



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**Desarrollo de catalizadores monolíticos y su aplicación
en reacciones multifásicas**

Franco David Troncoso

Bahía Blanca

Argentina

2020

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 de CONICET y la Universidad Nacional del Sur, durante el período comprendido entre el 1 de abril de 2015 y el 30 de marzo de 2020, bajo la dirección de la Dra. Gabriela Marta Tonetto.



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Dios por todas las bendiciones recibidas y a toda mi familia por el apoyo durante estos 5 años. También quiero agradecerle enormemente a mi directora Gabriela por toda su paciencia, sus consejos, por saberme orientar para superar cada desafío de las etapas transcurridas y por depositar su confianza en mi todo este tiempo.

A mis compañeros de oficina y del grupo de Catálisis y a todo el personal de PLAPIQUI, lugar donde siempre me sentí muy comfortable y hoy lo considero como una casa. A todas las personas maravillosas que tuve la oportunidad de conocer todo este tiempo. Especialmente quiero agradecerles a todas mis amigos y amigas que siempre me brindaron su apoyo, y con quienes compartí momentos increíbles.

A Thiago y Alejandro, personas que me han ayudado mucho en diferentes oportunidades. A Matías, Benjamín, Ignacio, Daniel y Eduardo por orientarme y siempre compartir buenos momentos.

A la Comisión Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Universidad Nacional del Sur por los recursos proporcionados.

A todos y a cada uno, muchas gracias.

Resumen

En la presente tesis doctoral se investigó la síntesis y caracterización de catalizadores monolíticos y su aplicación en tres importantes reacciones multifásicas: desoxigenación e hidrogenación de aceites vegetales y la oxidación de compuestos orgánicos no biodegradables en medio acuoso. El uso de catalizadores estructurados permite la intensificación de los procesos, mejorando el contacto reactivo-catalizador en una reacción multifásica y facilitando la posterior separación del sólido de los productos líquidos, reduciendo así los costos globales del proceso.

El sustrato $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, utilizado en todos los catalizadores de esta tesis, fue obtenido por anodizado de placas de aluminio. Se investigaron diversos tratamientos con el objetivo de modificar las propiedades texturales de la alúmina anódica, lográndose generar la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ firmemente adherida al aluminio. También se estudió la solubilidad del sustrato en medio acuoso a diferentes pH, encontrándose una buena resistencia a la disolución entre pH 2 a 10.

La reacción de desoxigenación de aceites vegetales consiste en la remoción del oxígeno contenido en los ácidos grasos del aceite, a fin de obtener una mezcla de alcanos lineales que constituyen el *green* diésel, el cual puede ser utilizado directamente en los motores diésel convencionales. Para esta reacción se sintetizaron los catalizadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ y $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Cuando el catalizador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ fue testeado en la reacción de hidrodeseoxigenación de ácido oleico, presentó una elevada selectividad hacia la saturación de los enlaces C=C y casi nula actividad en las reacciones de desoxigenación. En el caso del catalizador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, se favorecieron las reacciones de hidrogenación, desoxigenación y craqueo catalítico del ácido graso, presentando un rendimiento a productos líquidos entre 72 y 88% en el intervalo de temperatura investigado. Los catalizadores monolíticos mantuvieron su elevada actividad catalítica inicial durante 6 h.

La industria textil es considerada como una de las actividades más contaminantes, generando una gran cantidad de efluentes con colorantes, los cuales necesitan ser tratados para poder ser vertidos debidamente. Se sintetizaron catalizadores monolíticos $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ por impregnación húmeda de oxalato de niobio, lográndose generar una capa de niobia firmemente adherida al soporte y estable en medio acuoso. El catalizador presentó una elevada actividad en la degradación de azul de metileno en presencia de peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente, alcanzando niveles de degradación del colorante mayores al 95% en 150 min. El catalizador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ mantuvo su elevada actividad catalítica luego de 10 usos consecutivos, inclusive para un efluente textil modelo.

La hidrogenación de aceites vegetales es un proceso de gran interés, por el cual se mejora la consistencia y resistencia oxidativa del aceite permitiendo su uso en una gran diversidad de aplicaciones. Para esta reacción se sintetizaron los catalizadores $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (polvo) y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (monolítico). Ambos catalizadores presentaron una elevada actividad y selectividad catalítica, manteniendo su actividad inicial en usos consecutivos. Se realizó el modelado matemático del reactor, para ambos catalizadores en sus respectivas configuraciones: reactor *slurry* y con agitador monolítico. Se consideraron las reacciones de hidrogenación e isomerización y los fenómenos de transferencia de masa involucrados en el proceso. Se reprodujo en forma satisfactoria los resultados experimentales obtenidos para ambos catalizadores.

A partir de los resultados experimentales y el modelo matemático del reactor, se desarrolló un análisis técnico-económico para la implementación a escala industrial del

catalizador Pt/Al₂O₃/Al en el proceso de hidrogenación de aceite vegetal. Se encontró que el proyecto es factible, siendo el costo del aceite de girasol refinado el parámetro más relevante en la rentabilidad del proyecto. Por otro lado, cuando se analizó la posible implementación del catalizador Nb₂O₅/Al₂O₃/Al en el tratamiento de efluentes textiles, los resultados preliminares obtenidos avalaron su factibilidad económica.

Abstract

This Ph.D. Thesis deals with the synthesis and characterization of monolithic catalysts and their application in three important multiphase reactions, namely, deoxygenation and hydrogenation of vegetable oils and oxidation of non-biodegradable organic compounds present in aqueous medium. The use of structured catalysts allows the intensification of the processes, improving the reagent-catalyst contact in a multiphase reaction and simplifying the subsequent separation of the solid catalyst from the liquid products, thus reducing the overall costs of the process.

The $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ substrate, common to all catalysts within this thesis work, was obtained by anodizing aluminum plates. Different treatments were investigated aiming the modification of the textural properties of the anodic alumina, which finally led to a procedure enabling the generation of a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase firmly bonded to the aluminum substrate. The solubility of the substrate in aqueous medium at different pH was studied as well, finding appropriate resistance to dissolution in the pH range 2-10.

The reaction of deoxygenation of vegetable oils consists on the removal of the oxygen contained in the fatty acids of the oil to achieve a mixture of linear alkanes that constitute the green diesel, which can be used directly in conventional diesel engines. The catalysts $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ and $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ were synthesized to conduct the deoxygenation reaction. The $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ catalyst was tested in the hydrodeoxygenation reaction of oleic acid, showing high selectivity towards the saturation of the $\text{C}=\text{C}$ bonds and negligible activity for the deoxygenation reactions. Regarding the $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ catalyst, the hydrogenation, deoxygenation and catalytic cracking reactions of the fatty acid were favored, presenting a yield to liquid products between 72 and 88% in the temperature range under study. It's worth mentioning that the monolithic samples maintained a high initial activity for 6 h.

The textile industry is usually considered as one of the most polluting activities, generating a large amount of effluents with dyes, which require treatment before final disposal. Monolithic $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ catalysts were synthesized by wet impregnation of niobium oxalate, managing to generate a niobia layer firmly adhered to the support and stable in aqueous medium. The catalyst showed a high activity in the degradation of methylene blue in the presence of hydrogen peroxide at room temperature, reaching levels of dye degradation exceeding 95% after 150 min. The $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ catalyst also proved successful regarding reuse, maintaining a high catalytic activity after 10 consecutive experiences, including among them a model effluent of the textile industry.

The hydrogenation of vegetable oils is a widespread industrial process, by which both the consistency and the oxidative resistance of the oil are improved, allowing its use in a wide variety of applications. This Thesis reports results concerning the synthesis, characterization and reaction evaluation of $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (powder) and $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (monolithic) catalysts aiming the hydrogenation of sunflower oil. Both catalysts presented a high activity and catalytic selectivity, maintaining their initial activity in consecutive uses. Mathematical models to represent the semi-batch reactor behavior were developed for both catalysts configurations, namely, a slurry reactor and a reactor with monolithic stirrer. Hydrogenation and isomerization reactions as well as the mass transfer phenomena involved were considered. The experimental observations for both catalytic systems were successfully reproduced.

Based on the experimental results and the mathematical model of the reactor, a technical-economic analysis was developed aiming the industrial-scale implementation of the

Pt/Al₂O₃/Al monolithic catalyst in the hydrogenation process of vegetable oils. The project was found to be feasible, arising the cost of the refined sunflower oil as the most relevant parameter in the profitability of the project. On the other hand, regarding a possible implementation of the Nb₂O₅/Al₂O₃/Al monolithic catalyst towards the treatment of textile effluents, the achieved preliminary results support its economic feasibility.