la posición y dimensiones del agitador, condiciones de operación y propiedades fisicoquímicas de las fases.^[61] Adicionalmente, las diferencias de escala pueden ser importantes, las limitaciones de transferencia de masa que hay en reactores industriales pueden desaparecer en reactores de menor escala y viceversa.^[62]

En la hidrogenación de aceites, la variación de las propiedades con el avance de la reacción puede influir en el valor del $k_{GL}a$. Con la hidrogenación, la densidad y la viscosidad de los aceites se incrementan y este incremento de la viscosidad puede hacer que disminuya la velocidad de transferencia de masa. En el caso del aceite de girasol las propiedades no cambian sustancialmente con la hidrogenación y su efecto se puede despreciar.^[62,63]

Existen diferentes técnicas para calcular el $k_{GL}a$ en sistemas agitados. Algunos procedimientos incluyen la absorción en la fase líquida y la reacción simultánea del gas, otros se basan en la absorción o desorción del componente gaseoso.

Los métodos que incluyen reacción química tienen la ventaja de permitir obtener el área interfacial de transferencia, pero requieren conocer la cinética de la reacción y se debe suponer que la concentración es homogénea por lo que se requiere un mezclado perfecto.

Método gráfico

Un procedimiento usando un método gráfico para calcular el $k_L a$ en la hidrogenación de aceites vegetales con el catalizador en suspensión, propone estimar la magnitud del coeficiente de transferencia, a partir de una representación de la velocidad de reacción como una función de la masa de catalizador (ecuación 12)^[43].

$$\frac{C_{H_2}}{-r_{H_2}} = \frac{1}{k_{GL}a_{GL}} + \frac{1}{m} \left(\frac{1}{k_{LS}a_{LS}} + \frac{1}{k\eta} \right) \quad (12)$$

- C_{H_2} : Concentración de hidrógeno en la interfase líquido-gas.
 $-r_{H_2}$: Velocidad de consumo de hidrógeno inicial.
 k_{GL} : Coeficiente de transferencia entre las burbujas y el líquido.
 k_{LS} : Coeficiente de transferencia en la capa que rodea al catalizador.
 a_{GL}, a_{LS} : Áreas de transferencia de masa.
 η : Factor de efectividad.
 m : Masa de catalizador.

De acuerdo con la ecuación (12), el valor de $k_{GL}a$ se puede obtener de una gráfica de $C_{H_2} / -r_{H_2}$ como una función de la relación $1/m$.

Para que tenga validez el método, se debe suponer un orden de reacción $n=1$, despreciar la difusión del hidrógeno en el líquido y considerar un buen mezclado.

B. Fernández,^[43] reportó valores de $k_{GL}a=0,03 \text{ s}^{-1}$ (700 rpm) y $k_{GL}a=0,10 \text{ s}^{-1}$ (1400 rpm) para hidrogenación de aceite de girasol con un catalizador en suspensión. Jonker^[64] obtuvo un valor de $k_{GL}a = 1,8\text{s}^{-1}$ para un diseño de reactor con baffles.

Método físico

Una técnica que ha mostrado buenos resultados en reactores de tanque agitado está basada en la definición de transferencia de masa gas-líquido y en la absorción física del componente gaseoso en la fase líquida.^[61,62] Presentada por Teramoto et al,^[65] la transferencia gas-líquido se define según la ecuación (13) que relaciona las variaciones en la concentración de hidrógeno con el k_La .

$$\int_{C_{H_2,0}}^{C_{H_2,b}} \frac{dC_{H_2,b}}{C_{H_2,i} - C_{H_2,b}} = k_{GL}a \cdot dt \quad (13)$$

C_{H_2} : Concentración de hidrógeno en la interfase gas-líquido (i), en el seno del líquido (b) y en el tiempo cero (0).

k_{GL} : Coeficiente de transferencia gas-líquido en la interfase [$m_L^3 m_{GL}^{-2} s^{-1}$]

a : Área interfacial por unidad de volumen de liquido [$m_{GL}^2 m_L^{-3}$]

t : Tiempo [s]

En un sistema cerrado, el cambio en la concentración de hidrógeno se debe a su absorción en la fase líquida, y esta variación será proporcional al cambio de presión.

Reescribiendo las ecuación (13) en función de la presión e integrando el balance de masa entre $t=0$; $P=P_m$ y $t=t_f$; $P=P_f$ se obtendrá una expresión para el $k_{GL}a$ ^[61,65] en función de P (ecuación 14).

$$\ln\left(\frac{P_m - P_f}{P - P_f}\right) = \left(\frac{P_m - P_0}{P_f - P_0}\right) \cdot k_{GL}a(t - t_0) \quad (14)$$

Estas técnicas resultan relativamente sencillas en su implementación. Ambos métodos se emplearon para determinar las mediciones del coeficiente de transferencia de masa gas-líquido, en este trabajo.

Criterio de Carberry para transferencia de masa externa gas-líquido

El número de Carberry, Ca , relaciona la velocidad de reacción observada y la velocidad máxima de transferencia de masa (velocidad ideal para la reacción).

$$\text{Número de Carberry } Ca = \frac{\text{velocidad de reacción observada}}{\text{velocidad máxima de transf. de masa}}$$

Criterio:

$Ca < 0,05$, no hay limitaciones externas a la transferencia de masa

$$Ca_{GL} = \frac{r_V^{obs}}{k_{GL}a \cdot C_{H_2}^s} \quad (15)$$

r_{VL}^{obs} : Velocidad de reacción observada, $[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}]$.

$k_{GL}a$: Coeficiente de transferencia de masa gas-líquido, $[\text{s}^{-1}]$.

$C_{H_2}^s$: Concentración de hidrógeno (solubilidad), $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$.

Transferencia de masa en la película líquido-sólido

La transferencia de masa tanto del H_2 como de las moléculas de *triglicéridos*, hacia la superficie del sólido (catalizador) ocurre en los canales del monolito. Esta transferencia estará fuertemente influenciada por el patrón de flujo, que además dependerá de las propiedades de las fases (densidad, viscosidad, tensión superficial), de la velocidad de rotación y de la geometría (principalmente del diámetro del canal).

El coeficiente de transferencia líquido-sólido (en el interior de los canales) se debe calcular a partir de correlaciones que relacionan la geometría de las burbujas, la longitud de los tapones de líquido y las velocidades de las fases.^[14] Se puede estimar un coeficiente promedio k_{LS} , a partir de alguna correlación para el número de *Sherwood*. *Irandoost et al*^[21] y *Edvinsson et al*,^[23] presentaron una serie de correlaciones que se pueden aplicar en sistemas en dos fases. Dos ecuaciones que se han usado en reactores *MSR*, son las presentadas por *De Lathouder et al*^[36] (ec. 16) y por *Hoek*^[44] (ec. 17).

$$Sh = 1,615(L_c / d_c \text{ Re} \cdot Sc)^{-1/3} \quad (16)$$

$$Sh = 1,16(\text{Re} \cdot Sc)^{1/3} \quad (17)$$

$$Sh = k_{LS} \cdot d_c / D_i \quad (18)$$

Re : Número de Reynolds en el canal, $Re_c = \rho_A v d_c / \mu_A$

Sc : Número de Schmidt, $Sc = \mu_A / \rho_A \cdot D_i$

d_c : Diámetro del canal, [m].

D_i : Difusividad del componente "i" en la fase líquida, $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$

ρ_A : Densidad del líquido, $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$.

μ_A : Viscosidad del líquido, $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$.

v : Velocidad en los canales del monolito, $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$.

L_c : Longitud del canal, [m].

k_{LS} : Coeficiente de transferencia de masa, $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$.

Criterio de Carberry para transferencia de masa externa líquido-sólido

También se puede usar este criterio para analizar la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido que tiene lugar en los canales del monolito.

Criterio: $Ca < 0,05$, no hay limitaciones externas a la transferencia de masa.

$$Ca_{LS} = \frac{r_V^{obs}}{k_{LS} \cdot a_m \cdot C_i} \quad (19)$$

r_{VM}^{obs} : Velocidad de reacción observada, $[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}]$.

k_{LS} : Coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido, $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$.

a_m : Relación área/volumen para el monolito, $[\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}]$.

C_i : Concentración del componente "i" en el seno de la fase líquida, $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$.

Transferencia de masa en los poros del catalizador

Además de las limitaciones externas a la transferencia de masa, en la reacción de hidrogenación de aceites, también se presentan limitaciones difusionales internas en el catalizador. Para estudiar los efectos difusionales sobre transferencia de masa y sobre la reacción, cuando no se tiene información sobre la cinética se puede usar el criterio de *Weisz-Prater*.

Criterio de Weisz-Prater para transferencia de masa interna

El criterio se basa en el cálculo de la relación velocidad de reacción/velocidad de difusión, para cada una de las especies que participan en la reacción.

$$\text{Módulo de Weisz-Prater } \Phi = \frac{\text{velocidad de reacción}}{\text{velocidad de difusión}}$$

Criterio: $\Phi \ll 1$, no hay limitaciones por difusión
 $\Phi \gg 1$, la difusión limitará la reacción

$$\text{Para el hidrógeno } \Phi_{H_2} = \frac{r_{cat}^{obs} \cdot \rho_{cat} \cdot \delta_C^2}{De_{H_2} \cdot C_{H_2}} \quad (15)$$

$$\text{Para el triglicérido } \Phi_{TG} = \frac{r_{cat}^{obs} \cdot \rho_{cat} \cdot \delta_C^2}{De_{TG} \cdot C_{TG}} \quad (16)$$

r_{cat}^{obs} : Velocidad de reacción observada por masa de catalizador, $[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{cat}^{-1}]$.

ρ_{cat} : Densidad del catalizador, $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$.

δ_C : Espesor del recubrimiento catalítico, $[\text{m}]$.

De_i : Difusividad efectiva de la especie "i", $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$.

C_i : Concentración de la especie "i", $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$.

Estos dos criterios se han empleado en el análisis de las características de transferencia de masa en reactores monolíticos. En los reactores *MSR*, se constituyen en una herramienta que permite evaluar el desempeño del sistema y del catalizador.

Referencias

1. Cybulski, A.; Moulijn, J.A.
Monoliths in heterogeneous catalysis. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36(2) (1994) 179-270.
2. Cybulski A., Moulijn J. (editors.)
Structured catalyst and reactors. Marcel Dekker, New York, USA. 1998.
3. Williams, J. L.
Monolith structures, materials, properties and uses. *Catal. Today* 69 (2001) 3-9.
4. Forzatti, P.; Ballardini, D.; Sighicelli, L.
Preparation and characterization of extruded monolithic ceramic.
Catal. Today. 41 (1998) 87-94.
5. Tomašić, V.; Jović, F.
State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors.
Appl. Catal. A: General. 311 (2006) 112-121.
6. Nijhuis, T.A.; Beers, A.E.W.; Vergunst, T.; Hoek I.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Preparation of monolithic catalysts. *Catal. Rev.* 43(4), 345-380. (2001).
7. Suter, H.R.; Ruff, R.J. Catalytic fume incineration, US Patent 2,658,742 (1950).
8. Avila. P.; Montes, M.; Miró; E.E.
Monolithic reactors for environmental applications. A review on preparation technologies.
Chem. Eng. J. 109 (2005) 11-36.
9. Kapteijn, F.; Nijhuis, T.A.; Heiszwolf, J.J.; Moulijn, J.A.
New non-traditional multiphase catalytic reactors based on monolithic structures.
Catal. Today. 66 (2001) 133-144.
10. Kapteijn, F.; Nijhuis, T.A.; Moulijn, J.A.
The potencial of monoliths in multiphase catalytic processes.
Simpósio Ibero-americano de Catálise. Porto, Portugal. 2000.
11. Irandoust, S.; Andersson, B.; Bengtsson, E.; Siverström, M.
Scaling up of a monolithic catalyst reactor with two-phase flow.
Ind. Eng. Chem. Res. 28 (1989) 1489-1493.
12. Irandoust, S.; Andersson, B.
Liquid film in Taylor flow through a capillary.
Ind. Eng. Chem. Res. 28 (1989) 1684-1688.
13. Taitel, Y.; Bornea, D.; Dukler, A.E.
Modelling flow pattern transitions for steady upward gas-liquid flow in vertical.
A.I.Ch.E. Journal. Vol. 26. No. 3. (1980) 345-354.
14. Kreutzer, M.T.; Du, P.; Heiszwolf, J.J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Mass transfer characteristics of three-phase monolith reactors.
Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 6015-6023.
15. Satterfield, C. N.; Özel, F.
Some characteristics of two-phase flow in monolithic catalyst structures.
Ind. Eng. Chem. Fund. Vol. 16, No.1. (1977) 61-67.
16. Liu, W.; Roy, S.
Effect of channel shape on gas/liquid catalytic reaction performance in structured catalyst/reactor.
Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 4927-4939.
17. Mogalicherla, A.K.; Kunzru, D.
Effect of gas and liquid superficial velocities on the performance of monolithic reactors
Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 1631-1641
18. Mewes, D.; Loser, T.; Millies, M.
Modelling of two-phase flow in packings and monoliths.
Chem. Eng. Sci. 54 (1999) 4729-4747.
19. Taylor, G.I.
Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube.
J. Fluid Mech. 10 (1960) 161-165.
20. Vergunst, T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Optimization of geometric properties of a monolithic catalyst for the selective hydrogenation of phenylacetylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2801-2809.
21. Irandoust S.; Andersson, B.
Monolithic catalysts for nonautomobile applications.
Catal. Rev. Sci. Eng. 30(3), (1988) 341-392.
22. Irandoust, S.; Gahne, O.
Competitive hydrodesulfurization and hydrogenation in a monolithic reactor.
AIChE Journal. Vol. 36, No. 5. May (1990).

- 23.** Edvinsson, R.K.; Cybulski, A.
A comparative analysis of the trickle-bed and the monolithic reactor for three-phase hydrogenations. *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 5633-5666.
- 24.** Nijhuis, T.A.; Dautzenberg, F.M.; Moulijn, J.A.
Modeling of monolithic and trickle-bed reactors for the hydrogenation of styrene
Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 1113-1124.
- 25.** Zhao, Y.; Zhou, J.; Zhang, J.; Wang, S.
Monolithic Ru-based catalyst for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene.
Catal. Communications. 9 (2008) 459-464.
- 26.** Boger, T.; Zieverink, M.M.P.; Kreutzer, M.T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.; Addiego, W.P.
Monolithic catalysts as an alternative to slurry systems: Hydrogenation of edible oils.
Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 2337-2344.
- 27.** Pérez-Cadenas, A.F.; Zieverink, M.M.P.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Selective hydrogenation of fatty acid methyl esters on palladium catalysts supported on carbon-coated monoliths. *Letters to the Editor / Carbon.* 44 (2006) 158-193
- 28.** Pérez-Cadenas, A.F.; Zieverink, M.M.P.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Selective hydrogenation of fatty acid methyl esters over palladium on carbon-based monoliths. Structural control of activity and selectivity. *Catal. Today.* 128 (2007) 13-17
- 29.** Waghmare, Y.G.; Bussard, A.G.; Forest, R.B.; Knopf, F.C.; Dooley, K.M.
Partial hydrogenation of soybean oil in a piston oscillating monolith reactor
Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 6323-6331.
- 30.** Carberry, J.J.
Designing laboratory catalytic reactors. *Ind. Eng. Chem.* 56 (11) (1964) 39-46.
- 31.** Kolaczowski, S.T.,
Process for the production of organosilicon compounds. *European Patent* 0 605 143 A2. 1994.
- 32.** Edvinsson, A.R.K.; Houterman, M.J.J.; Vergunst, Th.; Grolman, E.; Moulijn, J.A.
Novel monolithic stirrer reactor.
A.I.Ch.E. Journal. Vol. 44, No. 11. (1998) 2459-2464.
- 33.** Bennett, C. J.; Kolaczowski, S.T.; Thomas, W.J.
Determination of heterogeneous reaction kinetics and reaction rates under mass transfer controlled conditions for a monolithic reactor. *Trans. Inst Chem Eng.* 69B (1991) 209-220.
- 34.** Hoek, I.; Nijhuis, T.A.; Stankiewicz, A.I.; Moulijn, J.A.
Performance of the monolithic stirrer reactor: applicability in multiphase processes.
Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 4975-4981.
- 35.** De Lathouder, K.; Marques Fló, T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
A novel structured bioreactor: Development of a monolithic stirrer reactor with immobilized lipase
Catal. Today. 105 (2005) 443-447
- 36.** De Lathouder, K.; Bakker, J.; Kreutzer, M.T.; Wallin, S.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Structured reactors for enzyme immobilization: A monolithic stirrer reactor for application in organic media. *Chem. Eng. Res. Des.*, 84(A5) (2006): 390-398.
- 37.** Tschentscher, R.; Nijhuis, T.A.; van der Schaaf, J.; Kuster, B.F.M.; Schouten J.C.
Gas-liquid mass transfer in rotating solid foam reactors.
Chem. Eng. Sci. 65 (2010) 472-479.
- 38.** Patterson, H.B.W.
Hydrogenation of fats and oils: Theory and Practice. Aocs press, Illinois, USA. 1994.
- 39.** Kasundra, R.B.; Kulkarni, A.V.; Joshi, J.B.
Hydrodynamic and mass transfer characteristics of single and multiple impeller hollow self-inducing reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 2829-2841.
- 40.** Andersson, K.; Hell, M.; Löwendahl, L.; Schöön, N.H.
Diffusivities of hydrogen and glyceryl trioleate in cottonseed oil at elevated temperature.
JAOCs, Vol. 51, No. 4. (1974) 171-173.
- 41.** Wisniak, J.; Shoshanah, S.
Hydrogen solubility in jojoba oil. *JAOCs*, Vol. 51, No. 11. (1974) 482-485.
- 42.** Fillion, B.; Morsi, B.I.
Gas-liquid mass-transfer and hydrodynamic parameters in a soybean oil hydrogenation process under industrial conditions.
Ind. Eng. Chem. Res. 39 (7) (2000) 2157-2168.
- 43.** Stenberg, O.; Schöön, N.H.
Aspects of the graphical determination of the volumetric mass-transfer coefficient (k_{La}) in liquid-phase hydrogenation in a slurry reactor.
Chem. Eng. Sci. Vol.40. No.12. (1985) 2311-2319.

- 44.** Hoek, I.
Towards the catalytic application of a monolithic stirrer reactor.
Ph.D. Thesis. Technische Universiteit Delft, 2004.
- 45.** Tulasidas, T. C.; Abraham, M. A.; Cerro, R. L.
Bubble-train flow in capillaries of circular and square cross sections.
Chem. Eng. Sci. 50 (1995) 183–199.
- 46.** Hawthorn, R.D.
Afterburner catalysis-effects of heat and mass transfer between gas and catalyst surface.
AIChE Symp. Ser. 70 (1974) 428.
- 47.** Votruba, J.; Sinkule, J.; Hlaváček, V.; Skřivánek, J.
Heat and mass transfer in monolithic honeycomb catalysts-I. *Chem. Eng. Sci.* 30 (1975) 117-123.
- 48.** Ullah, U., Waldram, S.P.; Bennet, C.J.; Truex, T.
Monolithic reactors: mass transfer measurements under reacting conditions.
Chem. Eng. Sci. 47 (1992) 2414.
- 49.** Hayes, R.T.; Kolaczowski, S.T.
A study of Nusselt and Sherwood numbers in a monolith reactor. *Catal. Today.* 47 (1999) 295-303
- 50.** Shah, R.K.; London, A.L.
Laminar flow forced convection in ducts. Academic Press. New York, USA. 1979.
- 51.** Gulati, S. T.
Ceramic catalyst supports for gasoline fuel. *Chem. Ind.* 71 (1998) 15.
- 52.** Perry, R.H.; Green, D.W.
Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill. New York, USA. 1984.
- 53.** Kreutzer, M.T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Shouldn't catalysts shape up? Structured reactors in general and gas-liquid monolith reactors in particular. *Catal. Today.* 111 (2006) 111–118.
- 54.** Veldsink, J. W.; Bouma, M. J.; Schöön, N. H.; Beenackers, A.C.M.
Heterogeneous hydrogenation of vegetable oils: A literature review.
Catal. Rev. Sci. Eng. 39 (1997) 253–318.
- 55.** Zieverink, M.M.P.; Kreutzer, M.T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Combined hydrogenation and isomerization combined hydrogenation and isomerization under diffusion limiting conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9668-9675.
- 56.** Dekker, F.H.M.; Blik, A.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Analysis of mass and heat transfer in transient experiments over heterogeneous catalysts
Chem. Eng. Sci. Vo 50, No. 22 (1995) 3573-3580.
- 57.** Froment, G. F.; Bischoff, K. B.
Chemical reactor analysis and design. 2nd ed. John Wiley & Sons. New York, 1990.
- 58.** Carberry, J. J.,
J.R. Anderson and M. Boudart, editors.
Catalysis, Science and Technology. Vol. 8. Springer, Berlin. 1987.
- 59.** Lee, H. H.
Heterogeneous Reactor Design. Butterworth Publishers, Boston. 1985.
- 60.** Moulijn, J. A., Tarfaoui, A. and Kapteijn, F.,
General aspects of catalyst testing. *Catal. Today.* 11 (1991) 1-12.
- 61.** Dietrich, E.; Mathieu, C.; Delmas, H.; Jenck, J.
Raney-nickel catalyzed hydrogenations: gas-liquid mass transfer in gas-induced stirred slurry reactors. *Chem. Eng. Sci.* 47 (13-14) (1992) 3597-3604.
- 62.** Zieverink, M.M.P.; Kreutzer, M.T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Gas-liquid mass transfer in benchscale stirred tanks-fluid properties and critical impeller speed for gas induction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4574-4581.
- 63.** Topallar, H.; Bayrak, Y.; Iscan, M.
Effect of hydrogenation on density and viscosity of sunflower seed oil.
JAOCS. Vol.72, No.12 (1995) 1519-1522.
- 64.** Jonker, G.H.
Hydrogenation of edible oils and fats. PhD. Thesis. Groningen University. 1999.
- 65.** Teramoto, M.; Tai, S.; Nishii, K.; Teranishi, H..
Effects of pressure on liquid- phase mass transfer coefficients.
Chem. Eng. J. 8 (1974) 223–226.

Capítulo 3

Experimental

Preparación, caracterización de los catalizadores y metodología de la reacción

Resumen

Se describe el procedimiento empleado para llevar a cabo la reacción de hidrogenación de aceite de girasol, usando un reactor con agitador monolítico a escala de laboratorio. También se presenta la metodología las técnicas de construcción y preparación de los catalizadores monolíticos a partir de sustratos cerámico y metálico. Finalmente se describen las técnicas de caracterización que se usaron con cada catalizador.

1. Descripción del procedimiento de reacción

En los ensayos de hidrogenación, el reactor es el equipo principal de operación. Se usó un reactor tanque agitado (Parr® 600 cm³, DI: 63 mm), operado en forma semicontinua, provisto de un agitador (Parr® 4842) con velocidad variable (400-1700 rpm) y con control de temperatura. La Figura 1 y las Tablas 1 y 2, detallan las características del montaje experimental.

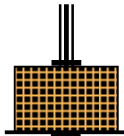
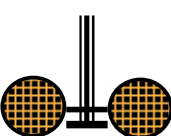
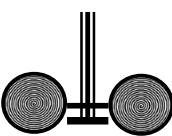

Procedimiento para la reacción hidrogenación de aceite

El catalizador se dispuso dentro del reactor en polvo en forma de suspensión o soportado en monolitos que se usaron a manera de agitador (agitador monolítico, Tabla 1) y se redujo *in situ* en flujo de hidrógeno (100 cm³·min⁻¹) y a 373 K por 30 min. En cada reacción el reactor se cargó con 250 cm³ de aceite previamente desoxigenado. La temperatura de reacción fue 373 K y la presión 413 kPa. El reactor se operó en forma semicontinua, permitiendo el ingreso permanente de hidrógeno para sustituir el que se consumía durante la reacción. El suministro de gas se realizó a través de un conducto que burbujeaba el gas dentro del aceite. Para seguir el avance de la reacción, periódicamente se tomaron muestras del contenido del reactor. El análisis de estas muestras permitió determinar la distribución de productos de la hidrogenación y conocer el valor de conversión.

La técnica experimental se puede resumir en los siguientes pasos:

1. Instalar los monolitos y cargar el aceite en el tanque secundario (Figura 1). En el caso del sistema con el catalizador en suspensión, se usó un agitador de paletas inclinadas y el catalizador se depositó directamente en el fondo del reactor.
2. Purgar el sistema y desoxigenar el aceite haciendo circular un flujo constante de hidrógeno a temperatura ambiente y baja presión. Se conecta el suministro de H₂ de manera que el gas circule por el reactor, pase después al tanque secundario donde burbujea a través del aceite y salga por un venteo.
3. Reducir el catalizador en flujo de hidrógeno, (30 min, 373 K).
4. Disminuir la temperatura y pasar el aceite al reactor invirtiendo el flujo de H₂.
5. Iniciar el calentamiento hasta la temperatura de reacción, (373 K).
6. Presurizar el sistema (413 kPa) y fijar la agitación, (tiempo cero de reacción).

Tabla 1. Diferentes diseños de los agitadores.

Bloque	Cilíndrico	Metálico	Paletas
			
MB	C90, C50	MMF, MMA	P45

MB: Agitador Monolítico Bloque. Monolito comercial de cordierita en forma de una paleta vertical.

C90, C50: Agitador Monolítico Cilíndrico. Monolitos de cordierita con formas cilíndricas ubicados uno a cada lado del eje del agitador.

MMF, MMA: Agitador Monolítico Metálico de acero FeCralloy® y de aluminio.

P45: Agitador convencional de Paletas inclinadas 45°.

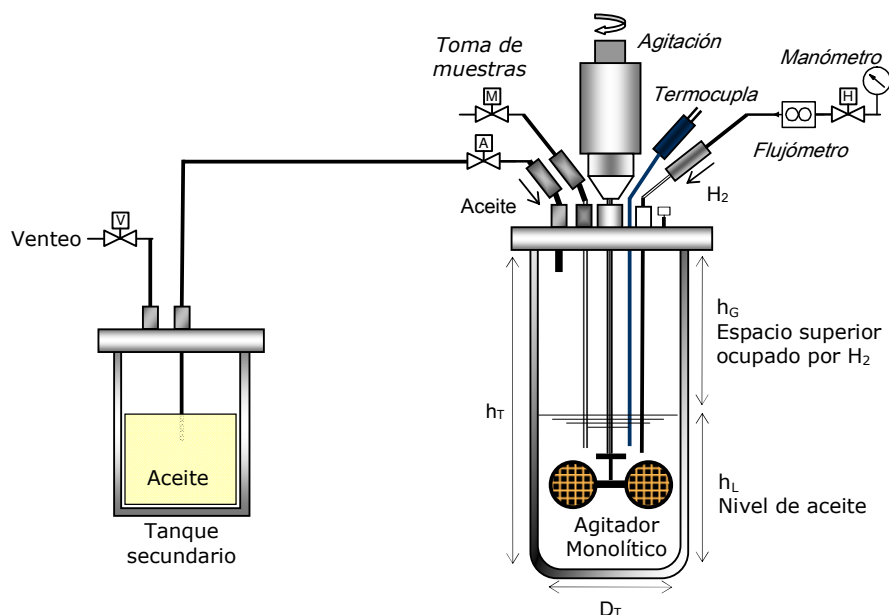


Figura 1. Esquema del montaje experimental.

Tabla 2. Características del reactor.

Capacidad del tanque:	V_T	0,0006	m^3
Diámetro del tanque:	D_T	0,063	m
Altura del tanque:	h_T	0,205	m
Volumen de líquido:	V_L	0,00025	m^3
Altura del líquido:	h_L	0,08	m
Baffles:	No se usaron		

2. Análisis de las muestras de aceite hidrogenado

El avance de la reacción de hidrogenación se siguió determinando la composición de los ácidos grasos, por cromatografía de las muestras tomadas periódicamente durante el proceso. La cromatografía gaseosa es una técnica de uso común en el análisis de aceites vegetales y permite determinar la el nivel de saturación y el tipo de isómeros presentes en una muestra de aceite parcialmente hidrogenado.^[1,2,3]

Métodos

La determinación de los *ácidos grasos* por cromatografía gaseosa requiere la preparación de los *ésteres metílicos de los ácidos grasos*, los cuales se prepararon de acuerdo con el método estándar IUPAC 2.301.^[4]

Los análisis se realizaron en una columna SUPELCO SP2560 100m x 0,25mm x 0,2mm e inyectando 1 μ l de la muestra en un cromatógrafo HP4890D operado según las condiciones que se presentan en la Tabla 3 y de acuerdo con los procedimientos de la norma AOCS Ce 1c-89.^[5] Cromatogramas típicos para muestras de aceite comercial y

parcialmente hidrogenado se presentan en la Figura 2, donde se pueden observar los efectos de la hidrogenación y la formación de isómeros *trans*. Los ácidos grasos de las muestras analizadas se determinaron por comparación con el estándar analítico *Supelco*[®] 47885-U de los 37 componentes de los ésteres metílicos de los ácidos grasos.

Tabla 3. Condiciones de operación para la cromatografía.

Equipo	Cromatógrafo Agilent HP4890D
Columna	SP-2560
Temperatura de la columna	150 °C a 210 °C (1 °C/min) 210 °C por 20 minutos
Gas de arrastre	Hidrógeno
Inyector	Split, 225 °C
Volumen de inyección	1 µl
Detector	FID, 250 °C
Presión de cabeza	18 psi
Procesador de datos	HP 3398A GC Chemstation
Relación <i>split</i>	92

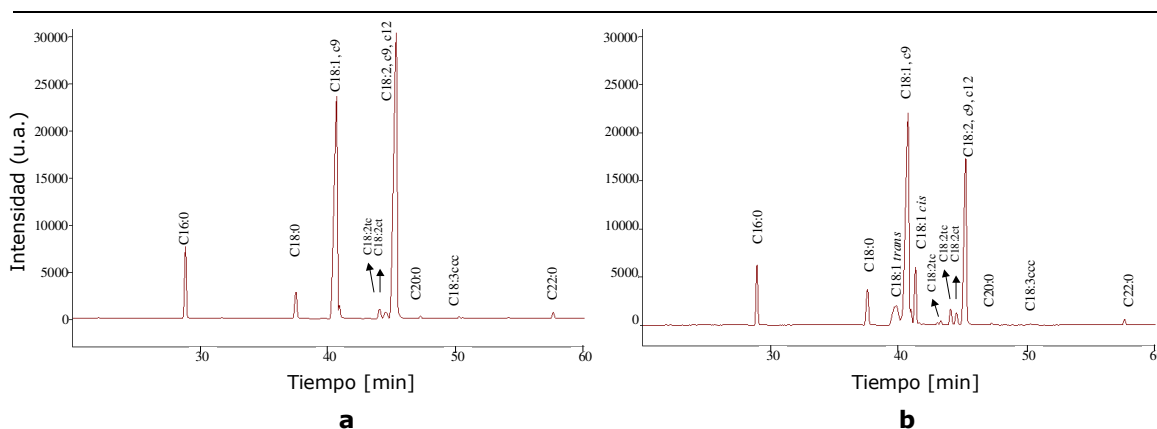


Figura 2. Perfiles cromatográficos de los ésteres metílicos de una muestra de aceite de girasol (a) comercial y (b) parcialmente hidrogenado empleando un catalizador de paladio.

Análisis de los cromatogramas

Las gráficas de la Figura 2 muestran un incremento notable en el número de picos del cromatograma correspondiente al aceite parcialmente hidrogenado. A partir de estos datos se puede realizar la cuantificación de los componentes de la muestra y calcular el grado de conversión que se ha logrado en la reacción mediante el *índice de yodo*, (*IY*).

El *IY* se define como el peso en gramos de yodo que se pueden fijar bajo ciertas condiciones en 100 gramos de grasa. Cada doble enlace en la molécula puede reaccionar con dos átomos de yodo, de manera que si hay m dobles enlaces, el *IY* se expresará:

$$IY = \frac{2m \times 127}{PM_{\text{Aceite}}} \times 100 \quad (1)$$

El índice de yodo es una medida del grado de insaturación de las moléculas de triglicéridos. Su valor disminuye a medida que se saturan los dobles enlaces y se puede determinar a partir de la composición de los ácidos grasos del aceite, obtenida por cromatografía.

El IY se determinó según la norma *AOCS Cd 1c-85*^[6] y según la ecuación (2).

$$IY = 0,860 \cdot \Sigma(C18:1) + 1,732 \cdot \Sigma(C18:2) + 2,616 \cdot (C18:3) \quad (2)$$

La conversión de dobles enlaces queda definida:

$$X = \frac{IY_0 - IY}{IY_0} \times 100 \quad (3)$$

Donde, X : Porcentaje de conversión de $C=C$.

IY_0 : Índice de yodo del aceite sin hidrogenar. Tiempo cero de reacción, $t=t_0$.

IY : Índice de yodo del aceite transcurrido un tiempo (t) de hidrogenación.

La Figura 3 presenta valores del IY para muestras de aceite hidrogenado empleando catalizadores de paladio y níquel.

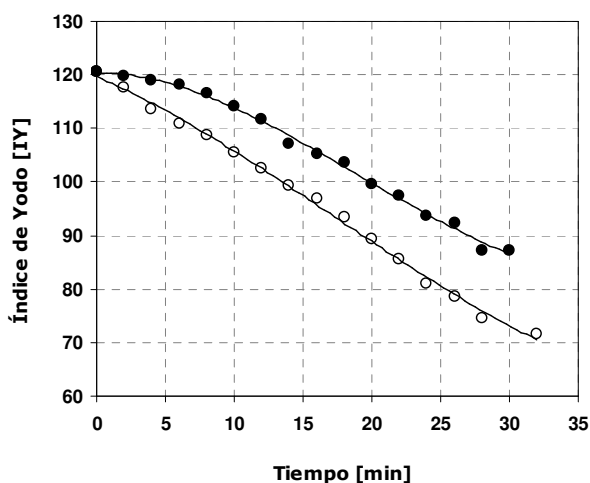


Figura 3. IY como función del tiempo para muestras de aceite de girasol hidrogenado empleando catalizadores de (●) 0,3 g Níquel/kg_{aceite} y de (○) 0,04 g Pd/kg_{aceite}.

3. Reactivos

Aceite de girasol

Como la mayoría de los aceites vegetales comerciales, el aceite de girasol se compone principalmente de triglicéridos (~98%), pero también están presentes en menor proporción otras sustancias (fracción insaponificable), principalmente esteroides y antioxidantes, que no representan más de 1,5% del aceite.^[7] A pesar de los tratamientos de desodorización, refinado, desgomado y decolorado a que son sometidos los aceites

antes de ser comercializados, también es posible encontrar algunas impurezas como fósforo y azufre (en cantidades de ppm). La cantidad y tipo de sustancias diferentes a los triglicéridos que se encuentran presentes en los aceites, depende entre otras cosas, del tipo de aceite, de los procedimientos de extracción y de los tratamientos de refinado, esto hace que la calidad de los aceites difiera levemente dependiendo de su origen.

Se ha encontrado que ciertas impurezas afectan las condiciones del proceso de hidrogenación, así como su selectividad. Estas impurezas pueden adsorberse en la superficie del catalizador causando una disminución de la actividad o afectando la selectividad. *Kellens y Hendrix*,^[8] reportaron que el fósforo y el azufre aún en pequeñas cantidades (1 ppm), causan 0,0008% y 0,004% de pérdida de actividad respectivamente en un catalizador basado en níquel.

También se ha estudiado el índice de yodo de la materia prima, y su efecto sobre la selectividad y se ha encontrado que un aceite con mayor *IY* genera una cantidad mayor de isómeros *trans*, de igual forma un alto contenido de ácido graso linoléico (*C18:3*) también favorece la formación de este isómero. De manera que el grado de insaturación del aceite a hidrogenar también puede afectar la selectividad de la reacción.

La reacción de hidrogenación se llevo a cabo empleando aceite comercial de girasol, con una composición de ácidos grasos como la que se presentan en la Tabla 4, determinada por cromatografía. Se seleccionó aceite de girasol con un índice de yodo de $YI=125$ y con un bajo contenido de ácido linoléico ($\leq 0,2\%$). El contenido de isómeros *trans* fue de 0,2-2,0%, que es inferior al reportado para otros aceites comerciales.^[9]

En el almacenamiento se tuvo cuidado de evitar el contacto con atmósferas oxidantes que pudieran modificar la calidad del aceite.

Las principales propiedades fisicoquímicas del aceite de girasol se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición del aceite de semilla de girasol comercial utilizado en las reacciones de hidrogenación. $IY_0=125$.

Ácidos Grasos	% peso
Palmítico C16:0	5,9
Esteárico C18:0	3,4
Oleico <i>cis</i> -C18:1	39,5
Linoleico <i>cis-cis</i> -C18:2	49,1
Araquídico C20:0	0,3
Linoléico <i>cis-cis-cis</i> -C18:3	0,2
Behénico C22:0	0,7
Total <i>trans</i> -isómeros	<1,0

Hidrógeno

La calidad del hidrógeno también puede ser importante en el proceso de hidrogenación de aceites, requiriéndose una pureza no menor al 99,8%. Las impurezas que pueda contener el hidrógeno pueden interferir en la reacción al actuar como venenos sobre el catalizador (sulfuro, dióxido de carbono) o acumularse en la parte superior del reactor modificando la presión (nitrógeno, argón).

Tanto para la reacción de hidrogenación como para los procedimientos de purga del sistema y reducción del catalizador se usó hidrógeno (AGA) grado cromatográfico. La purga del sistema tiene por objetivo evacuar cualquier presencia de gas en los equipos y conexiones o en el aceite, principalmente aire, dado que el oxígeno actúa como veneno para el catalizador. En la Tabla 5 se presentan los valores de la difusividad y de la concentración de hidrógeno en el aceite a dos diferentes temperaturas.

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas a temperatura ambiente y la temperatura de reacción para el aceite de girasol y del hidrógeno empleados en la reacción de hidrogenación.

Propiedad	295 K	373 K	Referencia
Aceite de girasol			
Peso Molecular, M_A [kg·kmol ⁻¹]	877	877	Calculado a partir de la composición
Viscosidad, μ_A [kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹]	58,8 x 10 ⁻³	7,7 x 10 ⁻³	10, 11
Tensión superficial, σ_A [N·m ⁻¹]	0,036	0,03	10, 12
Densidad, ρ_A [kg·m ⁻³]	915	866	10, 13
Difusividad, D_{TG} [m ² ·s ⁻¹]	–	6,5 x 10 ⁻¹¹	14
Hidrógeno			
Difusividad, D_{H_2} [m ² ·s ⁻¹]	1,98 x 10 ⁻⁹	10,4 x 10 ⁻⁹	10, 12, 15
Concentración, C_{H_2} a 413 kPa [mol·m ⁻³]	–	11	14

4. Preparación de los catalizadores

Se prepararon catalizadores con paladio como fase activa sobre sustratos cerámico (*cordierita*) y metálico (*FeCralloy*[®] y *aluminio*). Se usaron dos diferentes precursores (*acetilacetato de paladio II* y *nitrate de paladio II*) y alúmina como soporte.

Los catalizadores monolíticos se prepararon por *recubrimiento* o por *impregnación* dependiendo del sustrato y como se indica en la Tabla 6.

Tabla 6. Lista de los catalizadores monolíticos preparados.

Catalizador monolítico	Sustrato	Soporte	Precursor
PM Pd/Monolito-comercial	Cordierita Monolito comercial	Al ₂ O ₃	Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂
PC Pd/ γ -Al ₂ O ₃ /Cordierita	Cordierita	γ -Al ₂ O ₃	Pd(NO ₃) ₂ -2H ₂ O
PF Pd/ γ -Al ₂ O ₃ /FeCralloy	Acero FeCralloy [®]	γ -Al ₂ O ₃	Pd(NO ₃) ₂ -2H ₂ O
PA Pd/Aluminio-anodizado	Aluminio	Al ₂ O ₃ Anodizado	Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂

Precursor*Acetilacetato de paladio, Pd(C₅H₇O₂)₂*

La interacción entre el acetilacetato de paladio *Pd(acac)* y la superficie de la alúmina fue estudiada por varios autores,^[16,17] y se ha propuesto un mecanismo de intercambio ligando para la fijación del *Pd(C₅H₇O₄)₂* sobre *Al₂O₃*.^[18] Al ponerse en contacto, el *Pd(C₅H₇O₄)₂* se adsorbe y descompone en la superficie de la alúmina formando un enlace covalente y generando *Hacac (C₅H₇O₄)₂* adsorbido sobre el soporte. Finalmente los ligandos *acac* se eliminan durante las etapas de secado y calcinación en el procedimiento de preparación. Al remover los ligandos, el metal queda fijado definitivamente al soporte unido con átomos de oxígeno de la superficie.^[16] Las partículas metálicas originadas con este precursor presentarán un alto porcentaje de paladio expuesto.^[19]

Se usó *Acetilacetato de Paladio (II)*, Fluka, Sigma-Aldrich®, PF:304,62 g·mol⁻¹, 99%.

Nitrato de paladio, Pd(NO₃)₂

El nitrato de paladio es un precursor de uso común, y se han publicado varios estudios sobre los factores que afectan las características de los sitios activos del catalizador al usarlo como precursor.^[20] La principal diferencia con el acetilacetato está en el tamaño de la partícula metálica que genera y por lo tanto en el porcentaje de metal expuesto para el mismo contenido de paladio.^[19]

Se usó *Nitrato de paladio, Pd(NO₃)₂·2H₂O*, Johnson-Matthey, 8,3%.

4.1. Catalizador monolítico comercial de cordierita, Pd/Monolito-comercial

Para preparar los catalizadores *Pd/cordierita-comercial*, se partió de un convertidor catalítico de automóvil, con una estructura de cordierita con canales de sección cuadrada y una densidad de celda de 400 cpsi. El recubrimiento estaba compuesto de un soporte de *Al₂O₃*, modificado con *CeO* y *ZrO₂*. Los monolitos se cortaron de esta estructura con formas cúbicas y cilíndricas. Estos se recargaron con paladio por impregnación húmeda en una solución de acetilacetato de paladio en tolueno a temperatura ambiente por 24 h. Después de la impregnación, el catalizador se secó en flujo de *N₂* a 423 K por 2 h, y luego se calcinó a 773 K durante 2 h.

4.2. Catalizador monolítico cerámico de cordierita, Pd/γ-Al₂O₃/Cordierita

La preparación de los catalizadores *Pd/alúmina/cordierita* se realizó por recubrimiento de un sustrato de cordierita (*2MgO:2Al₂O₃:3SiO₂*) empleando la técnica de inmersión de los monolitos en una suspensión que contenía al catalizador *Pd/alúmina*. Removiendo después el exceso de recubrimiento y finalmente calcinando el monolito se completa la preparación del catalizador.

Catalizador Pd/alúmina

Se preparó un catalizador de *Pd/γ-Al₂O₃* por el método de impregnación por humedad incipiente y usando nitrato de paladio en solución acuosa como precursor. La carga metálica se seleccionó para obtener una relación 0,2 mg Pd_{exp}/ml_{aceite} en el ensayo catalítico teniendo en cuenta la concentración de la solución y estudios anteriores que

reportaban cargas de $1,15 \text{ mg/cm}^2$ utilizando el mismo sustrato y similar material catalítico.^[21]

Para la preparación se disolvió el precursor en una cantidad de agua bidestilada igual al volumen de poros del soporte. El soporte se contactó con esta solución, mezclando con una espátula para homogeneizar. La mezcla del soporte con la solución precursora se dejó secar en estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas y se calcinó a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Se usó como soporte alúmina comercial, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Procatalyse, Spheralite 505.

Suspensión catalítica para el recubrimiento

Con el catalizador de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, usando *bohemita* como agente aglutinante –“binder”– y agua deionizada como solvente, se preparó una suspensión para realizar el recubrimiento de los monolitos. Antes de preparar la mezcla, el catalizador se molió hasta obtener un tamaño de partícula adecuado ($<10\mu\text{m}$), usando un molino centrífugo de bolas *Retsch*® *S100* (bolas $\varnothing=0,5 \text{ cm}$, 50 unidades) a 300 rpm durante 3 horas. El análisis del tamaño de partícula se realizó por difracción láser en equipo *Mastersizer 2000, Malvern Instrument*.

El agente aglutinante se obtuvo a partir de la reacción de peptización de un hidróxido de aluminio comercial, *AlOOH* o *bohemita*. Para la preparación de la *bohemita* se mezclaron 80 g de ácido nítrico, 400 g de agua y 20 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$, agitando a 450 rpm durante 8 horas. El pH de la suspensión fue de 0,17.

En la preparación de la *suspensión para el recubrimiento*, se mezclaron 34 g de catalizador $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 23 g de *bohemita* (40% $\text{Al}(\text{OH})_3$ o 25,7% de Al_2O_3 después de calcinar) y 43 g de agua deionizada, ajustando el pH a 4 con una solución 0,5 M HNO_3 .^[21]

Sustrato

Se usaron sustratos cerámicos de cordierita con una estructura de 400 cpsi tipo panal de abejas –“*honeycomb*”– y de forma cilíndrica ($r=12 \text{ mm}$, $h=13 \text{ mm}$, 90 canales). Para acondicionar la superficie de los monolitos antes del recubrimiento, se lavaron con acetona y se secaron en estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. El recubrimiento se aplicó directamente sin el uso de un imprimante –“*primer*”– dadas las características del sustrato.

Recubrimiento por inmersión

El *recubrimiento por inmersión* –“*washcoating*”– se realizó sumergiendo los monolitos en la suspensión catalítica. La inmersión se realizó a una velocidad de $6 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, el monolito se mantuvo inmerso en la suspensión por 15 s y se retiró a la misma velocidad.

Para el procedimiento de inmersión de los monolitos se empleó un carril impulsado por una bomba perfusora *Antek Instrument 735*, a la cual se le adaptó un hilo de nylon al que se ataba el monolito. Se colocó una pieza de plomo en el extremo del hilo para darle tensión.

El excedente de material en los monolitos se retiró por centrifugación. Para obtener las condiciones óptimas de este procedimiento, se determinó el tiempo mínimo necesario en el cual, una muestra centrifugada a un valor fijo de frecuencia (*rpm*) mantiene una carga constante del material de recubrimiento (punto “O” en la Figura 4). Se determinó que la centrifugación debía realizarse a 800 rpm por 7,5 min.

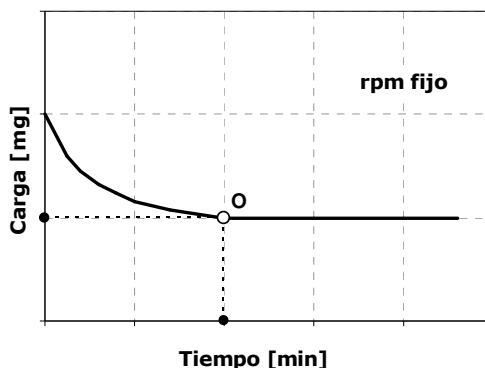


Figura 4. Determinación de las condiciones de centrifugado.

La inmersión de los monolitos en la suspensión así como la centrifugación para eliminar el excedente se repitió 3 veces, lográndose una carga de 100 mg del material catalítico sobre la superficie del monolito. Luego de cada recubrimiento, las muestras se secaron a 80 °C durante 2 horas. Finalmente se calcinaron a 500 °C por 2 horas.

4.3. Catalizador monolítico metálico de *FeCralloy*[®], Pd/ γ -Al₂O₃/*FeCralloy*

La preparación de los catalizadores monolíticos metálicos se realizó por recubrimiento de un sustrato de acero *FeCralloy*[®]. Se empleó la técnica de recubrimiento por inmersión, con una suspensión similar a la usada para preparar los catalizadores de cordierita y siguiendo los mismos procedimientos. La superficie del monolito se acondicionó por tratamiento térmico para mejorar el anclaje del material catalítico, el cual se aplicó directamente sobre la superficie sin realizar una imprimación. La preparación se completó con el secado y la calcinación de las muestras.

Sustrato

Para armar los monolitos se usaron placas lisas y rizadas de acero inoxidable ferrítico de alto contenido de aluminio. Las placas se lavaron con una solución jabonosa, se enjuagaron con abundante agua tibia y después con agua destilada, finalmente se secaron con acetona y flujo de aire, evitando la formación de manchas. Las láminas metálicas, limpias y secas se cortaron en forma de rectángulos y se armó el monolito enrollando conjuntamente una placa lisa (14,1 cm x 1,5 cm) y una rizada (17 cm x 1,5 cm).

Se prepararon monolitos de 350 cpsi, 1,4 cm de diámetro y 1,5 cm de altura.

Se usó como sustrato acero *FeCralloy*[®] (*Goodfellow*, LS304496/4) y para mantener la forma del monolito se ató con hilo *Khantal*.

Tratamiento térmico

Los monolitos de *FeCralloy*[®] se sometieron a calcinación como pretratamiento previo al proceso de recubrimiento. Se siguió un riguroso análisis gravimétrico, controlando el peso de las muestras construidas a partir del material limpio y seco, así como de los monolitos calcinados. La diferencia de pesada permite determinar la cantidad de aluminio que migra a la superficie, y también, la cantidad de material catalítico retenido durante el recubrimiento. Las muestras se calcinaron a una temperatura de 900 °C durante 22 horas.

Recubrimiento

El recubrimiento por inmersión se realizó siguiendo los mismos procedimientos que se usaron para los sustratos cerámicos. La prueba de imprimación se realizó usando *bohemita* como imprimante y siguiendo la técnica de recubrimiento por inmersión para su aplicación.

La inmersión en la suspensión y la centrifugación de las muestras se realizó 5 veces para obtener una carga de 100 mg de material catalítico sobre la superficie del monolito. Finalmente, las muestras se secaron en estufa a 80 °C por 2 horas y se calcinaron a una temperatura de 500 °C durante 2 horas.

4.4. Catalizador en polvo, Pd/ γ -Al₂O₃

Un catalizador Pd/ γ -Al₂O₃-polvo, se obtuvo secando (80 °C) y luego calcinando (500°C) una muestra de la suspensión catalítica usada en el recubrimiento de los monolitos.

4.5. Catalizador monolítico de aluminio anodizado, Pd/Aluminio-anodizado

Se prepararon catalizadores monolíticos metálicos usando un sustrato de aluminio. Láminas de aluminio limpias y secas se sometieron a un proceso electroquímico de anodizado, y se enrollaron para construir monolitos que después se impregnaron en la solución de un precursor organometálico. Finalmente, los monolitos se secaron y calcinaron eliminando los compuestos orgánicos y fijando el catalizador metálico en la superficie.

Sustrato

Se cortaron láminas de aluminio para construir por enrollamiento monolitos de 1,4 cm de diámetro y 1,5 cm de altura. Las placas se lavaron con agua y detergente, se enjuagaron con acetona y se secaron, eliminando cualquier impureza de la superficie. Se generó un perfil sinusoidal a una de las placas (18,5 cm x 1,5 cm) usando un dispositivo mecánico compuesto por dos ruedas dentadas, para obtener una placa rizada, que al enrollarla con una placa lisa (1,4 cm x 1,5 cm), resultan en un monolito de 350 cpsi y que tendrá las dimensiones que se especificaron.

Anodizado

La tecnología del anodizado se usó para formar sobre la superficie de aluminio una capa de alúmina que servirá como soporte para el catalizador de paladio. Con una cuidadosa selección de las condiciones de anodizado se puede obtener una capa de recubrimiento adecuada para soportar la fase activa. Se usó ácido oxálico, H₂C₂O₄ 1,6 M como electrolito, a 313 K y con una densidad de corriente de 2 A·dm⁻³ con un tiempo de anodizado de 40 min y 40 min de apertura de poro.

Impregnación

Se usó la técnica de impregnación húmeda según el procedimiento descrito para los monolitos de origen comercial. Una cantidad exactamente pesada de acetilacetato de paladio disuelto en tolueno se empleó como solución precursora. Los monolitos se secaron en flujo de N₂ a 150 °C por 2 horas y se calcinaron a 500 °C por 2 horas.

5. Técnicas de caracterización

Adsorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se realizaron en los equipos Micromeritics ASAP 2000 y ASAP 2020 a 77 K. Se emplearon N_2 y He (*Air Liquide*, calidad 99,999 %).

En el caso de los monolitos, se utilizó una celda construida específicamente para este tipo de soportes (Figura 5). Las muestras en polvo fueron degasificadas a 180°C, mientras que los monolitos fueron pretratados a 120°C (debido a la grasa de vacío empleada para sellar la celda). Se degasificó hasta alcanzar una presión residual de 10⁻³ torr durante al menos 2 horas.

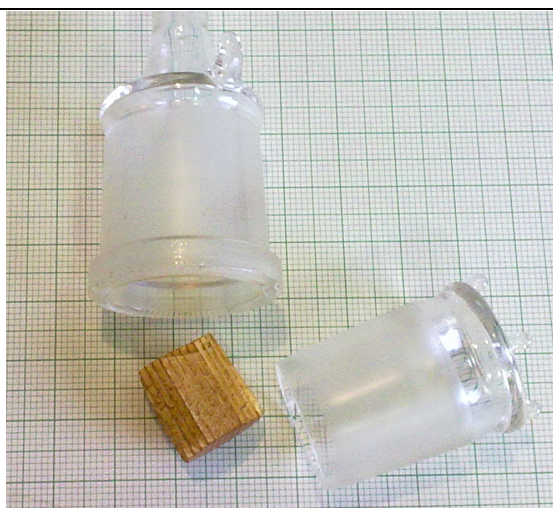


Figura 5. Celda para análisis de área BET.

Determinación de la capa de alúmina generada

Se utilizó el método gravimétrico para evaluar la cantidad de Al_2O_3 generada sobre las placas de aluminio. Las medidas se llevan a cabo por diferencia de pesada entre las placas anodizadas antes y después de tratarlas con una disolución que disuelve únicamente la capa de Al_2O_3 sin atacar al aluminio. El proceso se realiza a 80-100 °C durante 10 min.

La disolución que se utiliza para este tratamiento es: 35 ml de ácido fosfórico (85% PROBUS), 20 g de ácido crómico (PANREAC), 1 litro de agua destilada.

Previo al estudio de disolución de óxidos en placas anodizadas, se realizó el mismo proceso con una placa sin anodizar observándose que la mezcla no atacaba al aluminio metálico.

Difracción de rayos X (XRD)

Mediante esta técnica se estudiaron fases cristalinas de diferentes muestras. Se utilizó un equipo PHILIPS PW 1729, conectado a un detector PHILIPS PW 1820. Las señales fueron recogidas por un difractómetro PHILIPS 3710 y procesadas mediante PC-APD DIFFRACTION SOFTWARE.

Espectrómetro por fluorescencia de rayos X (XRF)

Esta técnica se empleó para analizar la composición del recubrimiento en el sustrato comercial. También permitió analizar el aceite hidrogenado para identificar posibles residuos metálicos. Se utilizó un espectrómetro por fluorescencia de rayos X, *PANalytical MagiX*, con ánodo de rodio, cristales LiF200, PE, PX1 y PX4 en atmósfera de Helio y detector de flujo.

Espectroscopia de absorción atómica (AAS)

Esta técnica se utiliza para la determinación del contenido de metal impregnado sobre el catalizador. Se realizaron curvas de calibración a partir de soluciones estándares de paladio. Para analizar el contenido metálico de los catalizadores en polvo, las muestras fueron tratadas en ultrasonido durante 90 min con 4 ml de una mezcla 1/3HCl: 2/3 SO₄H₂ y 6 ml de FH a 75°C. En el caso de los monolitos de aluminio, las medidas se realizaron sobre las disoluciones impregnantes antes y después de haber realizado el proceso de impregnación, a fin de determinar por diferencia la cantidad retenida sobre el catalizador. Se utilizó una unidad GBC AVANTA Σ, equipada con las lámparas de cátodo hueco apropiadas. Los metales han sido determinados con mechero aire-acetileno. Las condiciones instrumentales que se utilizaron se detallan en la Tabla 7.

Tabla 7. Condiciones de medida de los dos metales empleados para la impregnación y del aluminio.

Metal	λ [nm]	Rendija [nm]	Tipo de llama
Pd	244,8	0,2	Oxidante (azul)

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica permite estudiar la capa de alúmina generada sobre el aluminio así como las características tras los tratamientos superficiales de aceros o las capas de material catalítico adherido al sustrato cerámico por imágenes y análisis *EDX*. Se utilizó un microscopio de barrido Hitachi modelo S-2700, utilizando un voltaje de aceleración de 15kV y a la distancia de trabajo más baja que permitía.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La distribución de tamaño de las partículas de metal soportadas (monolito cerámico comercial) se determinó empleando un microscopio de transmisión JEOL 100 CS operado a 100 keV.

Determinación del tamaño de partícula

Se utilizó un equipo *Mastersizer 2000* de *Malvern Instrument* para medir las distribuciones y tamaños de partículas por difracción láser. Las muestras se prepararon con 100 mg de sólido en 10 ml de agua, y se ajustó el pH a un valor diferente al de su punto isoeléctrico. Se trató con ultrasonido durante 2 hs.

Prueba de adherencia

Se utilizó el método de ultrasonidos. La técnica se basa en la resistencia de un recubrimiento a los efectos de una perturbación vibratoria. El procedimiento consiste en evaluar la pérdida de peso de una muestra recubierta con una capa de material catalítico expuesta a un baño de ultrasonidos. El método comprende la inmersión de la muestra recubierta en el interior de un recipiente de vidrio cerrado con éter de petróleo, y luego sometido a vibración ultrasónica en un baño a un valor determinado de frecuencia de vibración y tiempo de exposición, en este caso se ha utilizado un valor de 30 min. La pérdida de peso se determina gravimétricamente después del secado y la calcinación con respecto al peso inicial.^[22]

Viscosidad

La viscosidad de las suspensiones preparadas para realizar el recubrimiento se midió en un viscosímetro rotacional (marca *Haake*, modelo *VT500*, geometría *NV*) en un intervalo de velocidades de deformación de 0-1000 s⁻¹ a 25°C.

6. Velocidad lineal en los canales

Se siguió el método descrito por *Edvinsson et al.*^[23] Las mediciones se realizaron en el mismo reactor de hidrogenación equipado con el agitador monolítico, el cual se describió anteriormente. Se emplearon monolitos de origen comercial, con sustrato de cordierita y una estructura tipo panal de abejas de 400 cpsi. Los agitadores monolíticos fueron preparados en forma de cilindros de 14 mm de diámetro y 15 mm de altura, y se acoplaron al eje del agitador de la misma forma como se usaron para reacción, Figura 6. En todos los ensayos se empleó aceite de girasol comercial. La velocidad de rotación del agitador estuvo en el rango 100-1400 rpm.

El agitador es impulsado (sin reducción) por un motor de corriente continua de 0,25 HP (marca *Bodine electric Co*). El motor está conectado a un controlador (Parr 4842). El torque pueden ser calculado a partir de la medición de la corriente y el voltaje, para lo cual se utilizaron dos multímetros digitales *BAW DT838* con resolución 10mA y (precisión ±0,5% ±2 dig) y 1V (±2% ±2 dig). La velocidad de agitación se midió utilizando un tacómetro digital óptico marca *Schwyz SC114* (con intervalo de agitación: 2,5-9999 rpm, resolución: 0.1 rpm en 2.5-999.9 rpm y 1 rpm en 1000 rpm).

Se llevaron a cabo tres tipos de ensayos, usando los cilindros mostrados en la Figura 6 y midiendo el consumo de potencia en cada caso, P_i:

- (1) tubo abierto: el monolito se reemplazó por un tubo de las mismas dimensiones.
- (2) monolito cerrado, el área frontal del monolito se rellenó con un sellador de silicona.
- (3) monolito abierto: modo de operación normal

Si los valores de consumo de potencia están en el orden $P_{\text{tubo}} < P_{\text{abierto}} < P_{\text{cerrado}}$, esto permite suponer que efectivamente existe flujo a través de los canales monolíticos y su velocidad se puede calcular según se mostró en el Cap.2.

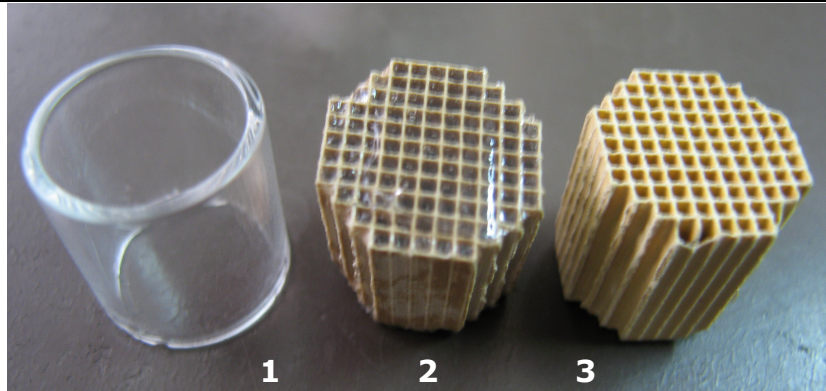


Figura 6. Dispositivos cilíndricos usados en los ensayos para determinar la velocidad en los canales.

7. Coeficiente de transferencia de masa gas-líquido, $k_{GL}a$

Se empleó el método de absorción física para la determinación del $k_{GL}a$, según la técnica descrita por Teramoto *et al.*,^[24,25,26] presentada en el Cap.2. El método consiste en medir la variación de presión total de la fase gas confinada en la parte superior del líquido en el reactor.

Procedimiento

1. Desgasificar el líquido bajo agitación hasta lograr una presión de equilibrio, $P_o = P_{atm}$, a una temperatura T .
2. Detener la agitación y presurizar el sistema a P_m .
3. Cuando el sistema está en equilibrio se inicia súbitamente la agitación. La agitación favorece la transferencia de masa del gas a la fase líquida y la presión empieza a disminuir. Se registran los datos de presión como función del tiempo hasta que se alcanza una presión P_f . Figura 7.
4. Integrando entre $t=0$; $P=P_m$ y $t(P)$ el balance de masa entre las fases gas y líquido, se calcula el valor de $k_{GL}a$ a partir de la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{P_m - P_f}{P - P_f}\right) = \left(\frac{P_m - P_o}{P_f - P_o}\right) \cdot k_{GL}a(t - t_0) \quad (4)$$

En una representación gráfica de $\ln((P_m - P_i)/(P - P_f))$ como una función del tiempo (t); $k_{GL}a$ se puede obtener de la pendiente de la recta como se muestra en la Figura 5b.

Las mediciones se realizaron en el sistema (reactor-agitador) de hidrogenación, previamente se realizó un cuidadoso control de fugas y se realizaron repeticiones de las mediciones con un error de ~5%. Se usaron dos tipos de agitadores (monolítico cerámico y de paletas inclinadas). En el caso del agitador monolítico se usó cordierita sin recubrir y sin impregnar, para garantizar que el cambio en la presión de hidrógeno se debía exclusivamente a la transferencia del gas al líquido y no a consumo por reacción química.

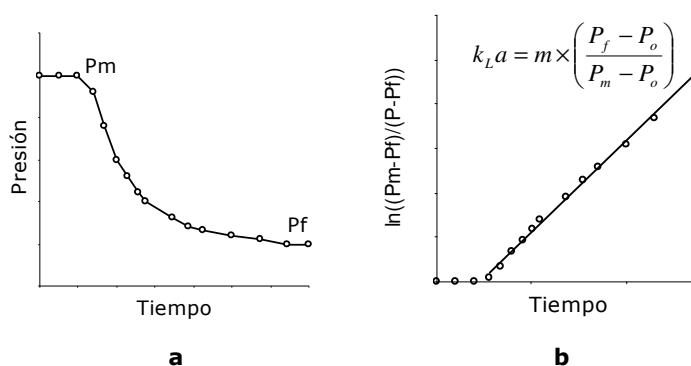


Figura 7. Método para determinar el k_{GLA} .
a. Variación de la presión en el tiempo. **b.** determinación gráfica del k_{GLA} .

8. Regeneración del catalizador monolítico

Lavado

El lavado se realizó en el mismo reactor. Sin desmontar el monolito se vierten 250 cm^3 de hexano en el tanque, se calienta a 333 K y se mantiene en agitación (800 rpm) por 45 min . Este procedimiento se realizó dos veces.

Calcinación

En el segundo paso de regeneración y después de lavado, el monolito usado se somete a una calcinación con calentamiento lento. Esto, para eliminar la presencia de residuos que puedan estar fuertemente adheridos y obstruyan los poros o centros activos del catalizador. El calentamiento lento se realiza con el propósito de vaporizar volátiles y residuos orgánicos de manera controlada, previniendo la formación de sustancias carbonosas. El procedimiento se realizó llevando la muestra hasta los 673 K a 2 K/min y se mantuvo esta temperatura por 1 hora. Posteriormente se continuó elevando la temperatura a 10 K/5min , hasta alcanzar los 773 K y se mantuvo esta temperatura por 1 hora.^[27]

9. Prueba de compresión

Para analizar si las condiciones de reacción afectan la resistencia mecánica de los monolitos cerámicos, se realizaron ensayos de compresión de los monolitos usados.

Las mediciones se llevaron a cabo en una máquina universal para ensayos mecánicos *Instron Tester 3369*, a temperatura ambiente con una celda de carga de 100 kgf y con una velocidad de desplazamiento del actuador hidráulico de $0,01 \text{ mm/min}$.

El dispositivo diseñado y construido a medida para este ensayo de compresión, corresponde a la configuración presentada en la Figura 8. Los datos se adquirieron electrónicamente. Las propiedades medidas fueron tensión y deformación a rotura. Esta última se calculó como el área bajo la curva tensión-deformación en cada ensayo. Su valor da idea de la energía necesaria para romper el material bajo las condiciones del ensayo.

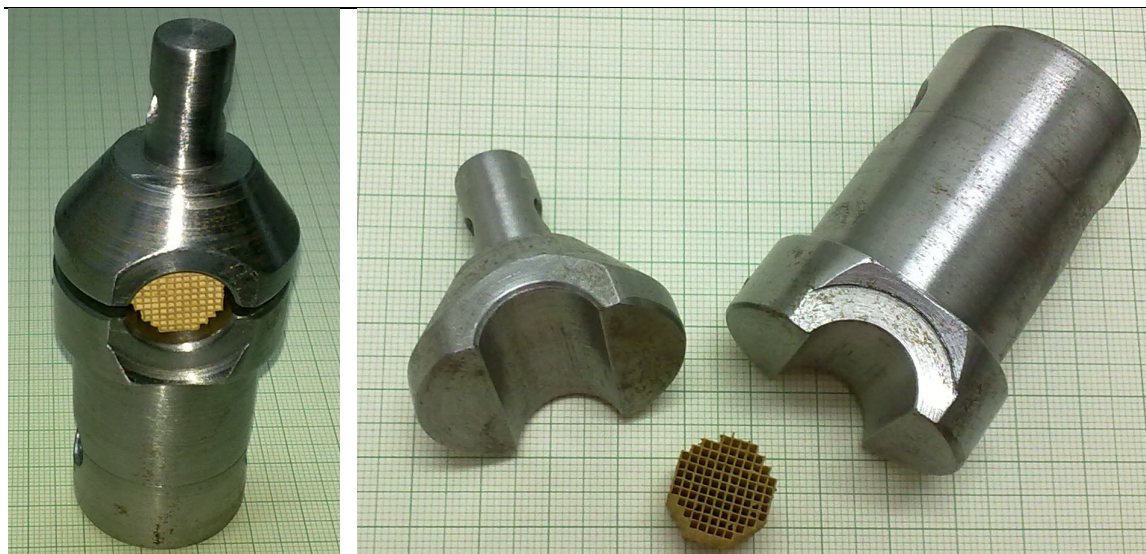


Figura 8. Dispositivo diseñado para el ensayo de compresión.

10. Prueba de alimentación de hidrógeno

Las pruebas para medir la alimentación de hidrógeno al sistema bajo diferentes condiciones de agitación, se realizaron en el mismo reactor de hidrogenación. Se emplearon 250 ml de aceite, con el sistema presurizado a 413 kPa y a una temperatura de 373 K, se midió el flujo de H_2 por efecto de la agitación. Al agitar el sistema, el gas solubiliza en el líquido, la presión disminuye y el flujo de gas aumenta. Estos datos de variación en el flujo por unidad de tiempo se registran y analizan, permitiendo cuantificar la cantidad de hidrógeno que ingresa al sistema. Se usó un controlador de flujo másico *Matheson*[®] 8270 conectado a un sistema de adquisición de datos.

Referencias

1. Naglič, M.; Šmidovnik, A.
Use of capillary gas chromatography for determining the hydrogenation level of edible oils.
J. Chrom. A, 767 (1997) 335-339.
2. Ratnayake, W.M.N.; Hollywood, R.; O'Grady, E.; Beam-Rogers, J.L.
Determination of cis and trans-octadecenoic acids in margarines by gas liquid chromatography-infrared spectrophotometry.
JAOCS, Vol. 67, No. 11 (1990) 804-810.
3. Duchateau, G.S.M.J.E.; van Oosten, H.J.; Vasconcellos, M.A.
Analysis of cis- and trans-fatty acid isomers in hydrogenated and refined vegetable oils by capillary gas-liquid chromatography.
JAOCS, Vol. 73, No. 3 (1996) 275-282.
4. IUPAC, Standard Method 2.301.
Preparation of fatty acid methyl ester in Standard methods for the analysis of oils, fat and derivatives. 7th. 1987. Oxford, Blackwell.
5. AOCS Official Method Ce 1c-89
Sampling and analysis of commercial fats and oils. Fatty acid composition by GLC *cis,cis* and *trans* isomers. 1993
6. AOCS Official Method Ce 1c-85
Sampling and analysis of commercial fats and oils. Calculated iodine value. Reapproved 2009.
7. Merrien, A.
Conociendo el girasol. *Aceites y Grasas*, Marzo (1998) 75-80.
8. Kellens, M.; Hendrix, M.
Desarrollos en la modificación de grasas: Hidrogenación-interesterificación-fraccionamiento. Características y beneficios. Parte 1.
Aceites y Grasas. 32 (1998) 399-411.
9. Ariaansz, R.F.; Okonek, D.V.
Control de trans-isómeros durante el procesamiento de aceites comestibles.
Aceites y Grasas. 32 (1998) 363-380.
10. Zieverink, M.M.P.; Kreutzer, M.T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Gas-liquid mass transfer in benchscale stirred tanks-fluid properties and critical impeller speed for gas induction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4574-4581.
11. Bockisch, M.
Fats and oils handbook.
Aocs press. Hamburg, Germany. 1993.
12. Fillion, B.; Morsi, B.I.
Gas-liquid mass-transfer and hydrodynamic parameters in a soybean oil hydrogenation process under industrial conditions.
Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000), 7, 2157-2168.
13. Swern, D. (editor).
Bailey's industrial oil and fat products.
John Wiley & Sons. New York, USA. 4th edition. Vol.1 & 4. 1979.
14. Andersson, K.; Hell, M.; Löwendahl, L.; Schöön, N.H.
Diffusivities of hydrogen and glyceryl trioleate in cottonseed oil at elevated temperature.
JAOCS, Vol. 51, No. 4. (1974) 171-173.
15. Wilke, C.R.; Chang, P.
Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions.
A.I.Ch.E. Journal. Vol. 1, No. 2. (1955) 264-270.
16. Womes, M.; Lynch, J.; Bazin, D.; Le Peltier, F.; Morin, S. Didillon, B.
Interaction between Pt(acac)₂ and alumina surfaces studied by XAS.
Catal. Letters. Vo. 85. Nos. 1-2. (2003) 25-31
17. Guimarães, A.L.; Dieguez, L.C.; Schmal, M.
The effect of precursors salts on surface state of Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts.
Anais da Academia Brasileira de Ciências. (2004) 76(4) 825-832.
18. Lesage-Rosenberg, E.; Vlaic, G.; Dexpert, H.; Legarde, P.; Freund, E.
Exact analysis of low-loaded palladium on alumina catalysts.
Appl. Catal. 22 (1986) 211-219.
19. Lear; Marshall; Lopez-Sanchez; Jackson; Klapötke; Bäumer; Rupprechter; Freund; Lennon.
The application of infrared spectroscopy to probe the surface morphology of alumina-supported palladium catalysts.

J. Chem. Phys. 123 (2005) 174706, 1-13.

20. Monteiro, R.S.; Dieguez, L.C.; Schmal, M.

The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. *Catal. Today*. 65 (2001) 77-89.

21. González Bello, O.J.

Tesis Ph.D. Universidad Central de Venezuela, 2005.

22. S. Yasaki, Y. Yoshino, K. Ihara, K. Ohkubo.

US Patent 5,208,206 (1993).

23. Edvinsson, A.R.K.; Houterman, M.J.J.; Vergunst, Th.; Grolman, E.; Moulijn, J.A.

Novel monolithic stirrer reactor.

A.I.Ch.E. Journal. Vol. 44, No. 11. (1998) 2459-2464.

24. Teramoto, M.; Tai, S.; Nishii, K.; Teranishi, H..

Effects of pressure on liquid- phase mass transfer coefficients.

Chem. Eng. J. 8 (1974) 223-226.

25. Tschentscher, R.; Nijhuis, T.A.; van der Schaaf, J.; Kuster, B.F.M.; Schouten J.C.

Gas-liquid mass transfer in rotating solid foam reactors.

Chem. Eng. Sci. 65 (2010) 472-479.

26. Dietrich, E.; Mathieu, C.; Delmas, H.; Jenck, J.

Raney-nickel catalyzed hydrogenations: gas-liquid mass transfer in gas-induced stirred slurry reactors.

Chem. Eng. Sci. 47 (13-14) (1992) 3597-3604.

27. Alonso, D.M.; Mariscal, R.; Moreno-Tost, R.; Zafra Poves, M.D.; López Granados, M.

Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/ γ -Al₂O₃ catalysts.

Catal. Communications. 8 (2007) 2074-2080.

Capítulo 4

Monolito Cerámico Comercial

Hidrogenación de aceite de girasol en un reactor con agitador monolítico con paletas de monolito cerámico comercial

Resumen

Agitadores monolíticos construidos en cordierita obtenida de un convertidor catalítico comercial se probaron en la reacción de hidrogenación de aceite de girasol. Los monolitos reimpregnados con paladio usando $Pd(C_5H_7O_2)_2$ como precursor, se instalaron como paletas en un reactor con agitador monolítico. Se exploró el uso de este tipo de reactor en la reacción estudiada, analizando el efecto que tiene sobre la actividad, la velocidad de agitación, el suministro de hidrógeno, el reuso y el diseño de los agitadores.

1. Introducción

En el Cap. 2, se presentó el *reactor con agitador monolítico* como una alternativa al proceso convencional de hidrogenación de aceite, se analizó su funcionamiento y se presentaron algunos métodos que se pueden usar para analizar el desempeño del catalizador monolítico desde el punto de vista de la transferencia de masa.

Este capítulo se enfocará en las pruebas de actividad del catalizador. Con el propósito de estudiar la viabilidad de usar catalizadores monolíticos en la hidrogenación de aceite de girasol, se realizaron pruebas de actividad catalítica usando monolitos de origen comercial. Los monolitos que se emplearon representan una fuente rápida de sustratos recubiertos con un soporte de alta área y aplicable a estudios exploratorios. Su preparación resulta relativamente sencilla, dado que no es necesario el proceso de recubrimiento y la fase activa se puede agregar por un método de *impregnación* como el que se describió en el Cap.3. Aprovechando estas estructuras, se prepararon una serie de agitadores monolíticos con diferentes diseños que se probaron en la reacción de hidrogenación parcial de aceite de girasol.

2. Catalizador Pd/Monolito-comercial

Monolitos comerciales

Los monolitos que se construyen y preparan en la industria están destinados principalmente al control de emisiones gaseosas y desde sus primeros desarrollos, la producción de estas estructuras se vio estimulada por su uso en la industria de automóviles.

Dadas las severas condiciones de temperatura y los fuertes cambios térmicos a que serán sometidos los monolitos en estas aplicaciones, se requieren materiales con gran resistencia térmica y mecánica. La *cordierita* ha surgido como el sustrato que ofrece estas condiciones y es el que se usa en la construcción de la mayoría de los monolitos comerciales. El soporte que comúnmente se usa en estos catalizadores es una mezcla constituida por Al_2O_3 , CeO_2 y ZrO_2 , sobre el que se encuentra uno o varios componentes catalíticamente activos (*Pt, Pd, Rh...*).^[1,2,3]

Preparación y caracterización de los catalizadores

Se prepararon una serie de catalizadores *Pd/Monolito-comercial, PM*, a partir de soluciones de diferente concentración de acetilacetato de paladio, $Pd(C_5H_7O_2)_2$.

La Tabla 1 presenta la lista de los distintos diseños de agitadores monolíticos que se prepararon y la Tabla 2 muestra el contenido de paladio en cada monolito determinado por espectroscopía de absorción atómica.

Tabla 1. Lista de los catalizadores preparados a partir del monolito comercial.

Catalizador monolítico	Diseño	Descripción
PM Pd/Monolito-comercial	MB	Monolito comercial cortado en forma de paralelepípedo
	C90	Monolito comercial cortado en forma de cilindro recto.
	C50	Monolito comercial cortado en forma de cilindro truncado a 50°.

Tabla 2. Catalizadores monolíticos.

Muestra	Peso [g]	Precursor [mg $Pd(C_5H_7O_2)_2$]	Porcentaje % Pd
MB-0	18,6	---	0,002
MB-A	18,2	7,5	0,007
MB-B	18,5	15,0	0,012
MB-C	18,0	25,6	0,020
MB-D	18,1	36,1	0,025
MB-E	19,2	15,4	0,017
C50-1	0,97	25,8	0,085
C50-2	0,96	25,8	0,080
C90-1	1,62	25,7	0,063
C90-2	1,63	25,8	0,057

Agitadores monolíticos

Los monolitos impregnados se dispusieron como agitadores en el reactor de hidrogenación. Las dimensiones y formas geométricas se describen en las Figuras 1, 2 y la Tabla 3 presentan los valores numéricos.

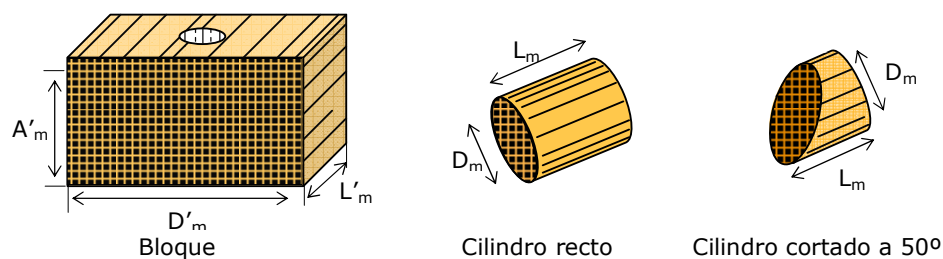


Figura 1. Forma de los monolitos.

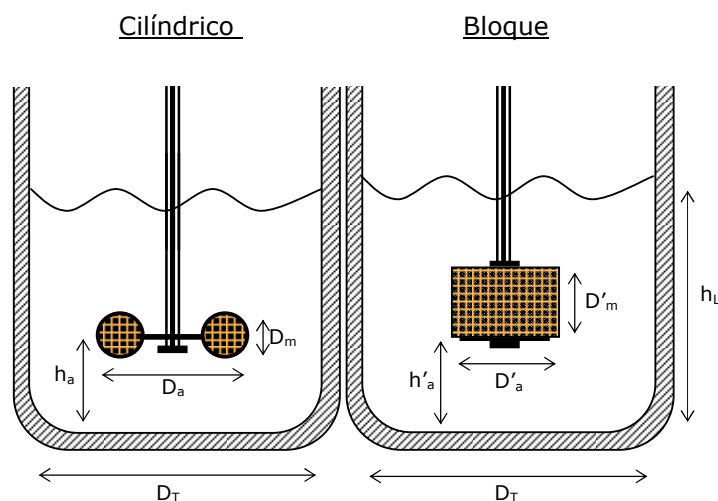


Figura 2. Esquema del montaje de los agitadores.

Tabla 3. Dimensiones de los monolitos y de los agitadores.

	<u>Monolítico Cilíndrico</u>		<u>Monolítico Bloque</u>		
Diámetro del monolito:	D_m	0,017	D'_m	0,031	m
Longitud de los canales:	L_c	0,016	L'_c	0,023	m
Densidad de celda:	n	400	n	400	cpsi
Número total de canales:	n_T	97	n'_T	836	canales/monolito
Diámetro del agitador:	D_a	0,057	D'_a	0,049	m

Todos los monolitos se obtuvieron de la misma estructura de un monolito comercial de cordierita con una densidad de celda de 400 cpsi . El recubrimiento se analizó para conocer sus características superficiales, geométricas y de composición química.

El área superficial específica *BET*, del catalizador fue de $26,1\text{ m}^2/g_{\text{monolito}}$. Los análisis por *AAS*, *EDX*, *XRF*, y *DRX* del recubrimiento, mostraron la presencia de un soporte de Al_2O_3 , modificado con CeO y ZrO_2 y con un contenido metálico (%Peso) de $0,05\text{ Pt}$, $0,002\text{ Pd}$ y $0,02\text{ Rh}$.

Imágenes *SEM* de la sección transversal de los canales se muestran en la Figura 3. Como es común en este tipo de monolitos,^[4] se observa el máximo espesor del recubrimiento en las esquinas y el mínimo en los lados del canal. A pesar que el soporte de Al_2O_3 presentó una variación importante de espesor en diferentes zonas del canal, se estimó un espesor medio (δ_c) de $14\text{ }\mu\text{m}$ y un espesor promedio en la esquina (a) de $80\text{ }\mu\text{m}$ basado en el promedio de espesores medidos en diferentes posiciones radiales de varios canales. Un diagrama esquemático de los parámetros medidos y calculados se presenta en la Figura 4 y los valores en la Tabla 4. El valor del radio en la esquina redondeada (R) se estimó con los valores (δ_c) y (a), y considerando que el ángulo subtendido por el arco en la esquina es de 90° . A partir de estos valores se calcularon la relación área/volumen (a_m), la fracción vacía (ϵ_m), y el diámetro hidráulico (d_h).^[5,6]

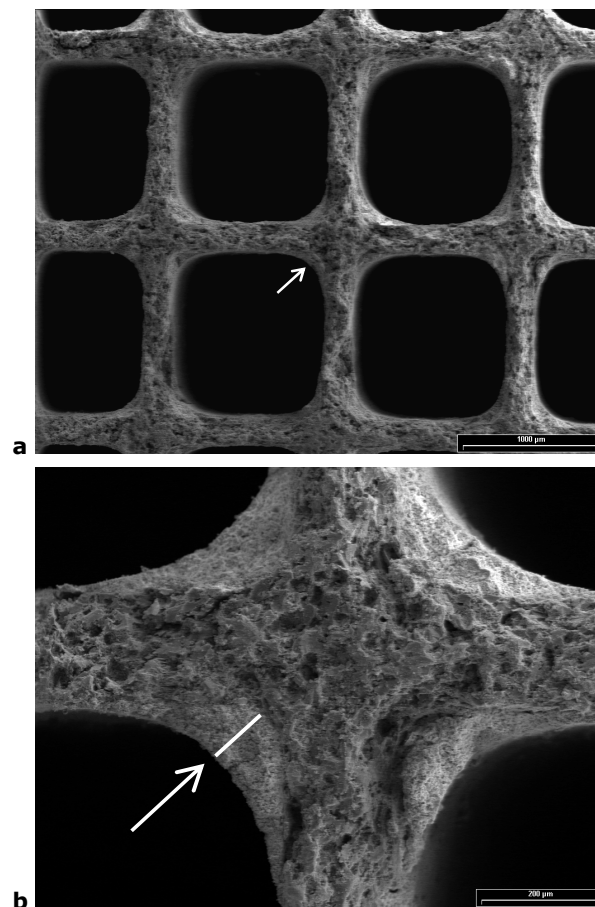


Figura 3. Micrografías *SEM* del monolito comercial 400 cpsi. (a) Canales, $1000\text{ }\mu\text{m}$ (b) Recubrimiento en las esquinas $200\text{ }\mu\text{m}$.

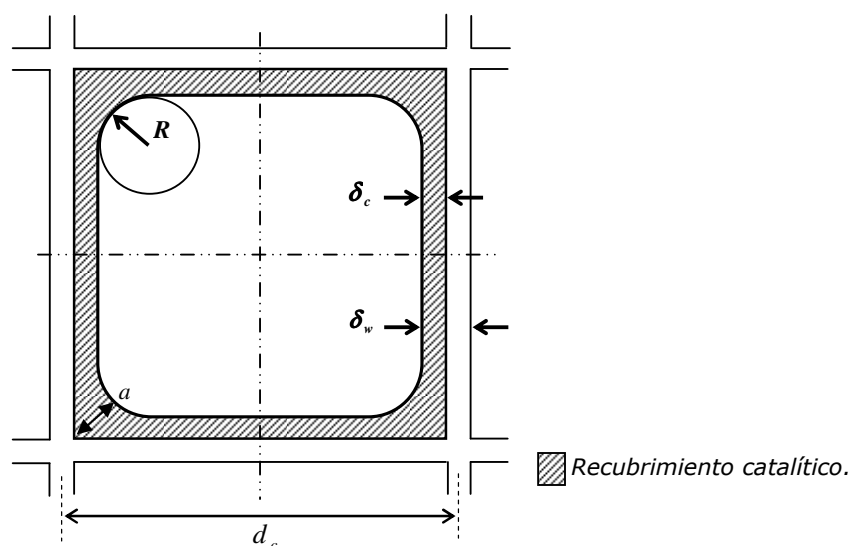


Figura 4. Características geométricas de los canales y del recubrimiento de los monolitos.

Tabla 4. Parámetros geométricos de los canales y del recubrimiento de los monolitos.

Parámetro	Unidades	Valor
Densidad de celda, n	<i>cpsi</i>	400
Recubrimiento (espesor), δ_c	μm	14
Recubrimiento (esquina), a	μm	80
Recubrimiento (radio), R	μm	159
Recubrimiento (densidad)	$\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1574
Espesor de pared, δ_w	μm	165
Área/Volumen, a_m	m^2m^{-3}	2522
Fracción vacía, ε_m	-	0,7167
Diámetro hidráulico, d_h	mm	1,1368
Tortuosidad, ξ	-	4
Porosidad, ε	-	0,5

3. Análisis del sistema de reacción

3.1. Velocidad lineal en los canales del monolito

La estimación de la velocidad lineal en los canales de reactores monolíticos se hace principalmente a través de correlaciones. En el caso del reactor con agitador monolítico, por su configuración especial que no permite una medida directa del flujo, ésta debe determinarse indirectamente.

Se realizaron cálculos del consumo de potencia a partir de mediciones de corriente y voltaje en el motor del agitador. Con estos datos y siguiendo el procedimiento descrito en el Cap. 2, se puede obtener el valor de la velocidad lineal en los canales del monolito.

Inicialmente los cálculos de potencia, permiten confirmar la presencia de flujo interno en los canales. Para esto, se realizaron mediciones con diferentes accesorios en el eje del agitador, como se indicó en el Cap. 3. La Figura 5a, presenta los resultados de consumo de potencia del motor sin agitador (*eje*) y con agitadores de diferente configuración. Se puede observar que el monolito C90 (*monolito abierto*), tiene un consumo de potencia que está justamente en el medio del agitador monolítico con los canales cubiertos (*monolito cerrado*) y del soporte (*tubo abierto*) que en el lugar de los monolitos tiene tubos de vidrio vacíos de las mismas dimensiones. Como se comentó en el Cap. 3, el orden $P_{tubo} < P_{abierto} < P_{cerrado}$ en los resultados del consumo de potencia de agitador, sugiere la existencia de flujo a través de los canales.

A partir de los datos de potencia se calculó la velocidad lineal en los canales (v) y los resultados se presentan en la Figura 5b. Estos se comparan con datos de la literatura para un fluido menos viscoso que el aceite de girasol que se usó en las pruebas. Para el fluido menos viscoso, la variación de la velocidad con la rotación del agitador (N) es mayor y tiende rápidamente a un comportamiento lineal, siendo aproximadamente 0,1% de N . Para el aceite estos cambios son lentos y los datos permiten suponer que a una agitación cercana a 400 rpm la velocidad lineal tiende a cero. Después tiene un rápido crecimiento y para velocidades altas, superiores a 1000 rpm la variación es $\sim 0,02\%$ de N , mucho menor que en el caso del fluido menos viscoso. También se puede observar el efecto de la temperatura sobre el valor de la velocidad. El cambio está asociado directamente a la variación de la viscosidad del aceite con el calentamiento. Un fluido menos viscoso ofrece menor resistencia al movimiento del agitador, el consumo de potencia será menor y la velocidad lineal aumentará.

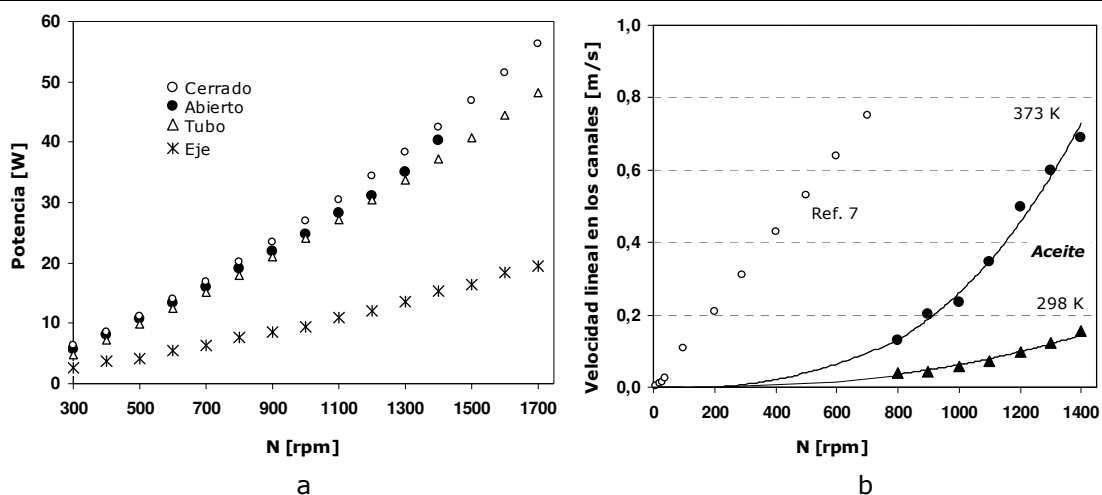


Figura 5. Cálculo de la velocidad lineal en los canales. **a.** Consumo de potencia para los diferentes dispositivos (ver detalles en el Cap. 3). También se muestran datos correspondientes al consumo de potencia del motor (eje). **b.** Velocidad en los canales a dos diferentes temperaturas, para aceite de girasol, comparados con datos de la literatura para un líquido 10 veces menos viscoso.^[7]

Los datos en la literatura para la velocidad lineal en monolitos en este tipo de configuración son escasos, por lo que las mediciones experimentales son necesarias y se convierten en un gran aporte para analizar el desempeño de estos catalizadores, particularmente en los aspectos relacionados con la transferencia de masa.

3.2. Alimentación de hidrógeno al sistema

La cantidad y velocidad de incorporación del gas depende de varios factores, los cuales están relacionados con el diseño del agitador, los accesorios dentro del reactor y la velocidad de rotación. Para analizar el efecto de la alimentación de hidrógeno al sistema se realizaron mediciones a diferentes condiciones de agitación.

Efecto del burbujeador y de la presión

La inyección de hidrógeno se hace a través de un conducto que burbujea el gas dentro del aceite y desde allí se dispersa por efecto de la agitación. En las condiciones de reacción, el hidrógeno alimentado no se disuelve ni reacciona en forma inmediata, de manera que superado el valor de solubilidad a la temperatura y presión de operación, el gas se acumulará en la parte superior del reactor y será recirculado por el agitador monolítico que permanentemente lo reincorporará en el aceite. Para analizar el efecto de la presencia del burbujeador, se realizaron mediciones del caudal de hidrógeno al sistema usando este dispositivo. Las mediciones se realizaron a las condiciones de operación para la reacción y el gas se inyecta en el momento en que el sistema alcanza estas condiciones.

Los resultados se muestran en la Figura 6a. De las mediciones se observó que el burbujeador, constituido por un pequeño conducto sumergido en el aceite, aumenta en ~15% el volumen de hidrógeno que ingresa comparado con la incorporación del gas sin este dispositivo (superficial). Las pequeñas burbujas formadas mejoran la transferencia e incorporación de H_2 .

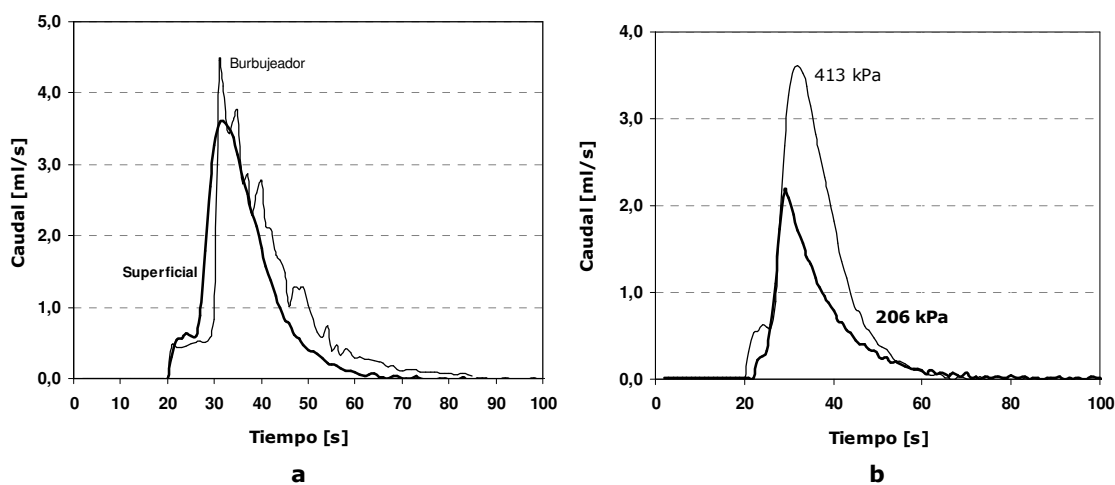


Figura 6. Incorporación de H_2 usando el agitador monolítico C90 a $N=1400$ rpm, 413 kPa.
a. Comparación usando un burbujeador. **b.** Modificando la presión de entrada de H_2 .

La modificación de la presión también genera cambios apreciables en la alimentación de gas. La Figura 6b presenta las diferencias en la entrada de H_2 a la temperatura de operación del reactor y muestra que una reducción en la presión, origina una disminución en el caudal en la misma proporción. Para las presiones a las que se realizaron las mediciones 413 kPa y 206 kPa la variación fue de 50 cm^3 a 28 cm^3 respectivamente.

Velocidad de agitación

Se realizaron mediciones de cambio de presión, caudal y consumo de potencia como función de la velocidad de rotación del agitador, para analizar su efecto sobre el sistema, principalmente sobre la transferencia de masa.

La Figura 7 muestra los resultados de flujo de entrada de hidrógeno al sistema para los diferentes valores de la velocidad de agitación. El máximo caudal del gas disminuye conforme lo hace la agitación (N). También se observa (Fig.7b) que el volumen total del gas que entra, aumenta fuertemente con la agitación hasta ~ 700 rpm y finalmente tiende a un valor estable de ~ 50 cm³, aunque el tiempo de agitación disminuye notoriamente.

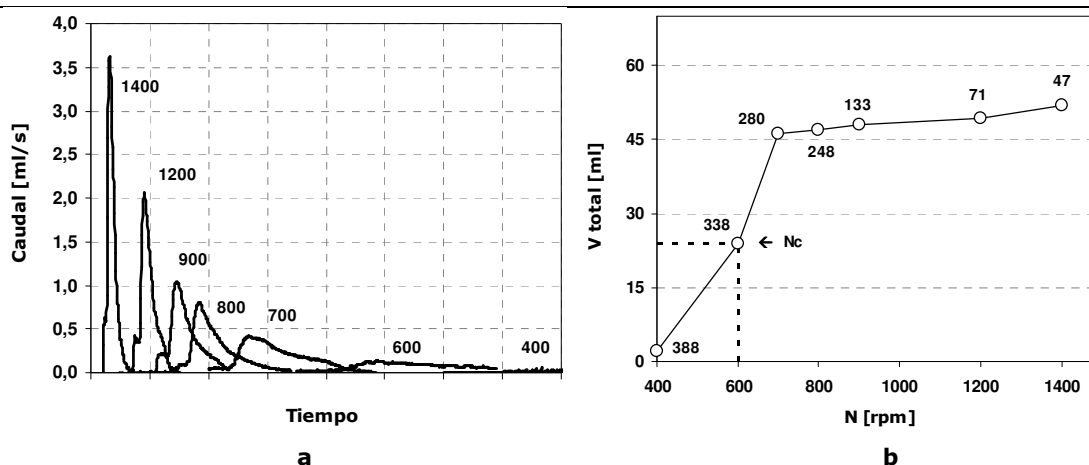


Figura 7. Incorporación de H₂ usando el agitador monolítico cilíndrico C90.

a. Datos de caudal de H₂ [cm³s⁻¹] en el tiempo a diferentes valores de N [rpm]. El número sobre las curvas indica el valor de velocidad de rotación. **b.** Volumen total de H₂ [cm³] incorporado al sistema por efecto de la agitación. El número en los puntos indica el tiempo de mezclado requerido. También se indica el valor N_c , equivalente a la velocidad crítica.

Un análisis visual del sistema a diferentes condiciones de agitación se presenta en la Figura 8, donde además se compara con el agitador de paletas inclinadas. En correspondencia con la Figura 7, se observa que el incremento de la agitación aumenta la dispersión del gas y que esta se inicia a partir de las 800 rpm aproximadamente en el caso del agitador C90 y en un valor de rotación mayor para las paletas P45.

Los valores del número de *Reynolds* en el tanque indican que el flujo es turbulento ($Re_a > 10000$)^[8] para el agitador C90, mientras en el caso del agitador convencional que se empleó para la comparación, el flujo no es completamente turbulento a bajas velocidades de agitación (400 rpm).

Análisis similares permitieron estimar los valores de N_c para los agitadores mostrados en la Tabla 5.

Tabla 5. N_c para los agitadores.

Agitador	N_c [rpm]
MB	400
C90	800
C50	800
P45	1000

El agitador *MB*, presenta el menor valor de agitación para dispersar el gas. Los datos de N_c para los agitadores cilíndricos son similares y menores que para el agitador convencional *P45*. De los resultados se puede observar un mejor desempeño del agitador monolítico para las condiciones y sistemas comparados.

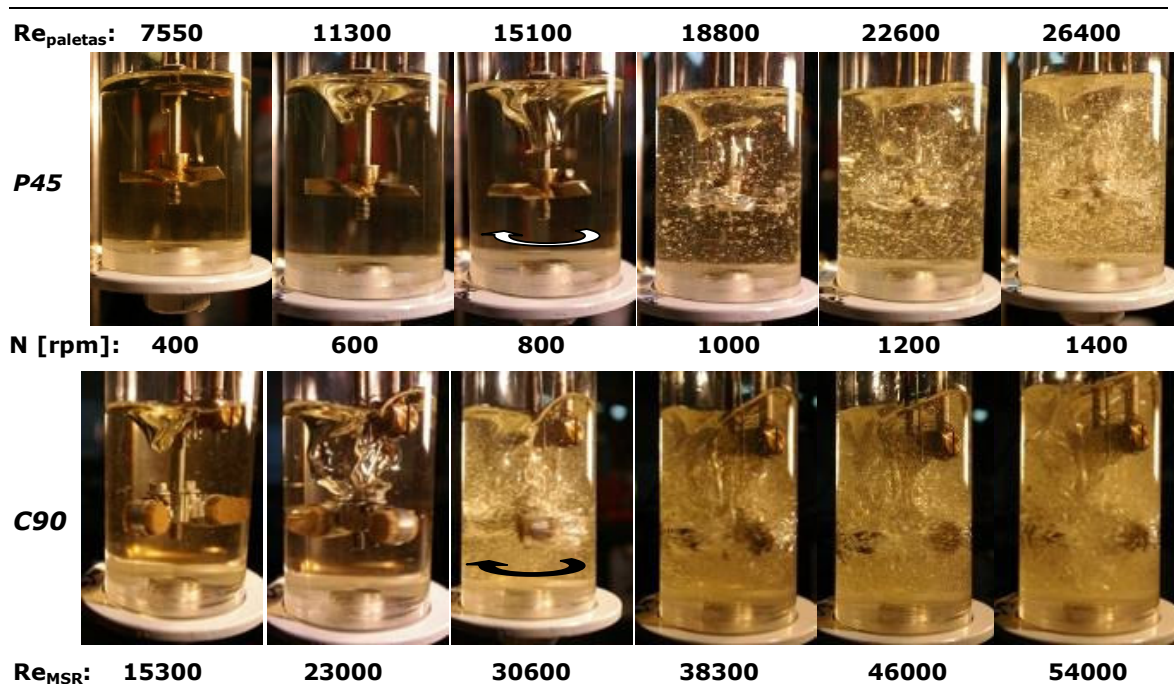


Figura 8. Patrones de flujo en el reactor a diferentes velocidades de agitación. Se indican los valores de rotación para los dos agitadores y los valores del Re basado en diámetro del agitador para ambos sistemas $Re_a = \rho ND^2 / \mu$. **P45.** Paletas 45°. **C90.** Cilíndrico C90. Las flechas indican el sentido de rotación del agitador.

3.3. Diseño del agitador monolítico

El diseño del agitador, representa un aspecto muy importante en las reacciones que involucran la dispersión de una fase en otra. En los reactores de hidrogenación convencionales se usan tanto los agitadores de paletas verticales como inclinadas, generando flujos radial y axial respectivamente.^[9] Estos agitadores son apropiados para mezclas líquidas y su desempeño se ha probado ampliamente. Sin embargo, la presencia de la fase gaseosa y la necesidad de dispersarla en un componente líquido, ha llevado a la implementación de nuevos diseños de agitadores para reacciones en tres fases. Agitadores de alto desempeño,^[10] con diseños mecánicos que mejoran el mezclado y permiten el ahorro de potencia o combinados con sistemas de dispersión, para mejorar la solubilidad del gas, se han estudiado recientemente. También se han realizado investigaciones sobre el efecto de la agitación en la hidrogenación de aceites. Algunas de estas se comentaron en el Cap.1. Estos estudios, analizan los datos básicos necesarios para el diseño de un buen agitador, principalmente, sus dimensiones. Pero otros factores, como el número y tipo de paletas, la velocidad de rotación, el consumo de potencia y la presencia de accesorios como burbujeadores o deflectores también son aspectos importantes. Algunos

de estos se analizaron anteriormente y las comparaciones entre los agitadores probados mostraron el gran efecto que tiene el diseño sobre el rendimiento del sistema. Para analizar esto en el *MSR*, se realizaron pruebas de agitación con monolitos de diferentes geometrías.

Como un método para analizar el desempeño del agitador, se realizaron mediciones del caudal de entrada de hidrógeno al sistema con cada uno de los agitadores mostrados en la Figura 9. Estos tienen las formas básicas de los agitadores. El agitador *MB*, corresponde a un diseño sencillo formado por una sola paleta plana en posición vertical. En este agitador el fluido que no atraviesa los canales será impulsado en forma radial y tangencial y no existirá movimiento vertical con respecto al agitador. El diseño *C90*, mantiene el diseño vertical de las paletas, pero ahora son dos estructuras ubicadas una a cada lado del eje. El patrón de agitación será similar al anterior. El agitador *C50*, es similar a un agitador de paletas inclinadas. En este caso los movimientos del fluido serán hacia la pared del tanque y después hacia arriba o hacia abajo generando un patrón de flujo más complejo que con las paletas verticales y también un mejor mezclado.^[11]

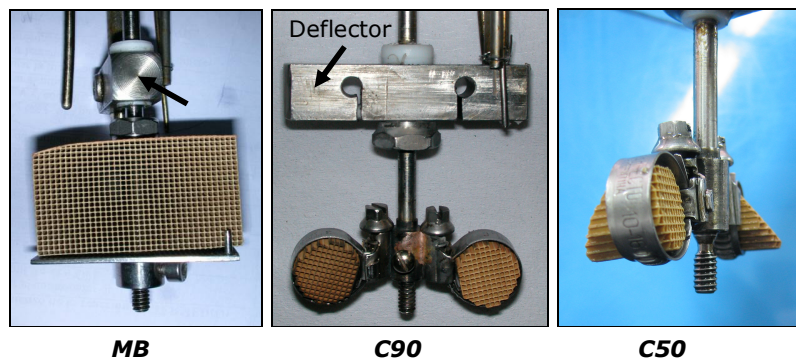


Figura 9. Agitadores monolíticos construidos con monolito cerámico comercial. Se indica con flechas el dispositivo usado como deflector

Con respecto al diseño del agitador una situación importante a tener en cuenta es la formación del vórtice. En reactores para sistemas gas-líquido y sin baffles como el que se empleó en las mediciones, dicho vórtice constituye un parámetro importante. La velocidad del agitador (N_c) a la cual el vórtice alcanza las paletas, representa el momento en el cual se inicia en mayor proporción la incorporación del gas a la fase líquida. Condición que resulta interesante desde el punto de vista de la transferencia, como se mostró en las mediciones anteriores. Operar el reactor por encima de esta velocidad origina buenas condiciones de mezclado y transporte entre las fases.^[12] Sin embargo a velocidades cercanas a N_c , el vórtice puede comprometer la integridad estructural del agitador.

Con el propósito de mantener la formación del vórtice por cuestiones de transporte y para controlar el impacto del mismo sobre los monolitos en las paletas del agitador, se empleó un dispositivo como el que se muestra en la Figura 9. Este deflector modifica la forma del vórtice y permite una transición suave del sistema a velocidades cercanas a la crítica. En la Figura 10 se muestra el contacto del vórtice con las paletas, la presencia del dispositivo corta el flujo circular y regula el impacto sobre el agitador.

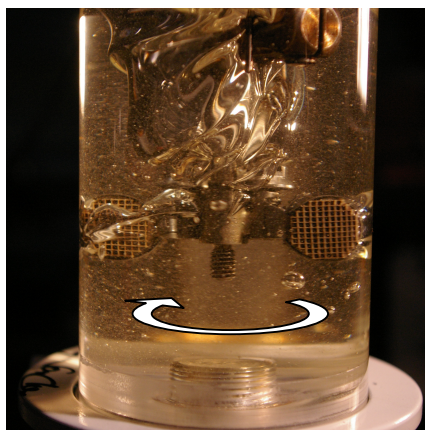


Figura 10. Modificación del vórtice usando un deflector horizontal sobre el agitador.

Se realizaron mediciones del caudal de entrada de H_2 como función del tiempo para cada tipo de agitador monolítico. Los datos se presentan en la Figura 11 y la Tabla 6 muestra los valores de agitación obtenidos de las gráficas.

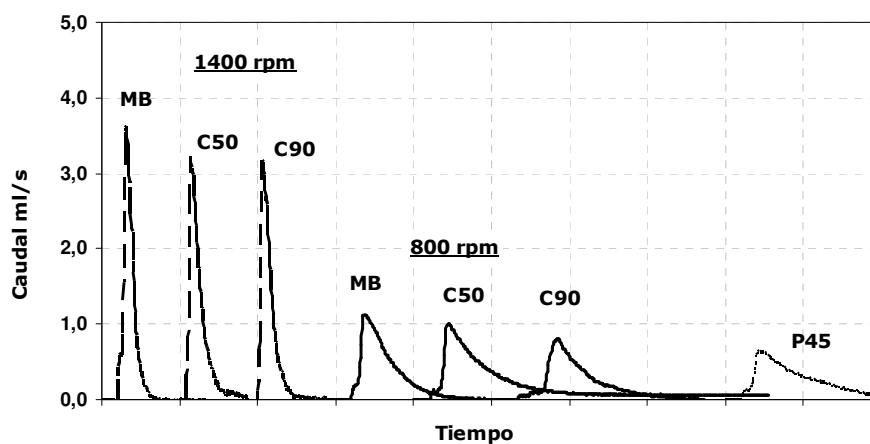


Figura 11. Caudal de H_2 al sistema por efecto de la agitación, para los diferentes diseños de agitador monolítico, a dos velocidades de agitación. 800 rpm (líneas sólidas) 1400 rpm (líneas a trazos). P45 corresponde a un agitador convencional de paletas inclinadas 45° y a $N=1400$ rpm.

Tabla 6. Valores del caudal de H_2 para los diferentes diseños de agitadores monolíticos.

800 rpm				Máximo	1400 rpm				Máximo
Paletas	V_{TotalH_2}	t	Caudal		Paletas	V_{TotalH_2}	t	Caudal	
[diseño]	[cm^3]	[s]	[cm^3/s]		[diseño]	[cm^3]	[s]	[cm^3/s]	
MB	50,2	22	1,00		MB	50,7	7	3,61	
C90	50,4	51	0,81		C90	50,3	12	3,18	
C50	50,8	17	1,13		C50	49,6	6	3,23	
					P45	47,9	24	0,65	

Los resultados muestran, que el volumen total de hidrógeno incorporado al sistema es aproximadamente 50 cm^3 en todos los casos. Las diferencias están en la velocidad a la que cada agitador incorpora esta cantidad al reactor. De estos datos y de la Figura 10, se observa que el agitador *C50* alcanza el máximo de transferencia en menor tiempo, a las dos velocidades de agitación probadas. Lo que confirmaría que la forma de este agitador monolítico similar a un agitador de paletas inclinadas, promovería un flujo tipo axial y un mejor mezclado. El agitador *P45* que corresponde a un agitador convencional (paletas inclinadas 45°), a una velocidad de 1400 rpm presenta un valor similar a los monolitos *C50*, *C90* a 800 rpm. Lo que muestra el mejor desempeño de los agitadores monolíticos. Entre los diseños con formas cilíndricas, las diferencias de tiempo son apreciables a ambas velocidades, lo que se relaciona directamente con su diseño. La forma inclinada de las paletas *C50* le asocia una mejor agitación y una mayor transferencia de hidrógeno al líquido.

3.4. Coeficientes de transferencia externa de masa

Transferencia de masa gas-líquido k_{GLa}

Inicialmente y empleando el método gráfico descrito en el Cap. 2, se determinó el coeficiente de transferencia de masa gas-líquido k_{GLa} con el agitador *MB*.

La Figura 12 muestra los valores de velocidad de reacción por volumen de líquido, Γ_{H_2} ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$) y la relación C_{H_2}/Γ_{H_2} para las diferentes masas de paladio en las muestras *MB-A*, *MB-B*, *MB-C*, *MB-D* y *MB-E*. Se obtuvo un $k_{GLa}=0,12 \text{ s}^{-1}$ a 800 rpm y $k_{GLa}=0,6 \text{ s}^{-1}$ a 1400 rpm en un reactor sin baffles. Este valor es mayor que el reportado por *B. Fernández et al.*,^[13] de $k_{GLa}=0,03 \text{ s}^{-1}$ a una velocidad de agitación de 700 rpm y $k_{GLa}=0,10 \text{ s}^{-1}$ a 1400 rpm. Usando un sistema de hidrogenación similar, con agitador de paletas y el catalizador en suspensión. Pero menor a $k_{GLa} = 1,8 \text{ s}^{-1}$ obtenido por *Jonker*^[14] para un diseño de reactor con baffles.

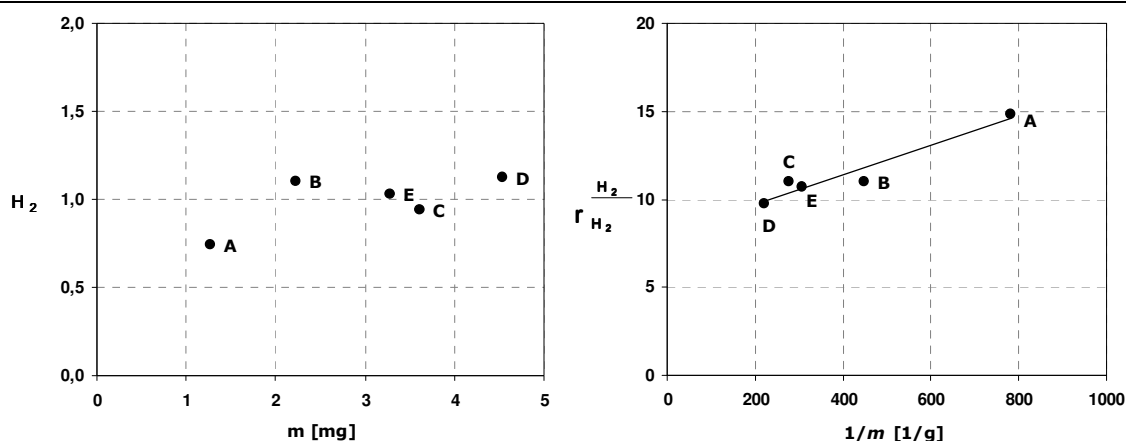


Figura 12. Método de cálculo de k_{GLa} para las pruebas realizadas con el agitador monolítico *MB* (muestras *A,B,C,D,E*). Condiciones: 250 cm^3 , 413 kPa, 373 K y 800 rpm.

Para el agitador *C90* se determinó el k_{GLa} empleando el método de absorción física. Las gráficas de la Figura 13 presentan los resultados.

Los cambios en la presión varían según se incrementa la velocidad de agitación. Una fuerte agitación hace que el descenso en la presión sea pronunciado, lo que indica una rápida transferencia del gas a la fase líquida, (Fig.13a). El valor de presión se estabiliza una vez se ha alcanzado el máximo valor de incorporación de H_2 ($\sim 50 \text{ cm}^3$). El coeficiente k_{GLA} para diferentes velocidades de agitación (Fig.13b) muestra un fuerte incremento cuando aumenta la agitación. También puede observarse un importante cambio en su valor al superar la velocidad N_c (presentado como una discontinuidad en la Fig.13b). Lo que confirma que el gas transferido no corresponde únicamente a la solubilización, sino que además las burbujas dispersadas representan una gran cantidad de masa incorporada. Los valores se comparan con datos de transferencia para un sistema de paletas inclinadas, mostrando un mayor valor para altas velocidades 1400 rpm).

El valor de k_{GLA} a 800 rpm para el agitador *MB* resulta apreciablemente mayor. Los datos de alimentación de H_2 , mostraron altos valores para este agitador lo que se atribuye a su gran tamaño comparado con los otros agitadores.

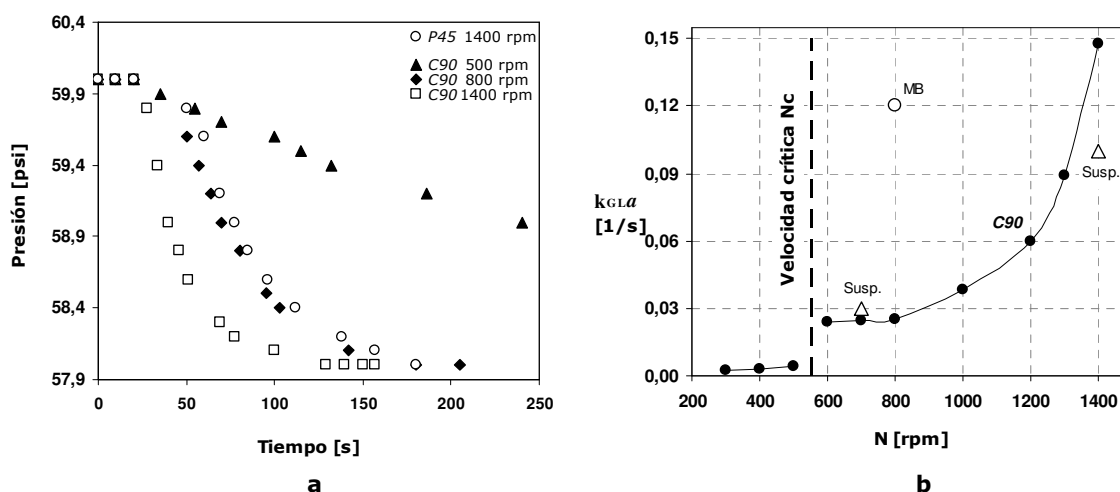


Figura 13. Gráficas del método de cálculo del coeficiente de transferencia gas-líquido. **a.** Variación de la presión en el tiempo por efecto de la agitación. **b.** Coeficiente k_{GLA} a diferentes velocidades de agitación. (●) C90 método físico (□) MB método gráfico (△) Datos para un catalizador Pd/Al_2O_3 en suspensión.

Transferencia de masa líquido-sólido k_{LSa}

La transferencia de los reactivos hacia las proximidades del catalizador ocurre en el interior de los canales del monolito. Conocida la velocidad lineal en los canales es posible recurrir a una correlación para el número de *Sherwood* a partir de la cual obtener el k_{GLA} . La Figura 14 muestra datos del Sh y del k_{GLA} obtenidos de las correlaciones comentadas en el Cap.2.

Los valores del coeficiente k_{GLA} aumentan con la velocidad de agitación. Cuando la velocidad de agitación $N \approx 1000 \text{ rpm}$ hay un aumento notable que se estabiliza para N mayores. Incrementos de la velocidad de agitación también aumentan la velocidad lineal, sin embargo en flujos bifásicos esto no necesariamente mejora la transferencia. Altos valores de velocidad pueden favorecer la formación de un flujo anular, con una película en

la pared que tiene un mayor grosor y una menor transferencia en dirección radial, de manera que el k_{GLA} no aumenta proporcionalmente con N .

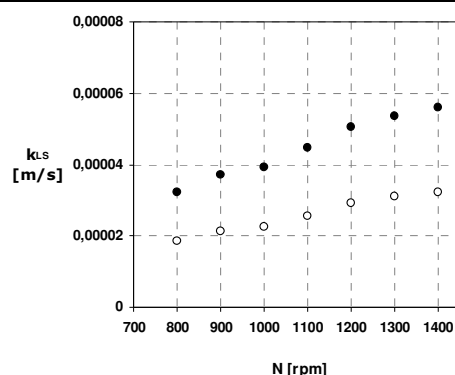


Figura 14. Coeficiente k_{LS} a diferentes velocidades de agitación.
 (●) $Sh=1,16(Re \cdot Sc)^{0,33}$ (○) $Sh=1,615 \cdot (L_c/d_c Pe)^{-0,33}$

4. Actividad catalítica

Las reacciones de hidrogenación se realizaron siguiendo en todos los casos el mismo procedimiento, según se describió en el Cap. 3 y a las mismas condiciones de temperatura y presión (373 K, 413 kPa).

4.1. Blanco

Dado que los análisis de caracterización del monolito comercial mostraron presencia de metales como *Pt* y *Rh*, además del paladio en el recubrimiento, se realizaron ensayos de hidrogenación con un monolito bloque "blanco" (MB-0), construido de la cordierita tal y como viene en el convertidor catalítico, para probar si dichos metales resultaban activos en la reacción y conocer cual era su aporte a la actividad total una vez se probaran los catalizadores recargados con paladio.

La muestra sin impregnar, se redujo "in situ" a 404 K en flujo de hidrógeno por un tiempo de 30 min, y la reacción se realizó a 1400 rpm, 413 kPa y 373 K. Para las condiciones de reacción que se emplearon los resultados de actividad obtenidos fueron bajos (< 5%). Una reacción adicional a una mayor temperatura (400K) se llevó a cabo por 120 min. La selección de temperaturas más altas para la reducción y la reacción buscaba activar el Pt y el Pd presentes en el convertidor original.

Los datos de conversión y generación de productos *trans* y saturados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Hidrogenación con el monolito MB "Blanco".

	Tiempo de Reacción [min]			
	0	30	60	120
IY	121	118	116	113
Trans [%]	0,1	2,7	4,6	7,1
C18:0 [%]	3,3	4,0	4,3	4,8
X [%]	-	2,3	4,2	6,6

Condiciones de reacción: (1400 rpm, 413 kPa y 373 K),
 los datos para 120 min corresponden a una temperatura de 400 K.

La conversión de C=C, tras la primera hora de reacción es de 4,2% y para una hora más de reacción es de 6,6%. Los resultados de actividad son bajos. Si bien el contenido de Pt es alto (0,05%), la temperatura de reducción del catalizador no es suficiente para reducir este metal. Estudios previos de *reducción a temperatura programada*^[15] reportan reducción del metal a temperaturas mayores a los 473 K.

4.2. Catalizador Pd/Monolito-comercial-MB

Los catalizadores monolíticos MB, preparados con diferentes cargas de paladio se probaron en la reacción de hidrogenación de aceites.

Carga de catalizador

Se compararon los resultados de actividad catalítica usando monolitos con diferente cantidad de fase activa (paladio). La Figura 15, muestra los resultados comparativos de actividad y selectividad para las muestras MB-0, MB-A y MB-B.

Las condiciones a las que se realizaron las reacciones (*cantidad y calidad del aceite, temperatura, presión, velocidad y diseño del agitador*) fueron idénticas, excepto por la cantidad de catalizador que se usó en cada caso. Los resultados muestran que el catalizador monolítico es altamente activo a las condiciones de operación empleadas. También se observa que un incremento en la cantidad de catalizador, resulta en un consecuente aumento de la conversión en el tiempo y que la formación de isómeros *trans* totales (C18:2tt+C18:2ct+C18:2tc) también se ve favorecida.

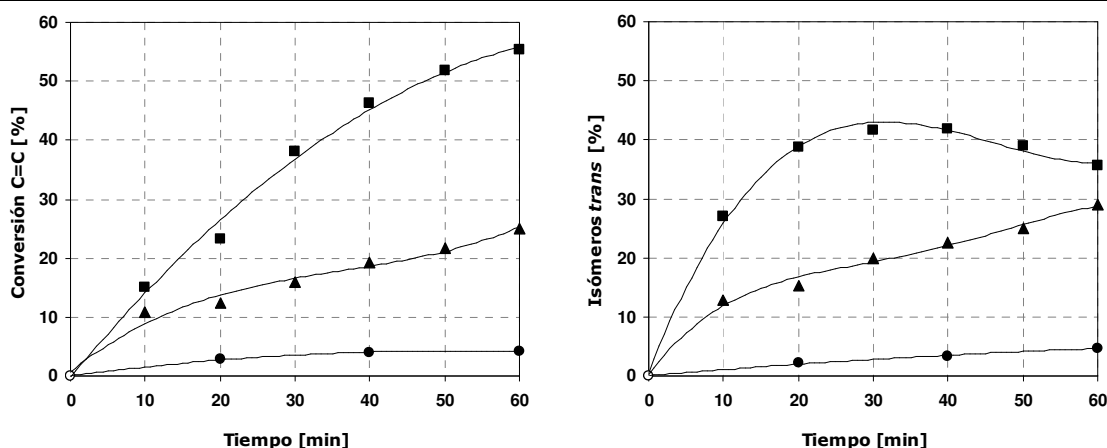


Figura 15. Datos de conversión y formación de isómeros *trans* totales en el tiempo para las muestras ●MB-0, ▲MB-A y ■MB-B. Condiciones: 250 cm³, 413 kPa, 373 K, 800 rpm.

Como se comentó en el Cap.2, la reacción de hidrogenación de aceite está afectada por la transferencia externa e interna de masa. El hidrógeno disponible para reacción está limitado por su baja solubilidad en el aceite. Además, la presencia de problemas difusionales, harán que la concentración de H₂ en la superficie del catalizador sea aún menor. Estos fenómenos que controlan la transferencia de masa, serían la razón para la rápida formación de isómeros *trans* en relación a la hidrogenación. Zieverink et al,^[16] hicieron una investigación al respecto, analizando el efecto de las limitaciones difusionales en la composición de las grasas hidrogenadas.

En presencia del catalizador, los dobles enlaces de las moléculas de triglicéridos se adsorberán en su superficie de la superficie de paladio y quedarán listas para ser hidrogenadas. Pero las resistencias a la transferencia de masa, limitarán el transporte de gas y la molécula adsorbida, no dispondrá del hidrógeno suficiente para saturarse completamente. En su lugar, ocurrirá una hidrogenación parcial o una isomerización. En el caso de la isomerización y dada la tendencia favorable que existe para el isómero *trans*, será justamente ésta la especie que tendrá mayor probabilidad de formarse. Se sabe que las especies *trans* podrían ser favorecidas termodinámicamente, por lo que serían más estables y menos reactivas que las moléculas *cis*. De manera que una deficiente transferencia de hidrógeno, tendrá un mayor efecto sobre la selectividad promoviendo la formación de *trans*.

La Figura 16, presenta la formación de productos (*trans* y saturados) para las reacciones con los monolitos MB-0, MB-A, MB-B, MB-C y MB-D como una función de la conversión. Los datos muestran la mayor formación de *trans* para los mismos valores de conversión, al incrementar la cantidad de catalizador. También puede verse que el incremento de la actividad (Fig.15) no se traduce en una mayor formación de especies totalmente saturadas (Fig.16), por el contrario los niveles de C18:0 son comparables en todas las reacciones. Esto confirmaría el predominio de las reacciones intermedias (isomerización, hidrogenación parcial C18:2 a C18:1) sobre la saturación total.

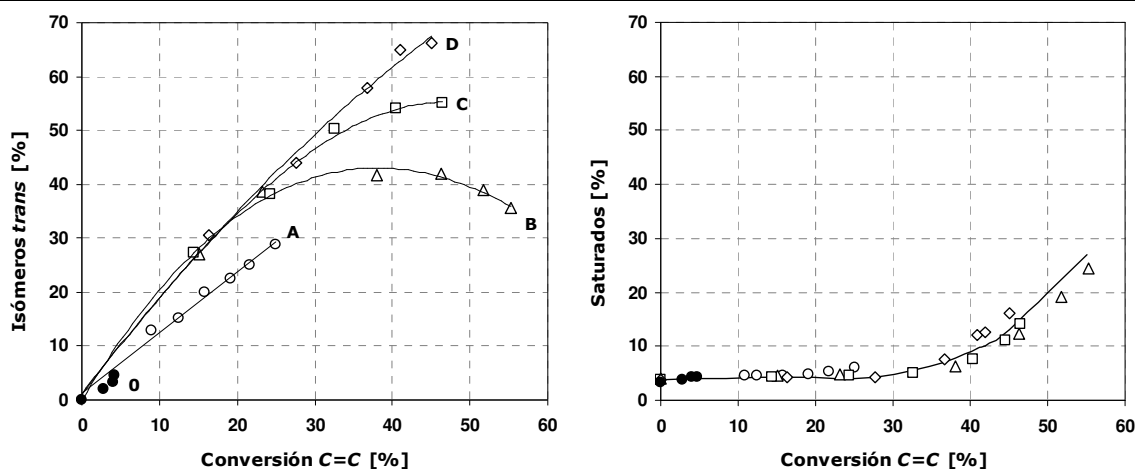


Figura 16. Datos de formación de isómeros *trans* totales y de saturados C18:0 en el tiempo para las muestras ●MB-0, ○MB-A, △MB-B, □MB-C, ◇MB-D. Condiciones: 250 cm³, 413 kPa, 373 K, 60 min, 800 rpm.

Un incremento de la actividad del catalizador adicionando metal (*paladio*), no reportará mejoras en la actividad si el hidrógeno disponible es escaso y además, la formación de *trans* será mayor.

La agitación tiene un efecto muy importante sobre los fenómenos de transporte en el MSR. Si la velocidad del agitador es alta, la turbulencia generada causará una mayor formación de burbujas. Así, una alta rotación de agitador, permitiría mejorar las condiciones de transferencia del gas al líquido e incrementar la concentración de hidrógeno disponible para la reacción.

El hidrógeno, no solo debe llegar hasta la fase líquida, sino que junto con el triglicérido debe entrar en los canales del monolito. Aunque exista un buen transporte del gas al líquido para el H_2 , si el flujo por los canales no se favorece, las limitaciones externas a la transferencia seguirán presentes. La presencia de estas limitaciones a la transferencia de masa (externas e internas) para el hidrógeno y las moléculas de triglicéridos, se pueden comprobar usando el criterio de *Carberry* (Ca) y el criterio de *Weisz-Prater* (Φ). El criterio usado se basa en la comparación de los datos obtenidos con los valores límites indicados, así, los valores del número de *Carberry* ($Ca < 0,05$) y del módulo de *Weisz-Prater* ($\Phi \ll 1$) indicarán la ausencia de limitaciones externas e internas a la transferencia de masa respectivamente. Los módulos Ca y Φ , se calcularon a partir de los datos de las propiedades fisicoquímicas para el hidrógeno, el aceite y el catalizador, presentadas en la Tabla 5 del Cap.3 y las Tablas 3 y 4 de este capítulo.

Para los cálculos de Ca_{LS} se requieren los datos de propiedades de las sustancias, los parámetros geométricos del monolito y la velocidad superficial en el canal.

Para las condiciones de operación (373 K, 413 kPa), las propiedades fisicoquímicas de los reactivos permiten estimar los valores para calcular el coeficiente k_{LS} . Se usó la correlación $Sh = 1,615 \cdot (L/d_c Pe)^{-0,33}$ presentada en el Cap.2. El valor para el número de *Schmidt* Sc , se obtiene directamente de las propiedades de la sustancia. Pero el cálculo del número de Reynolds Re , requiere primero una estimación del valor de la velocidad (v) en los canales. Los datos reportados en la literatura varían entre $0,011-0,97 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ siendo $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ un valor típico usado para cálculos estimativos.^[17,18] Se observó experimentalmente que la velocidad lineal es $\sim 0,02\%$ de la velocidad de rotación del agitador. Usando esta última aproximación ($800 \text{ rpm} \equiv 0,16 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) y los datos para la geometría del monolito, se realizaron los cálculos para Ca_{LS} . Para el cálculo del volumen del monolito se consideró primero el área de la sección transversal de un canal, como se indicó en la Figura 4, la longitud y el número de canales. El valor del coeficiente de transferencia calculado fue $k_{LS} = 2,39 \times 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

La Tabla 8 presenta los valores de los módulos Ca y Φ para los catalizadores MB.

Los resultados muestran que la reacción, se lleva a cabo bajo los dos tipos de resistencias a la transferencia de masa (externas e internas) simultáneamente. Tanto el triglicérido como el hidrógeno tienen problemas difusionales intrapartícula. El H_2 además, encuentra limitaciones para transferirse a la fase líquida en estas condiciones de operación, como lo indica el número Ca_{GL} . El criterio de *Carberry* aplicado al intercambio de masa líquido-sólido que se presenta en los canales, también permitió analizar la existencia de limitaciones en la interfase líquido-sólido para el hidrógeno.

Tabla 8. Valores del módulo de *Weisz-Prater* (Φ) y del número de *Carberry* (Ca) para los catalizadores monolíticos MB.

Muestra	Φ_{H_2}	Φ_{TG}	$Ca_{GL H_2}$	$Ca_{LS H_2}$	$Ca_{LS TG}$
MB-A	1,7	0,7	0,56	0,11	0,01
MB-B	1,9	0,8	0,83	0,14	0,01
MB-C	2,4	1,1	0,84	0,13	0,01
MB-D	2,5	1,1	0,86	0,14	0,01

Condiciones de reacción: 250 cm^3 , 800 rpm, 413 kPa y 373 K.

Los valores para el $Ca_{LS} > 0,05$ para el hidrogeno indican claramente que la reacción está limitada por la transferencia de esta especie en la interfase líquido sólido. Los valores en el caso del triglicérido son menores al valor límite, lo que permite descartar las limitaciones a la transferencia. Estos resultados indican que el flujo por los canales no se favorece a esta velocidad de agitación o que hay canales con flujo preferente.

Si se observa la Figura 17, se puede notar que el flujo de gas a través de los canales se localiza preferentemente en los extremos del bloque, donde puede verse una burbuja a cada lado de la paleta, tal suposición parece confirmarse al observar el monolito usado (Figura 17c) donde se nota un desgaste asociado a la actividad (coloración oscura demarcada por las líneas blancas) en los extremos del bloque. Si el catalizador está distribuido por toda la estructura se está aprovechando en mayor medida el paladio distribuido en las zonas demarcadas, subutilizando fase activa localizada en el centro del bloque. Lo que confirmaría que los canales no están igualmente favorecidos para el flujo.

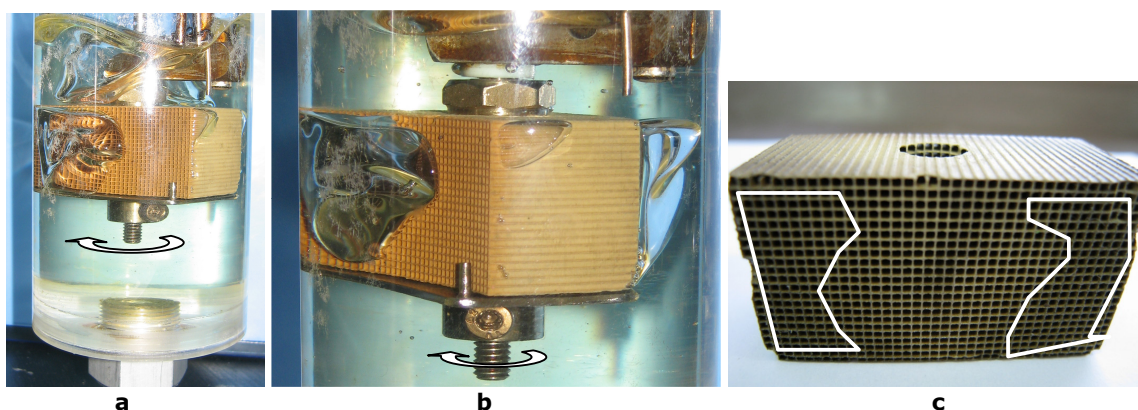


Figura 17. Agitador monolítico Bloque.
a, b: Localización del flujo. **c:** Monolito usado en reacción.

Los resultados anteriores mostraron que el catalizador monolítico resulta activo para la hidrogenación de aceite de girasol. Los cálculos del número de *Carberry* permitieron concluir que el transporte de H_2 limita la reacción y que un buen mezclado es indispensable para este sistema. Hacer una apropiada selección de un buen sistema de agitación requiere del análisis de varios parámetros.^[19]

Efecto de la velocidad agitación

Se estudió el efecto de la velocidad de agitación en la hidrogenación de aceite usando un agitador monolítico. Pruebas iniciales a dos velocidades de agitación realizadas con un catalizador tipo *MB-A*, mostraron que la variación de la velocidad de rotación del agitador (N), tiene efectos importantes sobre la actividad y selectividad de la reacción.

Los resultados de las pruebas de hidrogenación, con la misma cantidad de catalizador y usando el diseño *MB-A* se reportan en la Figura 18 para *800 rpm* y *1400 rpm*.

El efecto global observado es un incremento en la actividad para una mayor velocidad de agitación. Nuevamente los valores de formación de saturados no presentan variaciones apreciables. Sin embargo, la generación de isómeros *trans* totales disminuye notablemente. Aunque las resistencias difusionales estén presentes, una mejor agitación

aumentará el transporte gas-líquido y la concentración del H_2 . Esta mayor disponibilidad de H_2 , favorece la hidrogenación (parcial en este caso) en relación a la isomerización *trans*. Lo que explicaría los resultados de selectividad de la Figura 18.

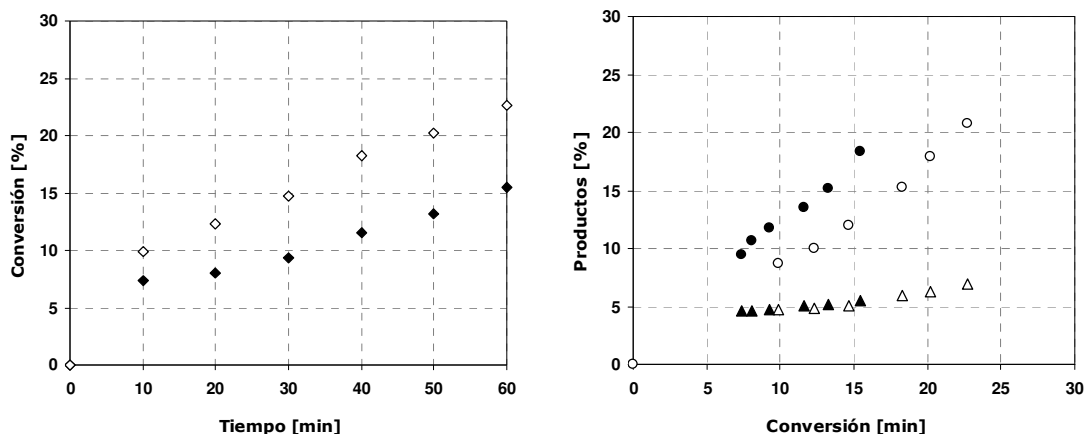


Figura 18. Datos de actividad y del incremento en la formación de isómeros *trans* totales y de ácidos grasos saturados $C_{18:0}$ en el tiempo, para la hidrogenación de aceite con un catalizador monolítico (*MB-A*) a dos velocidades de agitación. \circ *trans*, Δ $C_{18:0}$, \diamond Conversión. Condiciones: 250 cm^3 , 413 kPa , 373 K , 60 min . 800 rpm (puntos sólidos) 1400 rpm (puntos vacíos).

Se realizaron nuevas pruebas de hidrogenación en un amplio intervalo de velocidades de agitación. Se usaron catalizadores monolíticos tipo *MB-C* ($0,021\text{ Pd \%P/P}$). Las condiciones de reacción fueron $T=373\text{ K}$, $P=413\text{ kPa}$, $V_{\text{aceite}}=250\text{ cm}^3$ y N =diferentes valores para cada reacción. Los resultados de actividad, selectividad y los criterios de evaluación de transferencia de masa se presentan en la Figura 19.

Para calcular los números de *Carberry*, se estimaron los valores del k_{GLa} partir de la expresión $Sh=1,41 \times 10^{-3} \cdot Sc^{0,5} \cdot Re_a^{0,67} \cdot We^{1,29}$ a los valores de N donde no se tenían valores experimentales y k_{LS} de la correlación $Sh=1,615 \cdot (L/d_c Pe)^{-0,33}$ (en los canales).

La Figura 19a muestra que la conversión aumenta conforme lo hace la velocidad de rotación hasta $N=1200\text{ rpm}$, y a partir de este valor la actividad no presenta grandes cambios. El número Ca_{GL} (oFig.19b) atenúa su disminución a partir de 1200 rpm , esto indica que la reacción deja de estar controlada por la transferencia gas-líquido.

Es destacable como el incremento de la agitación, genera cambios importantes en los niveles de *trans*, disminuyendo su formación y aumentando levemente la cantidad de saturados. Como se comentó anteriormente, mejorar la disponibilidad de hidrógeno favorece la selectividad hacia el isómero *cis*.

El número de *Carberry* Ca_{LS} (●Fig.19b) para el H_2 presenta una variación contraria al Ca_{GL} , inicialmente tiene un valor de $0,07$ y aumenta hasta $0,14$ indicando un control al transporte de hidrógeno en la interfase líquido-sólido en los canales. Los datos para el triglicérido reportan que no hay resistencia a la transferencia de masa.

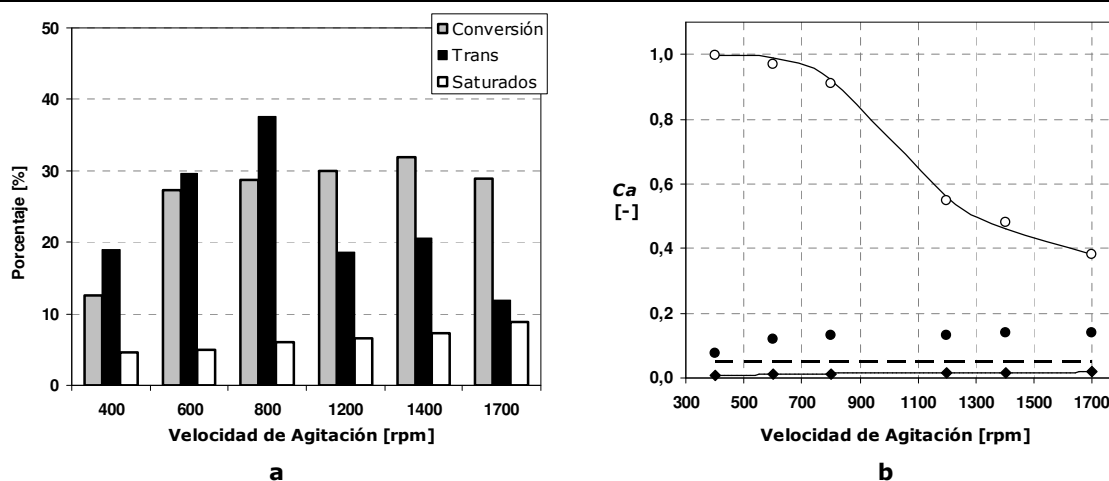


Figura 19. a. Actividad y selectividad para la hidrogenación de aceite con el catalizador MB-C. **b.** Número de Carberry para la transferencia externa de masa (tanque del reactor) y dentro de los canales Ca_{LS} para el H_2 y el triglicérido TG. $\circ Ca_{GL}$ para el H_2 . $\bullet Ca_{SL}$ para H_2 . $\blacklozenge Ca_{SL}$ para el TG. Condiciones: 250 cm³, 413 kPa, 373 K, 30 min. 800 rpm.

Los resultados indican que inicialmente, a bajas velocidades de agitación, predomina la resistencia a la transferencia gas-líquido. Cuando N aumenta, se supera esta limitación y es el transporte de H_2 líquido-sólido en los canales el que limitará la reacción. Las altas velocidades no favorecen el transporte en dirección radial limitando la transferencia de H_2 .

Es importante señalar algunas aproximaciones que se hicieron para realizar los cálculos. Las correlaciones disponibles para flujo en canales monolíticos, generalmente, no consideran las posibles variaciones a la transferencia de masa que se pueden presentar en flujos bifásicos. Las correlaciones seleccionadas han sido usadas por varios autores^[7,17] para cálculos en monolitos y en general, predicen valores de los coeficientes un poco más altos que los determinados experimentalmente.

El agitador catalítico MB, permitió probar que el catalizador monolítico "comercial" (*reimpregnado*), resulta activo y bajo ciertas condiciones selectivo, para la reacción de hidrogenación de aceites. Su preparación es sencilla, no requiere recubrimiento y los monolitos se pueden cortar fácilmente de la estructura original, lo que los hace muy atractivo para estudios exploratorios.

Estabilidad y reuso del catalizador

La posibilidad del reuso es uno de los aspectos más importantes de la implementación del catalizador monolítico. La reducción de costos que esto implicaría en preparación, reposición y disposición final del catalizador, sumado a las ventajas económicas y técnicas de prescindir de los procesos de filtrado y blanqueamiento, tornan esta opción interesante.

Así, el catalizador monolítico adecuado será uno que pueda usarse varias veces antes de necesitar reactivación o sustitución.

Para analizar las variaciones de actividad, posibles cambios en la selectividad y resistencia mecánica de la estructura cerámica por el reuso, se realizaron pruebas consecutivas de hidrogenación usando el mismo catalizador. Se completaron cinco

ensayos consecutivos de hidrogenación de aceite, sin ningún tratamiento intermedio del catalizador monolítico.

Los resultados de las pruebas realizadas con los catalizadores tipo *MB-B* y *MB-E* se muestran en las gráficas de las Figuras 20. Se observó una caída de actividad gradual, aunque más pronunciada en el catalizador *MB-B*. Un comportamiento similar fue también observado por *Boger et al.*^[20] en un reactor monolítico con un catalizador basado en paladio. Respecto a los posteriores ensayos catalíticos, la caída de la actividad es continua, aproximadamente de 5%. Los datos comparativos de la Figura 21, muestran la variación en la actividad relativa del catalizador para los cinco usos consecutivos.

Si bien la actividad disminuye continuamente y no se estabiliza, se demuestra que el catalizador monolítico se puede usar exitosamente hasta cinco veces antes de alcanzar una pérdida de actividad del 50%.

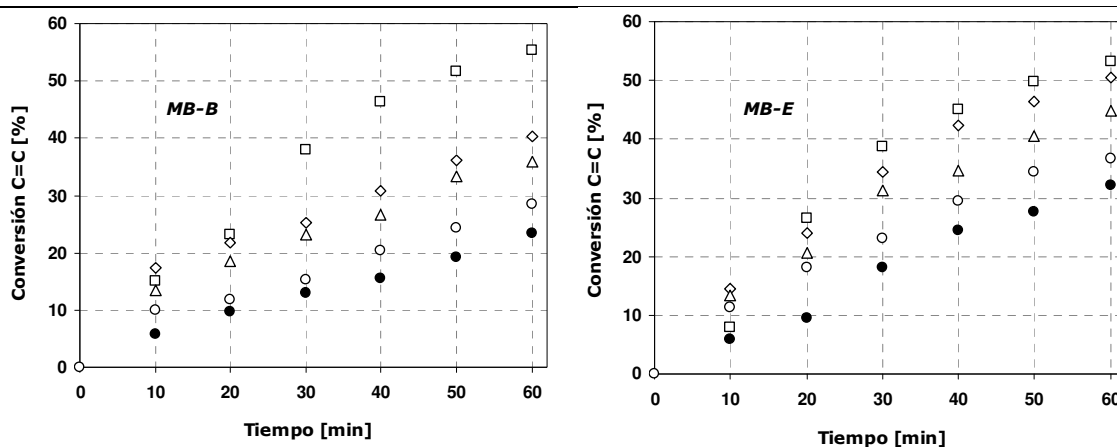


Figura 20. Conversión de C=C contra el tiempo de reacción, para la hidrogenación de aceite de girasol en 5 ensayos consecutivos usando catalizadores *MB-B* y *MB-E*. Condiciones: a 373 K, 413 kPa, 250 cm³, 30 min, 800 rpm. □ ◇ △ ○ ●.

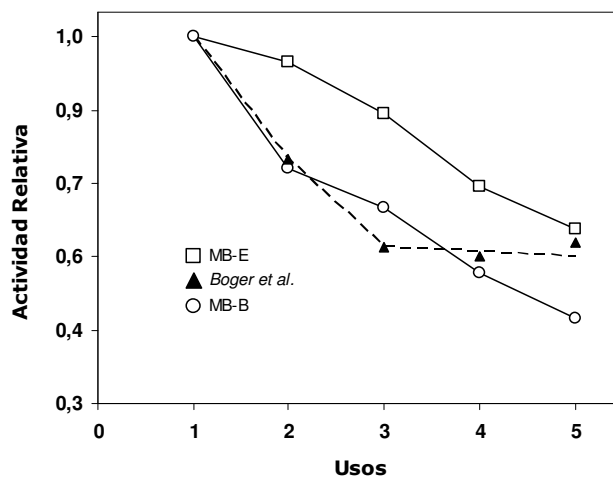


Figura 21. Actividad relativa para usos consecutivos del catalizador *Pd/Monolito-comercial MB* comparados con datos de la literatura. *Boger et al.*^[20]

Los resultados de distribución de productos se presentan en la Figura 22.

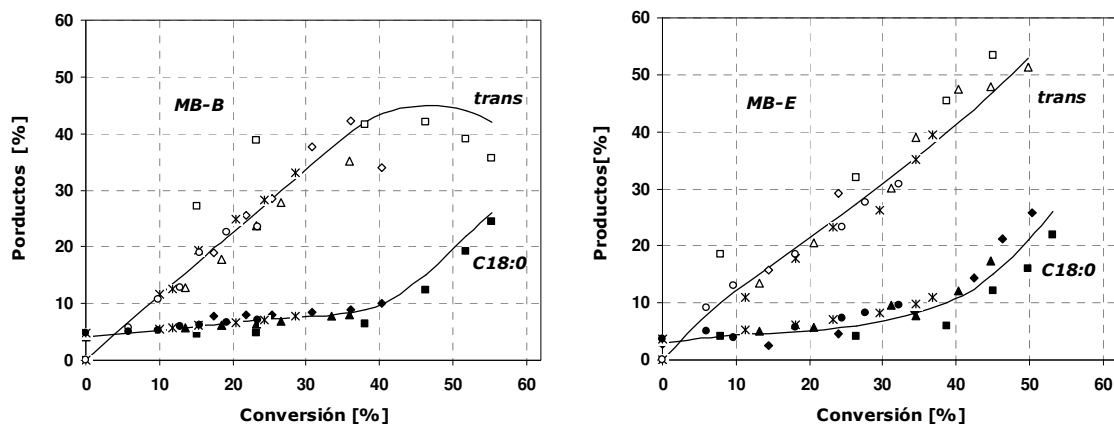


Figura 22. Formación de isómeros *trans* y *C18:0* contra la conversión, en la hidrogenación de aceite de girasol para cinco reacciones consecutivas, con el agitador-catalizador *MB* a 373 K, 413 kPa, 250 cm³ y 800 rpm. □ ◇ △ * 4 ○.

Un análisis de la distribución de productos muestra resultados similares a los presentados para los catalizadores *MB*. El monolito *MB-E*, tiene una mayor carga de paladio que el *MB-B*, esto le asocia una actividad más alta y una mayor formación de isómeros *trans*, a las condiciones de agitación empleadas (800 rpm). Se observa también alguna variación en los productos saturados *C18:0*, al igual que los valores de *trans* para distintos usos, principalmente entre el primero y segundo uso. Esto está asociado a la mayor actividad del catalizador en el primer uso combinada con un escaso suministro de hidrógeno.

Regeneración de los catalizadores

La pérdida de actividad con el uso puede deberse a varios factores. Es posible la presencia de sustancias en el aceite, que causen envenenamiento del catalizador o también, que se desprenda algo del material de recubrimiento o sustrato, lo que conllevaría la pérdida de paladio. La acumulación de grasas hidrogenadas que obstruyen los poros del catalizador y evitan la movilidad de las moléculas de reactivo, también es posible.

Si la acumulación de residuos de grasa es la razón de la pérdida de actividad, un procedimiento de lavado con solvente o un tratamiento de oxidación a alta temperatura, podrían ayudar a recuperar en parte la actividad del catalizador. Con este propósito, se implementaron dos procedimientos intermedios de regeneración para el catalizador. El primero consistió en un lavado *in situ* con hexano (60 °C, 45 min) y el segundo, en una calcinación (400 °C). Como se comentó en el Cap. 3, la calcinación se realizó calentando lentamente (2K/min) con un cuidadoso control de la temperatura, esto para prevenir la formación de residuos carbonosos y para evitar la modificación del paladio.^[21]

Posterior a estos tratamientos y previo a reacción el catalizador se redujo en flujo de hidrógeno a 373 K por 30 min.

Se realizaron pruebas de implementando las técnicas de regeneración descritas anteriormente, con los catalizadores monolíticos *MB-B*, *MB-E* y *MB-D*. El procedimiento

consistió en una secuencia de reacciones consecutivas a las mismas condiciones de operación (800 rpm , 250 cm^3 , 373 K , 413 kPa) combinada con procedimientos intermedios de lavado y calcinación.

Esquema de la secuencia de las pruebas de regeneración:

MB-B: 5 reacciones → Lavado → 3 reacciones → Lavado → 3 reacciones.

MB-E: 5 reacciones → Lavado → 3 reacciones → Lavado y Calcinación → 2 reacciones.

MB-D: 3 reacciones → Lavado → 1 reacción → Lavado → reacción → Lavado → reacción.

Los resultados para las pruebas realizadas con los catalizadores *MB-B* y *MB-E* se muestran en la Figura 23. En ambos casos, el descenso en la actividad se controla parcialmente con el tratamiento de lavado, obteniéndose una conversión similar a la próxima anterior. Esto se observa más claramente para la muestra *MB-B*, donde los dos procedimientos de lavado originan el mismo efecto. Hay una recuperación parcial de la actividad pero luego continúa la caída. Los datos experimentales se comparan con los reportados por *Boger et al.*,^[20] para reacciones consecutivas sin tratamientos intermedios. La referencia citada es una de las pocas que analiza el reuso de monolitos en este tipo de sistemas, aunque no reporta datos precisos de contenido de paladio en los catalizadores.

Los procedimientos de limpieza, controlan parcialmente el descenso de actividad, pero este no se estabiliza y continúa para las siguientes reacciones. Es destacable el efecto que tiene la calcinación sobre el bloque *MB-E*, al recuperar la actividad que tenía 5 reacciones antes.

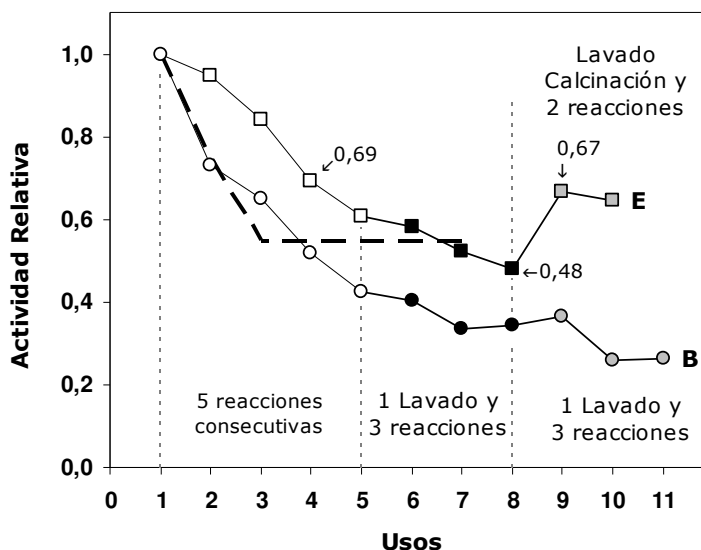


Figura 23. Actividad relativa con el reuso para los catalizadores *MB-B*, *MB-E*. La línea a trazos corresponde a los datos reportados *Boger et al.*^[20] para reacciones consecutivas sin tratamientos intermedios. Condiciones: 373 K , 413 kPa , 60 min , 250 cm^3 , 800 rpm .

Los resultados de la secuencia lavado-reacción (*DL*, *DLL*, *DLLL*) después de tres reacciones consecutivas (*D1*, *D2*, *D3*) realizada con el catalizador *MB-D*, se presentan en la Figura 24.

Al igual que en las pruebas anteriores, se observa un descenso continuo de la actividad, el cual se controla con los procedimientos de lavado y reducción antes de cada reacción. La conversión obtenida en los tres ensayos con lavado intermedio se mantuvo estable, con un valor entre 22-25%. Aunque no se recupera la actividad original (37%) la técnica se muestra efectiva al menos para estabilizar el descenso en la actividad mostrada en los ensayos iniciales.

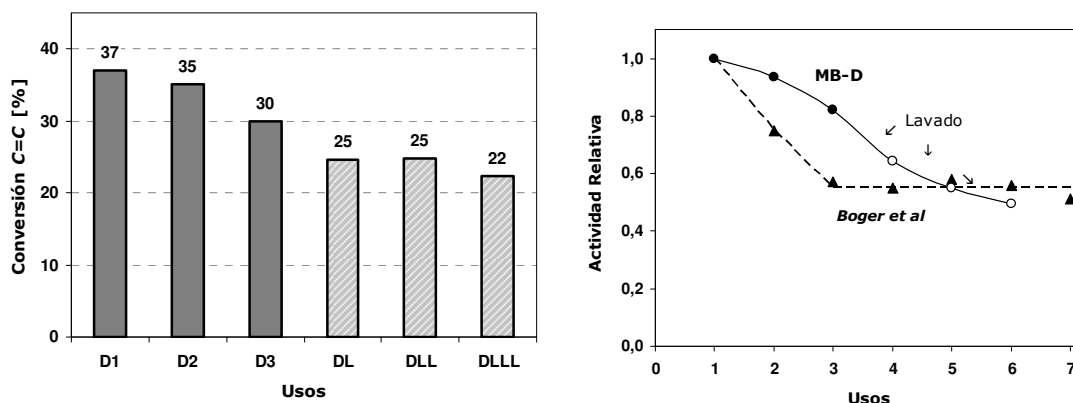


Figura 24. Variaciones en la actividad para la secuencia de reacción-lavado empleando la muestra *MB-D* comparados con datos de *Boger et al*^[20] Condiciones: 373 K, 413 kPa, 30 min, 800 rpm.

En la Figura 25, se pueden ver imágenes comparativas de los monolitos usados y recuperados por calcinación. Se hizo además, un análisis de la superficie del monolito por medio de imágenes *SEM*, antes y después del uso (previo lavado). Las imágenes que se muestran en la Figura 26, no presentan diferencias que puedan atribuirse a la acumulación de grasa.

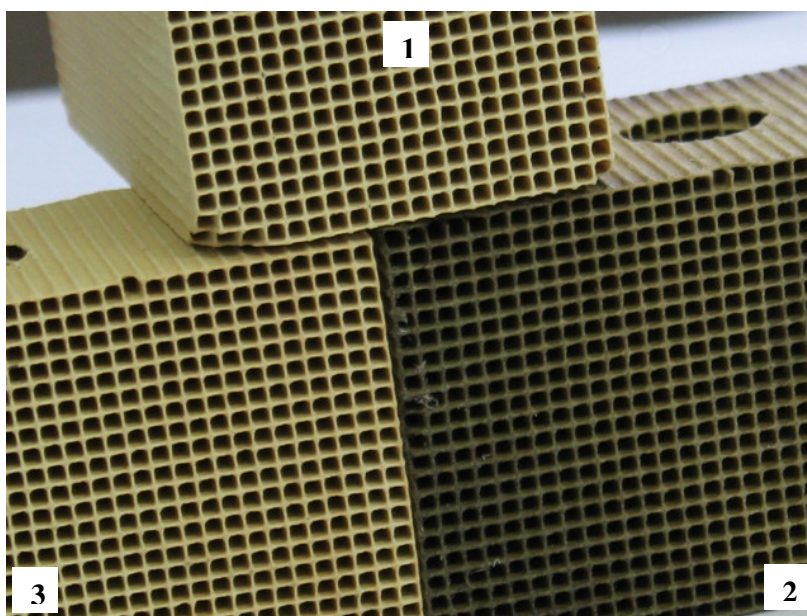


Figura 25. Monolitos después del tratamiento de calcinación.
1. Monolito sin usar. 2. Monolito usado. 3. Monolito recuperado por calcinación.

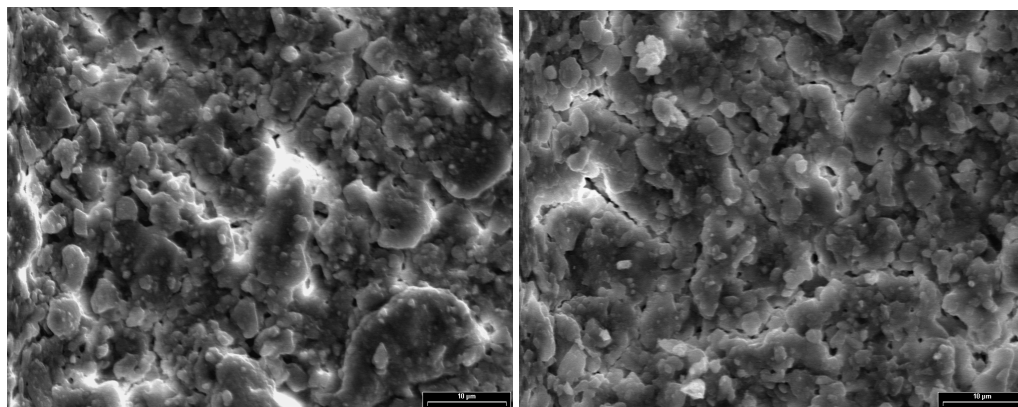


Figura 26. Micrografía SEM de la superficie del monolito MB-B, antes y después del uso. 10µm.

Ambas pruebas, demuestran que el método de limpieza resulta efectivo y recupera en buena parte la actividad del catalizador. Es una técnica de tratamiento sencilla y que permite lograr más de 10 reacciones con el mismo monolito, manteniendo su actividad por encima del 50% del valor inicial.

La formación de productos en las reacciones con procedimientos intermedios de regeneración se muestra en la Figura 27. Se observa un cambio en los valores para la primera reacción, en la cual el catalizador es más activo. Después de lavar y calcinar, la distribución de productos no cambia apreciablemente, lo que demostraría que el metal no sufre modificaciones apreciables después de los tratamientos.

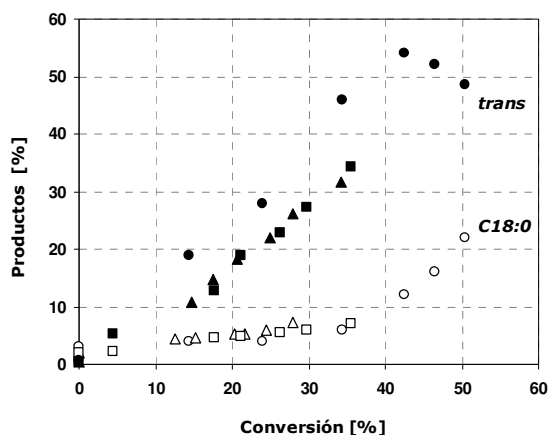


Figura 27. Formación de productos para las secuencias. OMB-E. ΔMB-EL (lavado). □MB-ELC (lavado y calcinado).

Además de comprobar la posibilidad de emplear el catalizador monolítico en la reacción estudiada, el diseño *MB* también presentó un buen desempeño como agitador, probablemente asociado a su tamaño, que le permite mover gran cantidad de líquido. Con un ajuste adecuado de la velocidad se logran vencer las resistencias externas a la transferencia de masa. Sin embargo, se observó que no todos los canales están igualmente favorecidos por el flujo, lo que origina limitaciones a la transferencia de masa en su interior y un ineficiente uso del catalizador. Por esto, resulta interesante analizar el efecto que tendría sobre la hidrogenación, el uso de otros diseños de las paletas del agitador monolítico.

4.3. Catalizador Pd/Monolito-comercial-C90

Reacciones de hidrogenación de aceite se realizaron a dos velocidades de agitación. Los resultados de actividad en el tiempo se presentan en la Figura 28, junto con los resultados de selectividad. Estos nuevos datos, confirman los obtenidos anteriormente, con respecto al aumento de la actividad al incrementar la agitación.

En el caso de la selectividad, se puede observar que el catalizador C90, muestra menores valores de formación de isómeros *trans* con respecto a MB, a las mismas condiciones de operación y para iguales valores de conversión. Las diferencias de selectividad asociadas al diseño, se deben principalmente a la forma como se transporta el hidrógeno y al flujo en los canales en cada caso. Es probable que en los monolitos C90, el flujo presente una mejor distribución y se favorezca de igual forma por todos los canales.

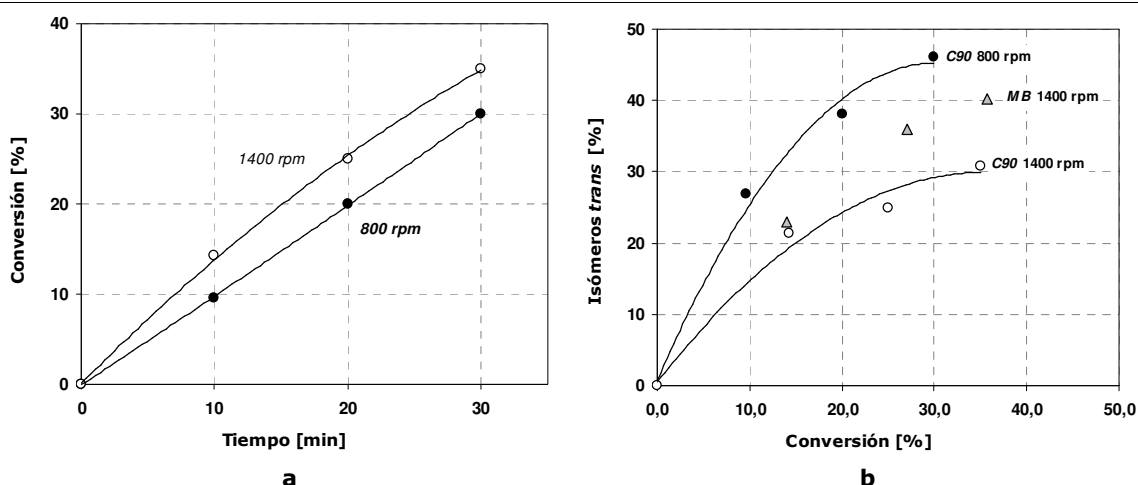


Figura 28. Hidrogenación de aceite usando el catalizador Pd/Monolito-comercial C90. **a.** Conversión de C=C en el tiempo a dos velocidades de agitación. **b.** Formación de productos *trans* como función de la conversión a diferentes velocidades de agitación. También se presentan los datos comparativos de selectividad del catalizador MB con cantidad similares de paladio.

Para analizar el efecto de la velocidad y sus consecuencias en el transporte de H_2 , se realizaron pruebas a diferentes velocidades de agitación. Según se observó en las pruebas de agitación, incrementos en la velocidad de rotación (N) generan mejores condiciones de transferencia, aumentando la velocidad en los canales y el valor del coeficiente $k_{GL}a$. Esto permite predecir un aumento en la actividad, dadas las mejores condiciones de transporte del gas.

Los resultados de actividad y selectividad se presentan en la Figura 29, a diferentes velocidades de agitación. A partir de los datos de velocidad de reacción y los coeficientes de transferencia de masa, se realizaron los cálculos que se muestran en la Tabla 9.

Los valores del módulo de Weisz-Prater, se obtuvieron considerando una masa de catalizador de $3,87 \times 10^{-4}$ kg, determinada a partir del volumen ($0,2454 \times 10^{-6}$ m³) de catalizador en el monolito (según los parámetros geométricos de la Tabla 4) y una densidad del catalizador de 1574 kg·m⁻³. Para los cálculos de Ca_{GL} se usaron los valores del k_La de la Fig.13. En el caso del Ca_{LS} se emplearon los datos de velocidad de la Fig.5 y el número de Sherwood se obtuvo con la ecuación $Sh=c \cdot (L_c/d_c \cdot Pe)^{-0,33}$. Esta correlación,

además de las propiedades de las fases, considera aspectos de la geometría redondeada de los canales ($c=1,615$), así como la longitud (L_c) y el diámetro (d_c).

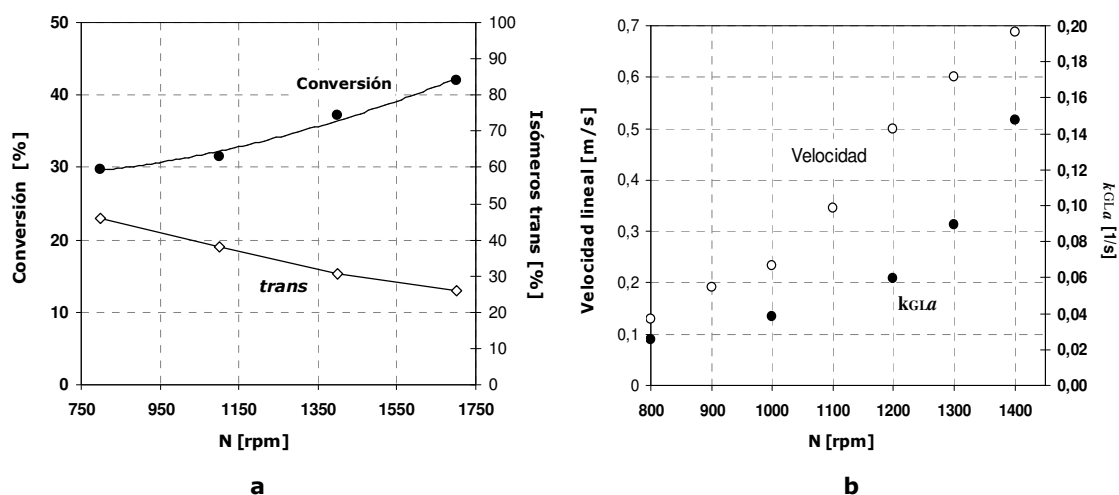


Figura 29. Hidrogenación de aceite usando el catalizador *Pd/Monolito-comercial C90*.
a. Conversión de $C=C$ y formación de isómeros *trans* en función de la velocidad de agitación.
b. Velocidad lineal en los canales y k_{GLa} para diferentes velocidades de agitación.

Tabla 10. Valores del número de *Carberry* (Ca) y del módulo de *Weisz-Prater* (Φ) para el hidrógeno y el triglicérido en la reacción de hidrogenación de aceite, empleando un catalizador *Pd/Monolito-comercial C90*. Condiciones de reacción: 250 cm^{-3} , 413 kPa y 373 K.

N	Φ_{H_2}	Φ_{TG}	$Ca_{GL H_2}$	$Ca_{LS H_2}$	$Ca_{LS TG}$
800	10	4,4	1,0	0,8	$\ll 0,05$
1100	11	4,7	1,0	0,6	$\ll 0,05$
1400	12	5,5	0,54	0,6	$\ll 0,05$
1700	15	6,8	0,08	0,5	$\ll 0,05$

Los valores del módulo de *Weisz-Prater* ($\Phi > 1$), indican una fuerte limitación a la transferencia de masa interna para ambas especies. En el caso del triglicérido esto probablemente esté asociado al gran tamaño de la molécula ($d_{mol} \approx 10 \text{ \AA}$), además del espesor de la capa de catalizador ($\sim 14 \text{ \mu m}$). Para el hidrógeno, las limitaciones difusionales se ven incrementadas por la reducida concentración del gas en las proximidades del catalizador, especialmente a bajas velocidades de agitación. Pero aún cuando la transferencia de H_2 mejore por efecto de la agitación, las resistencias difusionales internas no desaparecen. Esto corrobora, que no es fácil eliminar las resistencias internas a la transferencia en la reacción de hidrogenación de aceites.^[16,22]

Los valores del módulo Φ , se incrementan con el aumento de la agitación, pero la relación Φ_{TG}/Φ_{H_2} se mantiene aproximadamente constante. Este comportamiento típico también lo observaron *Jonker et al*^[14] en un catalizador particulado y *Waghmare et al*^[17] empleando un catalizador monolítico.

Con respecto a la transferencia de masa externa gas-líquido, el número de *Carberry* permite determinar que las limitaciones son muy importantes, pero que desaparecen para altas velocidades de agitación.

A diferencia del catalizador *MB*, con el diseño *C90*, a velocidades de agitación de 1700 rpm no hay resistencia a la transferencia de masa gas-líquido. Se puede destacar que los valores experimentales de k_{GL} (Fig.13b) son mayores en el monolito *MB* que en *C90*, diferencia que tal vez no sea real y se deba a los diferentes métodos por los que se obtuvieron.

En el interior de los canales, la reacción está limitada por la transferencia de hidrógeno en la interfase líquido-sólido, pero no así para el triglicérido.

Es claro que la alta agitación mejora las condiciones de reacción para el agitador-catalítico *C90*, sin embargo, también se observó que estas severas condiciones causan deterioro en la estructura. Las vibraciones propias del eje por encima de 1400 rpm y el contacto prolongado del monolito con el aceite, causaron debilitamiento del sustrato. Esto originó desprendimiento de partes del material cerámico y en algunos casos rotura total del monolito. Por lo tanto, a las condiciones de reacción estudiadas, una velocidad máxima de $N=1400$ rpm, es la adecuada para este diseño de agitador catalítico. Un mayor valor de N , podría originar daños a la estructura, pero uno menor genera condiciones desfavorables de transferencia.

Con respecto a la posibilidad del reuso. El diseño *C90*, también presentó tendencia a la desactivación como se observó con el *MB*. La Figura 30, muestra los resultados de actividad relativa para el catalizador *C90*, comparado con un diseño *MB* con un contenido de paladio similar. La mayor caída de actividad se puede deber principalmente, a la pérdida de material de la estructura en cada ciclo. Finalmente después de 3 o 4 reacciones consecutivas, la estructura no resiste y se fragmenta imposibilitando futuros reusos.

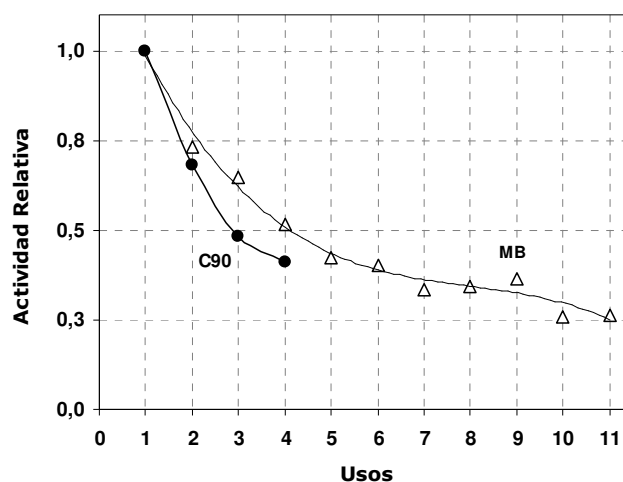


Figura 30. Efecto del reuso en la hidrogenación de aceite usando el catalizador *Pd/Monolito-comercial C90*.

4.4. Catalizador *Pd/Monolito-comercial-C50*

En las pruebas de agitación el diseño *C50* mostró buenos resultados para la transferencia de hidrógeno, lo que se puede atribuir a su diseño.

Pruebas comparativas de hidrogenación de aceite con el agitador-catalizador *C50* se realizaron a las mismas condiciones de operación y contenido de paladio que los monolitos *C90* y *MBC*.

Los resultados de actividad que se presentan en la Figura 31. Muestran en todos los casos un aumento en la actividad con un incremento de la velocidad de agitación, que también lleva asociado un incremento en la formación de productos *trans*.

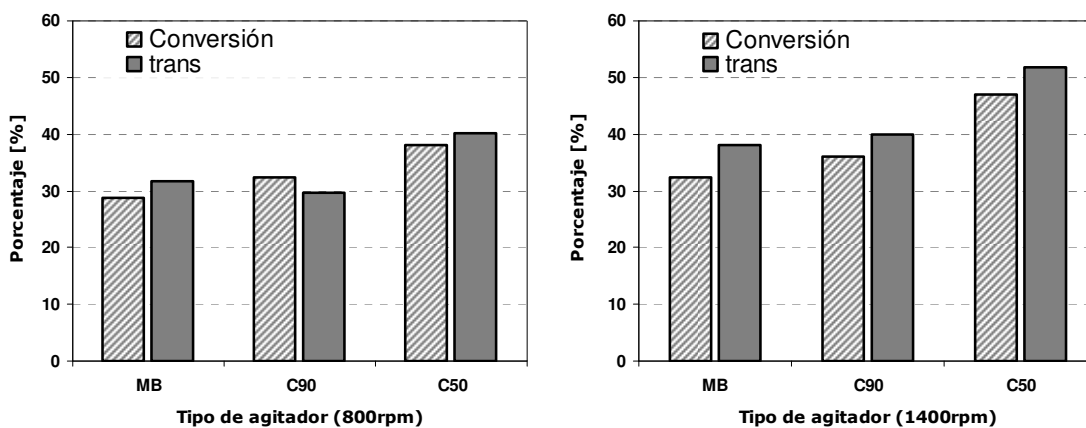


Figura 31. Resultados de actividad para la hidrogenación de aceite con los diferentes diseños de catalizador Pd/Monolito-comercial. Condiciones: 250 cm³, 413 kPa, 373 K, 30 min. 9 kg_{Pd}/kg_{aceite}.

El agitador monolítico *MB*, tiene los menores niveles de actividad en los dos casos estudiados. En cuanto a los catalizadores *C50* y *C90* sus resultados de actividad difieren, siendo mayor para *C50*. El catalizador Pd/Monolito-cerámico *C50*, es el que resulta más activo en los dos casos estudiados y el efecto global observado, es un incremento de la actividad en el orden $MB < C90 < C50$.

Dado que todas las condiciones de operación son idénticas, las diferencias entre los diferentes agitadores pueden atribuirse al diseño y al tipo de agitación que generan.

La fragilidad del diseño *C50* no permitió realizar pruebas completas de su rendimiento en cuanto a reuso y estabilidad. Aunque es claro que si se superan las dificultades relacionadas con su resistencia sería el catalizador con mejores posibilidades en la reacción a las condiciones estudiadas. La Figura 32, presenta imágenes del monolito antes y después del uso que evidencian el desgaste de la estructura.

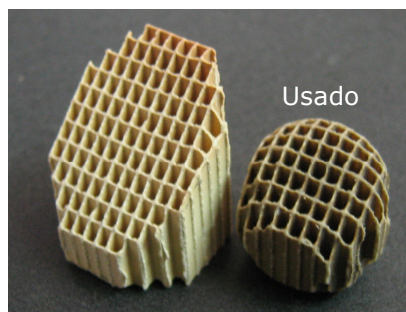


Figura 32. Monolitos *C50* antes y después de usarse en la reacción de hidrogenación de aceite.

Si bien, el monolito *Pd/Monolito-cerámico C50* presenta el mejor desempeño como agitador-catalizador, su resistencia mecánica es muy inferior comparada con los otros diseños según se observó durante las reacciones. La forma de corte debilita la estructura del monolito y al manipularlo se fragmenta a tal punto que imposibilita su reuso. Si se superan los problemas de fragilidad, usando un sustrato diferente por ejemplo, este diseño presentará las mejores posibilidades.

Referencias

1. Irandoust S.; Andersson, B.
Monolithic catalysts for nonautomobile applications.
Catal. Rev. Sci. Eng. 30(3) (1988) 341-392.
2. Avila. P.; Montes, M.; Miró; E.E.
Monolithic reactors for environmental applications. A review on preparation technologies.
Chem. Eng. J. 109 (2005) 11-36.
3. Tomašić, V.; Jović, F.
State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors. *Appl. Catal. A: General.* 311 (2006) 112-121.
4. Starý, T.; Šolcová, O, Schneider, P.; Marek, M.
Effective diffusivities and pore-transport characteristics of washcoated ceramic monolith for automotive catalytic converter. *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 5934-5943.
5. Gulati, S. T.
Ceramic catalyst supports for gasoline fuel. *Chem. Ind.* 71 (1998) 15.
6. Vergunst, T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Optimization of geometric properties of a monolithic catalyst for the selective hydrogenation of phenylacetylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2801-2809.
7. Hoek, I.
Towards the catalytic application of a monolithic stirrer reactor.
Ph.D. Thesis. Technische Universiteit Delft, 2004.
8. Perry, R.H.; Green, D.W.
Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill. New York, USA. 1984.
9. Trivedi, R.K.; Vasishtha, A.K.
Effect of agitation in the hydrogenation of castor oil. *JAOCS*, Vol. 74, No. 8 (1997) 957-962.
10. Stadtaus, M.; Weiss, H.J.; Himmelsbach W.; Smith, J.
Mechanical design aspects for high-performance agitated reactors. *Chem. Eng.* April 2010. 38-46
11. McCabe, W.L.; Smith, J.C.
Operaciones básicas de Ingeniería química: Volumen 1. Reverté. España. 1981.
12. Rieger, F.; Ditzl, P.; Novák, V.
Vortex depth in mixed unbaffled vessels. *Chem. Eng. Sci.* 34 (1979) 397-403.
13. Fernández, M.B.; Tonetto, G.M.; Crapiste, G.H.; Damiani, D.E.
Revisiting the hydrogenation of sunflower oil over a Ni catalyst.
J. Food Eng. 82 (2007) 199-208.
14. Jonker, G.H.
Hydrogenation of edible oils and fats. PhD. Thesis. Groningen University. 1999.
15. Silva, F.A.; Martinez, D.S.; Ruiz, J.A.C.; Mattos, L.V.; Hori, C.E.; Noronha, F.B.
The effect of the use of cerium-doped alumina on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ and Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts on the partial oxidation of methane.
App. Catal. A: General 335 (2008) 145-152.
16. Zieverink, M.M.P.; Kreutzer, M.T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Combined hydrogenation and isomerization combined hydrogenation and isomerization under diffusion limiting conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9668-9675.
17. Waghmare, Y.G.; Bussard, A.G.; Forest, R.B.; Knopf, F.C.; Dooley, K.M.
Partial hydrogenation of soybean oil in a piston oscillating monolith reactor
Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 6323-6331.
18. De Lathouder, K.; Bakker, J.; Kreutzer, M.T.; Wallin, S.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Structured reactors for enzyme immobilization: A monolithic stirrer reactor for application in organic media. *Chem. Eng. Res. Des.*, 84(A5) (2006): 390-398.
19. Hoek, I.; Nijhuis, T.A.; Stankiewicz, A.I.; Moulijn, J.A.
Performance of the monolithic stirrer reactor: applicability in multiphase processes.
Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 4975-4981.
20. Boger, T.; Zieverink, M.M.P.; Kreutzer, M.T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.; Addiego, W.P.
Monolithic catalysts as an alternative to slurry systems: Hydrogenation of edible oils.
Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 2337-2344.
21. Alonso, D.M.; Mariscal, R.; Moreno-Tost, R.; Zafra Poves, M.D.; López Granados, M.
Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/ γ -Al₂O₃ catalysts.
Catal. Communications. 8 (2007) 2074-2080.
22. Veldsink, J. W.; Bouma, M. J.; Schöön, N. H.; Beenackers, A. C. M.
Heterogeneous Hydrogenation of Vegetable Oils: A Literature Review
Catal. Rev.-Sci. Eng. 1997, 39, 253-318.

Capítulo 5

Cordierita

Hidrogenación de aceite vegetal en un reactor con agitador monolítico con un catalizador Pd/ γ -Al₂O₃/Cordierita

Resumen

Se prepararon catalizadores monolíticos usando un sustrato de cordierita recubierto con un catalizador de Pd/ γ -Al₂O₃. El catalizador se obtuvo por impregnación a humedad incipiente de nitrato de paladio en γ -alúmina. Con el Pd/ γ -Al₂O₃ en polvo se preparó una suspensión para realizar el recubrimiento por inmersión de los monolitos. Los catalizadores se caracterizaron por AAS, SEM-EDX y TEM, isoterma de N₂ y pérdida de peso del recubrimiento en la prueba de adherencia por ultrasonido. Ambos catalizadores, monolítico y en polvo, se probaron en la reacción de hidrogenación de aceite de girasol y se compararon los resultados de actividad y selectividad.

1. Introducción

En el Cap. 4, se describió el uso de monolitos de origen comercial como catalizadores en la reacción de hidrogenación de aceite de girasol. Con los monolitos comerciales fabricados en cordierita y reimpregnados con paladio, se obtuvieron buenos resultados de actividad, se demostró la viabilidad de usarlos en un MSR para hidrogenar aceites y se estudió la posibilidad del reuso de dichos catalizadores. Sin embargo, estos monolitos están preparados para catalizar múltiples reacciones en fase gas, por lo que contienen una variedad de metales diferentes al usado como fase activa en este trabajo, así como un soporte compuesto de una mezcla de Al₂O₃, CeO₂ y ZrO₂.

Con el propósito de analizar el rendimiento en reacción de un catalizador con un único soporte de alúmina y basado solamente en paladio, se realizaron ensayos con monolitos cerámicos de cordierita recubiertos con un catalizador de Pd/ γ -Al₂O₃. Los resultados y análisis de los datos obtenidos se presentan en este capítulo.

2. Preparación de monolitos cerámicos

Las técnicas que se conocen actualmente para la preparación de monolitos cerámicos se pueden clasificar en tres tipos: 1. Extrusión del material catalítico para construir un monolito donde el catalizador constituye la estructura misma. 2. Impregnación directa del componente activo sobre la superficie de un monolito construido en un material que pueda servir de soporte catalítico. 3. Recubrimiento del monolito por inmersión en algún tipo de suspensión que puede contener la fase activa directamente. Este procedimiento se conoce como *recubrimiento por inmersión*, o “*washcoating*” en la literatura técnica.

El recubrimiento de monolitos por inmersión es objeto de permanente investigación, son numerosas las patentes registradas al respecto y son abundantes los estudios publicados. Sin embargo, las técnicas de preparación de catalizadores monolíticos han sido generalmente desarrolladas por las compañías industriales y los detalles de esas técnicas y sus procedimientos son parte de la confidencialidad empresarial.

Las investigaciones al respecto incluyen nuevas técnicas y equipos para la elaboración del sustrato,^[1] procedimientos para el recubrimiento y carga del catalizador^[2,3] así como estudios sobre los soportes y sus propiedades para lograr adecuadas condiciones de recubrimiento.^[4] *Nijhuis et al.*,^[5] *Cybulski et al.*^[6] y *Ávila et al.*^[7] presentaron revisiones extensas sobre los métodos de preparación, recubrimiento y carga de la fase activa en monolitos.

La preparación de un catalizador monolítico por el método del “*washcoating*” consiste principalmente en recubrir el sustrato cerámico construido de un material químicamente inerte, con un material poroso que servirá de soporte para la fase activa.^[5] El sustrato cerámico más empleado es la cordierita ($2MgO:5SiO_2:2Al_2O_3$) y aunque pueden usarse otros soportes, la alúmina^[8] (Al_2O_3) es el más comúnmente empleado. La técnica consiste básicamente en introducir el monolito en una suspensión del soporte de manera que este quede adherido a la superficie.^[7]

Las propiedades de la suspensión tienen gran influencia en las características del recubrimiento obtenido. La porosidad y área superficial del sustrato, así como las propiedades reológicas de la suspensión pueden controlarse para mejorar la adherencia del soporte. Entre las características de la suspensión se destacan el tamaño de partícula,^[9] el agregado de un agente aglutinante,^[10] el contenido de sólidos y las propiedades fisicoquímicas, principalmente la viscosidad.^[4]

En el caso que el soporte no contenga al catalizador y una vez que este se ha aplicado a la estructura cerámica, el siguiente paso será la impregnación de la fase catalítica. *Mogalicherla et al.*^[11] estudiaron la preparación de catalizadores monolíticos con $Pd/\gamma-Al_2O_3$ y encontraron diferentes las condiciones óptimas para el recubrimiento y para la impregnación de monolitos cerámicos.

Finalmente cuando se ha adicionado la fase activa las muestras se someten a un tratamiento de calcinación bajo condiciones controladas. Este procedimiento descompondrá los componentes no metálicos del precursor, que a menudo es una sal orgánico-metálica y dejará libre al metal impregnado sobre el monolito.

La técnica de recubrimiento por inmersión fue la que se empleó para preparar los catalizadores monolíticos que se utilizaron en la hidrogenación de aceite de girasol.

3. Caracterización

Suspensión catalítica para el recubrimiento

El soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*Procatalyse, spherelite 505*), a partir del cual se preparó el catalizador y la suspensión catalítica para el recubrimiento de los monolitos, se analizó para determinar sus características morfológicas. Se realizaron isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K sobre las muestras del soporte previamente degasificadas a 180 °C y se determinaron los valores de superficie específica *BET*, radio medio de poro y volumen de poros, (Modelo *BJH*^[12]). Una vez impregnado el soporte con el paladio, un análisis por AAS del $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en polvo reportó un contenido del metal de 3,8%. El tamaño de la partícula metálica de paladio determinada por *TEM* fue de 3 nm. La Tabla 1, resume los resultados de caracterización para el soporte y para el catalizador, y la Figura 1 muestra la distribución de tamaño de poros de ambos materiales.

Tabla 1. Propiedades del soporte y del catalizador.

Material	Pd [% P/P]	S_{BET} [m^2g^{-1}]	D_p [Å]	V_p [cm^3g^{-1}]
Soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	249,53	31,2 53,4	0,40
Catalizador $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,8	237,57	34,2 53,7	0,34

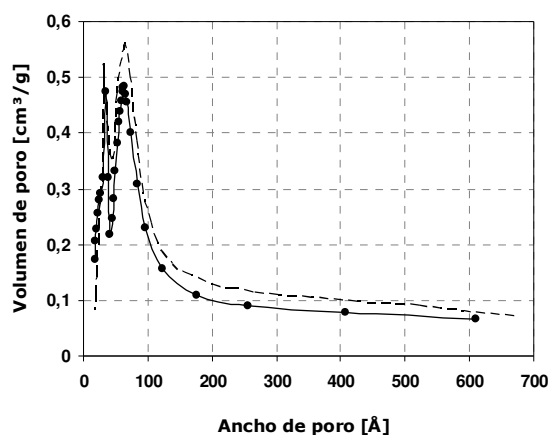


Figura 1. Comparación de la distribución de tamaño de poros entre el catalizador (-●-) y el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (---).

El agregado de paladio (3,8%P/P) modificó levemente el volumen de poro (de 0,40 a 0,34 cm^3g^{-1}) y el área superficial específica presentó una leve disminución de 249,5 para la alúmina a 237,6 para el catalizador.

También se observa de la Figura 1, que el tamaño de poro no se modificó apreciablemente. *Mogalicherla et al*,^[11] reportaron la misma tendencia en los resultados de análisis superficial al impregnar paladio sobre γ -alúmina.

El catalizador de $Pd/\gamma-Al_2O_3$ molido que se mezcló con el agente aglutinante de bohemita para preparar la suspensión catalítica, se analizó y presentó un tamaño de partícula de 2 μm , y el tamaño del 90% del total de las partículas fue menor a 11,0 μm .

La distribución de tamaño de partícula afecta la estabilidad de la suspensión y sus propiedades adherentes.^[4,11] Por esto, durante el proceso de molienda se realizaron mediciones periódicas de distribución de tamaño de partícula hasta alcanzar los valores que se presentan en la Tabla 2. El tamaño promedio de partícula es similar en magnitud a los presentados en la literatura para la preparación de catalizadores de $Pd/\gamma-Al_2O_3$ ^[11].

Tabla 2. Propiedades de la suspensión catalítica.

Catalizador	Tamaño de partícula		"Binder"	Viscosidad [cP]	pH	Sólidos [%]
	d ₅₀ [μm]	d ₉₀ [μm]				
$Pd/\gamma-Al_2O_3$	4,8	11	Bohemita	5,1	3,3	34

Recubrimiento

El recubrimiento se realizó directamente sobre la superficie del sustrato sin el uso de un "primer" y por inmersión en la suspensión catalítica. La cantidad de catalizador impregnado se determinó por análisis gravimétrico y se requirieron 3 procedimientos de inmersión para obtener una carga de 100 mg de catalizador recubriendo el monolito. También se realizaron pruebas de adherencia del recubrimiento por la técnica de ultrasonido, análisis de área superficial *BET* y microscopía electrónica de barrido. Los resultados promedio para los monolitos de cordierita recubiertos (*PC*) se muestran la Tabla 3.

Tabla 3. Monolitos cerámicos de cordierita, *PC*, ($Pd/\gamma-Al_2O_3$ /Cordierita)

Monolito	Carga Catalizador* [mg]	BET [m ² /monolito]	Volumen de poro cm ³ /monolito	Pérdida de recubrimiento** [%]
PC	99,7 ± 6,0	18,7 ± 0,6	0,026 ± 0,0014	no detectado

* Después de la calcinación. Valores obtenidos sobre un total de 10 muestras.

** Porcentaje de pérdida de catalizador en la prueba de ultrasonido.

Los resultados para los monolitos preparados con la suspensión de $Pd/\gamma-Al_2O_3$ muestran que se obtiene una muy buena adherencia del recubrimiento. Esto se debe principalmente a la afinidad química entre el soporte del catalizador, el agente aglutinante y el sustrato (todos contienen alúmina). El uso del "binder" es necesario para obtener una buena adherencia del recubrimiento.^[11] El "binder" de alúmina contiene iones acuosos poliméricos y diméricos en la forma $[Al(H_2O)_4OH]_2^{4+}$ unidos entre si a través de puentes de Al-O-Al. Este tipo de iones pueden reaccionar con las partículas de óxido del material catalítico durante la etapa de preparación de la suspensión y también durante la etapa de calcinación del monolito recubierto, formando una red de óxidos metálicos que permite mejorar la fuerza del recubrimiento.

En un análisis de la distribución de tamaño de poros para los monolitos *PC*, como el que se muestra en la Figura 2, no se observan diferencias apreciables al comparar con los resultados correspondientes al catalizador $Pd/\gamma-Al_2O_3$ en polvo.

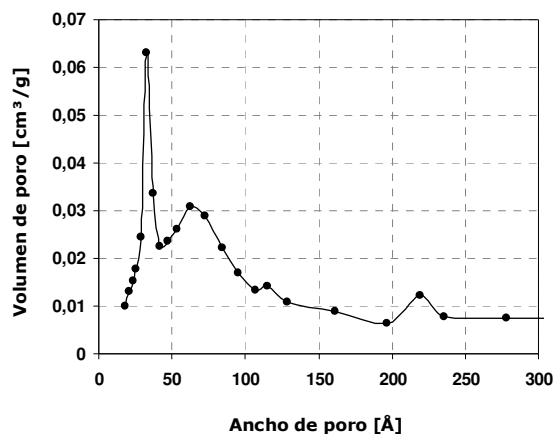


Figura 2. Distribución de tamaño de poros en el monolito $Pd/\gamma-Al_2O_3/Cordierita$.

La Figura 3 muestra imágenes del monolito preparado y del recubrimiento obtenido por "washcoating". Un análisis *SEM* de los monolitos recubiertos permitió estimar el espesor de la capa de recubrimiento en un valor aproximado de 4 μm . Los resultados se obtuvieron promediando mediciones en 20 diferentes puntos en el perímetro de los canales y los resultados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Mediciones del espesor del recubrimiento de los monolitos cerámicos de cordierita, *PC*, ($Pd/\gamma-Al_2O_3/Cordierita$)

Monolito	Promedio [μm]	Mínimo [μm]	Máximo [μm]	Desviación Estándar [μm]
PC	4,05	1,25	6,50	1,67

Dadas las condiciones abrasivas del flujo bifásico a las cuales será sometido el monolito en reacción, se requiere una preparación cuidadosa del recubrimiento y pruebas que confirmen la buena adherencia de la capa sobre el sustrato.

A partir de las imágenes *SEM* se puede observar que se obtuvo un recubrimiento homogéneo y completo sobre toda la superficie del monolito y aunque se observa la usual acumulación de material en las esquinas (Fig.3a), ésta es mucho menor que en el caso de los monolitos comerciales. El mayor espesor del recubrimiento en las esquinas es común en el "washcoating" de monolitos de canales cuadrados^[11,13,14]. Si son pocas las inmersiones del monolito en la suspensión de recubrimiento, la carga de catalizador no será muy alta (~10% en peso), el espesor de la capa será solo de unas pocas micras y la acumulación de material en las esquinas no será apreciable.^[11]

En las paredes se observa la capa delgada de recubrimiento y algunas pequeñas protuberancias (indicadas con flechas en la Fig.3b), si este material no está fuertemente adherido es posible que se originen pérdidas de catalizador, asociadas a desprendimientos como se observó en el caso de los monolitos comerciales.

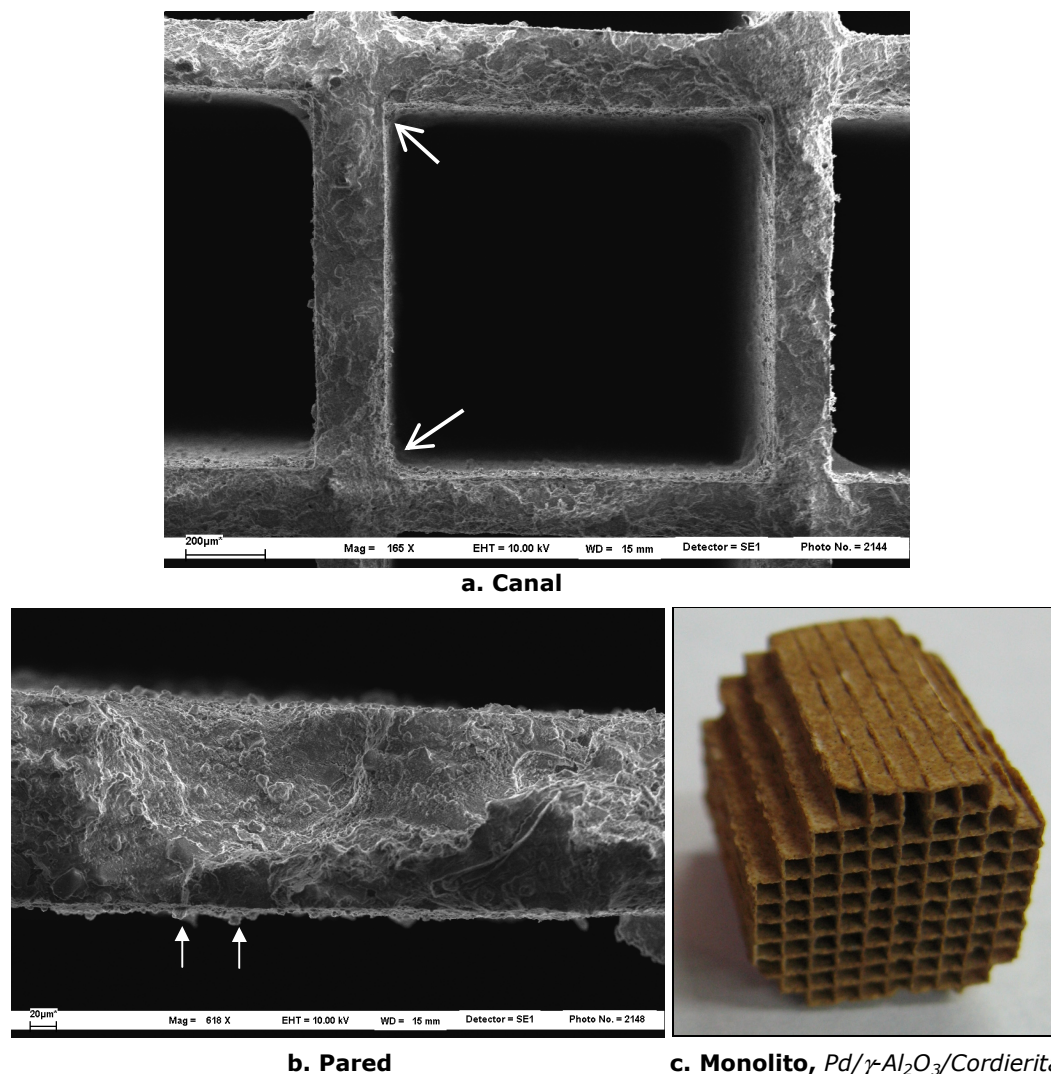


Figura 3. Imágenes del monolito Pd/ γ -Al₂O₃/Cordierita. **a.** Micrografías SEM del perfil de los canales del monolito (200 μ m 160x). **b.** Micrografía SEM del perfil de la pared de un canal (20 μ m, 600x). **c.** Pieza de monolito preparado para usar en reacción.

El monolito preparado presenta una coloración homogénea (Fig.3c) sin regiones oscuras o cambios de color por efecto de las condiciones de tratamiento térmico o de preparación. Modificaciones en el color pueden dar idea de agrupación o redistribución del paladio en el recubrimiento especialmente después de tratamientos de calcinación.^[11,15]

Pruebas de adherencia adicionales en las que se compararon los monolitos preparados PC y comerciales MC, y cuyos resultados se muestran en la Tabla 5, mostraron que en el caso de las muestras comerciales se presenta un porcentaje de pérdida superior al 3,0%. Se determinó visualmente que esta pérdida se debía al desprendimiento de partes del sustrato debilitado por la operación de corte al preparar el monolito y no por desprendimiento del soporte catalítico específicamente. En los monolitos preparados, en cambio, no se observaron pérdidas de material del recubrimiento ni del sustrato, y en este sentido representan una importante mejora con respecto a los monolitos comerciales probados anteriormente en la reacción de hidrogenación de aceite.

Tabla 5. Resultados comparativos de la prueba de adherencia entre los monolitos cerámicos de cordierita, PC y muestras comerciales, MC. Se analizaron dos muestras de cada monolito.

Monolito	Muestra [N°]	Carga Catalizador [mg]	BET [m ² /monolito]	Pérdida de recubrimiento [%]
PC	1	89,0	16,4	no detectado
	2	85,0	15,9	
MC	1	–	34,9	3,5
	2	–	34,4	3,1

La suspensión catalítica que se evaporó, secó y calcinó para usarse en reacción con el propósito de comparar los resultados de hidrogenación con los obtenidos usando los monolitos, se caracterizó y los datos se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Propiedades de la suspensión catalítica.

S _{BET} [m ² g ⁻¹]	D _p [Å]	V _p [cm ³ g ⁻¹]
207,26	35,2	0,25

4. Hidrogenación de aceite de girasol con el catalizador Pd/γ-Al₂O₃

Siguiendo la metodología descrita en el Cap. 3, se realizaron pruebas de hidrogenación de aceite de girasol con el catalizador preparado. Los experimentos incluyeron reacciones con el catalizador Pd/γ-Al₂O₃ en polvo a dos diferentes velocidades de agitación. Todos los experimentos se realizaron por duplicado y se emplearon muestras idénticas del catalizador preparadas bajo las mismas condiciones.

Para probar la actividad del catalizador en polvo, se realizaron reacciones de hidrogenación de aceite de girasol a las mismas condiciones de operación seleccionadas para los monolitos y usando como catalizador Pd/γ-Al₂O₃. El catalizador se obtuvo por calcinación (500 °C) de la suspensión usada para el recubrimiento de los monolitos.

Las pruebas de hidrogenación se realizaron usando un reactor de tanque agitado con paletas inclinadas (45°) convencionales y con el catalizador en polvo. La cantidad de catalizador fue de 200 mg, equivalente a la carga de catalizador en el recubrimiento de los monolitos y se hidrogenaron 250 cm³ de aceite de girasol.

Los resultados de actividad (Fig. 4a) muestran que el catalizador resulta altamente activo y se observa que el incremento de la velocidad de agitación tiene como efecto un aumento en la conversión de dobles enlaces, C=C. A medida que se aumenta la velocidad de rotación se mejora la agitación y disminuyen las limitaciones a la transferencia de masa gas-líquido, incrementando la concentración de H₂ y favoreciendo las reacciones de hidrogenación.^[16] La conversión se incrementa 27 unidades porcentuales aproximadamente al aumentar la velocidad de agitación de 800 a 1400 rpm. La Figura 4b, muestra los diferentes patrones de flujo en el reactor para las dos velocidades de agitación y se puede observar el mezclado más intenso al aumentar las revoluciones del agitador (ver Cap. 4).

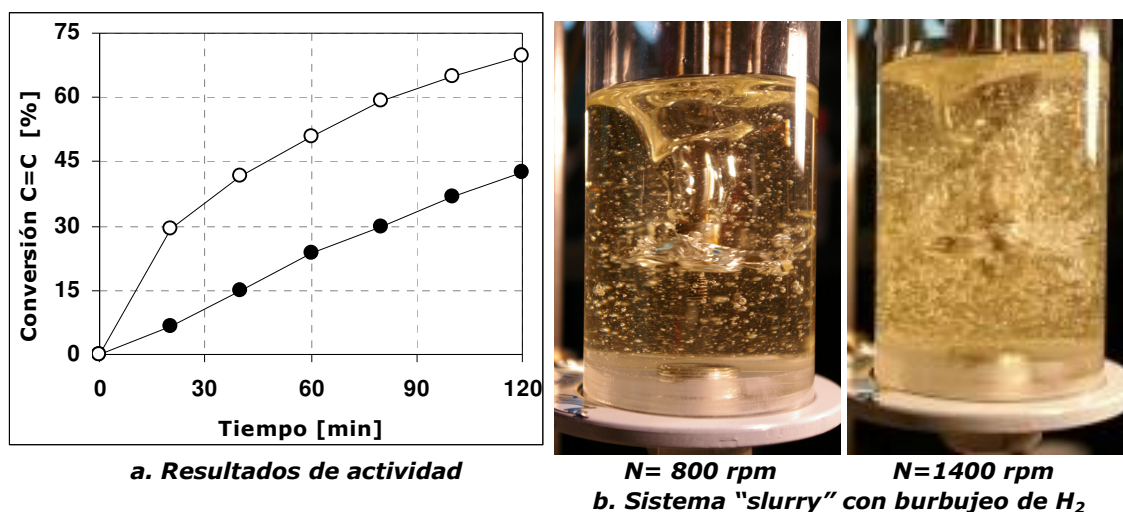


Figura 4. a. Conversión de C=C como función del tiempo en la hidrogenación de aceite de girasol con el catalizador en polvo en un reactor con agitador de paletas inclinadas. b. Patrones de agitación en el reactor. Condiciones: 200 mg de catalizador $Pd/\gamma-Al_2O_3$, 413 kPa y 373 K, ●800 y ○1400 rpm.

La Figura 5, presenta los datos de actividad de hidrogenación del catalizador $Pd/\gamma-Al_2O_3$ comparado resultados de la literatura. Los datos de conversión de C=C, son comparables con resultados reportados para catalizadores similares en sistemas "slurry". Es destacable que incluso en condiciones de operación (temperatura, presión y especialmente la velocidad de agitación) menores, se obtiene una actividad que resulta igual o superior.

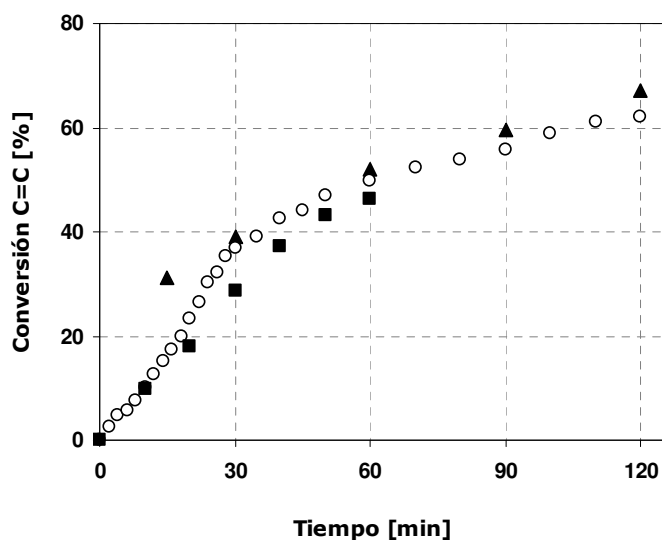


Figura 5. Comparación de los resultados de conversión de C=C en el tiempo obtenidos con el catalizador en "slurry" y, datos reportados para sistemas y catalizadores similares. (○) 0,2 g de catalizador 3,8% $Pd/\gamma-Al_2O_3$, a 413 kPa, 373 K y 1400 rpm. (▲) Boger et al,^[17] catalizador de paladio a 393 K, 900 kPa y 2000 rpm. (■) Waghmare et al,^[18] 0,5 g de catalizador 0,5% Pd/Al_2O_3 a 383 K, 410 kPa y 2000 rpm.

Las diferencias pueden atribuirse a múltiples factores. Las dimensiones y tipo de agitador, la forma como se incorpora el hidrógeno al sistema, el precursor usado o el tamaño de partícula pueden afectar los valores de actividad. De estas pruebas iniciales y de las comparaciones realizadas se puede concluir que tanto el catalizador como el sistema de reacción presentaron las condiciones adecuadas para la realización de las pruebas de hidrogenación de aceite.

La distribución de productos muestra tendencias similares en la formación de las especies *C18:2c*, *C18:1c*, *C18:1t* y *C18:0* a ambas velocidades de agitación. Los resultados se muestran en la Figura 6, en la cual también se presenta el porcentaje acumulativo de isómeros *trans* totales formados (que incluye la suma de las especies *C18:1t*, *C18:2ct*, *C18:2tc* y *C18:2tt*) como una función de la conversión de $C=C$.

La generación de isómeros *trans* tiene valores similares para la reacción realizada a las dos velocidades de agitación, aunque se puede observar una clara tendencia a disminuir cuando la reacción se realiza a alta velocidad. Como se comentó anteriormente la alta rotación del agitador mejora el transporte de hidrógeno y este aumento en la disponibilidad del gas favorece la hidrogenación sobre la isomerización.

Un análisis de la distribución de productos en la hidrogenación a 1400 rpm muestra que los resultados corresponden a la reacción consecutiva de *C18:3* a *C18:0*. Sin embargo dada la baja concentración del ácido linolénico (*C18:3*) en el aceite utilizado (~0,2%) se puede considerar una reacción del tipo: $C18:2 \xrightarrow{k_2} C18:1 \xrightarrow{k_1} C18:0$.

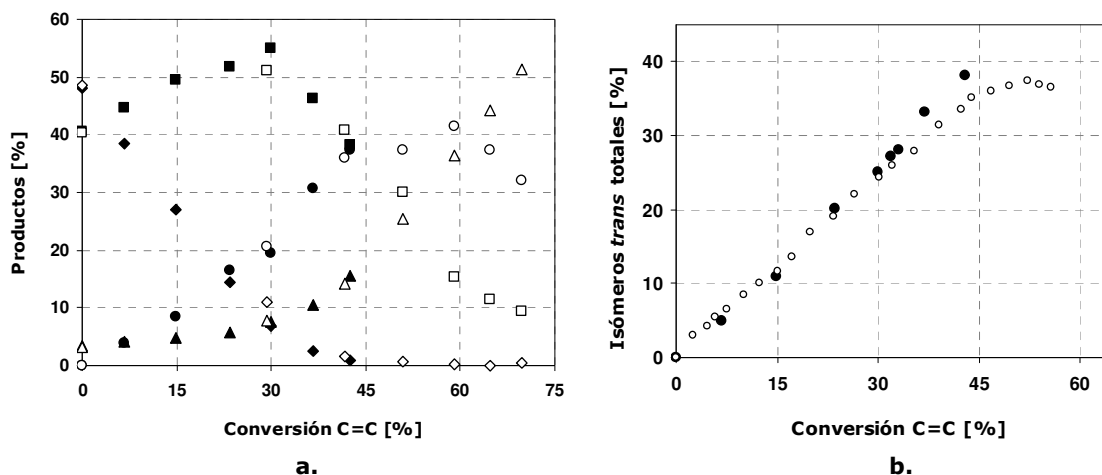


Figura 6. Reacción de la hidrogenación de aceite de girasol con el catalizador de paladio en polvo a dos diferentes velocidades de agitación, 800 rpm (puntos sólidos) y 1400 rpm (puntos vacíos). (a) Distribución de productos (\diamond)*C18:2c*, (\square)*C18:1c*, (\circ)*C18:1t*, (\triangle)*C18:0*. (b) Formación acumulativa de isómeros *trans* totales. Condiciones: 200 mg de catalizador (3,8%) $Pd/\gamma-Al_2O_3$, $T=413$ kPa, $P=373$ K, $V=250$ cm³. $t=120$ min. Agitador: convencional de paletas inclinadas 45°.

La Figura 7 muestra los cambios en la composición del aceite con el transcurso de la reacción de hidrogenación usando el catalizador de $Pd/\gamma-Al_2O_3$ en polvo que presenta un comportamiento típico de reacciones consecutivas. Se observa como el porcentaje de las especies con dos dobles enlaces (*C18:2*) disminuye a medida que avanza la reacción convirtiéndose en especies con un doble enlace (*C18:1 cis* y *trans*) y finalmente saturándose por completo con el consecuente incremento del producto saturado (*C18:0*).

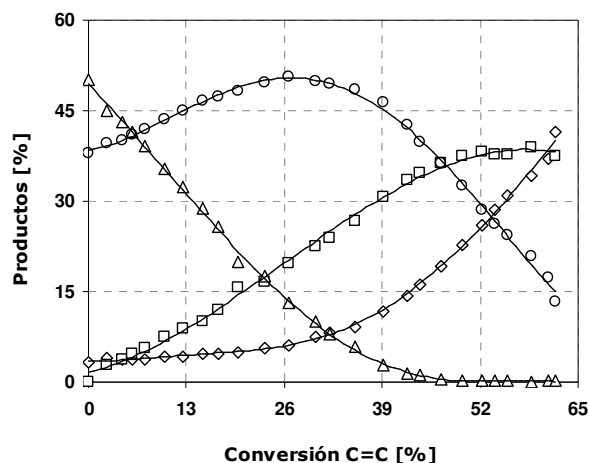


Figura 7. Distribución de productos de la hidrogenación de aceite de girasol con el catalizador de paladio en polvo. (Δ)C18:2c, (\circ)C18:1c, (\square)C18:1t, (\diamond)C18:0. Condiciones: 200 mg de $Pd/\gamma-Al_2O_3$ en polvo, $T=373$ K, $P=413$ kPa, $V=250$ cm³, $N=1400$ rpm.

5. Hidrogenación de aceite de girasol con $Pd/\gamma-Al_2O_3/Cordierita$

Se seleccionaron tres pares de monolitos con igual carga de catalizador (200 mg total) para probar su actividad en la reacción de hidrogenación y la reproducibilidad de los resultados. También se implementó la técnica de lavado con hexano y posterior calcinación, como técnica de regeneración del catalizador monolítico. Se realizaron reacciones consecutivas para evaluar la posibilidad del reuso y ensayos de resistencia mecánica del sustrato.

Los resultados de actividad en el tiempo a dos velocidades de agitación (800 y 1400 rpm) así como la formación de isómeros *trans* para tres reacciones con los catalizadores $Pd/\gamma-Al_2O_3/Cordierita$ se presentan en la Figura 8. Los resultados muestran una mayor actividad a 1400 rpm, aunque la generación de *trans* isómeros no presenta variaciones apreciables por la baja actividad del catalizador.

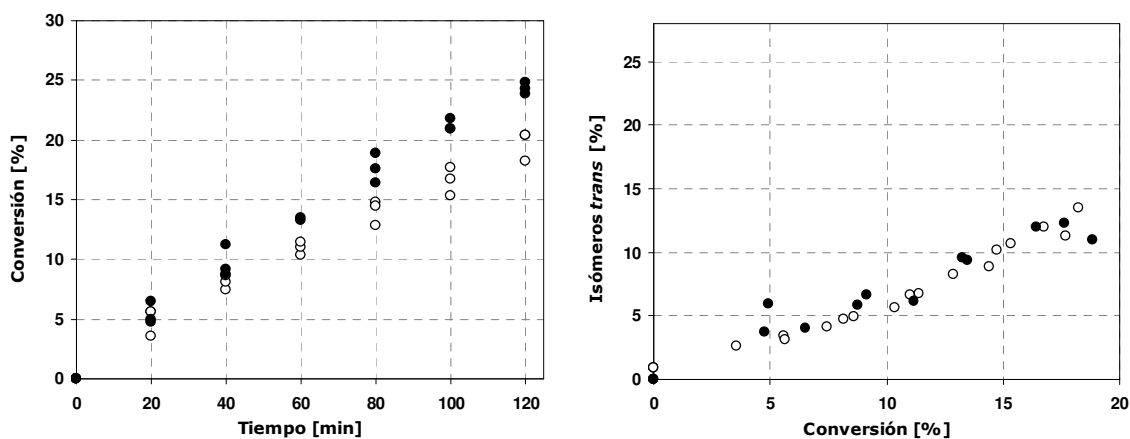


Figura 8. Datos de conversión de C=C y formación de isómeros *trans* con el catalizador $Pd/\gamma-Al_2O_3/Cordierita$ (3 réplicas) (\bullet) 1400 rpm, (\circ) 800 rpm. Condiciones: $T=373$ K, $P=413$ kPa, $V=250$ cm³. 200 mg de catalizador en el recubrimiento.

Los resultados de actividad del sistema monolítico a 1400 rpm, comparados con los obtenidos usando el catalizador en suspensión se presentan en la Figura 9a. Es apreciable la diferencia en los valores de conversión para ambos catalizadores. Inicialmente el sistema en suspensión muestra un fuerte incremento de la actividad hasta los 25 minutos, a partir de este tiempo la velocidad de hidrogenación es menor, aunque sigue aumentando. Para el monolito, la conversión de dobles enlaces aumenta permanentemente pero es mucho menor si se compara con el sistema en suspensión.

En cuanto a la distribución de productos presentada en la Figura 9b, es similar a bajos niveles de conversión. A medida que avanza la reacción se puede observar que los contenidos de *C18:2c* y *C18:0* son menores en el sistema en suspensión, lo que estaría indicando que la hidrogenación parcial del *C18:2c* está favorecida y que la reacción no continúa hasta la saturación. Las cantidades de *C18:1t* son también notablemente diferentes, siendo menores en el monolito. De la comparación entre el contenido total de isómeros *trans* formado con cada catalizador mostrado en la Figura 10, se puede observar que el monolito presenta una generación menor de estas especies.

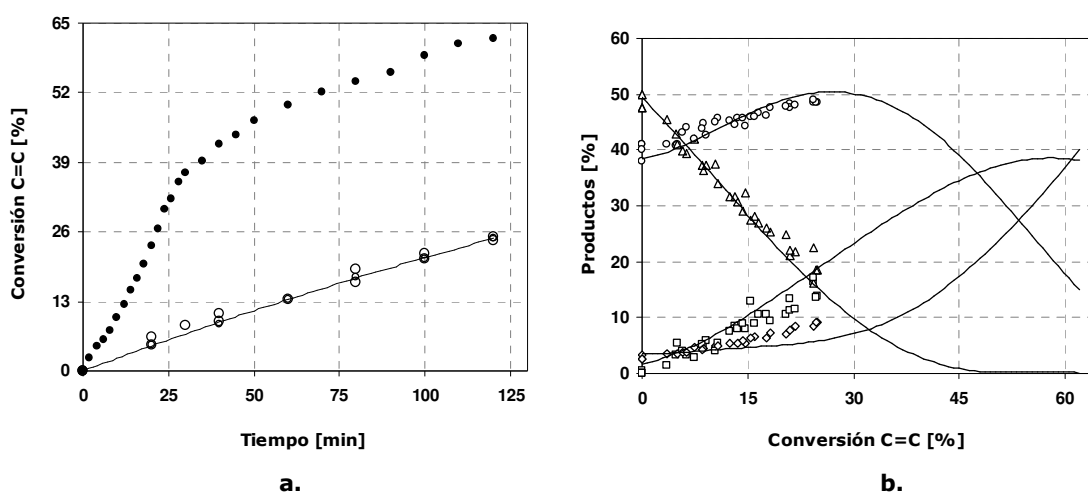


Figura 9. Reacción de hidrogenación de aceite de girasol con el catalizador $Pd/\gamma-Al_2O_3/Cordierita$.
a. Conversión de C=C como una función del tiempo, (tres réplicas) (●) "slurry" (○) Monolito.
b. Distribución de productos como una función del tiempo. La línea continua corresponde al sistema "slurry" y los puntos a los resultados con el monolito, (△) *C18:2c*, (○) *C18:1c*, (□) *C18:1t*, (◇) *C18:0*.
 Condiciones: 200 mg de catalizador (3,8%Pd), $T=413$ kPa, $P=373$ K, $N=1400$ rpm, $V=250$ cm³.

El catalizador empleado tiene el mismo origen, proviene del mismo precursor y los tratamientos previos a reacción fueron idénticos, por lo que las diferencias observadas en cuanto actividad y selectividad entre los dos sistemas no tendrían que asociarse a la fisicoquímica del catalizador. Las condiciones de transferencia de masa, el flujo en los canales pueden ser las razones para estas diferencias.^[17,19]

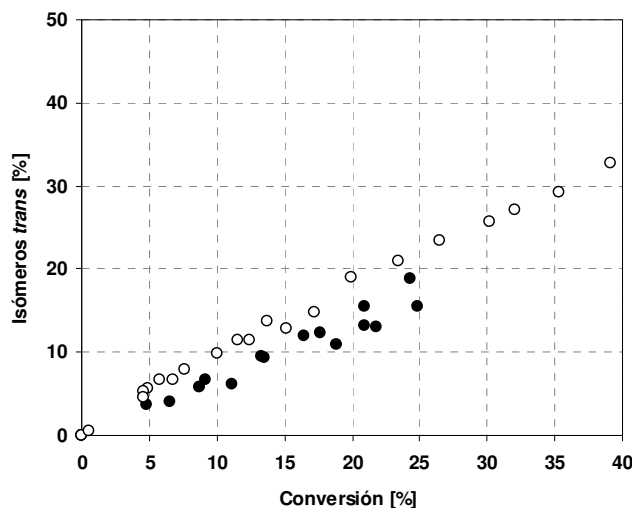


Figura 10. Resultados de formación de isómeros *trans* como función de la conversión para la hidrogenación de aceite de girasol con el catalizador con los catalizadores (○) $Pd/\gamma-Al_2O_3$ en polvo y (●) $Pd/\gamma-Al_2O_3/Cordierita$.

Diferencias entre los sistemas en suspensión y monolíticos

Las diferencias de actividad para el mismo catalizador dispuesto en sistemas monolíticos y en suspensión también fueron observadas por varios autores. *Nijhuis et al*^[20] en la hidrogenación de metilpentinol usando un catalizador de paladio, observaron cambios en la actividad relacionadas con la disposición del catalizador en los reactores "slurry" y monolítico. Los datos publicados reportan que la actividad de los monolitos es hasta de 50 veces menor. *Joshi et al*^[21] hidrogenando 1-octeno mostraron que en la operación del MSR se requiere un tiempo 6 veces mayor para lograr los mismos niveles de conversión que empleando el catalizador particulado. *Boger et al*^[17] y *Waghmare et al*,^[18] probaron catalizadores basados en paladio en la hidrogenación de aceites y comparando sus resultados en ambos sistemas, se encontraron valores de conversión más bajos con los catalizadores monolíticos.

En la Figura 11 se comparan los resultados de hidrogenación de aceites en las dos configuraciones de reactor con los datos reportados en la literatura.

El comportamiento de los catalizadores en suspensión es similar en los tres casos, sin embargo los resultados de actividad son diferentes cuando se usan monolitos. Como se puede observar, los reactores monolíticos preparados con los mismos catalizadores resultan apreciablemente menos activos. Los sistemas con dispositivos de mezclados o en flujo, que favorecen el paso de los reactivos por los canales tienen un comportamiento más cercano al sistema "slurry". Esto demostraría que los resultados están asociados a aspectos de transferencia o a las dificultades de accesibilidad del catalizador para los reactivos y no a diferencias en las características químicas del catalizador.

Nijhuis^[20] explica las diferencias de actividad basándose en las condiciones de transferencia de masa y considerando que la relación área/volumen es mayor en el caso del material particulado. Análisis similares se han reportado en la literatura^[21,22] y confirman que la actividad está afectada principalmente por la geometría del catalizador y por las condiciones de transferencia de masa.

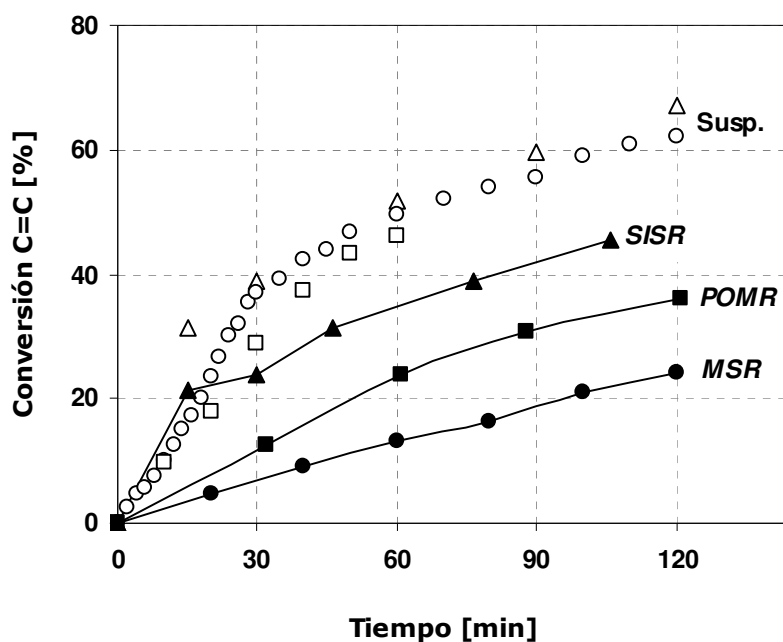


Figura 11. Conversión de C=C en el tiempo para la hidrogenación de aceites en sistemas monolíticos y en suspensión.
 (○) $Pd/\gamma-Al_2O_3$ en polvo y (●) $Pd/\gamma-Al_2O_3/Cordierita$.
 Reactor con agitador monolítico (MSR).
 (△ ▲) *Boger et al.*,^[17] catalizador de paladio a 120 °C, 900 kPa y 2000 rpm.
 Reactor monolítico con agitador de tornillo (SISR)
 (□ ■) *Waghmare et al.*,^[18] 0,5 g de catalizador 0,5% Pd/Al_2O_3 a 383 K, 410 kPa y 2000 rpm.
 Reactor monolítico de pistón oscilante (POMR)

Para analizar la presencia de limitaciones a la transferencia de masa se calculó el módulo de *Weisz-Prater* (Cap.2) y módulo de *Carberry* según lo presenta *Dekker*^[23] para catalizadores monolíticos y particulados:

$$Ca_{LS} = \frac{r_V^{obs}}{k_{LS} \cdot a' \cdot C_{H_2}}$$

r_{VM}^{obs} : Velocidad de reacción por unidad de volumen, [$mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-3}$].

k_{LS} : Coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido, [$m \cdot s^{-1}$].

a' : Relación área/volumen, [$m^2 \cdot m^{-3}$].

C_{H_2} : Concentración de H_2 en el seno de la fase líquida, [$mol \cdot m^{-3}$].

La Tabla 7 muestra los valores de Ca y Φ , actividad a tiempo inicial calculados para ambos sistemas. En el caso del catalizador en polvo el valor de Ca_{GL} indica la presencia de limitaciones asociadas al agitador de paletas según se analizó en el Cap.4. Además se observa que para el sistema monolítico en la interfase gas-líquido las limitaciones desaparecen.

Tabla 7. Valores de actividad para los catalizadores en suspensión y monolítico en la hidrogenación de aceite de girasol. Condiciones: 373 K, 413 kPa, 1400 rpm.

Catalizador	Área/Volumen a' [m^2/m^3]	Φ_{TG}	Φ_{H_2}	$Ca_{GL H_2}$	$Ca_{LS H_2}$	$Ca_{LS TG}$
$Pd/\gamma-Al_2O_3$	3×10^6	0,10	0,4	0,43	0,04	0,004
$Pd/\gamma-Al_2O_3/Cordierita$	2500	0,25	0,6	0,07	0,70	0,030

En los monolitos cerámicos estudiados la relación área/volumen es $a' \approx 2500 m^2/m^3$, mucho menor que en el caso del catalizador de $Pd/\gamma-Al_2O_3$ con partículas de $2 \mu m$ de diámetro usado para recubrir los monolitos. Esto expresado en el número de Carberry Ca_{LS} indica la presencia de limitaciones a la transferencia en el interior de los canales monolíticos, mientras que en el catalizador particulado no están presentes. En cuanto a la transferencia gas-líquido el agitador monolítico tiene un mejor desempeño, tal como se analizó en el Cap.4.

Las limitaciones difusionales internas fueron analizadas a partir del módulo de *Weisz-Prater*. Los valores del módulo cercanos al valor límite probablemente no sean suficientes para desprestigiar por completo las resistencias difusionales, pero indican que el pequeño tamaño de partícula del catalizador en polvo y el delgado recubrimiento en el monolito mejora en gran medida las condiciones de transporte.

En conclusión, puede observarse que en el sistema en suspensión la resistencia a la transferencia de masa gas-líquido predominan (debido a un deficiente ingreso de H_2) mientras que en el monolito, la limitación más importante es la transferencia de hidrógeno en la película líquido-sólido (consecuencia de una baja relación área/volumen). Esto último tiene un gran efecto en la actividad.

Las diferencias de selectividad presentadas en la Fig. 10, no pueden explicarse por los parámetros calculados en la Tabla 7. Sin embargo, las mismas tendencias de selectividad entre sistemas monolítico y "slurry" han sido observadas por otros autores,^[17,18,19] que las atribuyen en forma muy general a las condiciones de flujo a través de los canales e incluso a aspectos relacionados con la velocidad de reacción de las isómeros *trans* en relación con las especies *cis*.

Estabilidad y reuso del catalizador $Pd/\gamma-Al_2O_3/Cordierita$

Reacciones consecutivas de hidrogenación a idénticas condiciones de operación y sin tratamientos intermedios del catalizador se realizaron empleando los monolitos $Pd/\gamma-Al_2O_3/Cordierita$.

Los resultados de actividad se muestran en la Fig.12 para las dos series de reacciones. En la serie mostrada en la Fig. 12a se observa que la actividad varía notablemente a medida que se usa el catalizador. Hay un aparente aumento de la actividad del monolito después de los tratamientos de lavado y calcinación. Esto es resultado del desprendimiento de partes de la estructura que van al tanque del reactor. Estos

fragmentos se dispersan por efecto de la agitación actuando como partículas de catalizador en suspensión y causan el aumento en la actividad que se observó.

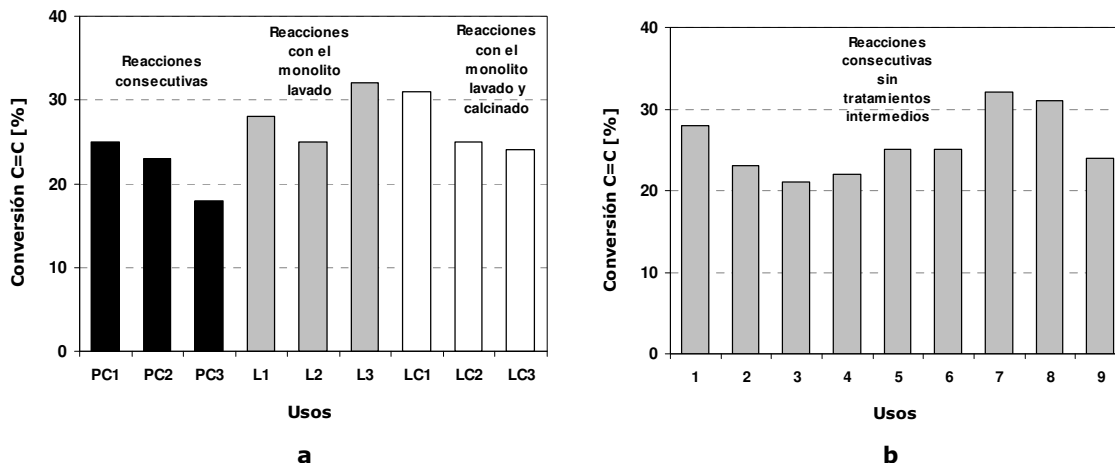


Figura 12. Conversión de C=C para reacciones consecutivas de hidrogenación de aceite de girasol con el catalizador $Pd/\gamma-Al_2O_3/Cordierita$.
a. Empleando los procedimientos de regeneración **b.** Reacciones consecutivas.

En la Figura 12b, se pueden observar los resultados para una serie de reacciones consecutivas donde la situación anterior se presenta nuevamente. La estructura se mantiene estable por 4-5 reacciones, a partir de ese punto el deterioro de la estructura ocasiona desprendimiento de partes del sustrato y del soporte.

Imágenes de los monolitos usados en las reacciones se pueden observar en las fotografía de la Figura 13. En estas imágenes se indican con flechas los deterioros causados en la estructura y puede observarse la pérdida de líneas completas de canales.

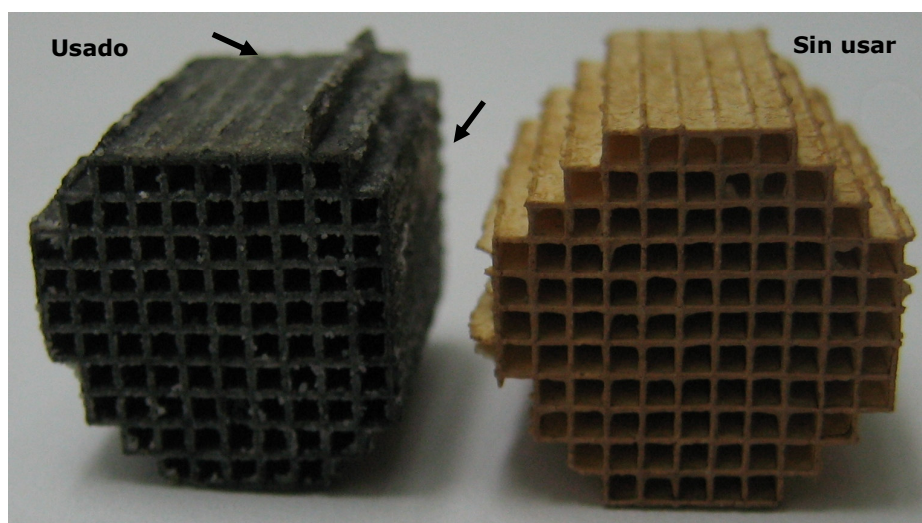


Figura 13. Monolitos usados en la hidrogenación de aceite.

Ensayo de compresión

Para analizar los cambios en la resistencia mecánica en el monolito por efecto del uso, se realizaron pruebas de compresión a varias estructuras de cordierita y los resultados se presentan en la Figura 14. El procedimiento se hizo siguiendo el método descrito en el Cap.3.

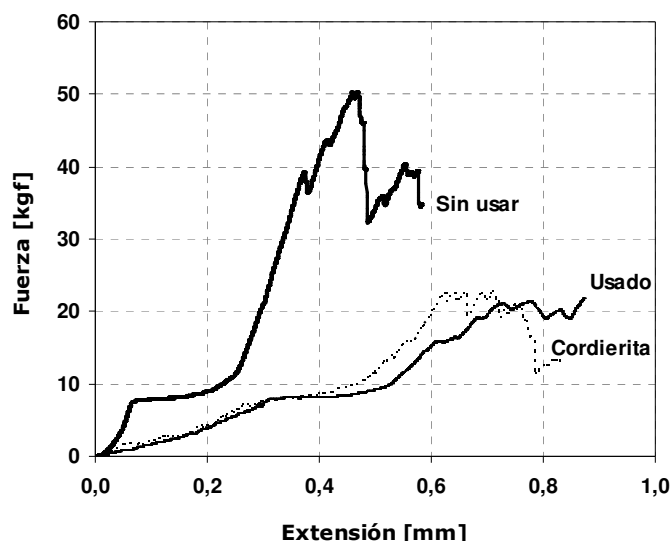


Figura 14. Prueba de resistencia para los monolitos de cordierita.

El módulo de elasticidad obtenido como la pendiente de la parte inicial de la curva tensión-deformación (Fig. 14) para los monolitos antes y después del uso, permite calcular la relación de resistencia entre las dos estructuras. Los resultados obtenidos reportaron que el material original tiene una resistencia que es ~54 veces superior al monolito que estuvo en contacto con el aceite. Estas fueron pruebas preliminares realizadas sobre algunas muestras de monolitos, sin embargo los resultados confirmarían el deterioro que sufren los monolitos con el uso.

En conclusión, el uso del MSR presenta menores valores de actividad si se compara con los sistemas catalíticos en suspensión, pero comparado con otros reactores monolíticos se trata de una configuración sencilla, de fácil mantenimiento y montaje y con un manejo del catalizador que no tiene la complejidad de los otros sistemas.

El catalizador $Pd/\gamma-Al_2O_3$ probado en la reacción de hidrogenación de aceite de girasol, presentó altos valores de actividad. Los resultados son comparables a los reportados en la literatura para catalizadores similares basados en paladio.

El mismo catalizador, usado como recubrimiento en monolitos cerámicos de cordierita muestra resultados menores de conversión, lo que resulta común para estos reactores. Sin embargo, se observó que la principal desventaja de estos catalizadores, tiene que ver con el debilitamiento que se genera en la estructura por el contacto con el aceite. Pruebas de resistencia por compresión realizadas a estos monolitos, permitieron comprobar dichas observaciones y sugieren que el empleo de un sustrato que ofrezca mejores condiciones de resistencia permitiría solucionar estas dificultades.

Referencias

1. Colombo, P.; Vakifahmetoglu, C.; Costacurta, S.
Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity.
J. Mater. Sci. 45 (2010) 5425–5455.
2. Nordquist, A.F.
Coated monolith substrate and monolith catalyst.
Patent US 20030036477. 2003.
3. Aderhold, D.
Monolith coating apparatus and method therefore.
Patent US 6599570. 2003.
4. Christos Agrafiotis, Athena Tsetsekou
The effect of powder characteristics on washcoat quality.
J. Eur. Ceram Soc. 20 (2000) 815-824.
5. Nijhuis, T.A.; Beers, A.E.W.; Vergunst, T.; Hoek, I.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Preparation of monolithic catalysts.
Catal. Rev. 43(4) (2001) 345-380.
6. Cybulski, A.; Moulijn, J.A.
Monoliths in heterogeneous catalysis.
Catal. Rev. Sci. Eng. 36(2) (1994) 179-270.
7. Avila, P.; Montes, M.; Miró, E.E.
Monolithic reactors for environmental applications. A review on preparation technologies.
Chem. Eng. J. 109 (2005) 11–36.
8. Jiang, P.; Lu, G.; Guo, Y.; Zhang, S.; Wang, X.
Preparation and properties of a γ -Al₂O₃ washcoat deposited on a ceramic honeycomb.
Surface & Coatings Technology. 190 (2005) 314–320.
9. Meille, V.; Pallier, S.; Rodriguez, P.
Reproducibility in the preparation of alumina slurries for washcoat application—Role of temperature and particle size distribution.
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 336 (2009) 104–109.
10. Ananthakumar, S.; Raja, V.; Warriar, K.G.K.
Effect of nanoparticulate boehmite sol as a dispersant for slurry compaction of alumina ceramics.
Mat. Lett. 43 (2000) 174–179.
11. Mogalicherla, A.K.; Kunzru, D.
Effect of method of preparation on activity of Al₂O₃ monolith catalysts
Can. J. Chem. Eng. Vol. 9999 (2010) 367-375.
12. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms.
J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
13. Pérez-Cadenas, A.F.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Tuning the morphology of monolith coatings.
Applied Catal. A: Gen. 319 (2007) 267–271
14. Zamaro, J.M.; Ulla, M.A. Miró, E.E.
Zeolite washcoating onto cordierite honeycomb reactors for environmental applications
Chem. Eng. J. 106 (2005) 25-33.
15. Vergunst, T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.
Monolithic catalysts—non-uniform active phase distribution by impregnation.
App. Catal. A: General. 213 (2001) 179–187.
16. Fernandez, M.B.
Control de *trans*-isómeros en la hidrogenación de aceite de girasol. Tesis Ph.D. UNS. 2006.
17. Boger, T.; Zieverink, M.M.P.; Kreutzer, M.T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.; Addiego, W.P.
Monolithic catalysts as an alternative to slurry systems: Hydrogenation of edible oils.
Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 2337-2344.
18. Waghmare, Y.G.; Bussard, A.G.; Forest, R.B.; Knopf, F.C.; Dooley, K.M.
Partial hydrogenation of soybean oil in a piston oscillating monolith reactor
Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 6323–6331.
19. Jovanovic, D.; Cupic, Z.; Stankovic, M.; Rozic, L.; Markovic, B.
The influence of the isomerization reactions on the soybean oil hydrogenation process.
J. Mol. Catal. A. 159 (2000) 353.
20. Nijhuis, T.A., van Koten, G.; Moulijn, J.A.
Optimized palladium catalyst systems for the selective liquid-phase hydrogenation of functionalized alkynes. *App. Catal. A: General* 238 (2003) 259–271.

21. Joshi, C.K.; Parikh, P. A

Application of monolithic stirrer reactor in hydrogenation reaction.

Indian J. Chem. Tech. 15 (2008) 572-575.

22. Hoek, I.

Towards the catalytic application of a monolithic stirrer reactor.

Ph.D. Thesis. Technische Universiteit Delft, 2004.

23. Dekker, F.H.M.; Blik, A.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.

Analysis of mass and heat transfer in transient experiments over heterogeneous catalysts

Chem. Eng. Sci. Vol. 50, No. 22 (1995) 3573-3580.

Capítulo 6

FeCralloy®

Hidrogenación de aceite vegetal en un reactor con agitador monolítico con un catalizador Pd/ γ -Al₂O₃/FeCralloy

Resumen

Se prepararon y caracterizaron catalizadores monolíticos usando FeCralloy® como sustrato y se recubrieron con un catalizador de Pd-Al₂O₃ depositado por el método de "washcoating". Los catalizadores, se probaron en la hidrogenación de aceite de girasol y se compararon los resultados de actividad y selectividad. También se analizó la posibilidad del reuso de los catalizadores monolíticos.

1. Introducción

Un catalizador de Pd-Al₂O₃ con comprobada actividad en la reacción de hidrogenación de aceite de girasol, se empleó como recubrimiento en monolitos de cordierita. El catalizador monolítico probado en reacción presentó resultados aceptables de conversión y buenos resultados de selectividad. Sin embargo, se observó que la baja resistencia mecánica de la estructura no permite hacer un uso eficiente de este catalizador monolítico.

Como una posible solución a la baja resistencia mecánica de los monolitos cerámicos usados anteriormente y cuyos resultados se presentaron en el Cap.5, se estudió el empleo de un sustrato metálico de acero FeCralloy®. Se empleó como recubrimiento el mismo catalizador de Pd/Alúmina que se utilizó con los monolitos de cordierita, con el propósito de realizar pruebas comparativas del desempeño de cada sistema. Los resultados de las mediciones se presentan a continuación.

2. Preparación de monolitos de *FeCralloy*[®]

El empleo de sustratos metálicos representa una importante alternativa al uso de estructuras cerámicas. Aunque su costo es generalmente mayor, este puede compensarse por las diferentes ventajas que ofrecen, principalmente de resistencia mecánica y durabilidad.^[1] El menor espesor de pared, bajo peso, alta conductividad térmica y ductilidad son propiedades que también se destacan en estas estructuras.^[2,3]

Los monolitos metálicos se empezaron usar a mediados del siglo XX. En 1953, *H.R. Suter*^[4] patentó un sistema de incineración catalítica para eliminar componentes volátiles y a partir de 1960 se inició el desarrollo y aplicación de los monolitos metálicos en la industria química.^[2] Después de 1970 se alcanzó la producción a gran escala y aumentó la utilización de estos monolitos para el control de emisiones en automóviles. Actualmente son los que se prefieren especialmente en vehículos de trabajo pesado.^[5]

La construcción de estas estructuras se realiza a partir del enrollamiento de placas lisas y rizadas y los materiales más comunes utilizados son las aleaciones ferríticas^[6] o el aluminio.^[7] Estos metales permiten un diseño flexible de las estructuras con variedad de formas. Esto ha permitido uno de los últimos desarrollos importantes en estos catalizadores, que tiene que ver con la posibilidad de modificar los patrones de flujo en los canales. El flujo laminar típico en los canales monolíticos no favorece los fenómenos de transferencia, pero en el caso de los monolitos metálicos esta situación se puede evitar con novedosos diseños de la estructura metálica.^[8] Revisiones bibliográficas sobre la fabricación, preparación y uso de estos monolitos se pueden consultar en los trabajos de *Avila et al*,^[2] *Tomašić et al*^[9] y *Valérie et al*.^[10]

El problema principal que se presenta cuando se usan monolitos metálicos es la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento catalítico. En este sentido, el uso de aleaciones ferríticas con alto contenido de aluminio se ha presentado como una posible solución.^[11] Al ser tratadas térmicamente, estas aleaciones forman sobre su superficie una capa de alúmina con excelentes características de anclaje y que actúa como imprimación para el soporte catalítico.^[2] El acero *FeCralloy*[®] es una de las aleaciones que presenta las mejores propiedades para la generación de esta capa de alúmina y también una de las más empleadas como sustrato metálico.

La adición del soporte catalítico se realiza empleando el método de "washcoating" y para obtener mejores condiciones de adherencia se emplea como soporte principalmente alúmina.^[11,12] Este soporte tiene la misma composición de la capa imprimante generada térmicamente y por lo tanto una mejor afinidad química, pero también se pueden realizar recubrimientos con otros compuestos.^[13,14] Como se comentó en el Cap.5 las características y calidad del recubrimiento dependerán de las propiedades de la suspensión. En este sentido, *Almeida et al*^[15] presentaron recientemente un trabajo donde analizan los más importantes parámetros que se deben controlar para obtener un adecuado recubrimiento de monolitos metálicos.

Las referencias del uso de monolitos metálicos en fase líquida son escasas, dado que las principales aplicaciones de los monolitos metálicos se relacionan con reacciones en fase gas para el control de emisiones.^[5] No se encontraron antecedentes del empleo de estas estructuras en la reacción de hidrogenación de aceites.

3. Caracterización

Catalizador Pd/ γ -Al₂O₃/FeCralloy

Todos los catalizadores monolíticos se prepararon empleando el método de *recubrimiento por inmersión*, se empleó la misma suspensión de Pd/ γ -Al₂O₃ utilizada en el recubrimiento de los monolitos cerámicos de cordierita. Los procedimientos de construcción y pretratamiento del sustrato, así como las técnicas para el recubrimiento de estos monolitos se presentaron en el Cap. 3. Los datos de caracterización de la suspensión catalítica se reportaron en el Cap. 5.

Pretratamiento

El acero FeCralloy® tiene un alto contenido de aluminio (Tabla 1) y el tratamiento térmico (22 h a 900 °C) de los monolitos induce la migración de este elemento desde el seno del metal hacia la superficie de la aleación. La migración ocurre por un mecanismo de difusión de átomos o especies iónicas del aluminio que se activa térmicamente.^[16] El proceso forma una capa rugosa adherida a la superficie del sustrato, que se puede usar como imprimación para mejorar el anclaje del recubrimiento catalítico. El método fue usado por varios autores y se han realizado estudios sobre las condiciones óptimas para realizar este procedimiento.^[2]

Tabla 1. Composición química del acero refractario FeCralloy®.

Fe	Cr	Al	Zr	Y
72,8	22,0	5,0	0,1	0,1

La Figura 1 muestra la superficie generada por el tratamiento de calcinación de los monolitos de FeCralloy®. Por SEM se detectó la formación de una capa homogénea sobre toda la superficie (Fig. 1a) e incluso los bordes de los canales del monolito quedan completamente recubiertos (Fig. 1b).

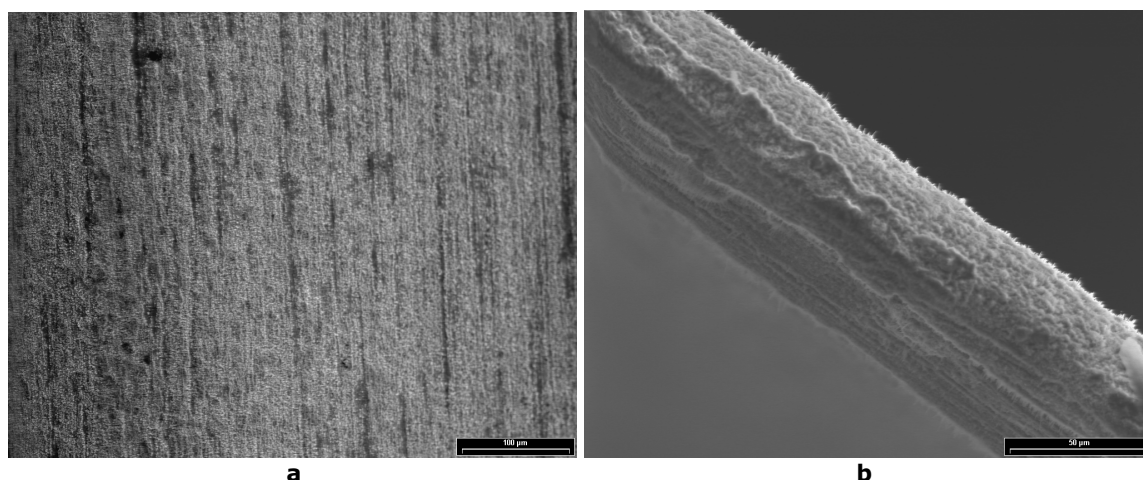


Figura 1. Micrografías SEM del monolito de FeCralloy® tratado térmicamente. **a.** Superficie de la pared del canal del monolito (100 μ m). **b.** Perfil de la pared de un canal (50 μ m).

Un análisis *EDX* realizado en varios puntos de la superficie del monolito tratado, confirma la presencia de un compuesto de aluminio y oxígeno sobre el sustrato metálico.

Un acercamiento (mostrado en la Figura 2) sobre la superficie térmicamente tratada, permite identificar (indicado con flechas) la morfología tipo rebarbas –“whiskers”– de Al_2O_3 formadas por la migración del aluminio a la superficie.

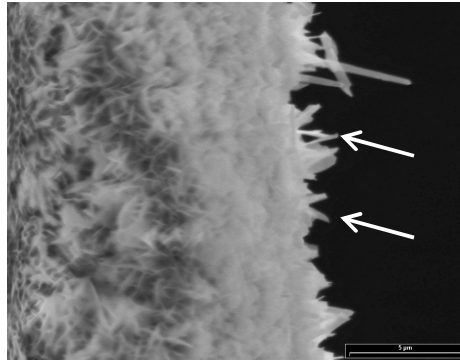


Figura 2. Micrografía *SEM* de la capa formada sobre el monolito de *FeCralloy*[®] tratado térmicamente. 5 μ m.

La Figura 3 presenta los perfiles *XRD* del *FeCralloy*[®] antes y después de la calcinación. Se observan picos intensos bien definidos (línea superior) en $2\theta=44,4$ y $2\theta=64,6$ característicos de FeCr (JCPDS 34-0396) en aleaciones FeCrAl, los cuales desaparecen o disminuyen después del tratamiento térmico (línea inferior).

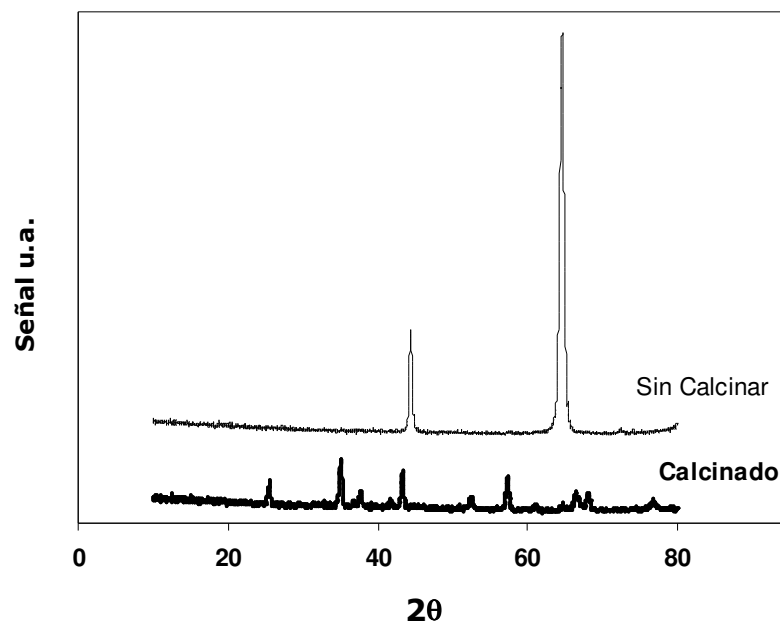


Figura 3. XRD de placas de *FeCralloy*[®] antes y después del tratamiento de calcinación.

Se analizaron los picos registrados por XRD para identificar el tipo de compuesto generado en la superficie calcinada. La Figura 4, presenta los compuestos encontrados. Los picos principales se identificaron con los correspondientes a corindón, alúmina del tipo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Otros compuestos que se detectaron están formados por itrio, hierro y aluminio, que algunas investigaciones asocian con estructuras similares a perovskitas de Al-Y y parcialmente sustituidas $\text{Al}_4\text{FeY}_3\text{O}_{12}$ las cuales se pudieron identificar.^[17] Mennicke et al^[18] y Sharma et al^[19] estudiaron la presencia de compuestos de itrio en la oxidación de FeCralloy y su efecto sobre la formación y crecimiento de la capa de alúmina.

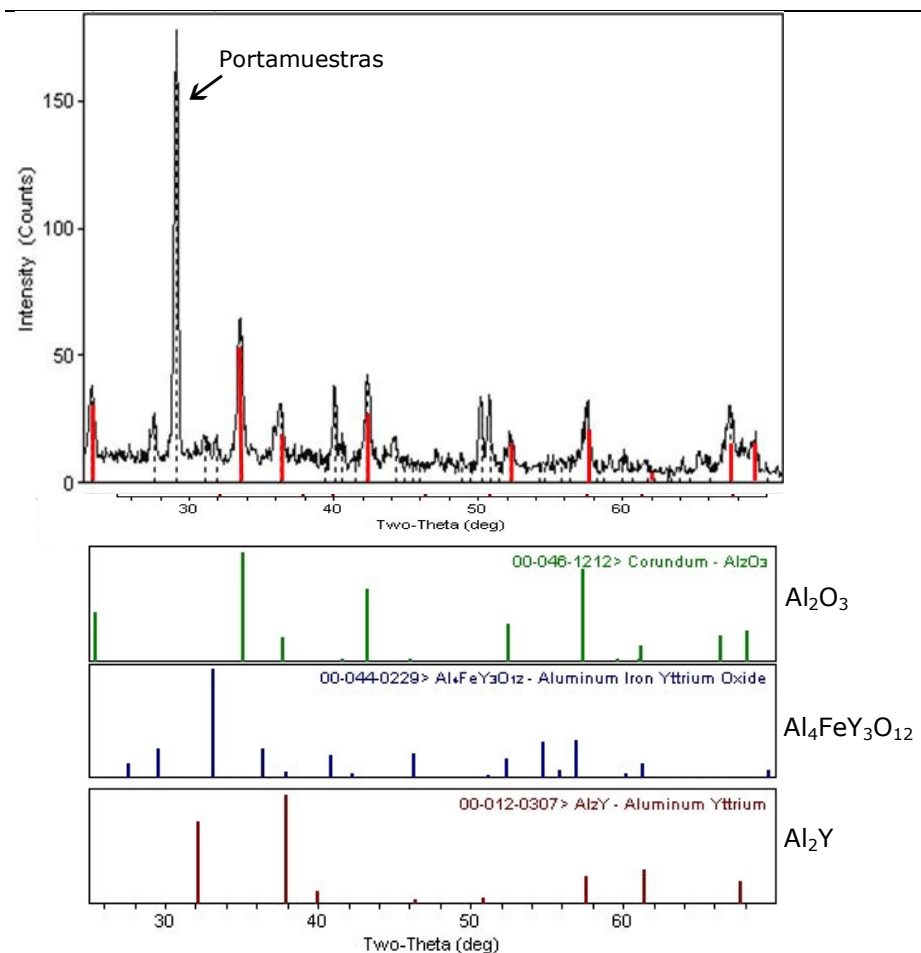


Figura 4. Resultados XRD para el FeCralloy® después del tratamiento de calcinación.

La capa de alúmina se puede caracterizar por varios métodos. Deng et al^[20] presentaron un método basado en mediciones de impedancia para determinar el espesor de la capa y Nychka et al^[21] estudiaron como calcular la cantidad de alúmina que se forma en la superficie a partir del espesor de la capa.

Cálculo del aluminio en la superficie

Un método sencillo para calcular la cantidad de aluminio que migra a la superficie se basa en la ganancia en peso de oxígeno.

Según la reacción $2 \text{Al} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ la ganancia de oxígeno ΔO_2 , se determina como la diferencia de peso de la muestra antes y después de la calcinación.

Ejemplo de cálculo para un monolito de $1,6924 \text{ g}$ de peso antes del tratamiento térmico: Si $m_f=1,7026 \text{ g}$ es el peso final del monolito calcinado, la ganancia de oxígeno será $\Delta\text{O}_2=0,0102 \text{ g}$.

Aluminio en la aleación: 5% en peso (Tabla 1)

PM $\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$ PM $\text{O}_2 = 32$ PM $\text{Al} = 27$

A partir de la cantidad de aluminio presente en la aleación se puede determinar que la cantidad del metal en el monolito sin tratar es $0,085 \text{ g}$ y de la estequiometría de la reacción se puede determinar el peso de alúmina formada y la cantidad de aluminio que migra a la superficie.

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ Formada} = 0,0102 \times 102 / (1,5 \times 32) = 0,022 \text{ g}$$

$$\text{Al}_{\text{Superficie}} = 0,02168 \times 2 (27) / 102 = 0,011 \text{ g}$$

$$\% \text{Al} = 0,011478 / 0,085 \times 100\% = 13 \%$$

La Tabla 2 presenta los resultados del tratamiento térmico sobre los monolitos de FeCralloy® preparados.

Tabla 2. Monolitos metálicos de FeCralloy® tratados térmicamente.

Número de monolitos	Peso inicial [g]	Peso calcinado [g]	Al en la superficie [%]
24	$1,7439 \pm 0,0416$	$1,7539 \pm 0,0431$	$12,88 \pm 0,84$

Recubrimiento

Al igual que en el caso de los monolitos cerámicos, el recubrimiento se realizó directamente sobre la superficie del sustrato sin usar "primer" y por inmersión en la suspensión catalítica. La cantidad de catalizador impregnado se determinó por gravimetría y el procedimiento se realizó hasta obtener 100 mg de catalizador recubriendo el monolito. Se requirieron 5 procedimientos de inmersión para obtener la carga deseada de recubrimiento. También se realizaron pruebas de adherencia empleando la técnica de ultrasonido, análisis de área superficial BET y microscopía electrónica de barrido. Los resultados promedio para los monolitos de cordierita recubiertos (PF) se presentan en la Tabla 3. En la Figura 5 se muestra la distribución de tamaño de poros para los monolitos PF. No se observan diferencias apreciables con los resultados obtenidos para PC (Cap.5).

Tabla 3. Monolitos metálicos, PF, (Pd/ γ - Al_2O_3 / FeCralloy®)

Monolito	Carga Catalizador [mg]	BET [m ² /monolito]	Volumen De poro [cm ³ /monolito]	Pérdida de Recubrimiento** [%]
PF	$107,9 \pm 1,9$	$19,1 \pm 0,3$	$0,026 \pm 0,003$	$2,6 \pm 1,1$

* Después de la calcinación.

** Porcentaje de pérdida de catalizador en la prueba de ultrasonido.

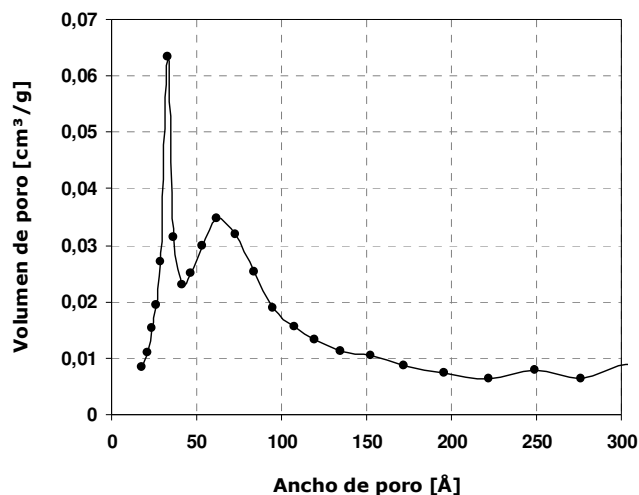


Figura 5. Distribución de tamaño de poros en el monolito $Pd/\gamma-Al_2O_3/FeCralloy$.

Para cargar la misma cantidad de catalizador (100 mg) sobre los monolitos metálicos se requirieron más procedimientos de inmersión que para los monolitos cerámicos. Como se comentó anteriormente, la poca afinidad entre sustrato y recubrimiento es una de las principales desventajas de las estructuras metálicas y aún después de un cuidadoso procedimiento de calcinación es evidente que el recubrimiento tiene un anclaje diferente en los sustratos metálicos. Lo que se debe principalmente a los fenómenos de capilaridad que se presentan en la cordierita dada su mayor porosidad (30–45%).^[22] Esto y la menor densidad de celda hace también que el espesor del recubrimiento sea diferente y mayor en el caso del sustrato metálico.

Un análisis de microscopía electrónica de barrido permitió analizar el recubrimiento catalítico. La Figura 6 presenta las imágenes *SEM* de la superficie *FeCralloy*® después del procedimiento de recubrimiento. El espesor de la capa de catalizador determinado por este método fue de 30 μm , muy superior al valor del monolito cerámico.

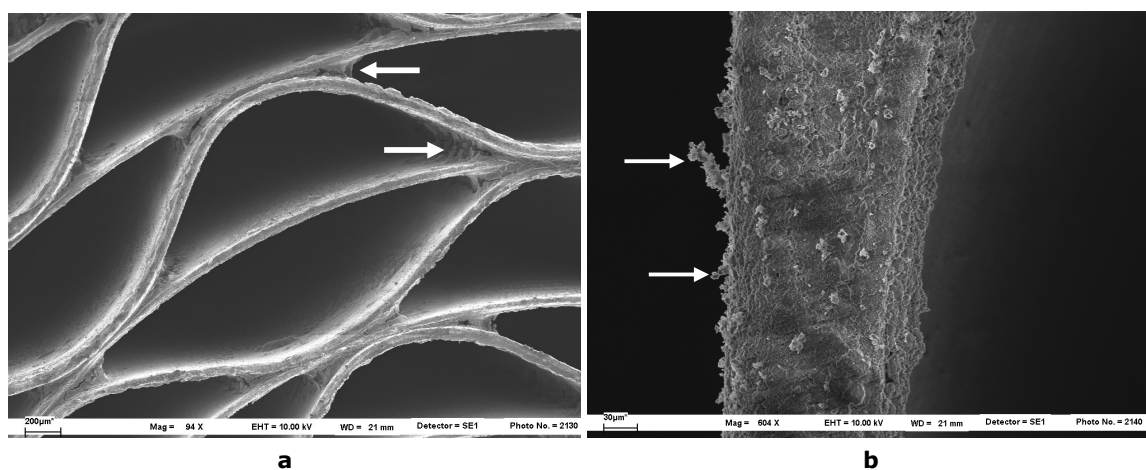


Figura 6. Micrografías *SEM* de los monolitos de *FeCralloy*®. **a.** Perfil de los canales recubiertos con la suspensión catalítica $Pd/\gamma-Al_2O_3$. 200 μm . **b.** Espesor de la capa de catalizador, 30 μm .

Las imágenes permiten observar también, la forma como se distribuye el recubrimiento catalítico sobre la superficie de los canales y las acumulaciones típicas de material que se presentan en los pliegues de los canales (Fig.6a). Un acercamiento sobre el perfil de los canales muestra partes del catalizador que sobresalen de la superficie (Fig.6b). Se trata de un material débilmente adherido que podría desprenderse fácilmente bajo condiciones de reacción.

Aplicación de un imprimante de bohemita

Las condiciones operación en la hidrogenación de aceites bajo las cuales se someten los monolitos, son severas como se ha podido observar anteriormente. Los monolitos se deterioran por las vibraciones propias del agitador y por las condiciones abrasivas del flujo bifásico. Por esto se requieren catalizadores monolíticos con resistencia mecánica, tanto en el sustrato como en el recubrimiento.

Las pruebas de adherencia mostraron que existe pérdida de material en los monolitos de FeCralloy® que se prepararon. Por esta razón se estudió el efecto de la aplicación de un imprimante sobre la superficie con el propósito de mejorar las condiciones adherentes. Siguiendo los procedimientos descritos en el Cap. 3, se recubrieron con bohemita cuatro muestras de monolitos de FeCralloy®. Se secaron en estufa a una temperatura de 80 °C y se calcinaron a 550 °C. Posteriormente, dos de los monolitos se recubrieron con la suspensión del catalizador. El recubrimiento se realizó hasta lograr una carga de catalizador de 100 mg.

Las micrografías de la Figura 7, muestran las superficies del monolito calcinado (Fig.7a) que después es recubierto con el imprimante de bohemita (Fig.7b). Para comprobar si este procedimiento mejora la adherencia de la capa de catalizador, se compararon los resultados en la prueba de ultrasonido para los monolitos.

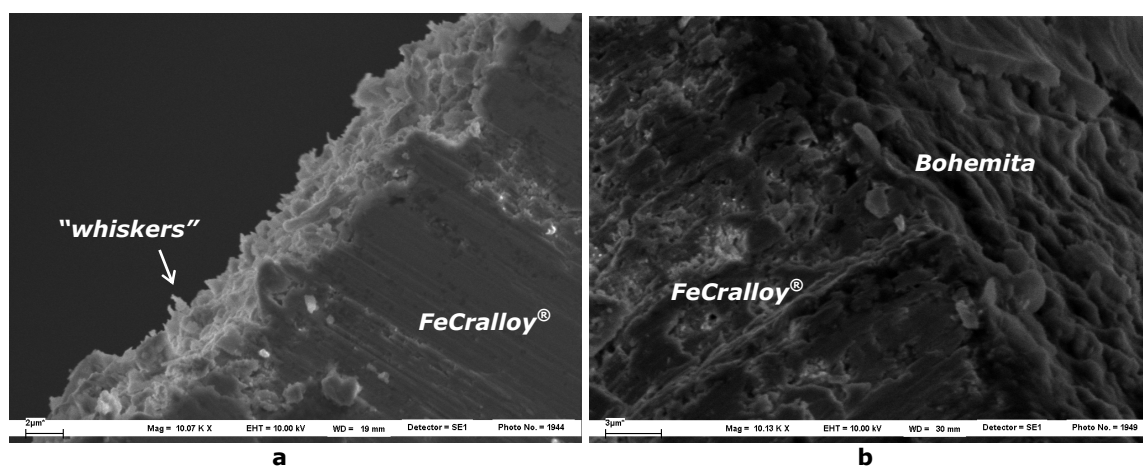


Figura 7. Micrografías SEM de un monolito de FeCralloy®.

a. Calcinado a 900 °C por 22 h. 2µm. **b.** Primer de bohemita sobre el sustrato calcinado. 3 µm.

La Tabla 4 muestra los resultados comparativos correspondientes a los monolitos recubiertos usando un imprimante. Los valores en peso que se reportan corresponden a los monolitos calcinados y el porcentaje de pérdida de peso se determinó a partir de la

prueba de adherencia por ultrasonido. También se realizó un análisis de área superficial *BET* para las muestras, el cual presentó resultados similares para cada caso.

Tabla 4. Efecto de la aplicación de un *primer* previo al recubrimiento de los monolitos de FeCralloy®.

Muestra	Carga Primer [mg]	BET [m ² /monolito]	Carga Catalizador [mg]	Pérdida Peso [%]
PF + "primer"	7,2 ± 0,7	20,8 ± 1,1	113,4 ± 6,5	13,6 ± 5,7

El uso del imprimante no resultó de utilidad, mostrando resultados superiores de pérdida de material en la prueba de ultrasonido. Este material tiene afinidad química con la suspensión catalítica y esto probablemente mejore la interacción entre ambos, sin embargo, la *bohemia* también recubre homogéneamente la superficie del metal, eliminando las rebabas generadas durante el tratamiento térmico. Esto reduciría el anclaje del recubrimiento sobre la superficie y sería la razón para la mayor pérdida de material.

Los monolitos que finalmente se emplearon para la reacción de hidrogenación se prepararon sin el uso de imprimante.

4. Hidrogenación de aceite de girasol

Se realizaron pruebas de hidrogenación de aceite de girasol a dos velocidades de agitación, usando los catalizadores monolíticos preparados. Todos los experimentos se realizaron por duplicado y se usaron monolitos preparados bajo las mismas condiciones.

Se seleccionaron tres pares de monolitos con la misma carga de catalizador (200 mg) y se emplearon como agitador monolítico. La Figura 8 muestra los monolitos utilizados.

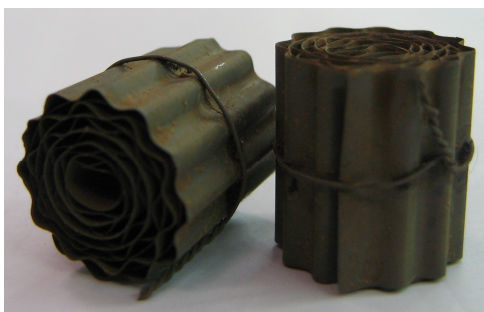


Figura 8. Monolitos para la hidrogenación de aceite de girasol, recubiertos con el catalizador de Pd/ γ -Al₂O₃.

La Figura 9 presenta la conversión de dobles enlaces y la formación de isómeros *trans* para las pruebas de hidrogenación. Los resultados de actividad muestran tendencias de crecimiento conforme lo hace la velocidad de agitación. Los datos son similares a los presentados por los monolitos de cordierita preparados con el mismo catalizador, siendo levemente menores para los monolitos de FeCralloy®. Con respecto a los datos de formación de isómeros *trans* cuando se emplea como catalizador el monolito metálico,

estos no presentan grandes variaciones al modificar la velocidad de agitación, y en general, resultan similares a los generados usando el monolito cerámico.

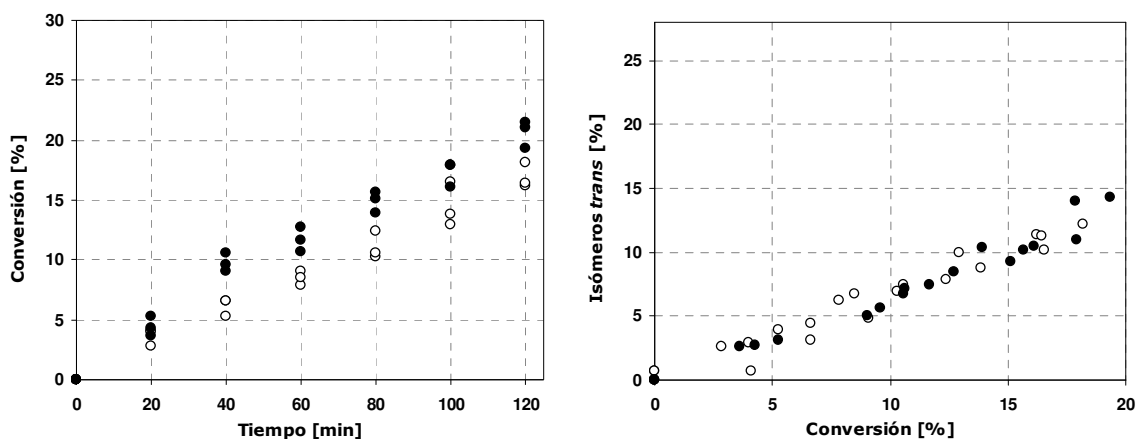


Figura 9. Resultados de conversión de C=C y generación de isómeros *trans* en hidrogenación de aceite de girasol usando los monolitos de FeCralloy® con una carga combinada de 200 mg de catalizador de Pd/ γ -Al₂O₃ (3,8 %Pd).

Las reacciones corresponden a la hidrogenación de 250 cm³ de aceite a dos velocidades de agitación (O)800 rpm y (●)1400 rpm. Condiciones: 413 kPa, 373 K y 2 h de reacción.

Los monolitos tienen formas cilíndricas con valores similares de longitud y diámetro, pero por la técnica de construcción de los monolitos metálicos, estos tendrán una menor área geométrica que los monolitos cerámicos. La Figura 10 muestra imágenes de los dos tipos de monolitos, donde se puede observar la forma regular de los canales cerámicos que además están en mayor número que en caso metálico. Hay menos canales de FeCralloy®, de manera que la misma cantidad de catalizador (~100 mg) debe distribuirse en superficies de diferente área. Esto se confirma con los resultados de microscopía que reportan para el recubrimiento catalítico 30 μ m, valor que es mayor que el espesor en el cerámico.

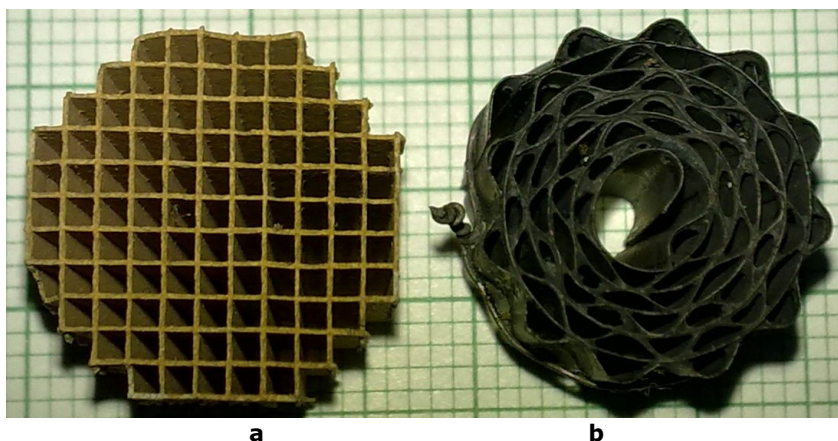


Figura 10. Monolitos preparados con el catalizador de Pd/ γ -Al₂O₃ (100 mg cada uno).
a. Monolito de cordierita, 97 canales. **b.** Monolito de FeCralloy®, 73 canales.

Como se comentó anteriormente los datos de caracterización no son muy diferentes entre ambos catalizadores y los resultados de conversión y selectividad son también similares. Por lo que la diferencia en el recubrimiento no afecta apreciablemente el desempeño en reacción de los monolitos.

El objetivo de usar un sustrato metálico es obtener un catalizador monolítico resistente y que permita el reuso sin sufrir el deterioro que presentaron los monolitos cerámicos. Para analizar esta posibilidad se realizaron reacciones consecutivas con el mismo par de monolitos y los resultados de las pruebas se muestran en la Figura 11.

Las reacciones se realizaron a 1400 rpm y a las mismas condiciones que para los monolitos analizados anteriormente. Los resultados muestran una actividad similar a los monolitos cerámicos en los primeros usos y un descenso a partir de la tercera reacción. Los resultados sugieren un buen comportamiento del catalizador a medida que se repiten las reacciones, sin embargo la calidad del aceite obtenido no fue la adecuada para un producto como el que se desea, destinado a la industria de alimentos.

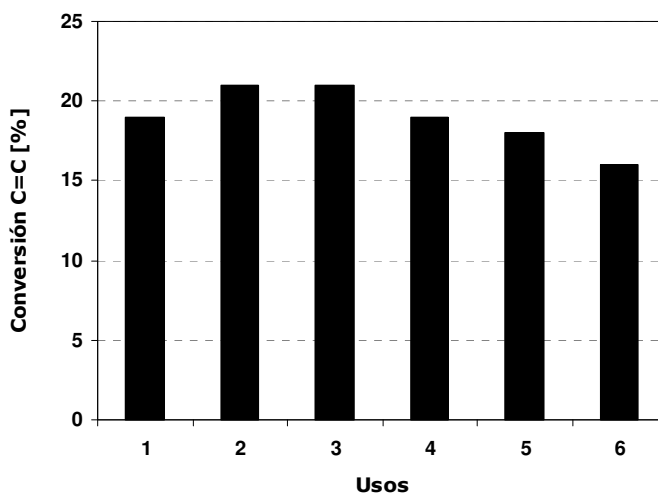


Figura 11. Resultados de conversión de C=C en reacciones consecutivas con el catalizador Pd/ γ -Al₂O₃/FeCralloy®. Condiciones: 200 mg de material catalítico en el recubrimiento, 413 kPa, 373 K, 250 cm³, 120 min, 1400 rpm.

Un análisis cualitativo por espectrometría por fluorescencia de rayos X, reportó contenido metálico en el aceite hidrogenado con estos catalizadores. Cromo, hierro y aluminio se detectaron en las muestras de aceite. Los resultados se confirmaron en dos muestras y se comprobaron analizando un blanco de aceite fresco. Para asegurar que los metales encontrados no procedían de los accesorios internos o de las paredes del tanque, una muestra de aceite que estuvo en el reactor a las mismas condiciones de operación (sin catalizador) también fue analizada. No fue posible determinar la presencia del paladio, debido a que la señal de este elemento queda enmascarada por el rodio (elemento a partir del cual se generan los rayos X en el equipo de fluorescencia). En las imágenes de la Figura 12 se puede observar el estado de los monolitos usados y el aspecto grisáceo de una muestra de aceite hidrogenado analizado.

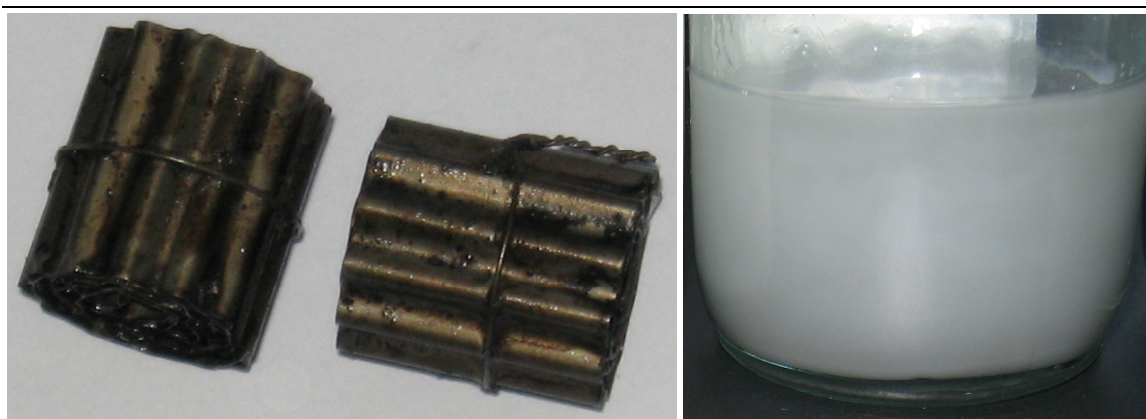


Figura 12. Monolitos de FeCralloy® usados en reacción y aceite hidrogenado con estos catalizadores.

Como se explicó en el Cap.3 y según lo presentado en los resultados de caracterización, en la preparación de los catalizadores se implementaron las técnicas y se siguieron los procedimientos recomendados por la literatura para obtener un adecuado recubrimiento del sustrato. Sin embargo, los metales encontrados en el producto final indican que las condiciones de reacción causan deterioro y pérdida del material catalítico y del sustrato, lo que hace impráctico el uso de estos catalizadores en la reacción estudiada.

Referencias

1. Frías, D.M.; Nouisir, S.; Barrio, I.; Montes, M.; Martínez T, L.M., Centeno, M.A.; Odriozola, J.A. Nucleation and growth of manganese oxides on metallic surfaces as a tool to prepare metallic monoliths.
Appl. Catal. A: General. 325 (2007) 205–212.
2. Avila, P.; Montes, M.; Miró, E.E. Monolithic reactors for environmental applications. A review on preparation technologies.
Chem. Eng. J. 109 (2005) 11–36.
3. Jia, L.; Shen, M.; Wang, J. Preparation and characterization of dip-coated γ -alumina based ceramic materials on FeCrAl foils.
Surf. Coatings Tech. 201 (2007) 7159–7165.
4. Suter, H.R. Catalytic fume incineration.
Patent US 2658742. 1953
5. Heck, R.M.; Gulati, S.; Farrauto, R.J. The application of monoliths for gas phase catalytic reactions.
Chem. Eng. J. 82 (2001) 149–156.
6. Twigg, M.W.; Webster, D.E. Structured Catalysts and Reactors. A. Cybulsky y J.A. Monlijn, eds.; M. Dekker Inc. USA. 1998.
7. Burgos, N.; Paulis, M.; Sambeth, J.; Odriozola, J.A.; Montes, M. Pt/Al₂O₃/Al monoliths for the complete oxidation of toluene.
Stud. In Surf. Sci. & Catalysis. 118 (1998) 157.
8. Andersson, L.S.; Schöön, N.H. Methods to increase the efficiency of a metallic monolithic catalyst.
Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 1081-1086.
9. Tomašić, V.; Jović, F. State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors
Appl. Catal. A: General. 311 (2006) 112–121
10. Meille, V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces.
App. Catal. A: General. 315 (2006) 1–17.
11. Zhao, S.; Zhang, J.; Weng, D.; Wu, X. A method to form well-adhered γ -Al₂O₃ layers on FeCrAl metallic supports.
Surf. Coat. Tech. 167 (2003) 97–105.
12. Valentini, M.; Groppi, G.; Cristiani, C.; Levi, M.; Tronconi, E.; Forzatti, P. The deposition of γ -Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts.
Catal. Today 69 (2001) 307–314.
13. Pérez, H.; Navarro, P.; Montes, M. Deposition of SBA-15 layers on Fecralloy monoliths by washcoating.
Chem. Eng. J. 158 (2010) 325–332.
14. Eleta, A.; Navarro, P.; Costa, L.; Montes, M. Deposition of zeolitic coatings onto Fecralloy microchannels: Washcoating vs. in situ growing
Microp. Mesop. Materials. 123 (2009) 113–122.
15. Almeida, L.C.; Echave, F.J.; Sanz, O.; Centeno, M.A.; Odriozola, J.A.; Montes, M. Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors.
Studies Surf. Sci. Catal. 175 (2010) 25-33.
16. Sørensen, M.R.; Jacobsen, K.W.; Jónsson, H. Thermal diffusion processes in metal-tip-surface interactions: contact formation and adatom mobility
Phy. Rev. Letters. Vo. 77. (1996) No. 25. 5067-5070.
17. Burgos García, N. Eliminación de compuestos orgánicos volátiles con monolitos metálicos. Tesis Ph.D. Universidad del País Vasco. 2004.
18. Mennicke, C.; Schumann, E.; Rühle, M.; Hussey, R.J.; Sproule, G.I.; Graham, M.J. The effect of yttrium on the growth process and microstructure of α -Al₂O₃ on FeCrAl.
Oxid. Metals. 49 (1998) 516.
19. Sharma, S.K.; Ko, G.D.; Kang, K.J. High temperature creep and tensile properties of alumina formed on Fecralloy foils doped with yttrium. *J. Europ. Ceramic Soc.* 29 (2009) 355–362.

20. Deng, L.; Xiao, P.

Characterization of alumina scales on FeCralloy using impedance spectroscopy.
Thin Solid Films. 516 (2008) 5027–5031.

21. Nychka, J.A.; Clarke, D.R.

Quantification of Aluminum Outward Diffusion During Oxidation of FeCrAl Alloys.
Oxid. Metals. Vol. 63, No. 5-6 (2005) 325-352.

22. Agrafiotis, C.; Tsetsekoub, A.; Stournaras, C.J.; Julbe, A.; Dalmazio, L.; Guizard, C.

Evaluation of sol-gel methods for the synthesis of doped-ceria environmental catalysis systems. Part I: preparation of coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 423.

Capítulo 7

Aluminio Anodizado

Hidrogenación de aceite vegetal en un reactor con agitador monolítico con un catalizador Pd/Aluminio-Anodizado

Resumen

Se implementó la técnica del anodizado para crear una capa de Al_2O_3 sobre láminas de aluminio, a partir de las cuales y por enrollamiento se construyeron monolitos cilíndricos. Los monolitos se impregnaron con paladio a partir de una solución de $Pd(C_5H_7O_2)_2$ en tolueno. Los catalizadores Pd/Aluminio-Anodizado se probaron en la reacción de hidrogenación de aceite y se compararon los resultados con los obtenidos con los monolitos estudiados anteriormente. También se analizaron las posibles causas de desactivación de las muestras con los usos consecutivos en reacción.

1. Introducción

Los problemas de resistencia que presentaron los monolitos cerámicos que se usaron, determinaron la elección de un sustrato metálico en la preparación de un catalizador para la hidrogenación de aceites. Los sustratos metálicos resultan en general más resistentes mecánicamente, pero las condiciones de adherencia del soporte catalítico no siempre son las mejores. Una forma de mejorar esta situación es la aplicación de tratamientos que generen sobre el metal una capa de imprimante al cual anclar el soporte. Aprovechando las características que al respecto ofrecen los aceros y particularmente el *FeCralloy*[®], se probaron en reacción monolitos preparados a partir de este material. Pero la principal desventaja que presentaron fue precisamente el desprendimiento del sustrato y del soporte, esto contamina el aceite hidrogenado e imposibilita el uso de estos catalizadores en la reacción.

Una alternativa que combina la resistencia del sustrato metálico y la fuerte adherencia de la capa de recubrimiento, es el uso de monolitos de aluminio anodizado. La técnica del anodizado permite generar un material poroso y distribuido uniformemente sobre la superficie del aluminio, el cual puede usarse como soporte para la fase activa.

Monolitos preparados por este método se probaron en la hidrogenación de aceite de girasol y los resultados se presentan y comentan en este capítulo.

2. Monolitos de aluminio anodizado

El recubrimiento por anodizado se ha empleado como técnica de protección contra la corrosión en superficies de aluminio, pero dadas las características de adherencia y porosidad de la capa de recubrimiento generada en el proceso, se ha propuesto el uso de ésta como soporte en aplicaciones catalíticas.^[1,2] A partir del desarrollo que han tenido los monolitos metálicos, el anodizado se ha convertido en una alternativa a la técnica de inmersión para la preparación de estas estructuras.^[3,4] En el proceso, el aluminio recubierto por una capa de alúmina debido a la exposición al aire, es inmerso en un electrolito y se somete a la acción de un campo eléctrico. Los cationes aluminio migran a la superficie que está en contacto con el electrolito y los iones oxígeno lo hacen hacia la interfase aluminio-alúmina, formándose así una capa de Al_2O_3 . Si las condiciones (concentración del electrolito, pH, temperatura) son las adecuadas la capa de alúmina sufre una redisolución y se forma una estructura porosa. Detalles del proceso se pueden consultar en los trabajos de *Burgos*,^[5] *Fedotiev et al*^[6] y *Gorux*^[7]

La principal ventaja de la técnica es la posibilidad de controlar las condiciones de anodizado,^[8] lo que permite producir una superficie de Al_2O_3 con una textura determinada según los requerimientos de la reacción que se desee llevar a cabo. Al respecto se han publicado varias investigaciones en las que se ha estudiado el efecto que tienen sobre las características de la alúmina, los diferentes tipos y concentración de los electrolitos, la agitación durante el anodizado, el tiempo, la temperatura y la densidad de corriente.^[1,8,9,10]

Con respecto a la alúmina generada, ésta presenta características amorfas similares al tipo α . Los poros tienen formas regulares, son rectos y perpendiculares a la superficie de aluminio.^[11] Sobre las características de la Al_2O_3 formada, *Hönicke*,^[12] realizó un estudio sobre las diferencias entre las propiedades de la alúmina de anodizado y las del tipo γ y α .

Una vez se ha formado la capa de alúmina sobre la superficie del sustrato, la adición de la fase activa se puede hacer empleando los procedimientos convencionales de impregnación.^[11,13] Diferentes metales, Cu, Ni, Pd y Pt, se han depositado por impregnación en monolitos preparados por anodizado^[3,13] mostrando un buen desempeño en reacciones en fase gas, principalmente en el control de emisiones contaminantes.

En reacciones en fase líquida el uso de los monolitos de aluminio anodizado no es común y no se encontraron referencias con respecto a su uso en la hidrogenación de aceites. Aunque otras estructuras como las espumas o las mallas de aluminio si se han empleado en fase líquida y como agitadores catalíticos, mostrando buenos rendimientos como catalizadores y ofreciendo buenas condiciones de transferencia de masa por el diseño irregular de la estructura.

Por sus características de resistencia mecánica y durabilidad, además de las condiciones de adherencia del recubrimiento, los monolitos preparados por anodizado que pueden cargarse con Pd o Pt, representan una interesante alternativa al uso de otras estructuras catalíticas en la reacción de hidrogenación parcial de aceites.

3. Caracterización

Como se describió en el Cap. 3, el procedimiento de preparación de los monolitos de aluminio, incluyó desde el proceso de construcción a partir de láminas del metal previamente anodizadas hasta la impregnación con la fase activa de paladio. Las condiciones para el proceso de anodizado, se seleccionaron según datos de la literatura,^[5,14] con el propósito de obtener una superficie de alumina con adecuadas características de textura para la reacción de hidrogenación de aceites vegetales, en especial la distribución de tamaño de poro que permita la difusión de moléculas de gran tamaño como las de triglicéridos (15-20 Å).^[15]

Preparación de los monolitos

Se utilizó como sustrato metálico aluminio comercial cuya composición se presentan en la Tabla 1. Los monolitos se construyen con las mismas dimensiones (longitud-diámetro) que los monolitos cerámicos y de acero, y con una densidad de celda de 350 *cpsi*. En la Figura 1 se presenta una imagen del monolito de aluminio anodizado y la Tabla 2 presenta las principales características geométricas de la estructura.

Tabla 1. Composición (fracción peso) del sustrato de aluminio.

Fe	Si	Mg	Cu	Mn	Cr	Pb	Ti	Zn	Al
0,34	0,1	0,002	0,002	0,005	0,0009	0,001	0,011	0,005	balance

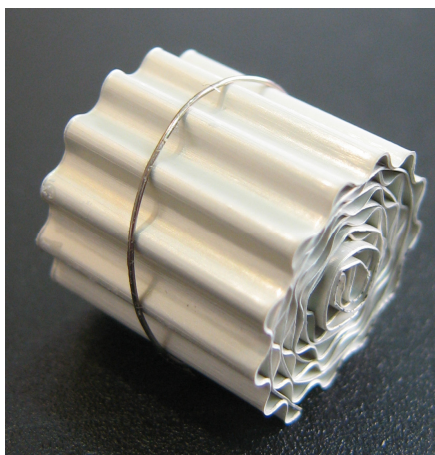


Figura 1. Monolitos metálicos construidos a partir de placas de aluminio anodizado. (1,5x1,4 cm)

Tabla 2. Propiedades geométricas de los monolitos de aluminio.

Propiedades	
Cilindros: longitud x diámetro (cm x cm)	1,5 x 1,4
Volumen geométrico (cm ³)	2,3
Superficie total expuesta (cm ²)	97,5
Número de celdas por pulgada cuadrada (<i>cpsi</i>)	350
Espesor (mm)	0,1

Anodizado

Se siguieron los procedimientos y técnicas de anodizado reportadas por *N. Burgos*.^[5] Se obtuvieron aproximadamente 34 g de Al_2O_3 por metro cuadrado de aluminio. La determinación de la cantidad de óxido por metro cuadrado de aluminio que se generó durante el proceso de anodizado se hizo atacando el aluminio anodizado con una mezcla de ácidos crómico y fosfórico.

Análisis *XRD* y *BET* de esta alúmina reportaron características amorfas, con un área de $8,21 m^2$ de alúmina superficial por monolito y con un tamaño de poro medio de 45 nm.

Como electrolito se empleó ácido oxálico, el cual tiene una menor capacidad de disolución de óxidos que el ácido sulfúrico empleado comúnmente en las operaciones de anodizado.^[8,11] Sin embargo, al usar H_2SO_4 quedan iones que contienen azufre retenidos en la capa de alúmina generada. Estos iones no son fáciles de retirar y se mantienen sobre la placa de aluminio a pesar de las operaciones de lavado. Al anodizar con ácido oxálico quedan iones de $C_2O_4^-$ que se eliminan fácilmente por calcinación mientras que los iones con azufre requerirían altas temperaturas y su presencia representaría un veneno para el paladio empleado como catalizador.

Los datos de las características superficiales de la capa de alúmina formada durante el proceso de anodizado se presentan en la Tabla 3 y la distribución de tamaño de poro se muestra en la Figura 2.

Tabla 3. Propiedades de la alúmina formada en el anodizado de las placas de aluminio.

Propiedades	
Óxido (g Al_2O_3/m^2 Al)	33,82
S BET (m^2/g Al_2O_3)	24,90
S BET ($m^2/$ monolito)	8,21
V poro (m^3/ m^2 Al_2O_3)	2×10^{-7}
V poro ($cm^3/$ monolito)	0,05
Porosidad alúmina (cm^3/g Al_2O_3)	0,15
Diámetro de poro (nm)	45
Espesor película de Al_2O_3 (μm)	19

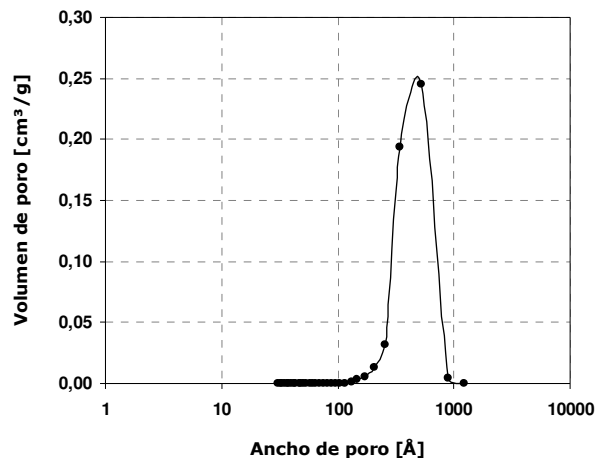


Figura 2. Distribución de tamaño de poro en el monolito de aluminio anodizado.

Las imágenes de microscopía *SEM* de la Figura 3, permiten observar una capa de alúmina creada por el anodizado sobre el monolito de aluminio. Se trata de una capa porosa y que recubre completamente la superficie del sustrato (crestas y valles de la superficie ondulada). El recubrimiento es uniforme aunque se observan algunas "irregularidades", lugares oscuros indicados en óvalos. Estos cráteres en la capa de Al_2O_3 también fueron observados por *Burgos et al*^[8] y los atribuyen a la disolución de la alúmina que produce un ensanchamiento de los poros. Sin embargo, un acercamiento sobre dichos puntos acompañado de una análisis *EDX* confirman la presencia del recubrimiento poroso de alúmina aunque con un espesor menor.

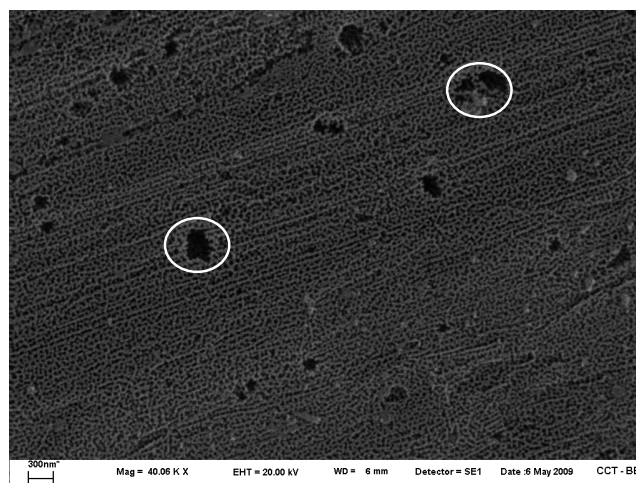


Figura 3. Vista de la superficie porosa de la alúmina sobre la placa ondulada de aluminio. 300 nm, 40 kX, 20 kV.

Un acercamiento sobre el perfil de los canales a través de microscopía *SEM* muestra algunas pequeñas grietas en la capa de alúmina producto de los pliegues formados por la construcción (enrollado de las láminas) del monolito, como se ve en la Figura 4.

Micrografías del corte de la pared del monolito (Figura 5) permiten identificar el recubrimiento del sustrato, estimándose el espesor de la capa de alúmina en $19\ \mu\text{m}$ aproximadamente.

Una aproximación sobre el perfil de la capa de alúmina permite apreciar la estructura de los poros de la alúmina formada, ver Figuras 5 y 6. Los poros que se obtienen bajo las condiciones seleccionadas para el anodizado son regulares, con la misma orientación y con un diámetro promedio de $\sim 50\ \text{nm}$ (estimado a partir de las imágenes *SEM*) que coincide con los $45\ \text{nm}$ determinados por *BJH* del análisis de la isoterma de adsorción de N_2 .

Impregnación

La carga de la fase activa se realizó por impregnación de los monolitos en una solución de $Pd(C_5H_7O_2)_2$ en tolueno usando las mismas cantidades de reactivos y siguiendo el mismo procedimiento que en caso de los monolitos cerámicos (Cap.4).

El procedimiento de impregnación produjo una carga de catalizador similar a la empleada en los monolitos cerámicos *C90*, correspondiente a $0,0088\ \text{kg}_{Pd}/\text{m}^3_{\text{aceite}}$.

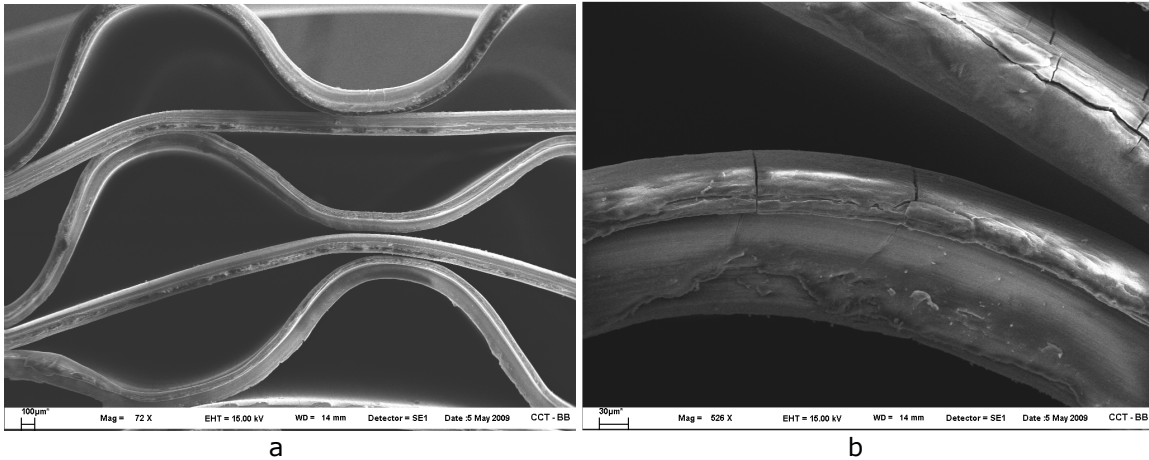


Figura 4. (a) Vista transversal de los canales de los monolitos de aluminio anodizado, 100 μm , 72X, 15kV y (b) aproximación del perfil de los canales, 30 μm , 526X, 15kV.

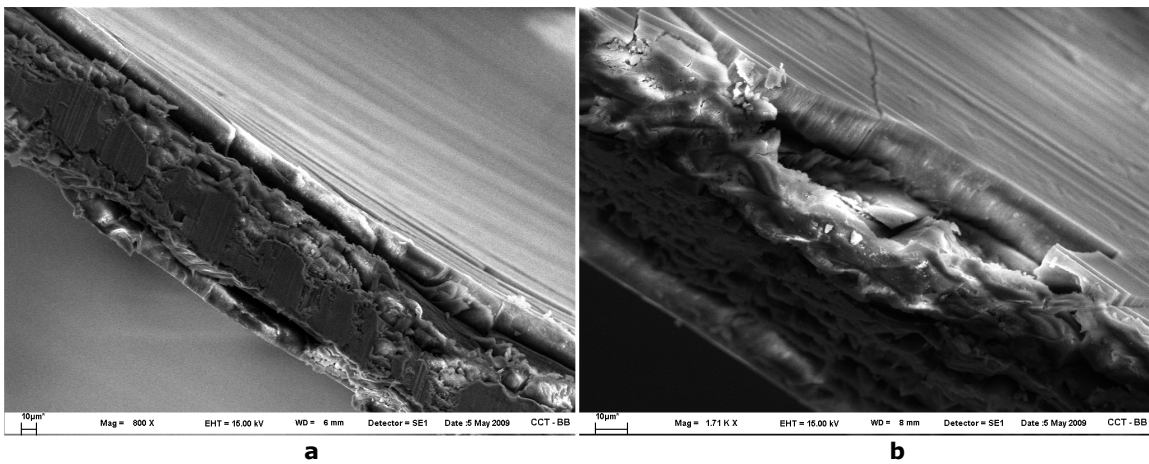


Figura 5. Espesor de la capa de Al_2O_3 formada por anodizado sobre el sustrato de aluminio. **a.** Perfil de la pared de aluminio con el recubrimiento de Al_2O_3 en ambos lados. 10 μm , 800X. **b.** Acercamiento sobre el perfil de la capa de Al_2O_3 con un espesor aproximado de 14 μm .

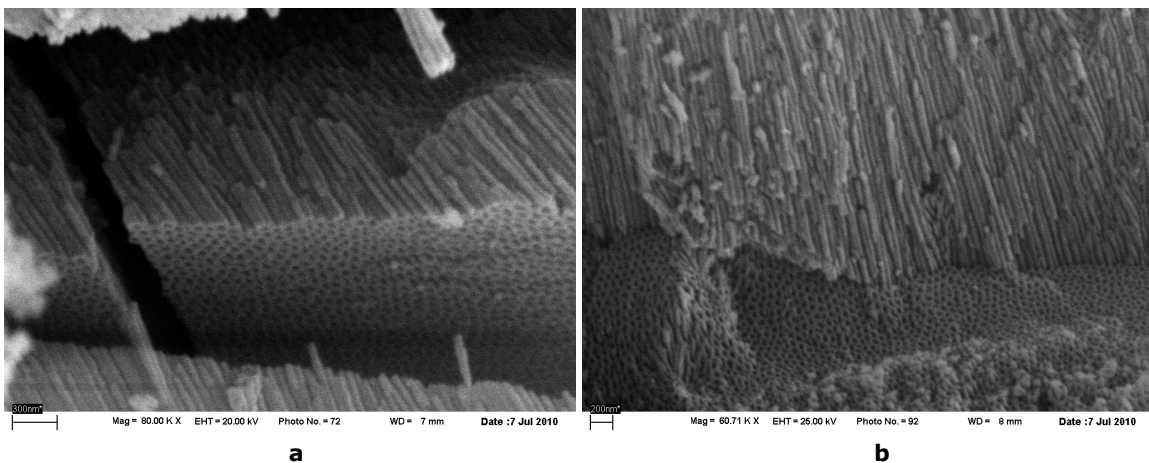


Figura 6. Diferentes vistas de la estructura de la Al_2O_3 donde se observa la orientación y forma regular de los poros. Mediciones sobre estas imágenes permitieron estimar en 50 nm el diámetro promedio de los poros. **a.** 300 nm, 80 kX 20 kV. **b.** 200 nm, 60 kX, 25kV.

4. Hidrogenación de aceites con el catalizador *Pd/Al-anodizado*

Los monolitos de aluminio anodizado impregnados con paladio se probaron en la reacción de hidrogenación de aceite de girasol. Los resultados de actividad y formación de productos *C18:0* e isómeros *trans* se presentan en las Figuras 7 y 8.

Los catalizadores mostraron una alta actividad obteniéndose un 50% de conversión en 25 minutos para el primer ensayo. Después la actividad decrece requiriéndose 120 min para lograr la misma conversión en la segunda prueba.

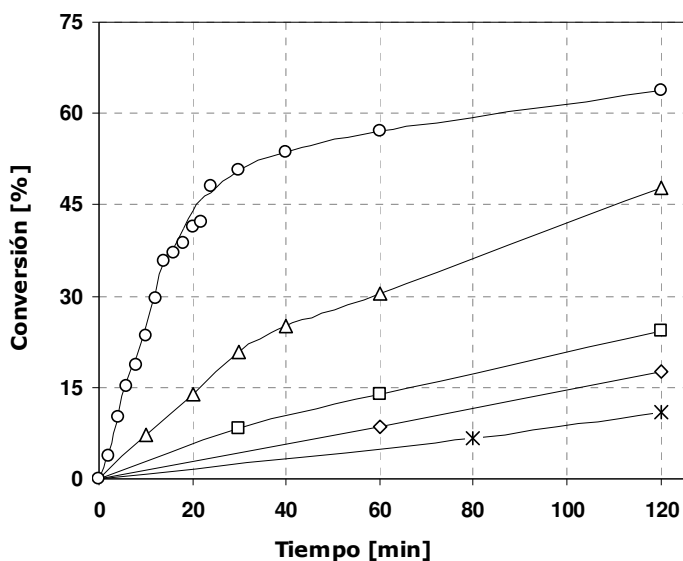


Figura 7. Conversión de dobles enlaces $C=C$ en la hidrogenación de aceite de girasol con un catalizador de *Pd/Al-Anodizado* en cinco reacciones consecutivas. Condiciones: 373 K, 413 kPa, 250 cm³, 1400 rpm. 1(O), 2(Δ), 3(□), 4(◇), 5(*).

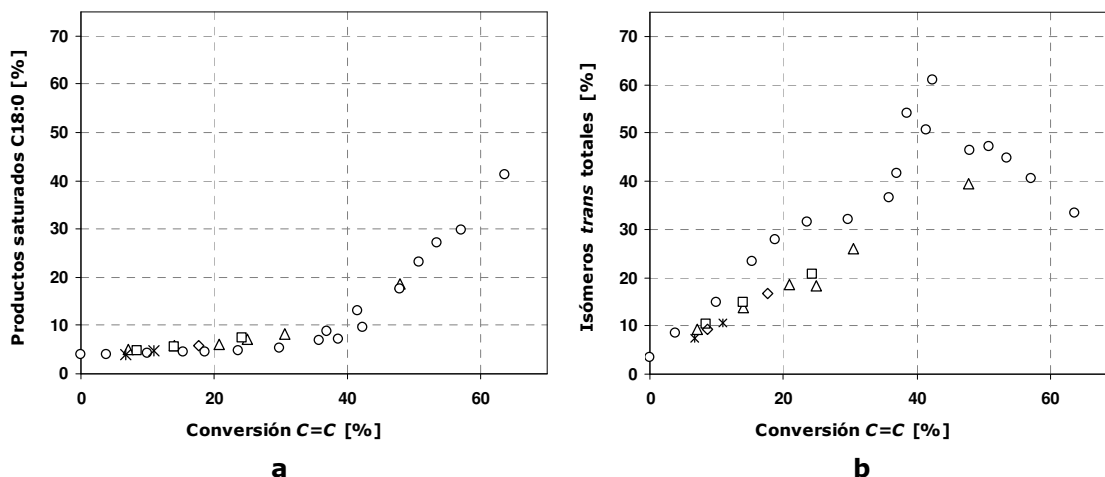


Figura 8. Formación de productos saturados (a) y de isómeros *trans* totales (b) en cinco reacciones consecutivas. Condiciones: 373 K, 413 kPa, 250 cm³, 1400 rpm. 1(O), 2(Δ), 3(□), 4(◇), 5(*).

La formación de productos saturados se mantiene sin cambios apreciables para todas las reacciones, mientras la generación de isómeros *trans* es más alta en el primer ensayo,

precisamente donde el catalizador es más activo, después se mantiene en valores similares para las siguientes pruebas.

La Figura 9 presenta la distribución de productos como una función de la conversión de dobles enlaces para la primera reacción. Como se comentó anteriormente (Cap.2) el doble efecto de la hidrogenación es la reducción de los compuestos insaturados o su modificación para formar isómeros *trans*. La reacción involucra una saturación consecutiva de *cis-C18:2* a *cis-C18:1* y la subsecuente saturación a *C18:0*. También se presentan las reacciones paralelas de isomerización de *cis-C18:2* a *trans-C18:2* y *cis-C18:1* a *trans-C18:1*. La transformación de *trans-C18:2* a *cis-C18:1* y *trans-C18:1* a *C18:0* también es posible.

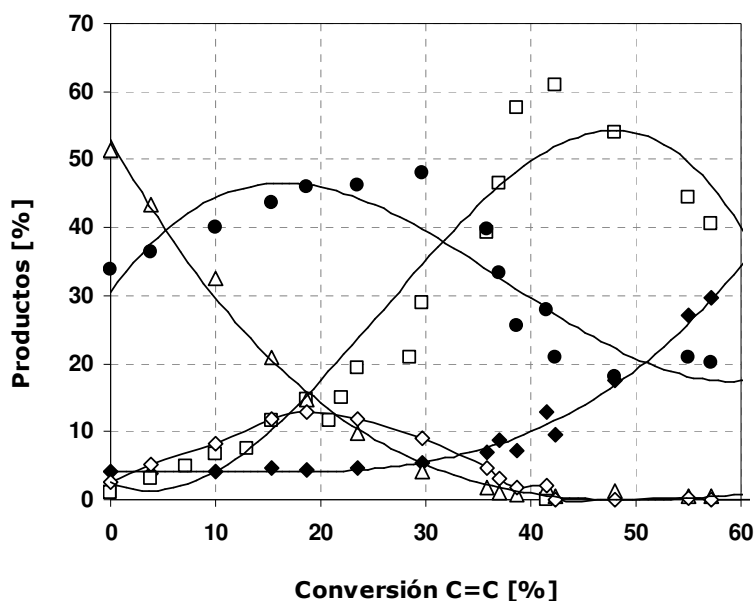


Figura 9. Distribución de productos para la hidrogenación de aceites de girasol con un catalizador *Pd/Aluminio-anodizado*. Condiciones: 373 K, 413 kPa, 250 cm³, 1400 rpm.
(●)C18:1c, (△)C18:2cc, (□)C18:1t, (◇)C18:2tt, (◆)C18:0.

La Tabla 4 presenta los valores para los módulos de Ca y Φ a tiempo inicial de reacción empleando el catalizador *Pd/Al-anodizado*. Se usó un valor de 1220 kg/m³ para la densidad del catalizador^[16] y se consideró un espesor del recubrimiento de 19 μm . Se eligió un factor de tortuosidad $\xi=1$ suponiendo poros de forma recta y una porosidad de $\varepsilon=0,2$ considerando la porosidad (0,15 cm³/g) y la densidad de la alúmina.

Tabla 4. Parámetros de transferencia de masa para la reacción de hidrogenación de aceites con el catalizador *Pd/Al-Aluminio*.

Catalizador	Φ_{TG}	Φ_{H_2}	$Ca_{LS H_2}$	$Ca_{GL H_2}$
<i>Pd/Al-Anodizado</i>	9	20	0,7	0,8

Los valores de Φ y Ca , indican la presencia limitaciones a la transferencia internas y externas. La alta actividad del catalizador y la deficiencia en el suministro de H_2 según lo indica el valor de Ca_{GL} hacen predominar las reacciones intermedias de saturación parcial (de $C18:2cc$ a $C18:1$) y de isomerización (formación de $C18:2tt$ y $C18:1t$) sobre la saturación del doble enlace. Esto es claro al comienzo de la reacción donde la formación de productos saturados no es apreciable. A medida que avanza la reacción y se agotan los compuestos $C18:2$ *cis* y *trans* hay una alta formación de isómeros $C18:1t$ a expensas del consumo de $C18:1c$. También se puede observar que la formación de $C18:0$ se incrementa debido al consumo de *trans*- $C18:1$, esto indica que la secuencia de reacciones favorecida fue *cis*- $C18:1 \rightarrow$ *trans*- $C18:1 \rightarrow C18:0$ cuando se usa el catalizador *Pd/Al-anodizado* en las condiciones de estudiadas.

Como se ha comentado anteriormente la disponibilidad del hidrógeno en la superficie del catalizador afecta fuertemente la actividad y selectividad de la reacción,^[17] si las limitaciones a la transferencia de masa para el H_2 no están presentes, habrá un exceso de hidrógeno en el sitio activo y la saturación del doble enlace predominará sobre la isomerización.

La Figura 10 muestra la selectividad S_1 y S_2 para cuatro reacciones consecutivas y a una conversión de 20%. S_1 se define como la cantidad de ácidos grasos monoinsaturados ($C18:1$) formados con respecto a la cantidad de ácidos grasos $C18:2$ convertidos y la selectividad S_2 es la cantidad de ácidos grasos saturados ($C18:0$) producidos con respecto a la cantidad de ácidos grasos monoinsaturados ($C18:1$) convertidos.

S_1 presentó una leve variación (entre 0,96 y 0,91) y el valor indica que la formación de productos *cis* monoinsaturados se favorece de la misma forma en todos los usos. El valor de S_2 aumentó en el segundo uso con respecto al primero y después se mantiene constante (0,02 y 0,12).

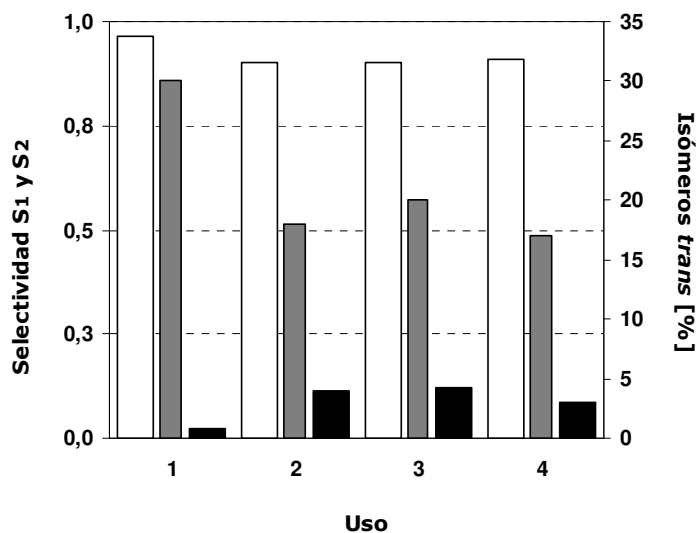


Figura 10. Selectividades S_1 y S_2 y concentración de isómeros *trans* para una conversión de 20%, para cuatro pruebas consecutivas. $\square S_1$, $\blacksquare S_2$, \blacksquare %isómeros *trans*.

$$S_1 = (C18:1 - C18:1_0) / (C18:2_0 - C18:2) \quad S_2 = (C18:0 - C18:0_0) / (C18:1 - C18:1_0)$$

Comparación con catalizadores similares

Datos comparativos de conversión del monolito *Pd/Al-Anodizado* con otros catalizadores se presentan en la Figura 11. Los valores de actividad son más altos para el monolito de aluminio, aún comparado con catalizadores preparados a partir del mismo precursor. *Fernández et al*^[18] probó en hidrogenación de aceite un catalizador 0,78% $Pd/\gamma Al_2O_3$ en polvo preparado usando acetilacetato de paladio. Los valores de actividad obtenidos a 20 y 60 min fueron 20 y 45% respectivamente, inferiores al catalizador monolítico.

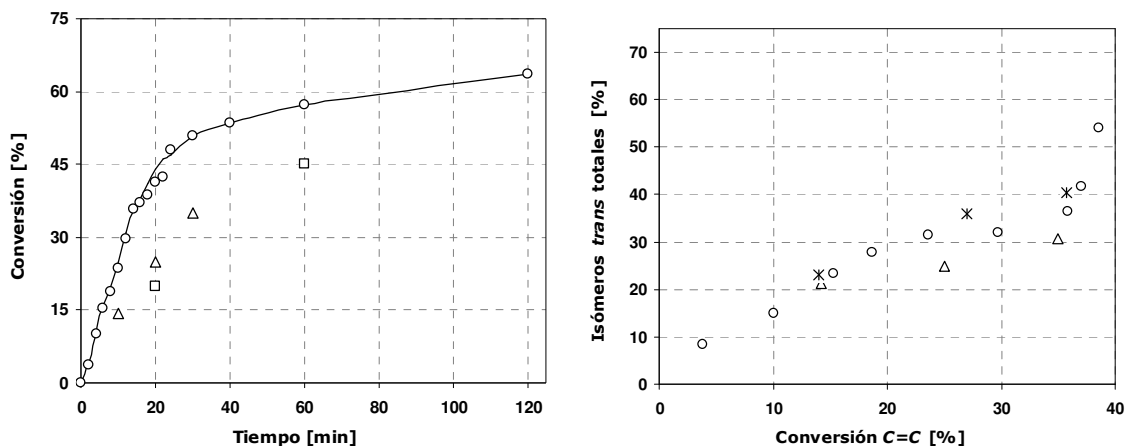


Figura 11. Actividad y generación de isómeros *trans* en la hidrogenación de aceites empleando diferentes catalizadores preparados a partir de $Pd(C_5H_7O_2)_2$. Condiciones: 373 K, 413 kPa, 250 cm³, 1400 rpm.
 (O) *Pd/Al-anodizado*. (□) *Pd/γ-Al₂O₃*.^[18] (Δ) *Pd/Monolito-comercial C90*.
 (*) Isómeros *trans* para el catalizador *Pd/Monolito-comercial MB*.

Cuando se compara con otros monolitos el catalizador *Pd/Al-anodizado* también resulta más activo. El catalizador C90 con el mismo contenido de paladio (0,0088 kg_{Pd}/m³_{aceite}) probado en reacción a las mismas condiciones de operación mostró menores valores de actividad. Los catalizadores se prepararon empleando la misma técnica y a partir del mismo precursor. La única diferencia apreciable está en el tipo de soporte. Un análisis de la distribución de tamaño de poro muestra valores mucho más altos para la alúmina de anodizado (Figura 12).

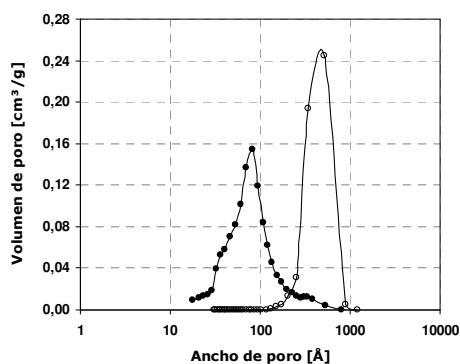


Figura 12. Distribución de tamaño de poros para los catalizadores (●) *Pd/Monolito comercial C90* y (●) *Pd/Aluminio-anodizado*.

El gran tamaño de poro del catalizador de aluminio comparado con el cerámico, permite una mayor movilidad de la molécula de triglicérido, Aunque es claro que las limitaciones difusionales no desaparecen, hay una mejor difusión en los poros del catalizador anodizado, lo que genera una rápida renovación de reactivos en el sitio activo y un aumento de la velocidad de reacción.

En cuanto a la selectividad los datos son similares a catalizadores preparados con el mismo precursor (acetilacetato de paladio).

Calidad del aceite hidrogenado

El aceite hidrogenado obtenido con el catalizador de aluminio presentó un aspecto limpio, sin sedimentos ni coloraciones que indiquen presencia de impurezas. Con el propósito de comprobar la calidad del aceite se realizaron análisis de AAS y XRF. Si bien las técnicas utilizadas presentan limitaciones para la detección de paladio en bajas concentraciones, no se encontró presencia de metales o específicamente compuestos de aluminio, que pudieran indicar desprendimiento del recubrimiento de alúmina y pérdida del catalizador. La Figura 13 presenta imágenes de los monolitos de aluminio y de cordierita usados en reacción, donde se observa el estado de las estructuras al final de la operación.



Pd/Aluminio-anodizado



Pd/Cordierita

Figura 13. Monolitos y muestras de aceite hidrogenado con los diferentes catalizadores.

Estabilidad y regeneración del catalizador monolítico

Se realizaron varias reacciones consecutivas con el catalizador *Pd/Al-anodizado* para analizar el efecto del reuso sobre la actividad y la selectividad. No se implementaron tratamientos intermedios al catalizador entre las pruebas de hidrogenación realizadas. La Figura 14 muestra como decrece la conversión relativa del catalizador en cada uso.

Los datos corresponden a la conversión alcanzada en un tiempo de reacción de 2 horas y para 250 cm³ de aceite procesado en cada lote. Se observa el típico descenso de actividad para catalizadores monolíticos. La caída es permanente hasta que se estabiliza en la quinta reacción.

La tendencia a la desactivación es similar cuando se comparan los valores de actividad relativa del catalizador de aluminio con el de cordierita comercial C90 y con valores de la literatura.^[19] El mayor tiempo de operación con el catalizador Pd/Aluminio-anodizado hace que presente valores un poco menores que los otros monolitos.

No se encontraron datos en la literatura para catalizadores monolíticos de aluminio anodizado del tipo empleado en la hidrogenación de aceites o para reacciones en fase líquida en general.

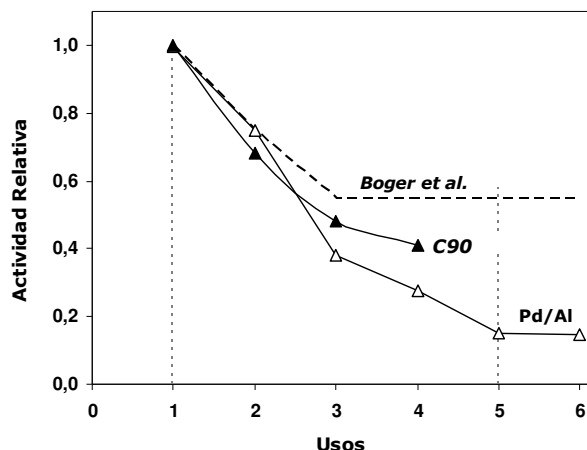


Figura 13. Actividad relativa para usos consecutivos del catalizador de Pd/Al-anodizado en la hidrogenación de aceite de girasol. 373 K, 413 kPa, 250 cm³, 1400 rpm, (▲)Pd/Monolito-comercial C90, (△)Pd/Aluminio-anodizado, 120 min. (---)Boger et al,^[1] catalizador Pd/Cordierita a 393 K, 900 kPa y 2000 rpm.

Se realizaron tratamientos de regeneración a dos pares de monolitos usados, con el propósito de recuperar la actividad. Las pruebas consistieron en procedimientos de lavado y lavado seguido de calcinación tal como se describió en el Cap.3. Ninguna de las dos técnicas resultó efectiva para recuperar la actividad y no se observaron cambios en las selectividades S_1 y S_2 .

La pérdida de actividad puede deberse a varias causas. El envenenamiento del catalizador, el deterioro de la capa de alúmina o la formación de residuos en el sitio activo pueden ser algunas de las razones.

Envenenamiento del sitio activo

Compuestos de fósforo o sulfuros que puedan estar presentes en los aceites (aún en cantidades < 2 ppm) originan envenenamiento del catalizador. *Kellens et al*^[20] y *Koetsier et al*^[21] reportan disminuciones en el rendimiento del catalizador en la hidrogenación de aceites por la presencia de estos compuestos.

Con el propósito de analizar si esta es la causa de la desactivación se realizaron reacciones de hidrogenación consecutivas adicionando 65 mg de catalizador comercial de níquel, *Pricat 9910*, 22%Ni (43 mg Ni/kg de aceite). El níquel se agrega para que actúe de depósito de venenos. Las pruebas se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones de operación y con la misma relación Pd/aceite. Una prueba adicional de hidrogenación usando únicamente níquel como catalizador y realizada a 373 K y 413 kPa no reportó actividad alguna, por lo que el agregado de níquel solo actuará como depósito de venenos que puedan estar presentes en el aceite. Sin embargo se comprobó que la presencia del

níquel en altas concentraciones no modifica la desactivación gradual del catalizador de paladio indicando que tal desactivación no se debe a envenenamiento.

Adicionalmente, se observó que no hay modificaciones apreciables en la selectividad de las reacciones consecutivas cuando se emplea el catalizador de paladio, lo que sugiere que no hay cambios fisicoquímicos del catalizador que originen los cambios de actividad observados.

Deterioro de la capa de alúmina

Un análisis por microscopía *SEM* (Figura 14) de la superficie del monolito lavado con hexano (tres veces a 60 °C) permitió observar que la estructura porosa es similar a la que presenta la superficie antes del uso del monolito. No hay cambio de morfología ni desprendimiento de la capa de alúmina, por lo que se puede descartar esta posibilidad como la causa de la desactivación.

Acumulación de residuos

Las causas de la desactivación no están totalmente entendidas, pero la acumulación de residuos de grasa que bloqueen los sitios activos sería la causa más probable. Otras investigaciones también atribuyen a la obstrucción del paladio con residuos la pérdida de actividad en el reuso de catalizadores con paladio como fase activa.^[19, 22,23]

Asplund et al^[24] en una reacción de hidrogenación en un reactor monolítico observaron formación de residuos carbonosos a moderadas y bajas temperaturas. *Leon et al*^[22] en la hidrogenación de metilpentinol a 298K, usando un *MSR* con espumas de aluminio recubiertas y un catalizador de paladio, también reportan un descenso en la actividad y encuentran estabilidad a partir del séptimo uso. Atribuyen este cambio en la actividad a la formación de depósitos carbonosos en el catalizador.

En el caso particular de hidrogenación de aceites. *Edvardsson et al*^[25] en un estudio sobre la desactivación a bajas temperaturas de catalizadores de Pd y Pt soportados sobre α - y γ -Al₂O₃, observaron pérdidas de actividad de más del 50% que atribuyen a la formación de sustancias carbonosas. Sugirieron un mecanismo en el cual dienos conjugados que se forman principalmente sobre el Pd son los responsables de la formación de residuos que desactivan el catalizador. *Boger et al*^[19] también señalan la acumulación de estas sustancias como la razón para la pérdida de actividad de un catalizador monolítico de paladio en la hidrogenación de aceites a 393K.

Las condiciones a las que se realiza la reacción no sugieren la formación de estas sustancias, aunque las investigaciones que se comentaron indican directamente que es la formación de "coke" la causa de la desactivación.

Un análisis de las imágenes *SEM* de la superficie de los monolitos usados, permitió observar pequeñas partículas esféricas (señaladas en círculos en la Figura 14) aún después del procedimiento de lavado. Se realizó un análisis *DRIFT* de la superficie de varios monolitos y reportó los resultados presentados Figura 15. Muestras de aceite también se analizaron como patrón de comparación, así como el residuo volátil originado por el calentamiento de la muestra y recuperado del recipiente de vidrio en el cual se realizó la calcinación. En la señal para las muestras B-F se observan grupos alifáticos, los

modos de vibración mas importantes son el estiramiento C-H alrededor de los 3000 cm^{-1} y la deformación C-H alrededor de 1400 y una señal de C-F correspondiente a un grupo alifático.

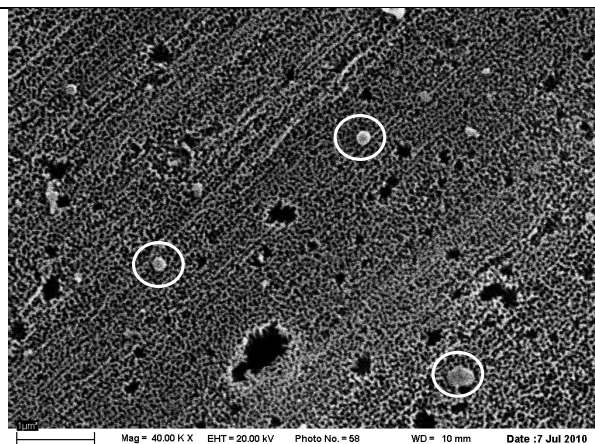


Figura 14. Vista de la superficie del monolito usado. 1 μm .

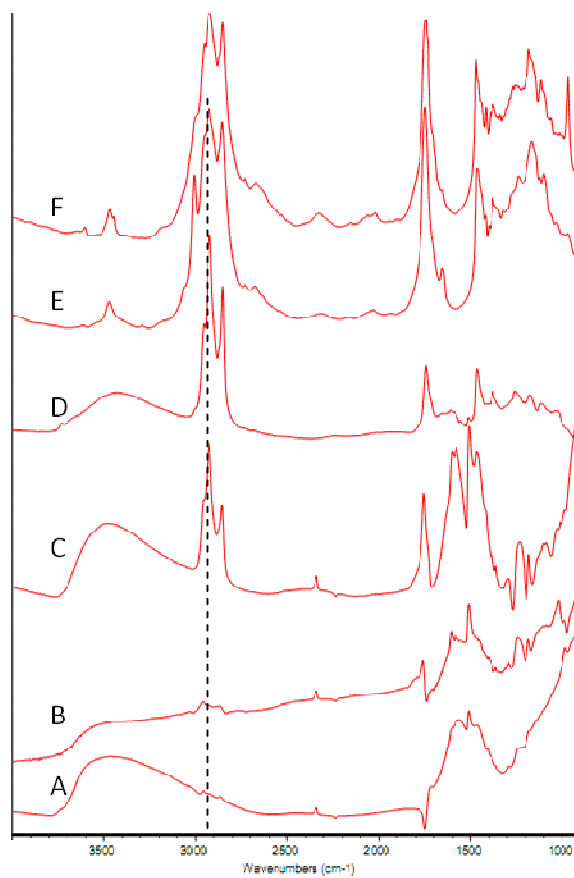


Figura 15. Resultados del análisis *DRIFT* para (A) monolito sin usar. (B) monolito calcinado. (C) monolito lavado. (D) residuo volátil de la calcinación. (E) aceite de girasol. (F) aceite de girasol hidrogenado.

La interpretación de las señales se hizo a partir de datos de la literatura,^[26,27] según los valores de frecuencia mostrados en la Tabla 5 para aceite de girasol.

Tabla 5. Grupos funcionales característicos del aceite de girasol.^[27]

No	Frecuencia [cm ⁻¹]	Grupo característico
1	3468	-C=O (éster)
2	3009	=C-H (cis)
3	2920	-CH (CH ₂)
4	2853	-CH (CH ₂)
5	1741	-C=O (éster)
6	1462	-C-H (CH ₂ , CH ₃)
7	1376	-C-H (CH ₃)
8	1238	-C-O, -CH ₂ -
9	1161	-C-O, -CH ₂ -
10	1100	-C-O
11	723	-(CH ₂) _n -, HC=CH- (cis)

Las señales más importantes detectadas corresponden a *C-H* alrededor de 2900 cm⁻¹ y *-CH* en 1460 cm⁻¹ y 1380 cm⁻¹. Grupos ésteres también se detectaron y presentaron señales cercanas a 1750 cm⁻¹ (*C=O*) y 1250 cm⁻¹ (*C-O*). Para las muestras A y B, la señal a 1460 cm⁻¹ indica la presencia del grupo funcional *-C=O*.

Para el aceite hidrogenado (F), se detectaron señales a 970 cm⁻¹ características de olefinas *trans*, mientras en la muestra de aceite de girasol (E), se observan señales a 3008 y 1655 cm⁻¹ típicas de olefinas *cis*.

La señal de A y C presentan un pico ancho alrededor de 3500 cm⁻¹ correspondiente a *-OH* el cual es apenas detectable en el monolito calcinado (B). Los residuos volátiles mostraron una señal similar a la presentada por el aceite hidrogenado. Estos resultados indican que algunos residuos de la reacción permanecen en la superficie del monolito lavado y que la pérdida de actividad se puede explicar por la obstrucción física del catalizador al absorber sobre su superficie productos saturados de la reacción. Cabe destacar en el espectro B correspondiente al monolito calcinado la señal de baja intensidad alrededor de 3000 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento *C-H*, la cual podría indicar que una pequeña cantidad de "residuos carbonosos" permanecen en la superficie del catalizador. Esto podría incluir reactivos fuertemente adsorbidos sobre el metal o soporte tanto como especies más deshidrogenadas sobre el catalizador.

Uso de monolitos de aluminio anodizado

En conclusión, los monolitos de aluminio anodizado presentaron un buen desempeño como catalizadores en la reacción de hidrogenación de aceites. Su alta actividad y la calidad del producto final hacen que se considere como el catalizador monolítico con mayores posibilidades para aplicarse en la reacción estudiada. La Figura 16 presenta imágenes de muestras de aceite hidrogenado con los diferentes catalizadores y puede observarse el aspecto limpio del producto obtenido con el catalizador Pd/Al-anodizado.

La posibilidad de controlar las condiciones de anodizado, permitirían generar recubrimientos de alúmina con texturas favorables para mejorar la selectividad de la reacción hacia una menor formación de isómeros *trans*. Adicionalmente, la alúmina formada por anodizado presenta las condiciones adecuadas para actuar como soporte para metales más selectivos como el platino.

*Pd/Al-anodizado**Pd/ γ -Al₂O₃/Cordierita**Pd/ γ -Al₂O₃/FeCralloy**Níquel***Figura 16.** Muestras de aceite hidrogenado con los diferentes catalizadores.

Referencias

1. Hönicke, D.
Formation of an Al₂O₃-coated catalyst with a metallic core by anodic oxidation of aluminium.
Appl. Catal. 5 (1983) 179-198.
2. Nourbkhsh, N.; Smith, B.J.; Webster, I.A.; Wei, J.; Tsotsis, T.T.
Metal deposition in porous anodic alumina films under hydrotreating conditions.
J. Catal. 127 (1991) 178-189.
3. Xin-Heng Li ; Li-Dun An
Preparation of Pd/Al₂O₃/Al catalysts for CO removal
Korean J. Chem. Eng. 15(5) (1998) 563-565.
4. Burgos, N.; Paulis, M.; Gil, A.; Gandía, L.M.; Montes, M.
New alumina/aluminium monoliths for the catalytic elimination of VOCs.
Stud. Surf. Sci. Cat. 130 (2000) 593-598.
5. Burgos, N.
Eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) con monolitos metálicos.
Tesis Ph.D. UPV-EHU, 2001.
6. Fedotiev, N.P.; Grilijes, S.P.
Electropulido y Anodización de Metales. Barcelona, España. 1972.
7. Gorux, W.S; Young, L.; Zobel, F.G.R.
Modern aspects of electrochemistry. NY, USA. 1966.
8. Burgos, N.; Paulis, M.; Montes, M.
Preparation of Al₂O₃/Al monoliths by anodisation of aluminium as structured catalytic supports.
J. Mater. Chem. 13 (2003) 1458-1467.
9. Shawaqfeh, T.A.; Baltus, R.E.
Growth kinetics and morphology of porous anodic alumina films formed using phosphoric acid.
J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2699-2706.
10. Patermarakis, G.; Kerassovitou, P.
Study on the mechanism of oxide hydration and oxide pore closure during hydrothermal treatment of porous anodic Al₂O₃ films.
Electrochim. Acta. 37 (1992) 125-131.
11. Sanz, O.; Martínez, L.; Echave, F.; Domínguez, M.; Centeno, M.A.; Odriozola, J.A.; Montes, M.
Aluminium anodisation for Au-CeO₂/Al₂O₃-Al monoliths preparation.
Chem. Eng. J. 151 (2009) 324-332.
12. Hönicke, D.
Comparative investigations of the catalytic properties of an anodic Al₂O₃-coated catalyst and of α - and γ -Al₂O₃ bulk catalysts.
Appl. Catal. 5 (1983) 199-206.
13. Wang, L.; Tran, T.P.; Vo, D. V.; Sakurai, M.; Kameyama, H.
Design of novel Pt-structured catalyst on anodic aluminum support for VOC's catalytic combustion.
Appl. Catal. A: General. 350 (2008) 150-156.
14. Echave Lozano, F.J.
Estudio comparativo de la preparación y evaluación catalítica de espumas y monolitos de Al₂O₃/Al para la oxidación catalítica de COV's. Facultad de ciencia y Tecnología de Leioa.
15. Balakos, M.W.; Hernandez, E.E.
Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation.
Catal. Today. 35 (1997) 415.
16. Smith, J.M.
Chemical Engineering Kinetics, 3rd ed., McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 1981.
17. Kitayama, Y.; Muraoka, M.; Takahashi, M.; Kodoma, T.; Itoh, H.; Takahashi, E.; Okamura, M.
Catalytic hydrogenation of linoleic acid on nickel, copper, and palladium.
J. Am. Oil Chem. Soc. 73 (1996) 1311-1316.
18. Fernández M., Sánchez M. J., Tonetto G., Damiani D.
Hydrogenation of sunflower oil over different palladium supported catalysts: Activity and selectivity.
Chem. Eng. J. 155 (2009) 941-949.
19. Boger, T.; Zieverink, M.M.P.; Kreutzer, M.T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.; Addiego, W.P.
Monolithic catalysts as an alternative to slurry systems: Hydrogenation of edible oils.
Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 2337-2344.
20. Kellens, M.; Hendrix, M.
Desarrollo en la modificación de grasas. Parte 1.
Aceites y Grasas. 32 (1998) 399-411.

21. Koetsier, W.T.; Lok, C.M.; Rütjes, R.

A new technique to measure the deactivation rate of edible oil catalysts due to sulphur poisoning.
Catal. Today. 11 (1991) 117-128.

22. Leon, M.A.; Tschentscher, R.; Nijhuis, T.A.; van der Schaaf, J.; Schouten, J.C.

Rotating foam stirrer reactor: effect of catalyst coating characteristics on reactor performance.
Ind. Eng. Chem. Res. dx.doi.org/10.1021/ie101962g. January 27, 2011.

23. Albers, P.; Pietsch, J.; Parker, S. F.

Poisoning and deactivation of palladium catalysts.

J. Mol. Catal. A: Chem. 2001, 173 (1-2), 275.

24. Asplund, S.; Fornell, C.; Holmgren, A.; Irandoust, S.

Catalyst deactivation in liquid and gas-phase hydrogenation of acetylene using a monolithic catalyst reactor.

Catal. Today. 24 (1995) 181-187.

25. Edvardsson, J.; Rautanen, P.; Littorin, A.; Larsson, M.

Deactivation and coke formation on palladium and platinum catalysts in vegetable oil hydrogenation
J. Am. Oil Chem. Soc. 78 (2001) 319-327.

26. Atek, D.; Belhaneche-Bensemra, N.

FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly(vinyl chloride).
Europ. Polymer Journal. 41 (2005) 707-714.

27. Guillen MD, Cabo N.

Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats.

J. Sci Food Agric. 75 (1997) 1-11.

Capítulo 8

Conclusiones

Se estudió el empleo de monolitos cerámicos y metálicos en la hidrogenación parcial de aceites vegetales. Se implementó un reactor con agitador monolítico como alternativa para simplificar el proceso convencional, en un marco de sustentabilidad ambiental y bajo costo, prescindiendo de la etapa de filtrado.

Inicialmente, se prepararon catalizadores monolíticos partiendo de un convertidor catalítico comercial. Sobre este soporte se realizó la impregnación de paladio. El catalizador se ensayó en la hidrogenación parcial de aceite de girasol a 373 K y 413 kPa. Se estudió el desempeño del catalizador en ensayos consecutivos y se implementaron procedimientos de lavado y calcinación como técnica de regeneración. Se encontró una desactivación parcial que se atribuye a la pérdida del soporte y deterioro del sustrato.

También se analizó el efecto de la velocidad de agitación y del diseño del agitador monolítico en la actividad. Se estudió la posibilidad de mejorar la eficiencia del mezclado modificando la forma del agitador monolítico, para originar un flujo en el reactor que conduzca a un aumento en la transferencia de masa.

Los catalizadores preparados a partir de monolitos cerámicos resultaron frágiles y se deterioraron con el uso en reacción. Por lo que la elección del sustrato resultó un aspecto muy importante en la preparación de los catalizadores. Las condiciones de operación en el reactor con agitador monolítico y las características del flujo bifásico, pueden causar deterioro de las estructuras y desprendimiento del recubrimiento.

Se prepararon y caracterizaron catalizadores monolíticos utilizando como sustratos *FeCralloy*[®] y cordierita, sobre los que se depositó $Pd/\gamma-Al_2O_3$ por la técnica de recubrimiento por inmersión. Los catalizadores monolíticos y en polvo se estudiaron en la reacción de hidrogenación parcial de aceite de girasol a 373K y 413kPa.

En ensayos comparativos a las mismas condiciones de operación, los catalizadores estructurados presentaron menores valores de actividad que se atribuyeron a la geometría y a la forma como está dispuesto el catalizador en el reactor. Luego de ensayos de hidrogenación consecutivos se observaron cambios en la actividad de los catalizadores monolíticos que se atribuye a deterioro de la estructura en el caso del cerámico y a pérdida del material catalítico de recubrimiento en el metálico.

La implementación de un sustrato metálico de *FeCralloy*[®], con el propósito de obtener un catalizador monolítico mecánicamente resistente no resultó efectiva. Las condiciones de adherencia entre sustrato y catalizador no fueron las adecuadas y se observó una gran pérdida de recubrimiento que contamina el aceite con compuestos metálicos provenientes tanto del catalizador como del sustrato.

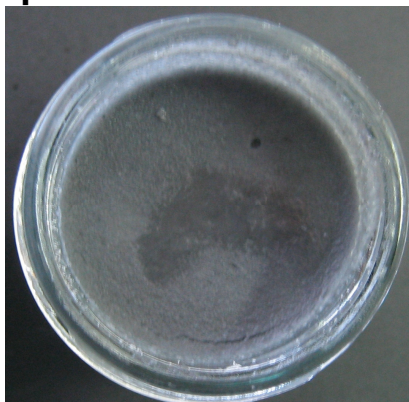
Finalmente, la técnica del anodizado se implementó como alternativa para obtener un catalizador monolítico resistente mecánicamente y con un recubrimiento fuertemente adherido.

Se prepararon y caracterizaron catalizadores monolíticos de aluminio anodizado. Se demostró que estas estructuras pueden ser una buena alternativa como catalizador estructurado en la reacción de hidrogenación parcial de aceite de girasol, tendiente a simplificar el proceso industrial. Los catalizadores monolíticos preparados por anodizado e impregnados con paladio, resultaron altamente activos demostrando las ventajas de la técnica de preparación y del uso de metales nobles en la hidrogenación de aceites.

En cuanto a la posibilidad del reuso de los catalizadores monolíticos, se encontró que después de usos consecutivos estos presentaron disminución en la actividad, pero no se observaron modificaciones apreciables en la selectividad. Aunque no se detectó deterioro del sustrato o de la capa de alúmina, los cambios de actividad son similares a los mostrados por los otros sistemas monolíticos y por catalizadores reportados en la literatura. Los resultados indican que no hay una modificación en la fisicoquímica del catalizador y que la pérdida de actividad se debe principalmente a la acumulación de residuos que obstruyen los sitios activos.

Además de las ventajas citadas anteriormente, la calidad del producto final determinó la elección de los monolitos de aluminio anodizado, como las estructuras con más posibilidades para implementar modificaciones al proceso de hidrogenación parcial de aceites vegetales. En la página siguiente, se presenta un cuadro comparativo con las características de cada uno de catalizadores que se estudiaron y se muestran imágenes en las que se puede observar el aspecto del producto final obtenido.

Comparación



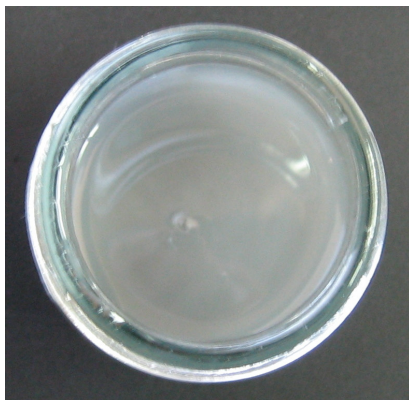
Níquel.

Es el catalizador convencional más empleado en la industria de la producción de grasas hidrogenadas. Presenta una buena relación costo/actividad y aceptables niveles de selectividad. Sin embargo, todo el catalizador usado queda en el producto al final de la reacción y son necesarias varias etapas de filtrado y blanqueamiento para darle a la grasa las características de producto final. Estos son procedimientos que resultan altamente costosos.



Pd/Cordierita.

Presenta altos valores de actividad y condiciones de selectividad similares a otros catalizadores comerciales. Requiere un cuidadoso proceso de recubrimiento que incluye la preparación de suspensiones y el uso de sustancias aglutinantes e imprimantes. Como principal desventaja se destaca su fragilidad. La estructura se debilita en contacto prolongado con el aceite lo que imposibilita su reuso.



Pd/γ-Al₂O₃/FeCralloy®.

Presenta las ventajas propias de durabilidad y resistencia de los sustratos metálicos, pero también las dificultades de adherencia entre la superficie metálica y el recubrimiento catalítico. En este trabajo se descartó su uso en la reacción de hidrogenación de aceites por el alto contenido de metales que deja en el aceite hidrogenado.



Pd/Aluminio-Anodizado.

Resultó altamente activo y con una selectividad comparable a los catalizadores comerciales. Durable y genera un producto limpio. Presenta la posibilidad de crear una capa de alúmina con una textura adecuada a los requerimientos de la reacción. Soluciona los problemas de adherencia y la capa de alúmina es estable a las condiciones de operación. Además se presenta como el catalizador monolítico con mejores posibilidades con respecto al uso de platino como catalizador más selectivo.

Trabajo futuro

El éxito de la implementación de un reactor con agitador monolítico en la hidrogenación de aceites se basa en la posibilidad del reuso. Por lo tanto es necesario continuar el estudio de la durabilidad y estabilidad catalizador. Se deberán entender y solucionar las razones para la desactivación de los monolitos de aluminio anodizado. En el caso de los monolitos cerámicos se deberán realizar estudios que permitan analizar las causas que originan el debilitamiento de la estructura.

Aunque el uso de monolitos de *FeCralloy*[®] se descartó en este trabajo en la preparación de catalizadores para la reacción de hidrogenación de aceites, un estudio que ayude a entender y corregir las deficiencias de adherencia entre la superficie metálica y el recubrimiento catalítico, permitiría explotar las ventajas de resistencia que ofrece este sustrato.

Los fenómenos de transferencia de calor y masa tienen una gran importancia en el desempeño de los catalizadores monolíticos en el *MSR*. Se debe profundizar el estudio de estos fenómenos y entender su rol en la actividad y selectividad de la reacción. Una medición precisa de la velocidad de flujo en los canales, la determinación de los patrones de flujo predominantes y la implementación de correlaciones para los coeficientes de transferencia que tengan en cuenta dichas configuraciones de flujo serán necesarias.

Investigar nuevos diseños de agitadores aprovechando las posibilidades de maquinado y de resistencia que ofrecen los monolitos, particularmente los construidos de aluminio anodizado, también constituye una alternativa para buscar mejores condiciones de transferencia de masa.

Modificar algunas características de diseño puede conducir a un mejor desempeño del reactor *MSR*. El uso de baffles, monolitos de diferente longitud o diámetro o el empleo de agitadores con más de dos monolitos son posibilidades de diseño que pueden explorarse.

La propuesta de un modelo matemático del reactor, se podría adelantar a partir de los cálculos de los coeficientes de transferencia presentados en este trabajo y con los datos cinéticos para catalizadores de paladio previamente obtenidos en otras investigaciones realizadas en el grupo.

Publicaciones

1. Jhon F. Sánchez M.; Diego E. Boldrini; Gabriela M. Tonetto; Daniel E. Damiani.
"Palladium catalyst on anodized aluminum monoliths for the partial hydrogenation of vegetable oil"
Chemical Engineering Journal. 167 (2011) 355-361.
2. M.B. Fernández, Jhon F. Sánchez M., Gabriela M. Tonetto, Daniel E. Damiani.
"Hydrogenation of sunflower oil over different palladium supported catalysts: activity and selectivity"
Chemical Engineering Journal. 155 (2009) 941-949.
3. Jhon F. Sánchez M., Orlando González, Mario Montes, Gabriela M. Tonetto, Daniel E. Damiani.
"Pd/Al₂O₃-cordierite and Pd/Al₂O₃-Fecralloy monolithic catalysts for the hydrogenation of sunflower oil"
Catalysis Communications. 10 (2009) 1446-1449.
4. Gabriela M. Tonetto, Jhon F. Sánchez M., María L. Ferreira, Daniel E. Damiani.
"Partial hydrogenation of sunflower oil: use of edible modifiers of the cis/trans-selectivity"
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 299 (2009) 88-92.

Congresos

1. XXII CICAT, Congreso Iberoamericano de Catálisis. Cón-Cón, Chile. 2010.
"Hidrogenación de aceite de girasol con paladio soportado sobre monolitos de aluminio anodizado".
Jhon F. Sánchez M., Gabriela M. Tonetto, Mario Montes, Daniel E. Damiani.
2. 15º Cong. Brasileiro de Catálise y 5º Cong. de Catálise do Mercosul. Brasil. 2009.
"Preparación de un catalizador monolítico Pd/Al₂O₃-Fecralloy y su uso en la hidrogenación parcial de aceite de girasol".
Jhon F. Sánchez M., Gabriela M. Tonetto, Daniel E. Damiani.
3. XVI Congreso Argentino de Catálisis. Buenos Aires. 2009.
"Reactor con agitador monolítico para la hidrogenación parcial de aceite de girasol: preparación y performance de Pd/Al₂O₃-Cordierita".
Jhon F. Sánchez M., Gabriela M. Tonetto, Daniel E. Damiani.
4. 14th International Congress on Catalysis. Corea, 2008.
"Partial hydrogenation of sunflower oil: comparison study of Pd catalyst supported on ceramic monolith and commercial Ni catalyst"
Jhon F. Sánchez M., Gabriela M. Tonetto, Daniel E. Damiani.
5. XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis. España, 2008.
"Preparación de catalizadores monolíticos Pd/Al₂O₃-cordierita y Pd/Al₂O₃-FeCralloy y su operación en la hidrogenación parcial de aceite de girasol"
Jhon F. Sánchez M., Gabriela M. Tonetto, O. González, Mario Montes, Daniel E. Damiani.
6. XV Congreso Argentino de Catálisis y 4º Congreso de Catálisis del MERCOSUR. Argentina. 2007. **"Hidrogenación de aceite de girasol utilizando catalizador monolítico"**.
Jhon F. Sánchez M., Gabriela M. Tonetto, Daniel E. Damiani.
7. VI Congreso Argentino de Ingeniería Química. Mar del Plata, 2010.
"Efecto de las condiciones de agitación sobre la hidrogenación de aceites en un reactor con agitador monolítico"
Jhon F. Sánchez M., Gabriela M. Tonetto, Daniel E. Damiani.
8. I CAIM 2008, Primer Congreso Argentino de Ingeniería Mecánica. Bahía Blanca. 2008.
"Determinación de la velocidad lineal en el interior de los canales de un agitador monolítico usado como catalizador en la hidrogenación de aceite vegetal"
Jhon F. Sánchez M., Gabriela M. Tonetto, Daniel E. Damiani.