



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

DESARROLLO DE CATALIZADORES MONOLÍTICOS CON SUSTRATO DE  
ALUMINIO ANODIZADO

DIEGO EMMANUEL BOLDRINI

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2015

## 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 01 de Marzo de 2010 y el 27 de Marzo de 2015, bajo la dirección del Dr. Daniel Eduardo Damiani y 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 .....(.....)

## **RESUMEN**

La reacción de hidrogenación de aceites vegetales es de gran interés a nivel industrial no solo por las aplicaciones ampliamente desarrolladas en la industria alimenticia, sino también por su potencial uso en diferentes aplicaciones como son los biolubricantes, pinturas, etc.

Asimismo, en los años recientes, la búsqueda de procesos amigables con el medio ambiente e intensificación de éstos ha desencadenado un sinfín de estudios en vistas de lograr los objetivos planteados. De este modo, la configuración de reactor con agitador monolítico responde a esta demanda, debido a sus ventajas operativas, es decir, la posibilidad de reutilizar el catalizador y el hecho de no requerir de una etapa de filtrado luego de finalizada la reacción.

Anteriormente se estudiaron diversos tipos de sustratos monolíticos como son el FeCrAlloy, la cordierita y el aluminio anodizado, destacándose este último frente a los demás debido a su estabilidad tanto mecánica como química.

En este contexto, la presente tesis expone los estudios realizados a fin de comprender el comportamiento del catalizador en la reacción de interés, bajo la configuración de reactor monolítico agitado.

En principio se obtuvieron mediante un proceso electroquímico monolitos de aluminio anodizado, los cuales fueron impregnados con paladio. Los catalizadores, denominados Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al, fueron ensayados en reacción durante usos consecutivos, mostrando una desactivación progresiva conforme éstos son reutilizados. A fin de determinar las potenciales causas de desactivación se realizó un estudio sistemático buscando refutar o validar las hipótesis planteadas.

Al someter el catalizador a una limpieza con solvente y posterior calcinación, se corroboró que las características morfológicas del sustrato catalítico recuperaban su condición original, mientras que la cantidad de metal noble depositada también permanecía inalterada. Por su parte, la cantidad de

metal expuesto decaía considerablemente, pese a que el tamaño medio de las partículas metálicas permanecía constante. Los análisis realizados mediante espectroscopia FTIR, mostraron que aún luego de una limpieza con solvente y posterior calcinación se obtienen señales remanentes asociadas a las interacciones del carbono.

Estos resultados develaron que la causa de desactivación es la formación de compuestos carbonosos fuertemente adsorbidos sobre la superficie del metal activo muy difíciles de extraer, aún bajo condiciones severas de recuperación.

Paralelamente al estudio descripto anteriormente, se realizó el modelado matemático del reactor, bajo la configuración de reactor con agitador monolítico. Se consideraron las limitaciones a la transferencia de masa tanto externas como internas, al igual que el fenómeno de desactivación. Los estudios experimentales se llevaron a cabo en un amplio rango de temperaturas, presiones y cargas de catalizador.

El buen ajuste de los parámetros cinéticos demostró la bondad del modelo matemático y la adecuada determinación de los coeficientes de transporte de masa.

De este modo los modelos matemáticos desarrollados se presentan como una útil y versátil herramienta a fin de generar políticas de uso del reactor a fin de obtener un producto determinado (determinado por la composición final) y predecir los costos operativos del sistema (asociados a la temperatura y tiempo de reacción en cada batch para una dada carga de catalizador).

Un análisis técnico-económico preliminar determinó el costo requerido en la recuperación del metal noble y el sustrato catalítico a fin de equiparar los costos con el proceso convencional. El valor hallado es promisorio ameritando un estudio más exhaustivo de la tecnología propuesta.

## **ABSTRACT**

The reaction of hydrogenation of vegetable oils is of great industrial interest, not only for the extensively developed applications in the food industry, but also for its potential use in various applications such as bio-lubricants, paints, etc.

In recent years, the search for more intensified and environmentally friendly processes has spawned an endless number of studies. The configuration of a monolithic stirred reactor meets those demands due to its operating advantages, ie. the ability to reuse the catalyst and the fact that no filtration step is required once the reaction is completed.

Various types of monolithic substrates such as FeCrAlloy, cordierite and anodized aluminum have been previously studied, of which the latter stands out because of its mechanical and chemical stability.

In this context, this thesis presents studies conducted in order to understand the behavior of the catalyst in the reaction of interest under the monolithic stirred reactor configuration.

Initially the catalyst was obtained by a process of electrochemical anodization of aluminum monoliths, which were impregnated with palladium. The catalysts, named Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al, were tested for consecutive reactions, showing a progressive deactivation after each re-use. In order to determine the potential causes of the loss of activity, a systematic study was performed, looking for the rebuttal or validation of the proposed hypothesis.

By subjecting the catalyst to solvent cleaning and subsequent calcination, it was confirmed that the morphological characteristics of the catalytic substrate regained their original condition, while the amount of noble metal deposited also remained unchanged. On the other hand, the amount of exposed metal decreased considerably, although the average size of the metal particles remained constant. Analyses performed by FTIR spectroscopy showed that even after solvent cleaning and subsequent calcination, remaining signals associated with carbon interactions were obtained.

These results indicated that the cause of deactivation is the formation of carbonaceous compounds strongly adsorbed on the surface of the active metal that are very difficult to remove even under severe recovery conditions.

In conjunction with the study described above, a mathematical modeling of the reactor was performed under the monolithic stirred reactor configuration. External and internal mass transfer limitations as well as the deactivation phenomenon were considered. Experimental studies were conducted on a wide range of temperatures, pressures and catalyst loadings.

The good fit of the kinetic parameters showed the goodness of the mathematical model and the adequate determination of the mass transport coefficients.

The mathematical models developed are presented as a useful and versatile tool to generate operating policies for the reactor in order to obtain a certain product (determined by the final composition) and predict the operating costs of the system (associated with temperature and reaction time of each batch for a given catalyst loading).

A preliminary technical-economic analysis determined the cost required for the recovery of the noble metal and catalyst substrate in order to compare them with the costs of the conventional process. The value found is promising, making the proposed technology one meriting further study.

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar quisiera agradecer a mis directores, Dr. Daniel Eduardo Damiani y Dra. Gabriela Marta Tonetto, no solo por la oportunidad de realizar esta tesis sino también por la formación recibida y por los sabios consejos que a través de estos años han sabido transmitirme.

A mis compañeros del Grupo de Catálisis y a todas las personas que componen el Instituto PLAPIQUI y el Departamento de Ingeniería Química de la U.N.S., quienes me brindaron su apoyo y hospitalidad.

Al Dr. Eduardo López por su amistad y por su constante y desinteresada ayuda.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Universidad Nacional del Sur por el apoyo financiero aportado a fin de fomentar mi formación como recurso humano de excelencia.

A mi familia, quienes me han acompañado y guiado a lo largo de mi vida.

A Mariana, mi eterno amor.

En memoria de mi padre.

## ÍNDICE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>CAPÍTULO I: HIDROGENACIÓN DE ACEITES VEGETALES MEDIANTE</b>                     |           |
| <b>TECNOLOGÍAS ALTERNATIVAS</b>  | <b>1</b>  |
| I.1. Introducción  | 2         |
| I.2. Proceso convencional  | 3         |
| I.3. Lípidos, aceites y grasas: Composición, propiedades e importancia nutricional | 5         |
| I.3.1. Lípidos   | 5         |
| I.3.2. Aceites y grasas  | 7         |
| I.3.3. Aspectos nutricionales  | 11        |
| I.4. Legislación actual y perspectivas a futuro                                    | 13        |
| I.5. Tecnologías alternativas propuestas   | 14        |
| I.5.1. Formulación y preparación de los catalizadores                              | 14        |
| I.5.2. Proceso en condiciones supercríticas  | 16        |
| I.6. Avances en el proceso   | 17        |
| I.7. Perspectivas del futuro tecnológico en la modificación de aceites vegetales   | 22        |
| I.8. Reactor con agitador monolítico   | 25        |
| I.9. Objetivos de la tesis   | 30        |
| I.10. Referencias  | 31        |
| <br>   |           |
| <b>CAPÍTULO II: PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ENSAYO EN</b>                       |           |
| <b>REACCIÓN DE LOS CATALIZADORES</b>   | <b>37</b> |
| II.1. Preparación de los catalizadores   | 38        |
| II.1.1. Obtención del soporte mediante anodizado anódico                           | 38        |
| II.1.2. Incorporación del fase activa  | 41        |
| II.2. Caracterización de los catalizadores   | 42        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>II.2.1.</b> Determinación de la cantidad de alúmina generada                      | <b>42</b> |
| <b>II.2.2.</b> Test de adherencia  | <b>43</b> |
| <b>II.2.3.</b> Determinación de las propiedades texturales de los catalizadores      | <b>43</b> |
| <b>II.2.4.</b> Espectroscopia de absorción atómica                                   | <b>48</b> |
| <b>II.2.5.</b> Microscopía electrónica de barrido (SEM)                              | <b>50</b> |
| <b>II.2.6.</b> Microscopia electrónica de transmisión (TEM)                          | <b>51</b> |
| <b>II.2.7.</b> Difracción de rayos X (DRX)   | <b>52</b> |
| <b>II.2.8.</b> Fluorescencia de rayos X (FRX)  | <b>53</b> |
| <b>II.2.9.</b> Espectroscopia infrarroja (IR)  | <b>54</b> |
| <b>II.2.10.</b> Espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP) | <b>56</b> |
| <b>II.2.11.</b> Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)                      | <b>57</b> |
| <b>II.2.12.</b> Reducción a temperatura programada (RTP)                             | <b>59</b> |
| <b>II.2.13.</b> Quimisorción dinámica de hidrógeno                                   | <b>63</b> |
| <b>II.3.</b> Ensayo en reacción de los catalizadores                                 | <b>65</b> |
| <b>II.4.</b> Referencias   | <b>68</b> |

### **CAPÍTULO III: PROCESO ELECTROQUÍMICO DE OXIDACIÓN ANÓDICA**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>DE ALUMINIO</b>   | <b>71</b> |
| <b>III.1.</b> Introducción   | <b>72</b> |
| <b>III.2.</b> Aplicaciones catalíticas de las capas de óxido de aluminio anodizado | <b>73</b> |
| <b>III.3.</b> Fundamentos del proceso de anodizado                                 | <b>75</b> |
| <b>III.3.1.</b> Descripción del proceso  | <b>75</b> |
| <b>III.3.2.</b> Tipos de electrolitos  | <b>76</b> |
| <b>III.3.3.</b> Mecanismo de la oxidación anódica                                  | <b>78</b> |

|   |   |            |
|---|---|------------|
| <b>III.3.4.</b>   | Flujo electroosmótico   | <b>81</b>  |
| <b>III.3.5.</b>   | Teoría de las dos capas   | <b>85</b>  |
| <b>III.3.6.</b>   | Crecimiento de la capa de óxido                                   | <b>88</b>  |
| <b>III.4.</b>   | Características estructurales y morfológicas de las capas porosas | <b>92</b>  |
| <b>III.5.</b>   | VARIABLES DEL PROCESO DE ANODIZADO                                | <b>94</b>  |
| <b>III.5.1.</b>   | Impurezas en el metal base  | <b>95</b>  |
| <b>III.5.2.</b>   | Naturaleza del baño electrolítico                                 | <b>96</b>  |
| <b>III.5.3.</b>   | Concentración del electrolito                                     | <b>99</b>  |
| <b>III.5.4.</b>   | Densidad de corriente   | <b>100</b> |
| <b>III.5.5.</b>   | Temperatura del baño electrolítico                                | <b>100</b> |
| <b>III.5.6.</b>   | Tiempo de anodizado   | <b>101</b> |
| <b>III.5.7.</b>   | Post-anodizado  | <b>102</b> |
| <b>III.5.8.</b>   | Uso de agitación  | <b>102</b> |
| <b>III.6.</b>   | Tratamientos alternativos   | <b>103</b> |
| <b>III.7.</b>   | Síntesis de las muestras  | <b>105</b> |
| <b>III.7.1.</b>   | Sustrato de aluminio anodizado                                    | <b>105</b> |
| <b>III.7.2.</b>   | Tratamiento hidrotérmico  | <b>109</b> |
| <b>III.8.</b>   | Referencias   | <b>113</b> |
| <br><b>CAPÍTULO IV: ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DEL CATALIZADOR MONOLÍTICO PD/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AL</b> |   |            |
| <b>IV.1.</b>  | Introducción  | <b>120</b> |
| <b>IV.2.</b>  | Hipótesis de desactivación  | <b>123</b> |
| <b>IV.2.1.</b>  | Pérdida del soporte catalítico                                    | <b>124</b> |
| <b>IV.2.2.</b>  | Bloqueo de los poros  | <b>124</b> |
| <b>IV.2.3.</b>  | Pérdida de metal activo   | <b>125</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>IV.2.4.</b> Variación en la cantidad de metal superficial expuesto                 | <b>126</b> |
| <b>IV.2.5.</b> Adsorción de componentes minoritarios contenidos en el aceite          | <b>130</b> |
| <b>IV.2.6.</b> Efecto térmico   | <b>134</b> |
| <b>IV.2.7.</b> Formación de compuestos poliméricos                                    | <b>136</b> |
| <b>IV.3.</b> Recuperación del catalizador   | <b>146</b> |
| <b>IV.3.1.</b> Tratamiento de limpieza y calcinación                                  | <b>146</b> |
| <b>IV.3.2.</b> Recuperación del sustrato  | <b>151</b> |
| <b>IV.4.</b> Conclusiones   | <b>153</b> |
| <b>IV.5.</b> Referencias  | <b>155</b> |
| <br>  |            |
| <b>CAPÍTULO V: ANÁLISIS DE LOS FENÓMENOS DE TRANSPORTE DE CALOR Y MASA</b>            | <b>159</b> |
| <b>V.1.</b> Introducción  | <b>160</b> |
| <b>V.2.</b> Estimación de los efectos difusionales de calor                           | <b>160</b> |
| <b>V.2.1.</b> Efectos difusionales externos de calor                                  | <b>161</b> |
| <b>V.2.2.</b> Efectos difusionales internos de calor                                  | <b>171</b> |
| <b>V.3.</b> Estimación de los efectos difusionales de masa                            | <b>173</b> |
| <b>V.3.1.</b> Transferencia de masa en la interfase gas-líquido                       | <b>174</b> |
| <b>V.3.2.</b> Transferencia de masa en la película líquido-sólido                     | <b>175</b> |
| <b>V.4.</b> Criterios a fin de determinar las limitaciones a la transferencia de masa | <b>176</b> |
| <b>V.4.1.</b> Criterio de Carberry para transferencia de masa externa gas-líquido     | <b>176</b> |
| <b>V.4.2.</b> Criterio de Carberry para transferencia de masa externa líquido-sólido  | <b>176</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>V.4.3.</b> Criterio de Weitz-Prater para transferencia de masa interna   | <b>177</b> |
| <b>V.4.4.</b> Resultados de los criterios evaluados a fin de determinar las limitaciones a la transferencia de masa | <b>178</b> |
| <b>V.5.</b> Factor de efectividad global  | <b>178</b> |
| <b>V.5.1.</b> Cinética tipo Langmuir-Hinshelwood  | <b>183</b> |
| <b>V.5.2.</b> Cinética tipo ley de la potencia  | <b>192</b> |
| <b>V.5.3.</b> Cinética de orden 0   | <b>196</b> |
| <b>V.6.</b> Conclusiones  | <b>204</b> |
| <b>V.7.</b> Nomenclatura  | <b>206</b> |
| <b>V.8.</b> Referencias   | <b>212</b> |
| <br>  |            |
| <b>CAPÍTULO VI: MODELADO DEL REACTOR CON AGITADOR MONOLÍTICO</b>  | <b>217</b> |
| <b>VI.1.</b> Introducción   | <b>218</b> |
| <b>VI.2.</b> Modelo global del reactor  | <b>219</b> |
| <b>VI.2.1.</b> Modelo cinético  | <b>221</b> |
| <b>VI.2.2.</b> Modelo simplificado  | <b>223</b> |
| <b>VI.2.3.</b> Modelo completo  | <b>224</b> |
| <b>VI.2.4.</b> Factor de efectividad global   | <b>227</b> |
| <b>VI.2.5.</b> Determinación de los coeficientes de transporte de masa  | <b>228</b> |
| <b>VI.2.6.</b> Fenómeno de desactivación  | <b>228</b> |
| <b>VI.3.</b> Herramientas matemáticas   | <b>229</b> |
| <b>VI.4.</b> Desarrollo experimental  | <b>230</b> |
| <b>VI.5.</b> Resultados y discusión   | <b>232</b> |
| <b>VI.6.</b> Conclusiones   | <b>245</b> |
| <b>VI.7.</b> Nomenclatura   | <b>247</b> |
| <b>VI.8.</b> Referencias  | <b>250</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>CAPÍTULO VII: ANÁLISIS TÉCNICO-ECONÓMICO</b>                             | <b>253</b> |
| VII.1. Introducción   | 254        |
| VII.2. Proceso convencional   | 255        |
| VII.2.1. Descripción técnica  | 255        |
| VII.2.2. Costos operativos del proceso convencional                         | 263        |
| VII.3. Análisis de costos   | 265        |
| VII.3.1. Costo inicial del catalizador                                      | 266        |
| VII.3.2. Vida útil del catalizador  | 269        |
| VII.3.3. Consumo energético en el reactor                                   | 270        |
| VII.3.3.1. Costos asociados al calor entregado o removido del sistema       | 271        |
| VII.3.3.2. Costos asociados a la potencia suministrada al eje del agitador  | 272        |
| VII.3.4. Consumo energético asociado a la etapa de filtrado                 | 274        |
| VII.3.5. Recuperación y/o disposición del catalizador luego de su vida útil | 274        |
| VII.4. Simulación del reactor con agitador monolítico                       | 275        |
| VII.5. Resultados y discusión   | 277        |
| VII.6. Conclusiones   | 282        |
| VII.7. Nomenclatura   | 284        |
| VII.8. Referencias  | 286        |
| <br>  |            |
| <b>CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES GENERALES</b>                                | <b>289</b> |
| VIII.1. Conclusiones generales  | 290        |
| VIII.2. Trabajos a futuro   | 294        |
| VIII.3. Referencias   | 297        |

|                 |            |
|-----------------|------------|
| <b>APÉNDICE</b> | <b>299</b> |
| <b>Anexo 1</b>  | <b>300</b> |
| <b>Anexo 2</b>  | <b>305</b> |



## **CAPÍTULO I**

### **HIDROGENACIÓN DE ACEITES VEGETALES MEDIANTE TECNOLOGÍAS ALTERNATIVAS**

#### **RESUMEN**

En el presente capítulo se describe en detalle el procesamiento convencional llevado a cabo mediante esta reacción, sus fundamentos y alcances.

Se destacan las principales contribuciones realizadas en los últimos años al proceso de hidrogenación de aceites vegetales, desde un punto de vista tanto tecnológico como nutricional y medioambiental.

Se realiza una revisión de la actualidad de la industria aceitera nacional e internacional y de las perspectivas respecto a las alternativas relacionadas a esta reacción en busca de nuevos productos que cumplan con los desafíos que presenta el mercado mundial actual.

Por último se describe el reactor con agitador monolítico como una interesante alternativa para su utilización en la reacción de interés junto a los más relevantes avances realizados en lo que se refiere a su aplicación práctica.

## **I.1. Introducción**

La industria aceitera argentina se ha convertido en uno de los sectores más dinámicos de la estructura productiva de nuestro país en los últimos tiempos. Ha evidenciado un proceso de profundas transformaciones, cuyas principales causas se encuentran tanto a nivel nacional como mundial. Dentro de las primeras encontramos que se produjo un cambio sustancial en el sector primario a partir de la introducción de nuevas tecnologías en el cultivo, y dentro de la etapa industrial, un cambio en el procesamiento de las semillas. Estos últimos hechos también fueron acompañados por cambios externos, esto es, a la mayor importancia del consumo de aceites vegetales que se viene registrando mundialmente [1].

El desafío planteado para los años venideros, es el de valorizar este tipo de productos, acoplado al desarrollo de una industria ambientalmente sustentable. En este marco se ha planteado el estudio de procesos que permitan la sustitución de catalizadores homogéneos y la implementación de tecnologías que posibiliten la intensificación de los procesos productivos o la minimización del uso de insumos críticos.

Si bien el proceso de hidrogenación de aceites vegetales no ha sufrido grandes cambios, se han propuesto diferentes alternativas a fin de optimizarlo, al mismo tiempo que se están desarrollando alternativas con la finalidad de diversificar el uso de los aceites vegetales hidrogenados.

## **I.2. Proceso convencional**

La hidrogenación de aceites consiste básicamente en saturar los dobles enlaces de los ácidos grasos en presencia de un metal que cataliza la reacción, normalmente níquel. Es un proceso importante dentro de la catálisis heterogénea donde el grado de insaturación de los triglicéridos disminuye convirtiendo los aceites líquidos en grasas sólidas o semisólidas para su aplicación en la industria alimenticia, para la producción de margarinas, aceites de mesa, cosméticos, plastificantes, etc.

Principalmente la hidrogenación de aceites tiene los siguientes objetivos [2]:

- Aumentar el punto de fusión del producto final, a fin de obtener un producto más conveniente para su uso como materia prima de diferentes productos.
- Aumentar la estabilidad oxidativa del producto final, eliminando los ácidos linoléico y linolénico, principales responsables del deterioro del producto por oxidación.

La reacción se lleva a cabo en reactores agitados utilizando catalizadores en polvo suspendido. Luego de finalizada la reacción el catalizador es filtrado y las trazas remanentes de níquel son removidas mediante sucesivas etapas de blanqueamiento.

Durante la hidrogenación, diferentes reacciones pueden ocurrir cuando una cadena de ácidos grasos conteniendo dobles enlaces se adsorbe sobre la superficie del catalizador donde también se

encuentran presentes átomos de hidrógeno disociados. El primer hidrógeno puede adherirse al doble enlace, y si otro átomo puede adherirse entonces ocurre una saturación del enlace C-C, la cual resulta ser estable e irreversible. Luego la molécula se desorbe de la superficie catalítica. Sin embargo, puede ocurrir una  $\beta$ -eliminación de un átomo de hidrógeno, con lo cual resulta en un corrimiento del doble enlace sobre la cadena del ácido graso (isomerización posicional). Este tipo de isomerización genera un impacto menor sobre el comportamiento físico del aceite.

En el momento de la adición del primer átomo de hidrógeno y con esto la existencia del intermediario semihidrogenado [3], los orbitales  $sp^3$  momentáneamente permiten la libre rotación sobre el eje del enlace C-C. Este fenómeno permite la formación de compuestos *trans* (isomerización geométrica). En la Sección I.3.2 se muestra un esquema de las configuraciones *cis* y *trans*.

Es crucial comprender que existe una competición entre estas reacciones: saturación versus isomerización. Dijkstra [4] ha publicado diversas revisiones sobre mecanismos de reacción en hidrogenación de aceites vegetales, donde se discuten las diferentes etapas de esta compleja reacción, en términos del orden y velocidades de cada una de las subreacciones.

### **I.3. Lípidos, aceites y grasas: Composición, propiedades e importancia nutricional**

#### **I.3.1. Lípidos**

Los lípidos son un conjunto de moléculas orgánicas, la mayoría biomoléculas, compuestas principalmente por carbono (C) e hidrógeno (H) y en menor medida oxígeno (O), aunque también pueden contener fósforo (P), azufre (S) y nitrógeno (N).

Son componentes del tejido adiposo, miembros estructurales de las células vivas, suministran energía ( $37,6 \text{ kJoules g}^{-1}$ ) y son vehículo de compuestos liposolubles. La importancia de los lípidos es amplia, juegan un papel importante en la nutrición, mientras que en la industria constituyen un ingrediente base para elaborar cosméticos, productos farmacéuticos, químicos y alimentos. De manera específica, debido a sus propiedades físicas y químicas como lo son su composición, estructura cristalina y puntos de fusión, influyen mucho en las características funcionales de numerosos alimentos [5].

Existen varias definiciones de lípidos, que hacen referencia a sus componentes, al grupo químico al que pertenecen, a su carácter natural, a sus propiedades físicas a temperatura ambiente (aceites son líquidos y grasas son sólidas), al valor nutrimental (ácidos grasos esenciales o no esenciales), a su origen, y a su solubilidad o insolubilidad en disolventes polares y no polares. La definición más comúnmente utilizada es: Lípido (del griego lípos, "grasa") sustancia que es parcial o totalmente insoluble en agua, pero soluble en solventes apolares

como cloroformo, disulfuro de carbono, éter o etanol caliente [6,7].

Si bien resulta dificultoso definir a los lípidos químicamente, ya que forman un grupo muy heterogéneo, estos se clasifican en tres grupos atendiendo a su composición química:

- Lípidos saponificables. Éstos a su vez pueden ser:

A. Simples: Integrados solo por C, H y O. Se incluyen los ácidos grasos, glicéridos (glicerol más ácidos grasos, cuando son sólidos se les llama grasas y cuando son líquidos a temperatura ambiente se les llama aceites) y los céridos (alcohol de cadena larga más ácido graso de cadena larga).

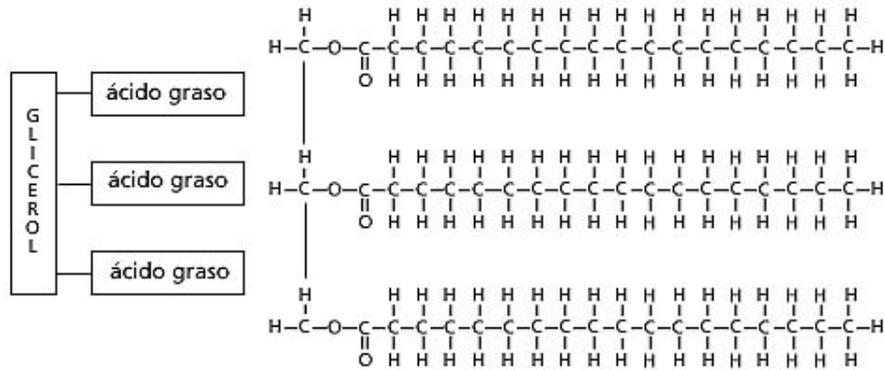
B. Complejos: Además de C, H y O, contienen átomos de P, N o S. Se les suele llamar lípidos de membrana ya que forman parte esencial de las membranas celulares. Aquí se incluyen los fosfolípidos, fosfoglicéridos, fosfoesfingolípidos, cerebrósidos, gangliósidos y glucolípidos.

- Lípidos no saponificables: No sufren de hidrólisis alcalina ya que carecen de ácidos grasos en su molécula. Son los isoprenoides, esteroides y prostaglandinas.
- Lípidos conjugados: Lípidos de los grupos anteriores unidos a otras sustancias.

### I.3.2. Aceites y Grasas

Un aceite o grasa cruda se compone mayormente de triglicéridos (95 %). Además de éstos, también hay pequeñas cantidades de diglicéridos, monoglicéridos y ácidos grasos libres [3]. Por su parte, un glicérido es un éster que está formado por una molécula de glicerol y uno o varios ácidos grasos. El glicerol tiene tres grupos hidroxilos donde los ácidos grasos pueden unirse. Según el número de ácidos orgánicos unidos se pueden tener monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos.

A fin de identificarlos, se asigna una numeración que describe el orden de los grupos hidroxilos en la molécula de glicerol, sn1, sn2 y sn3, el carbono C1 en la parte superior denominado también  $\alpha$ , el carbono C2 en la posición intermedia denominado  $\beta$  y el carbono C3 en la parte inferior llamado  $\alpha'$  [7]. Según esta numeración, si se sitúa el OH del alcohol secundario a la izquierda, se considera como carbono 1 al que queda arriba utilizando la proyección de Fischer. Así, el nombre sn-1 palmitoil sn-2 oleil sn-3 estearoil glicerol representa un triacilglicerol con ácido palmítico en posición sn-1, ácido oleico en posición sn-2 y ácido esteárico en posición sn-3. En la Figura I.1 se presenta un triglicérido, esta molécula corresponde a la triestearina o triestearato de glicerol, que se compone de tres moléculas de ácido graso esteárico unidos al glicerol [5].



**Figura I.1.** Molécula de un triglicérido (triestearina).

Por su parte, los ácidos grasos son ácidos monocarboxílicos alifáticos con longitudes de cadena de 4 a 24 átomos de carbono. Se han usado a través de los años nombres comunes para ciertos ácidos grasos, muchos de estos nombres se asignaron en base a su origen botánico o zoológico [7]. Actualmente se han identificado más de 1000 ácidos grasos naturales, el número es tan grande debido a las variaciones en grado de insaturación, longitud de cadena y presencia o ausencia de otros grupos funcionales. Sin embargo, de acuerdo a los científicos y tecnólogos se considera que solo entre 25 y 50 ácidos grasos son los más importantes [3]. La Tabla I.1 muestra un listado de los ácidos grasos que son más comunes y se encuentran en mayor abundancia en los aceites y grasas.

**Tabla I.1.** Ácidos grasos de mayor importancia en grasas y aceites.

| Nombre común                        | Nombre sistemático                | Nombre abreviado |
|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| <b>Ácidos saturados</b>             |                                   |                  |
| Láurico                             | Dodecanoico                       | 12:0             |
| Mirístico                           | Tetradecanoico                    | 14:0             |
| Palmitito                           | Hexadecanoico                     | 16:0             |
| Esteárico                           | Octadecanoico                     | 18:0             |
| <b>Ácidos monoinsaturados</b>       |                                   |                  |
| Oleico                              | 9-octadecenoico                   | 18:1             |
| Erúxico                             | 13-dococenoico                    | 22:1             |
| <b>Ácidos poliinsaturados (n-6)</b> |                                   |                  |
| Linoleico                           | 9,12-octadecadienoico             | 18:2 $\omega$ -6 |
| $\gamma$ -Linolénico (GLA)          | 6,9,12-octadecatrienoico          | 18:3 $\omega$ -6 |
| Araquidónico                        | 5,8,11,14-eicosatetranoico        | 20:4 $\omega$ -6 |
| <b>Ácidos poliinsaturados (n-3)</b> |                                   |                  |
| Linolénico                          | 9,12,15-octadecatrienoico         | 18:3 $\omega$ -3 |
| EPA                                 | 5,8,11,14,17-eicosapentaenoico    | 20:5 $\omega$ -3 |
| DHA                                 | 4,7,10,13,16,19-docosaheptaenoico | 22:6 $\omega$ -3 |

El nombre abreviado toma como referencia el extremo metilo de la molécula e indica la longitud de la cadena, el número de dobles enlaces y la posición del primer doble enlace contando desde el carbono  $\omega$  (el carbono más alejado del carboxilo, al que se asigna la última letra del alfabeto griego ya que, tradicionalmente, al carbono contiguo al grupo carboxilo se le ha denominado alfa).

Algunas características de los ácidos grasos que influyen en las propiedades físicas y químicas de grasas y aceites son: número de dobles enlaces ó insaturaciones en la cadena de

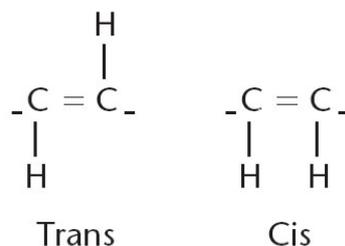
carbonos, la longitud y la posición de la insaturación dentro de la cadena (isomería posicional), y la disposición *cis* o *trans* del doble enlace (isomería geométrica).

Los ácidos grasos saturados se caracterizan porque cada átomo de carbono está unido a otros dos átomos de carbono y a dos átomos de hidrógeno. Los ácidos grasos insaturados tienen uno o más átomos de carbono enlazados a un segundo átomo de carbono mediante un doble enlace, que ocasiona que la molécula no sea lineal.

Si la cadena de carbonos es larga y saturada, el punto de fusión del compuesto se incrementará, y de manera inversa entre más insaturada o corta el punto de fusión disminuirá [8].

En los ácidos grasos insaturados existen isómeros posicionales e isómeros geométricos. Los posicionales son aquellos en los que los dobles enlaces se encuentran en diferentes ubicaciones dentro de la cadena lineal del ácido graso.

Los isómeros geométricos son aquellos en donde los radicales y los dos átomos de hidrógeno que convergen en un doble enlace se encuentran en posiciones diferentes. La Figura I.2 ilustra las configuraciones *cis* y *trans* que se pueden presentar en los ácidos grasos.



**Figura I.2.** Configuración *trans* y *cis* en isómeros geométricos.

En los aceites y grasas naturales se encuentran normalmente isómeros *cis*, con algunas excepciones en que se presentan cantidades muy pequeñas de isómeros *trans*, por ejemplo en el cebo de res y en la manteca, esto es debido al proceso digestivo en el animal, que incluye la bio-hidrogenación por parte de las bacterias [9]. Las formas *trans* tienen propiedades físicas intermedias entre los ácidos grasos *cis* y los ácidos saturados. Su conversión a energía se da en la misma proporción que en los ácidos grasos saturados [10].

### **I.3.3. Aspectos nutricionales**

Los lípidos juegan un papel muy importante en la alimentación humana. Por sus características desempeñan una serie de funciones que pueden esquematizarse del siguiente modo:

Su función más tradicionalmente conocida y cuantitativamente más importante es su uso como fuente de energía, ello determina que el valor energético de una dieta dependa, fundamentalmente, del contenido lipídico.

Además aporta a la dieta ácidos grasos esenciales que el organismo no puede fabricar, ya que nuestro sistema de desaturación es incapaz de introducir enlaces dobles en ciertas posiciones de la molécula de los ácidos grasos. Estos ácidos grasos son necesarios para el funcionamiento normal de los sistemas corporales.

En determinadas circunstancias, además, pueden presentarse necesidades especiales o más elevadas de ácidos grasos poliinsaturados, como por ejemplo el ácido linoleico y el alfa-

linolénico [11], especialmente abundante en los fosfolípidos del sistema nervioso, o el araquidónico, que es esencial para el mantenimiento de las funciones estructurales y de membrana [12] y precursor de sustancias tales como prostaglandinas, leucotrienos y tromboxanos [13].

Se estima que las personas adultas requieren que al menos un 1-2 % del aporte energético diario esté constituido por ácidos grasos esenciales, aunque en situaciones fisiológicas especiales, estas necesidades puedan ser mucho más elevadas, del orden del 12-14 % de la energía de la dieta a fin de mantener un estado óptimo de salud [11].

Los lípidos son también vehículo de las vitaminas liposolubles, en los alimentos que las contienen. Además, favorecen su absorción durante el proceso digestivo.

Otra función importante es el papel que juegan en la regulación de las concentraciones de los lípidos sanguíneos y de sus moléculas de transporte, es decir de las lipoproteínas.

Y por último, y no menos importante, los lípidos tienen un papel fundamental en la palatabilidad de la dieta, ya que una dieta sin contenido de lípidos es muy poco apetitosa y sería difícilmente aceptada por las personas a quienes se destina. Los alimentos preferidos normalmente son ricos en este tipo de compuestos [14]. Los lípidos les dan una serie de características entre las que se incluye una textura altamente palatable [15,16]. La naturaleza y los mecanismos que alteran la aceptabilidad de los alimentos aún no son bien conocidos, pero lo que está claro es que el placer de consumir una dieta rica en lípidos es mayor [17].

En las sociedades en las que el sentido del gusto es el primer motivo para la elección de los alimentos, la preferencia por los lípidos juega un papel importante en la ingesta energética. El problema de las dietas con proporciones reducidas en lípidos es que normalmente resultan poco palatables y monótonas, e incluso los individuos con enfermedades cardiovasculares encuentran difícil mantener este tipo de alimentación durante períodos largos de tiempo [18].

#### **I.4. Legislación actual y perspectivas a futuro**

Desde hace tiempo se conocen los efectos nocivos que tienen sobre la salud el consumo de alimentos con alto contenido de ácidos grasos *trans* (AGT), principalmente la relación directa que se presenta entre una dieta rica en AGT y el aumento del riesgo de padecer enfermedades cardiovasculares [19]. Esto se debe al impacto negativo que ocasionan sobre el metabolismo de los lípidos corporales: aumentan los niveles de lipoproteínas de baja densidad (LDL o colesterol "malo"), y disminuyen los niveles de lipoproteínas de alta densidad (HDL o colesterol "bueno"). Estudios recientes muestran además que existe una correlación positiva entre el consumo de AGT y el desarrollo de la diabetes mellitus [20].

Las grasas *trans* se forman durante el proceso de elaboración de los aceites vegetales hidrogenados. Resultan de gran utilidad para la industria de los alimentos porque brindan ciertas ventajas, tales como una mayor estabilidad durante las frituras,

más solidez, y prolongado tiempo de conservación, lo que llevó a emplearlas profusamente.

Por esa razón suelen estar presentes en productos de panificación, amasados de pastelería y de copetín, galletitas, alfajores y productos de cobertura, entre otros.

Los Ministerios de Salud, y de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación lanzaron la campaña "Argentina 2014 Libre de Grasas Trans", destinada a disminuir el consumo de estas grasas en la población. Gran parte de los trabajos preparatorios se llevaron a cabo en forma conjunta con el Ministerio de Desarrollo Social, y con las Cámaras de la industria de alimentos y bebidas, universidades y organizaciones no gubernamentales (ONGs).

### **I.5. Tecnologías alternativas propuestas**

A lo largo de los años la creciente demanda de productos alimenticios más saludables, procesos amigables con el medioambiente y la optimización de recursos ha desencadenado una gran cantidad de investigaciones, propuestas y cambios en el paradigma del proceso y la tecnología asociada a la reacción de hidrogenación de aceites vegetales. A continuación se detallan los aspectos más relevantes vinculados a dichos avances.

#### **I.5.1. Formulación y preparación de los catalizadores**

La mayoría de los estudios se han enfocado en la búsqueda de catalizadores más selectivos, con la motivación de reducir el contenido de compuestos *trans*.

Muchos de estos desarrollos están basados en el mismo metal níquel, modificando el soporte o combinándolo con otro metal [21,22,23,24,25,26,27,28,29]. Sin embargo las cantidades de isómeros *trans* obtenidas mediante estos catalizadores siguen siendo elevadas.

Paralelamente, el cobre se ha estudiado como catalizador al igual que diversos complejos metálicos homogéneos, pero se han informado cantidades de hasta un 60 % de compuestos *trans*, por lo cual su utilización se encuentra fuera del alcance de una aplicación alimenticia [3].

También se ha investigado el uso de diferentes metales, principalmente metales nobles, con el fin de mejorar la actividad y selectividad del catalizador [30,31,32,33,34,35]. Si bien los metales preciosos son más costosos que el níquel, su alta actividad hace que puedan ser utilizados en concentraciones menores y altamente dispersos sobre un soporte con una estructura superficial definida, lo cual también mejora su filterabilidad [36]. También se ha estudiado la influencia que tiene el soporte catalítico en un esfuerzo de lograr el más estricto control de la reacción [37,38,39]. Se ha encontrado, exceptuando ciertos casos, que las variaciones sobre las propiedades de éstos no son notables en comparación con las diferencias encontradas entre los propios metales [40,41].

### **I.5.2. Proceso en condiciones supercríticas**

Tal como se mencionó anteriormente, el proceso convencional de hidrogenación de aceites vegetales es llevado a cabo en reactores donde se mezclan intensamente el catalizador en polvo con la mezcla gas-líquido. En este tipo de procesos la reacción gas-líquido-sólido es controlada por la disponibilidad de  $H_2$  sobre la superficie del catalizador, la cual está limitada por la baja solubilidad y por la alta resistencia a la transferencia de masa en la fase líquida [42]. De esta manera, la eficiencia del catalizador se ve perjudicada. La escasez del hidrógeno favorece la transposición de los dobles enlace y la isomerización *cis-trans* [43].

Como se ha mencionado, la reacción de hidrogenación utilizando catálisis heterogénea se encuentra controlada por la difusión. La utilización de fluidos supercríticos reduce esta etapa controlante mediante la eliminación de la interfase gas-líquido. Un fluido supercrítico posee excelentes propiedades de transporte que favorece la difusión de reactivos y productos. Además, el poder solvente puede ser incrementado manipulando la presión [44].

El uso de un fluido supercrítico adecuado puede provocar que la mezcla reactiva se transforme a un estado homogéneo. Diversos autores han reportado velocidades de reacción considerablemente mayores que las reacciones tradicionales en sistemas discontinuos en la hidrogenación de ácidos grasos de ésteres metílicos [45,46,47]. Por otra parte, se pueden lograr mejores selectividades hacia los isómeros *cis* ya que la concentración de

hidrógeno puede ser manipulada libremente. Consecuentemente, las reacciones de isomerización favorecidas por la falta de hidrógeno en la superficie del catalizador pueden ser minimizadas, alcanzando bajos niveles de isómeros *trans*.

Diversas investigaciones se han llevado a cabo en busca de obtener un proceso que pueda competir con la tecnología actual, favorecidas por las ventajas anteriormente citadas [48,49].

Principalmente los autores se han focalizado en la economía y parámetros del proceso y en las cuestiones inherentes a la seguridad, destacándolos como aspectos relevantes.

En los procesos comerciales llevados a cabo hoy en día, no se utilizan solventes debido a que la mejora en la productividad no es suficiente a fin de compensar los costos adicionales asociados al mismo [50].

De acuerdo a lo reportado por Hamm y Hamilton [3], únicamente productos con un alto valor agregado podrían compensar la inversión y los costos operacionales de este tipo de tecnología.

#### **I.6. Avances en el proceso**

Actualmente, el proceso convencional de hidrogenación de aceites es llevado a cabo en sistemas discontinuos, tal como se mencionó anteriormente. A través de los años diversas investigaciones se han llevado a cabo en el campo del diseño de reactores.

Los reactores de membrana ofrecen ventajas marcadas en cuanto a la transferencia de masa, teniendo además la ventaja de no requerir del filtrado del catalizador. El diseño básico consiste

en la impregnación de un polímero poroso con un metal noble tal como paladio o platino. Pruebas llevadas a cabo en escala piloto determinaron que la formación de isómeros *trans* se ve incrementada [3,51]. Resultados similares fueron obtenidos recientemente por Schmidt et al. [52], los cuales trabajaron con catalizadores de paladio y platino, donde la formación de compuestos *trans* resultó ser relativamente alta en comparación con el proceso convencional. Los autores atribuyen dicho comportamiento a los bajos flujos de hidrógeno tolerados por la membrana. Llinitch et al. [53] emplearon nanopartículas de paladio en membranas poliméricas, operando bajo régimen de flujo forzado de la mezcla reactante. Los autores atribuyen la alta selectividad del sistema a la intensificación de la transferencia de masa de los reactantes dentro de los poros de la membrana.

En otro tipo de sistemas, el hidrógeno es proporcionado a través de una membrana asimétrica, la cual es catalíticamente activa sólo de uno de los lados por donde circula el aceite. El hidrógeno se encuentra presurizado del otro lado para luego tomar contacto con los sitios que se han impregnado con el metal noble y con el aceite. De este modo se minimizan las limitaciones al transporte gas-líquido, logrando obtener altas conversiones y paralelamente una baja producción de isómeros *trans* [54].

Por su parte varios autores [55,56] han propuesto un proceso de hidrogenación electroquímica utilizando un reactor de diafragma, reportando bajos niveles de formación de isómeros *trans*. Mondal y Lalvani [57] empleando sistemas electroquímicos

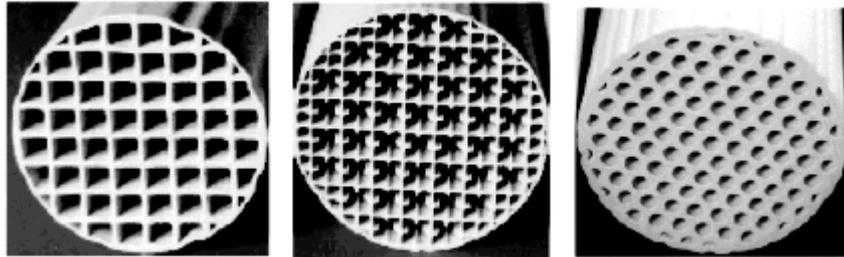
reportan un 80 % menos de isómeros *trans* formados para los similares niveles de actividad habitualmente logrados en el proceso convencional, destacando así mismo la baja temperatura utilizada (318 K).

Savchenko y Makaryan [58] investigaron un novedoso sistema de reacción donde al trabajar con grandes partículas de catalizador basado en paladio, es posible realizar una decantación prescindiendo del laborioso filtrado convencional.

Los reactores de lecho fijo o empacado, los cuales ya han sido aplicados en otros diversos procesos tecnológicos, también han sido considerados a fin de ser implementados en la hidrogenación de aceites comestibles. Dichos reactores pueden ser utilizados en forma continua, y dado que el catalizador se encuentra inmovilizado, no es requerida una posterior filtración concluida la reacción. En estos reactores, la selectividad de la reacción parece empeorar [59]. Otras limitaciones, tal como ocurre en la mayoría de las aplicaciones de este tipo de reactores deben ser tenidas en cuenta. Los reactores de lecho empacado resultan menos flexibles en términos de cambios de stock y calidad del producto. Además requieren de un diseño más complejo a fin de controlar la temperatura, la presión y los gradientes de concentración que ocurren durante la hidrogenación [3].

Otro concepto similar al de los reactores de lecho empacado, son en cierto modo, los reactores monolíticos o estructurados, los cuales en muchos casos resultan ser una alternativa atractiva sobre los reactores multifásicos convencionales. Por su parte, un catalizador monolítico está formado por una estructura construida con un sustrato cerámico o metálico, que

tiene forma de bloque con múltiples canales relativamente porosos. Generalmente, los canales son paralelos y con una configuración tipo panal de abejas tal como se detalla en la Figura I.3.



**Figura I.3.** Vista frontal de diferentes estructuras monolíticas [60].

El material puede ser luego cubierto con un catalizador. Las ventajas más significativas de los monolitos son la baja pérdida de carga que éstos ofrecen, la ausencia de la necesidad de separación del catalizador del medio de reacción una vez finalizada ésta y la gran superficie geométrica otorgada [59].

Recientemente los catalizadores monolíticos han recibido un gran interés en aplicaciones catalíticas multifásicas [61,62,63], especialmente en reacciones restringidas por la transferencia de masa, como son las reacciones de hidrogenación.

Enache et al. [64] de Jhonson Matthey incorporaron monolitos en una reacción de hidrogenación de gas de pirólisis, la cual se lleva a cabo convencionalmente en reactores de lecho fijo.

Akzo-Novel utilizó monolitos en un proceso con antraquinona para la de síntesis de peróxido, la cual normalmente es llevada a cabo en reactores convencionales [65].

Air Products and Chemicals, Inc. ha utilizado monolitos en un reactor "loop" en la hidrogenación de compuestos nitroaromáticos [66].

En el caso de Akzo-Novel la ventaja relevante es la ausencia de la etapa de filtración requerida normalmente, mientras que en el caso posterior la baja pérdida de carga en este tipo de sistemas genera una notable mejora.

La aplicabilidad de estos sistemas se reduce al análisis del costo-beneficio que se genera con este cambio de tecnología. Machado y cols. han realizado una revisión de este tipo de aspectos [67].

Otro tipo de reactor monolítico que ha sido propuesto para su utilización en reacciones de hidrogenación, es el de pistón oscilante, destacando las excelentes condiciones de flujo y transferencia de masa presentes [68,69].

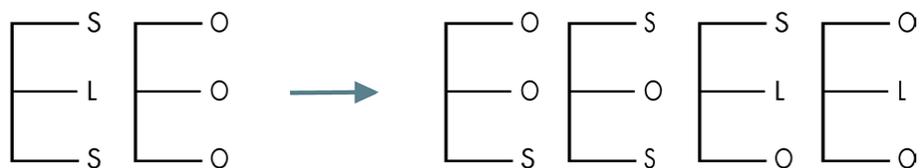
Si bien los catalizadores monolíticos han sido propuestos hace ya muchos años para su aplicación en la hidrogenación de aceites vegetales [70,71], el desarrollo y manejo tecnológico ha desencadenado una serie de investigaciones con el fin de proponer reactores innovadores capaces de sustituir el proceso actual basándose en los beneficios que poseen los catalizadores estructurados. Boger et al. [72] estudiaron diversas configuraciones de reactores monolíticos en la hidrogenación de aceites vegetales. Entre éstos se destaca el reactor con agitador monolítico, el cual describiremos en este capítulo en una sección dedicada especialmente, debido a sus virtudes por sobre las demás propuestas tecnológicas, siendo una de las motivaciones del desarrollo de esta tesis.

### **I.7. Perspectiva del futuro tecnológico en la modificación de aceites vegetales**

Tal como se mencionó, la necesidad de desarrollar tecnologías que conduzcan a la producción de alimentos más saludables, ha desencadenado la serie de investigaciones y desarrollos detallados en los párrafos anteriores. Si bien se ha logrado reducir la cantidad de compuestos *trans*, ninguna de estas alcanza en su totalidad los requerimientos que la industria actual demanda. Las exigentes normativas impuestas recientemente han originado la necesidad de reevaluar y tomar acciones sobre las prácticas convencionales relacionadas a la industria aceitera en su totalidad. Es por ello que en los últimos años se han desarrollado alternativas mediante las cuales es posible obtener no sólo aceites prácticamente sin contenido de isómeros *trans* sino también aceites "funcionales" al desempeño nutricional del mismo.

La interesterificación es una de éstas prácticas, la cual puede definirse como la reacción mediante la cual los triglicéridos que forman las grasas o aceites se combinan con ácidos grasos libres (acidólisis), alcoholes (alcohólisis) u otros ésteres (transesterificación). Consiste fundamentalmente en el intercambio entre los diferentes grupos mencionados y los ácidos grasos que componen los triglicéridos de la grasa o aceite que se quiere modificar. Entre los tres tipos de interesterificación enunciados, el más utilizado en la industria de grasas y aceites es el de transesterificación, ya que generalmente la interesterificación se aplica a una mezcla de

dos o más aceites cuyas características físicoquímicas son marcadamente diferentes. Cabe destacar que el proceso de interesterificación sólo produce una recombinación entre los ácidos grasos que componen a los triglicéridos, por lo cual la composición porcentual de los ácidos grasos permanece idéntica a la de la mezcla original, pero como consecuencia del reordenamiento que se produce las propiedades físicas se modifican. En la Figura I.4 se esquematiza una reacción típica de interesterificación.



**Figura I.4.** Intercambio de ácidos grasos entre dos triglicéridos diferentes mediante interesterificación. Ref.: S=Ácido Esteárico, L=Ácido Linoleico, O=Ácido Oleico.

Por lo tanto la interesterificación permite obtener materias grasas con propiedades físicas regulares a partir de formulaciones (mezclas) elaboradas con diversas materias primas, las que se combinan según la funcionalidad requerida para el producto final. Este proceso a diferencia de otros como la hidrogenación no actúa sobre la estructura de los ácidos grasos, razón por la cual no se produce isomerización ni geométrica ni posicional de los enlaces dobles y por lo tanto no se forman ácidos grasos *trans*.

La interesterificación puede ocurrir espontáneamente a altas temperaturas (al azar) aproximadamente a 523 K o por la acción de un catalizador. Según el tipo de catalizador que se utilice la interesterificación puede ser química o enzimática. En la

industria se aplica generalmente la interesterificación enzimática también llamada bio-interesterificación, debido a que el proceso de interesterificación química presenta algunas limitaciones e inconvenientes [73].

Otra de las prácticas comúnmente utilizadas es el fraccionamiento. Éste es un proceso físico de separación, que permite aislar las diversas clases de triglicéridos sin cambiar la distribución ni posición de los ácidos grasos. Se emplea en la industria de grasas y aceites para aumentar el rendimiento, el valor comercial o para obtener productos especiales que posean determinados puntos de fusión y textura. Se puede aplicar a los aceites crudos, desacidificados y blanqueados o a los aceites que solamente se han blanqueado. Debido a que las grasas y aceites no son sustancias homogéneas no tienen un punto de fusión definido sino que presentan un rango de fusión.

Esta característica se utiliza para llevar adelante el proceso de fraccionamiento en el cual los aceites son separados generalmente como una mezcla de cristalización parcial, en una fase líquida (oleína) y otra sólida (estearina) [73].

La hidrogenación total, por su parte, es una técnica mediante la cual se obtienen sólo ácidos grasos saturados de alto punto de fusión. Estos pueden ser útiles como ingredientes en mezclas con otros aceites que no contengan ácidos grasos *trans*, los cuales pueden además recombinarse mediante interesterificación [73].

La mezcla de aceites (blending) de bajo contenido en compuestos *trans* es otra metodología comúnmente utilizada. Se realiza generalmente como una etapa previa a la

interesterificación, aunque también suele hacerse posteriormente entre un aceite interesterificado y aceites vegetales fraccionados, entre otros. Es un proceso de modificación que permite obtener materias grasas cuya funcionalidad es específica para un fin determinado (margarinas para productos horneados, para masas y batidos, para fritura y otros) y presenta ventajas en cuanto a costos y disponibilidad.

Una de las materias primas más utilizadas en la mezcla con otros aceites es el de palma y sus fracciones: estearina de palma (fracción sólida) obtenida del proceso de fraccionamiento del aceite refinado, blanqueado y desodorizado y oleína de palma (fracción líquida), obtenida a partir del primer fraccionamiento después del proceso de cristalización a temperatura controlada. La estearina de palma se caracteriza por su consistencia sólida a temperatura ambiente y por estar libre de ácidos grasos *trans*, mientras que la oleína es un producto líquido a temperaturas cálidas [73].

#### **I.8. Reactor con agitador monolítico**

Debido a las normativas nutricionales vigentes mencionadas en los párrafos anteriores, una gran cantidad de los desarrollos llevados a cabo hasta el momento no se adecuan a las perspectivas que el mercado impone, ya sea debido a cuestiones técnicas o económicas. Es por ello que la propuesta más aceptada por el sector alimenticio es la combinación de una hidrogenación total combinada con interesterificación y/o blending.

De este modo, el desarrollo de nuevas tecnologías se orienta mayormente a la intensificación del proceso de hidrogenación desde un punto de vista económico y/o medioambiental.

Otra de las motivaciones a fin de optimizar el proceso convencional de hidrogenación, es la búsqueda de nuevos productos demandados por el mercado actual, en el marco de una química verde. Tal es el caso de los biolubricantes, los cuales han sido motivación de diversas publicaciones y patentes [74].

Tal como se mencionó anteriormente, en el sistema de hidrogenación de aceites vegetales convencional se utilizan catalizadores en forma de polvo que se mezclan con el líquido reactante dentro de un tanque agitado. Si bien la tecnología convencional ha sido utilizada por décadas en la industria, ésta posee varias desventajas [61], siendo la más pronunciada la dificultad de separar el catalizador en polvo suspendido en la mezcla reactante finalizada la reacción.

En el proceso convencional, gran parte del consumo global de energía es requerido para remover las partículas del catalizador en un primer paso de filtración y las trazas remanentes de níquel lixiviado desde el catalizador mediante una serie consecutiva de etapas de blanqueamiento. La etapa final comprende la remoción de la torta filtrante residual que ha quedado de las etapas anteriores.

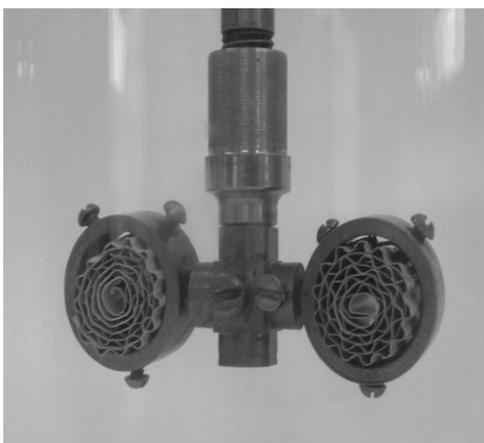
La contribución de estas etapas a la economía global del proceso suele ser significativa, representando el 20 % del total de los costos operativos, llegando a alcanzar hasta un 50 % de los costos totales si se excluyen el consumo de hidrógeno y catalizador [72].

Diversos diseños alternativos basados en catalizadores monolíticos han sido propuestos en estos últimos años como potencial solución a estos problemas [75,76,77,78].

Todos estos diseños tienen en común no sólo las ventajas asociadas a la transferencia de masa que presentan los monolitos sino también una significativa reducción en la complejidad del proceso.

Dentro de estos diseños, el más prometedor es el del reactor con agitador monolítico debido a su fácil adaptación sin la necesidad de incorporar grandes modificaciones al sistema de reacción tradicional.

El reactor con agitador monolítico, o MSR de acuerdo a sus siglas en inglés, es un reactor de tanque agitado en el cual las paletas del agitador convencional se han sustituido por estructuras monolíticas, combinando así las funciones catalíticas y de agitación en una única pieza, tal como se observa en las Figuras I.5 y I.6.



**Figura I.5.** Agitador monolítico montado sobre el eje de un reactor tanque agitado.



**Figura I.6.** Reactor con agitador monolítico (MSR) escala laboratorio.

La idea original de realizar este tipo de adaptación surgió en 1964, cuando J.J. Carberry presentó el primer diseño de un reactor denominado "reactor de mezcla completa tipo cesta" con el fin de realizar estudios cinéticos en ausencia de limitaciones a la transferencia de masa externa [79]. El mismo consistía básicamente en el reemplazo de las paletas del agitador por una cesta donde se alojaban los pellets de catalizador. Diversos autores [78,80], propusieron una novedosa configuración de reactor catalítico con bloques de monolito cerámico como agitador basándose en un trabajo previo de Bennet et al. [81], dando lugar al diseño del MSR.

Se ha evaluado anteriormente, dentro del grupo de trabajo donde se realizó la presente tesis doctoral, el desempeño de diversos catalizadores monolíticos, con sustratos de cordierita, FeCrAlloy y aluminio anodizado utilizados en la reacción de hidrogenación parcial de aceite de girasol bajo la configuración de reactor con agitador monolítico [82,83,84,85]. De la variedad de catalizadores ensayados, el más prometedor ha sido el de aluminio anodizado impregnado con paladio, denominado Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al, el cual ha mostrado muy buena estabilidad mecánica y una alta actividad al mismo tiempo que develó un descenso progresivo en la actividad a través de los sucesivos reúsos.

En relación al catalizador con sustrato de FeCrAlloy, Sánchez M. [85] determinó mediante un análisis cualitativo por espectrometría por fluorescencia de rayos X, el 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 quedaba enmascarada por el Rh (elemento a partir del cual se generan los rayos X en el equipo de fluorescencia). De esta manera el autor determinó que 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.

En cuanto al catalizador con sustrato cerámico de cordierita, Sánchez M. [85] determinó que 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.

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. Los resultados obtenidos reportaron que el material original tiene una resistencia que es aproximadamente 54 veces superior al monolito que estuvo en contacto con el aceite. Estos resultados confirmarían el deterioro que sufren los monolitos con el uso.

### **I.9. Objetivos de la tesis**

En base a los avances ya realizados por nuestro grupo de trabajo en cuanto a la implementación de un reactor con agitador monolítico en la reacción de hidrogenación de aceites vegetales y la búsqueda de un catalizador acorde a las necesidades técnicas que demanda la presente reacción, se ha propuesto como objetivo general continuar con el desarrollo del catalizador con sustrato de aluminio anodizado.

Tal como se mencionó anteriormente, el catalizador en cuestión se presenta como una interesante alternativa a ser aplicada a nivel industrial previo ensayo a escala piloto.

Dichas etapas de desarrollo plantean el desafío de determinar la factibilidad de realizar los trabajos proyectados de una manera escalonada, con lo cual los objetivos principales de esta tesis consisten en evaluar la estabilidad del catalizador a través de los sucesivos reúsos en función de las variables de preparación y/o recuperación. Se plantea además la necesidad de modelar el reactor con agitador monolítico con el fin de complementar los resultados experimentales con dicho modelo de modo tal de realizar un estudio técnico-económico que determine la viabilidad de la presente tecnología alternativa.

### **I.10. Referencias**

1. E. Fonseca, M. López B., M. Luders, J. Nogués, A. Parsons, M. Regúnaga, A. Sturzenegger, Estudio sobre el Impacto Económico de la Eventual Utilización de Eventos transgénicos de Girasol en Argentina. Argentina, ASAGIR, Buenos Aires, Argentina, 2004.
2. M. Izadifar, M. Zolghadri Jahromi, J. Food Eng. 78 (2007) 1
3. W. Hamm, R. Hamilton, Edible Oil Processing, Sheffield Academic Press, Sheffield, UK, 2000
4. A. Dijkstra, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 112 (2010) 1178
5. O. Fennema, Química de los Alimentos, Segunda Edición, Editorial Acribia S.A., Saragoza, España, 1998
6. R. Bohinski, Bioquímica, Quinta Edición, Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, USA, 1991
7. C. Akoh, D. Min, Foods Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology Second Edition, Marcel Dekker Inc., New York, USA, 2002
8. H. Charley, Tecnología de Alimentos, Editorial Limusa, México D.F., México, 2005
9. R. Becerra, ANIAME XVIII (2005) 10
10. A. Lehninger, Principles of Biochemistry, Fourth Edition, Freeman and Company , San Francisco, USA, 2004
11. J. Mead, Nutrición: Aspectos bioquímicos, metabólicos y clínicos, Editorial Eunsa, Barañain, España, 1980
12. S. Cunnane, Pediatr. Res. 16 (1982) 599
13. F. Sánchez Muñiz, Rev. Clin. Esp. 180 (1987) 43
14. B. Rolls, D. Shide, Nutr. Rev. 50(10) (1992) 283
15. D. Mela, Trends Food Sci. Technol. 1(3) (1990) 71

16. D. Mela, *Food Qual. Pref.* 2 (1991) 95
17. R. Mattes, *Am. J. Clin. Nutr.* 57(3) (1993) 373
18. A. Drewnowsky, *Postgrad. Med.* 87(6) (1990) 111
19. R. Mensik, P. Zock, M. Katan, G. Hornstra, *J. Lipid Res.* 33 (1992) 1493
20. M. Herrera, R. Candal, *Alimentos Argentinos* 51 (2011) 77
21. M. Rodrigo, S. Mendioroz, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69(8) (1992) 802
22. D. Jovanovic, R. Radovic, L. Mares, M. Stankovic, B. Markovic, *Catal. Today* 43 (1998) 21
23. L. Paredes, I. Saavedra, T. Linares, A. Garrido, *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.* 4(2) (2001) 44
24. A. Wright, A. Wong, L. Diosady, *Food Res. Int.* 36 (2003) 1069
25. J. Coenen, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 25 (1986) 43
26. S. Mendioroz, V. Muñoz. *Appl. Catal.* 66 (1990) 73
27. A. Corma, A. Mifsud, P. Pérez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 2044
28. M. Occelli, *Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev.* 22 (1983) 553
29. J. Anderson, M. Rodrigo, L. Daza, S. Mendioroz, *Langmuir* 9 (1993) 2485
30. W. Cordova, P. Harriot, *Chem. Eng. Sci.* 30 (1975) 1201
31. M. Balakos, E. Hernandez, *Catal. Today* 35 (1997) 415
32. H. Choo, K. Liew, H. Liu, C. Seng, W. Mahmood, A. Kamil, M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 191 (2003) 113
33. B. Nohair, C. Especel, G. Lafaye, P. Marecot, L. Hoang, J. Barbier, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 229 (2005) 117

34. C. Okkerse, A. de Jonge, J. Coenen, A. Rozendaal, J. Am. Oil Chem. Soc. 44 (1967) 152
35. M. Fernández, J. Sánchez M., G. Tonetto, D. Damiani. Chem. Eng. J. 155 (2009) 941
36. V. Savchenko, I. Makaryan, Platinum Met. Rev. 43 (1999) 74
37. A. Bernas, N. Kumar, P. Maki-Arvela, N. Kulkova, B. Holmbom, T. Salmi, D. Murzin, Appl. Catal. A: Gen. 245 (2003) 257
38. M. Plourde, K. Belkacemi, J. Arul, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 2382
39. N. Numwong, A. Luengnaruemitchai, N. Chollacoop, Y. Yoshimura, Appl. Catal. A: Gen. 441-442 (2012) 72
40. S. McArdle, S. Girish, J. Leahy, T. Curtin, J. Mol. Catal. A: Chem. 351 (2011) 179
41. S. McArdle, T. Curtin, J. Leahy, Appl. Catal. A: Gen. 382 (2010) 332
42. B. Fillion, B. Morsi, K. Heier, R. Machado, Ind. Eng. Chem. Res. 4 (2002) 697
43. I. Horiuti, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 30 (1934) 1164
44. A. Baiker, Chem. Rev. 99 (1999) 453
45. M. Macher, J. Högberg, P. Møller, M. Härrod, Fett/Lipid 101(8) (1999) 301
46. M. Macher, Supercritical Hydrogenation of Vegetable Oils, Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden, 2001
47. S. van den Hark, M. Härrod, Appl. Cat., A 210 (2001) 207
48. J. De Simone, Green Chemistry Using Liquid and Supercritical Carbon Dioxide, Oxford University Press, Oxford, UK, 2003

49. G. Vetter, *High Pressure Process Technology: Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2001
50. J. Veldsink, M. Bouma, N. Schoon, A. Beenackers, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 39 (1997) 253
51. D. Fritsch, G. Bengtson, *Catal. Today* 118 (2006) 121
52. A. Schmidt, R. Schomacker, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 271 (2007) 192
53. O.M. Llinitch, P. Simonov, F. Cuperus, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 118 (1998) 55
54. D. Singh, M. Rezac, P. Pfromm, *J. Membr. Sci.* 348 (2010) 99
55. G. Yesum, P. Pintauro, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69(5) (1992) 399
56. P. Pintauro, M. Gil, K. Warner, G. List, W. Neff, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6188
57. K. Mondal, S. Lalvani, *J. Food Eng.* 84(4) (2008) 526
58. V. Savchenko, I. Makaryan, *Platinum Metals Rev.* 43(2) (1999) 74
59. T. Boger, M. Zieverink, M. Kreutzer, F. Kapteijn, J. Moulijn, W. Addiego, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2337
60. A. Cybulski, J. Moulijn, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36(2) (1994) 179
61. S. Irandoust, B. Andersson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 30(3) (1998) 314
62. A. Cybulski, J. Moulijn, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36(2) (1994) 179
63. F. Kapteijn, T. Nijhuis, J. Heiszwolf, J. Moulijn, *Catal. Today* 66 (2001) 133

64. D. Enache, P. Landon, C. Lok, S. Pollington, E. Stitt, Ind. Eng. Chem. Res. 44(25) (2005) 9431
65. R. Edvinsson A., M. Nystrom, M. Siverstrom, A. Sellin, A. Dellve, U. Andersson, W. Hermann, T. Berglin, Catal. Today 69 (2001) 247
66. R. Machado, D. Parrillo, R. Boehme, R. Broekhuis, U.S. Patent 6-005-143, 1999
67. R. Machado, R. Broekhuis, A. Nordquist, B. Roy, S. Carney. Catal. Today 105 (2005) 305
68. A. Bussard, Y. Waghmare, K. Dooley, F. Knopf, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 4623
69. Y. Waghmare, A. Bussard, R. Forest, F. Knopf, K. Dooley, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 6323
70. A. Bird, U.S. Patent 4-163-750, 1977
71. R. Cornelison, European Patent Application 0-233-642-A2, 1986
72. T. Boger, M. Zieverink, M. Kreutzer, F. Kapteijn, J. Moulijn, W. Addiego, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 2337
73. M. Parzanese, Tecnologías para la Industria Alimentaria 5 (2011) 1
74. H. Wagner, R. Luther, T. Mang, Appl. Catal. A: Gen. 221(1-2) (2001) 429
75. T. Boger, S. Roy, A. Heibel, O. Borchers, Catal. Today 79-80 (2003) 441
76. R. Broekhuis, R. Machado, A. Nordquist, Catal. Today 69 (2001) 87

77. J. Heiszwolf, L. Engelvaart, M. van den Eijnden, M. Kreutzer, F. Kapteijn, J. Moulijn, *Catal. Today* 56 (2001) 805
78. R. Edvinsson A., M. Houterman, T. Vergunst, E. Grolman, J. Moulijn, *AIChE J.* 44 (1998) 2459
79. J. Carberry. *Ind. Eng. Chem.* 56(11) (1964) 39
80. S. Kolaczowski, European Patent 0-605-143-A2, 1994
81. C. Bennet, S. Kolaczowski, W. Thomas, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 69B (1991) 209
82. J. Sánchez M., O. González Bello, M. Montes, G. Tonetto, D. Damiani, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1446
83. J. Sánchez M., D. Boldrini, G. Tonetto, D. Damiani, *Chem. Eng. J.* 187 (2011) 355
84. D. Boldrini, J. Sánchez M., G. Tonetto, D. Damiani, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 12222
85. J. Sánchez M., Tesis Doctoral, Universidad Nacioinal del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2011

## **CAPÍTULO II**

### **PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ENSAYO EN REACCIÓN DE LOS CATALIZADORES**

#### **RESUMEN**

A lo largo del presente capítulo se detallan las condiciones experimentales utilizadas a fin de obtener los catalizadores estructurados por anodizado de aluminio, la incorporación de la fase activa y las técnicas aplicadas al estudio de las características principales de éstos. Se presenta también el sistema de reacción utilizado junto a la metodología seguida a fin de realizar un seguimiento del avance de reacción para cada experiencia en función del tiempo.

## **II.1. Preparación de los catalizadores**

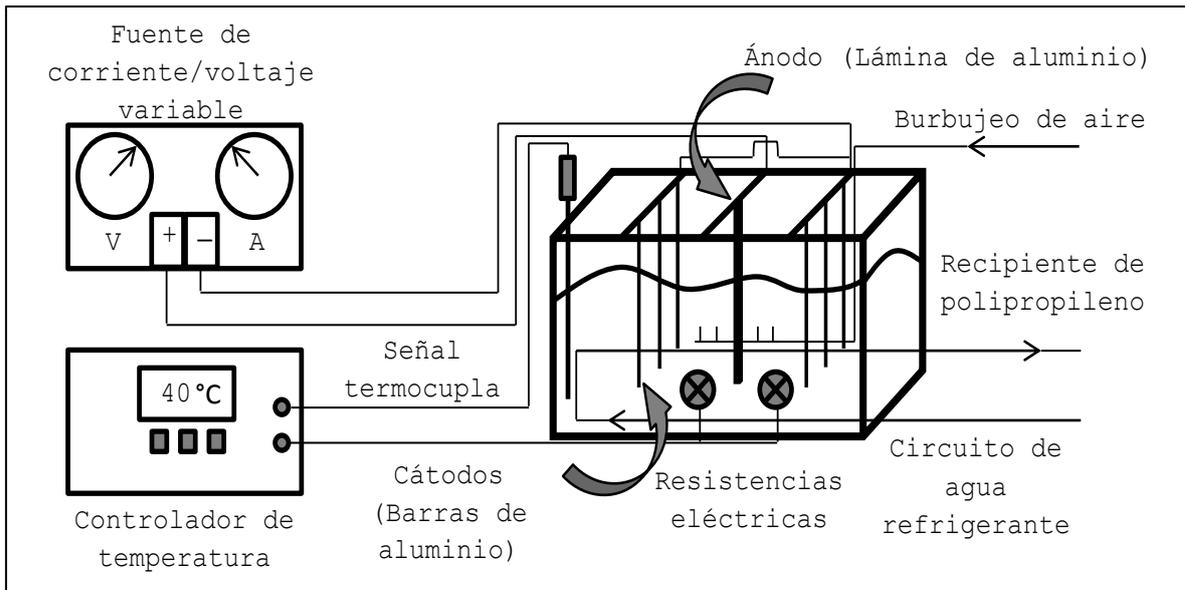
### **II.1.1. Obtención del soporte mediante anodizado de aluminio**

El proceso electroquímico de anodizado (detallado en el Capítulo III) se realizó utilizando una fuente de corriente marca Full Energy modelo HY3010, la cual permite trabajar tanto a corriente como a voltaje variable en los rangos 0-10 A y 0-30 V respectivamente.

La cuba electrolítica consistió de un recipiente de polipropileno con un volumen de 3000 cm<sup>3</sup>, con paredes de 0,5 cm a fin de aislar la cuba evitando transmisiones de calor con el medio logrando así mantener condiciones isotérmicas.

A fin de controlar la temperatura se utilizó un controlador PID Novus 480D. Dicho controlador regula el encendido y apagado de las resistencias eléctricas que sirven como calefaccionante del sistema. También se dispone en el fondo de la cuba de un serpentín refrigerante de teflón, por el cual circula agua fría.

El sistema consta también de una termocupla envainada y un sistema de agitación, el cual se trata de un burbujeador de aire capaz de homogeneizar la temperatura del baño. Finalmente se tienen las barras de cobre que sirven como conductor eléctrico y de sostén tanto de las muestras como de los contraelectrodos, 6 barras de aluminio colocadas 3 a cada lado de las muestras. La Figura II.1 muestra un esquema del sistema utilizado en el proceso de anodizado.



**Figura II.1.** Esquema del sistema utilizado en el proceso electroquímico de anodizado.

Previo al proceso de anodizado las placas fueron lavadas con agua y detergente, enjuagadas con agua destilada y secadas en estufa a 393 K durante 60 minutos. Luego éstas fueron limpiadas con acetona a fin de remover el agua y las posibles impurezas orgánicas remanentes.

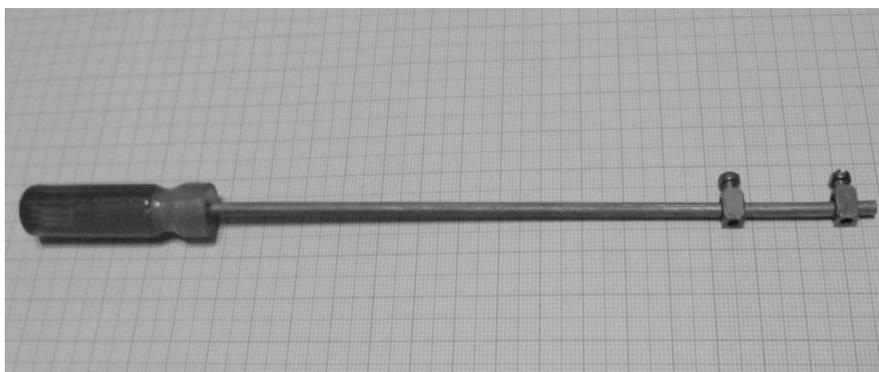
Con el motivo de obtener las placas corrugadas se diseñó y construyó un rizador al cual se le pueden intercambiar los rodillos con el fin de variar el tamaño de los canales o trabajar con metales de diferentes durezas. La Figura II.2 muestra una fotografía del equipo utilizado.



**Figura II.2.** Equipo utilizado como rizador de láminas.

Luego de obtener las láminas de aluminio anodizado, estas fueron lavadas con agua destilada y secadas en estufa a 333 K durante 60 minutos. Posteriormente se realizó una calcinación en flujo de aire cromatográfico a 773 K a lo largo de 120 minutos con el fin de retirar los restos remanentes de ácido y estabilizar la alúmina generada.

Por superposición de una lámina lisa con una corrugada se armaron los monolitos utilizando el dispositivo mostrado en la Figura II.3.



**Figura II.3.** Dispositivo utilizado en el armado de los monolitos de aluminio anodizado.

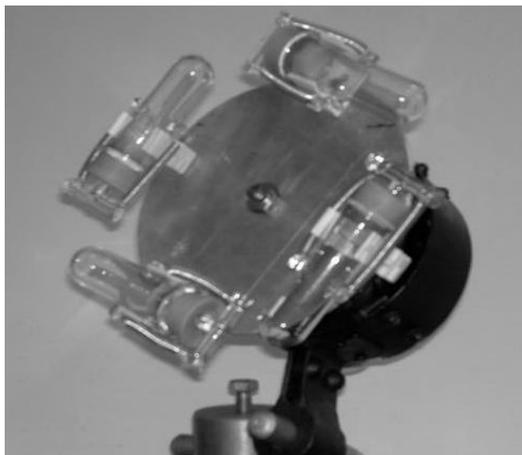
El monolito final es un cilindro de 1 cm de largo, un diámetro de 1,4 cm y una densidad de celdas de 55 celdas  $\text{cm}^{-2}$ .

### **II.1.2. Incorporación de la fase activa**

Una vez conformados los monolitos, estos fueron cargados con Pd mediante la técnica de impregnación húmeda.

El precursor utilizado fue acetilacetonato de paladio  $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  (Fluka, Sigma-Aldrich, 99 %) en solución de tolueno. La interacción de este compuesto sobre alúmina ha sido ampliamente estudiada, proponiéndose un mecanismo de intercambio de ligando [1]. En principio se forma un enlace covalente para luego mantenerse adsorbido en la superficie de la capa de óxido de aluminio. Luego, cuando el precursor es calcinado, el ligando que ha quedado remanente se combustiona para formar partículas de óxido de paladio. Este precursor tiene la particularidad de formar partículas metálicas con alto porcentaje de metal expuesto (alta dispersión metálica).

Una vez impregnados, los catalizadores fueron secados a temperatura ambiente por 24 horas para luego ser calcinados a 773 K durante 2 horas en flujo de aire cromatográfico (99,99 % de pureza). Con el motivo de realizar una impregnación eficiente dentro de los canales del monolito, se utilizó un agitador rotacional tal como se observa en la Figura II.4, el cual permite que el pasaje de la solución precursora se realice en forma homogénea y repetitiva.



**Figura II.4.** Agitador rotacional utilizado en la impregnación de los catalizadores.

El catalizador monolítico de aluminio anodizado impregnado con paladio fue denominado Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al.

## **II.2. Caracterización de los catalizadores**

### **II.2.1. Determinación de la cantidad de alúmina generada**

Con el fin de cuantificar la cantidad de alúmina generada mediante el proceso de anodizado se utilizó un método gravimétrico, el cual consiste en pesar las muestras antes y después de disolver la capa de alúmina mediante una solución ácida [2]. Esta mezcla está constituida por 35 ml de ácido fosfórico, 20 g de ácido crómico y agua destilada hasta enrazar 1 litro. El proceso se lleva a cabo a una temperatura de entre 353-373 K sumergiendo las muestras durante aproximadamente 45 minutos. Luego del tratamiento, las muestras son lavadas en agua destilada y secadas en estufa para luego ser pesadas. Por medición directa del tamaño de las muestras, se determina entonces la cantidad de alúmina generada por unidad de área de sustrato.

### **II.2.2. Test de adherencia**

Este análisis se lleva a cabo a fin de determinar la estabilidad del recubrimiento de alúmina generada mediante anodizado. El test consiste en someter la muestra a los efectos de una perturbación vibratoria [3]. Luego, por diferencia de pesada de las muestras antes y luego del proceso, se determina la pérdida de masa porcentual. La experiencia consiste en sumergir las muestras en éter sulfúrico dentro de un frasco de vidrio durante 30 minutos en un baño ultrasónico a potencia máxima. A tal fin se utilizó un equipo marca Cole-Palmer modelo 8892. Luego de la experiencia y previo al pesaje, las muestras fueron lavadas con agua destilada y secadas en estufa.

### **II.2.3. Determinación de las propiedades texturales de los catalizadores**

Mediante esta técnica se realiza una adsorción física no específica de moléculas no polares tales como el  $N_2$  logrando determinar propiedades texturales de un sólido como el volumen total de poros ( $m^3 g^{-1}$ ), la superficie específica ( $m^2 g^{-1}$ ), la forma y dimensión de éstos junto a la distribución de tamaño [4].

El proceso se basa en la teoría de Langmuir y la de Brunauer, Emmett y Teller (BET). La teoría de Langmuir sostiene que la adsorción se produce en monocapas, aplicándose a sólidos microporosos, en los cuales debido a su pequeño tamaño de poros no es aplicable la adsorción en multicapas. Por su parte, la

teoría BET considera que la adsorción puede ocurrir en multicapas. La monocapa se dice es adsorbida sobre los sitios que tienen energía de adsorción equivalentes, mientras que las multicapas son adsorbidas mediante un proceso de condensación.

La superficie específica puede calcularse a partir del valor de la monocapa y el área que ocupan las moléculas de N<sub>2</sub> sobre el sólido (0,162 nm<sup>2</sup> molécula<sup>-1</sup>). El método más utilizado es el BET el cual puede expresarse como:

$$\frac{(P/P_0)}{V_{ads}(1-(P/P_0))} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} (P/P_0) \quad (\text{II.1})$$

Donde:

$P/P_0$  es la presión relativa.

$V_m$  es el volumen de adsorbato que corresponde a la monocapa.

$C$  es la constante de BET, la cual está relacionada con la fuerza de la adsorción.

$V_{ads}$  es el volumen de gas adsorbido a  $P/P_0$ .

Con los datos adquiridos de la isoterma y graficando  $\frac{(P/P_0)}{V_{ads}(1-(P/P_0))}$  vs  $P/P_0$  puede calcularse el valor de  $C$  y  $V_m$ . El área superficial queda así determinado por:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A a_m}{v_m} \quad (\text{II.2})$$

Donde:

$v_m$  es el volumen molar.

$N_A$  es el número de avogadro.

$a_m$  es el área de la molécula de adsorbato.

El volumen de poros se calcula a valores altos de  $P/P_0$  a fin de asegurar el llenado completo de los poros con  $N_2$  condensado. Se considera que para valores de  $P/P_0$  comprendidos entre 0,95 y 0,98 la cantidad de  $N_2$  adsorbido es equivalente al volumen total de poros, el cual queda expresado como:

$$V_p = V_{a0}(\rho_l/\rho_g) \text{ (II.3)}$$

Donde:

$\rho_l$  es la densidad del adsorbato líquido.

$\rho_g$  es la densidad del adsorbato gas.

$V_{a0}$  es el volumen de adsorbato correspondiente a una monocapa

$V_p$  es el volumen de poros

Sustituyendo los valores de densidad del  $N_2$ :

$$V_p = V_{a0} 0,00156 \text{ (II.4)}$$

En cuanto al tamaño de poros y su distribución, su conocimiento es de suma importancia ya que puede calcularse la

difusión de los reactivos y productos en un catalizador poroso. Su cálculo está basado en la isoterma de adsorción considerando condensación capilar, representado a través de la ecuación de Kelvin:

$$r_K = \frac{-2 v_m \sigma \cos(\varphi)}{RT \ln(P/P_0)} \quad (\text{II.5})$$

Donde:

$r_K$  es el radio de Kelvin (del capilar).

$v_m$  es el volumen molar del adsorbato líquido.

$\sigma$  es la tensión superficial.

$\varphi$  es el ángulo de mojadura.

$T$  es la temperatura absoluta.

$P$  es la presión de vapor del líquido en el capilar.

$P_0$  es la presión de vapor del líquido con superficie plana.

$R$  es la constante de los gases ideales.

El proceso de condensación dentro de los poros sigue un mecanismo análogo a la condensación de vapor en un líquido, pero teniendo en cuenta que la interfase gas-líquido se encuentra curvada. Cuando el radio de curvatura de la superficie es menor, la presión de vapor de líquido curvado será también menor. En consecuencia de este hecho, ocurren dos fenómenos asociados al proceso de condensación capilar:

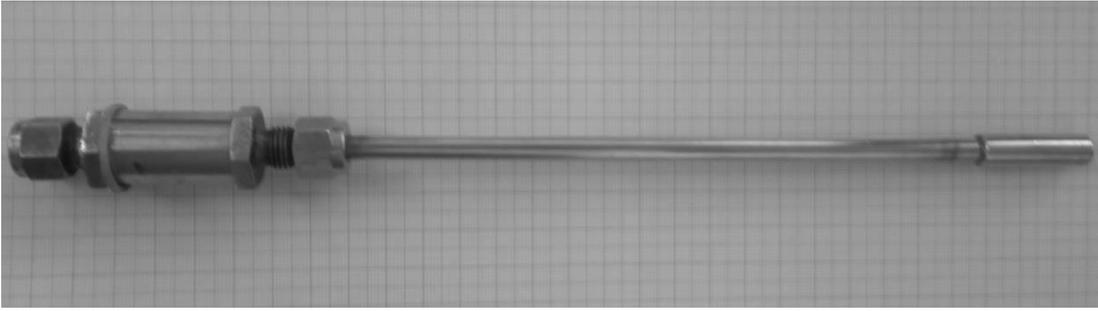
- La condensación en los poros pequeños ocurrirá a presiones bajas menores a la de saturación  $P_0$  quedando representada por la ecuación de Kelvin. Al aumentar la presión el gas se condensará dentro de los poros más grandes.
- En función de la forma de los poros, el mecanismo que sigue la adsorción podría ser diferente al de la desorción, dando lugar a ciclos de histéresis.

Los ensayos fueron realizados estáticamente en un equipo Quantachrome Instruments NOVA 1200e, utilizando  $N_2$  a su correspondiente temperatura normal de ebullición (77 K) y operando entre 76 y 756,2 mmHg. Previo al análisis las muestras fueron degasificadas durante 24 horas a una temperatura de 393 K.

Los datos fueron adquiridos mediante el software NOVA Win2 Versión 2.1.

Se analizó la distribución del tamaño de poros a partir de isotermas de sorción mediante el método BJH [4], debido a que los catalizadores poseen mesoporos.

Con la finalidad de poder realizar los ensayos sobre los monolitos, se utilizó una celda construida específicamente para tal fin (Figura II.5).



**Figura II.5.** Celda utilizada en la determinación de las propiedades texturales de los catalizadores monolíticos.

#### **II.2.4. Espectroscopia de absorción atómica**

Éste es un método instrumental dentro de la química analítica que se utiliza con el fin de determinar distintos elementos en una muestra líquida. La técnica hace uso de la espectroscopia de absorción a fin de evaluar la concentración de un analito dentro de una muestra dada, basándose en gran medida en la ley de Beer-Lambert [5]. Los electrones de los átomos en el atomizador son promovidos a orbitales mayores por un instante de tiempo mediante la absorción de una cierta cantidad de energía (luz con una determinada longitud de onda). Esta cantidad de energía se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento en particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un elemento. Dado que la cantidad de energía que se suministra a la llama es conocida, y la cantidad restante se puede medir en el detector, es posible calcular cuántas de estas transiciones pueden ocurrir y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide. De acuerdo a la ley de Lambert-Beer queda expresado:

$$\text{Absorbancia} = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = K C L \text{ (II.6)}$$

Donde:

$I_0$  es la intensidad incidente emitida por la fuente de luz.

$I_t$  es la intensidad transmitida (cantidad que no se ha absorbido).

$K$  es una constante de proporcionalidad.

$C$  es la concentración.

$L$  es la longitud de camino recorrido.

Previo al estudio de las muestras se requiere un calibrado del elemento que se va a analizar. Para ello se utilizan soluciones patrón a fin de obtener una relación entre absorbancia y concentración.

El contenido total de paladio en el catalizador fue determinado por espectroscopia de absorción atómica en un espectrómetro GBC AVANTA  $\Sigma$  equipado con lámparas de cátodo hueco apropiadas. La cantidad de metal fue determinada utilizando un mechero de aire-acetileno bajo las siguientes condiciones operativas:  $\lambda=244.8$  nm, rendija=0.2 nm, tipo de llama=oxidante (azul). Las soluciones sobrenadantes del procedimiento de impregnación fueron evaporadas suavemente hasta sequedad. Luego se trató el extracto obtenido con una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico concentrados con calentamiento suave en un recipiente cubierto. Posteriormente se trabajó con el recipiente semi-cubierto y se evaporó hasta sequedad. Por último se solubilizó el contenido de paladio y se retomó con

ácido clorhídrico concentrado, se filtró y se llevó a volumen final definido.

En el caso de las muestras sólidas, éstas se pusieron en contacto con una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico concentrados, disolviendo la muestra totalmente mediante un calentamiento suave. Se mantuvo el calentamiento hasta evaporación y se retomó con ácido clorhídrico. Debido a la gran concentración de aluminio se realizó un tratamiento con solución de EDTA, de concentración conveniente, para atenuar las interferencias presentes. Por último se llevó a volumen definido.

#### **II.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La técnica de microscopía electrónica de barrido puede proporcionar información acerca del tamaño de los poros y su forma, densidad, espesor, rugosidad y morfología superficial.

Se basa en la naturaleza ondulatoria de los electrones, los cuales se transportan a una gran velocidad [6]. La luz visible posee longitudes de onda comprendidas entre 4000-7000 Å y electrones acelerados a 10000 keV mientras que la técnica opera a una longitud de onda de 0,12 Å. A menores longitudes de onda, se logra una mayor resolución.

Un haz de electrones es generado en vacío para luego ser condensados mediante unas lentes electromagnéticas. Luego al pasar por unas bobinas electromagnéticas, el haz es focalizado sobre la superficie de la muestra mediante unas lentes objetivo, la cual desprende electrones secundarios los cuales pueden ser

detectados por medio de un material que produce destellos de luz provenientes de los electrones. Dichos destellos son luego detectados y ampliados por un tubo fotomultiplicador.

Las imágenes SEM fueron adquiridas mediante un equipo JEOL 35 CF operando a 15 keV. Previo a la adquisición de las imágenes, las muestras fueron recubiertas con una fina capa de oro y soportadas en portamuestras metálico mediante cinta adhesiva.

#### **II.2.6. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)**

El TEM es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones debidamente acelerados colisiona con una muestra delgada. En función de su espesor y del tipo de átomos que la integran, los electrones pueden atravesar la muestra o desviarse. Todos estos electrones son luego conducidos y modulados hacia un detector que amplifica la señal miles de veces. La información obtenida es una imagen con distintas escalas de grises que se corresponden con el grado de dispersión de los electrones incidentes. La información obtenida mediante el TEM ofrece información de la muestra tanto si ésta es cristalina o amorfa. Por su parte, si la muestra es cristalina, puede ocurrir que los planos cumplan con la ley de Bragg y difracten de forma coherente la longitud de onda incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, el cual es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que aportan información sobre la orientación y estructura de los cristales presentes [7,8].

Esta técnica se utiliza ampliamente en el estudio de catalizadores soportados. Mediante la misma se genera una imagen bidimensional donde es posible observar el contraste entre las partículas de metal y el correspondiente soporte. De esta manera se posibilita, mediante observación directa, la determinación del tamaño medio de las partículas como también su morfología. Es importante contabilizar un gran número de partículas a fin de obtener valores estadísticamente representativos.

El diámetro promedio de las partículas metálicas puede ser calculado a partir de la siguiente ecuación, la cual se relaciona directamente con la quimisorción de H<sub>2</sub> [9]:

$$d_p = \frac{\sum_i (n_i d_i^3)}{\sum_i (n_i d_i^2)} \quad (\text{II.7})$$

Las imágenes fueron capturadas empleando un equipo JEOL 100 CX operando a 100 keV con una magnificación de  $1-1,4 \cdot 10^5 \times$  y una resolución de 3 Å.

#### **II.2.7. Difracción de rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que se produce al incidir un haz de rayos X de una dada longitud de onda con una muestra cristalina. La técnica permite la identificación de fases cristalinas (todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico) tanto cualitativamente como cuantitativamente. La técnica está basada en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la

interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. El fenómeno de la dispersión puede describirse de acuerdo a la ley de Bragg, que predice la dirección en que se da la interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal [10].

Los análisis de difracción de rayos X se llevaron a cabo utilizando un difractómetro Philips 1710 con ánodo de cobre y monocromador curvo de grafito, operado a 45 kV y 30 mA. La Tabla II.1 presenta las condiciones de operación utilizadas durante las correspondientes experiencias.

**Tabla II.1.** Condiciones de operación utilizadas durante los análisis de DRX.

|  |         |
|--|---------|
| Longitud de onda alfa 1 [Å]            | 1,54060 |
| Longitud de onda alfa 2 [Å]            | 1,54439 |
| Relación de intensidad (alfa 2/alfa 1) | 0,5     |
| Abertura de divergencia [°]            | 1       |
| Uso de monocromador                    | Si      |
| Ángulo de inicio [°2θ]                 | 10      |
| Ángulo final [°2θ]                     | 80      |
| Paso [°2θ]                             | 0,035   |

#### II.2.8. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Esta técnica se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas por la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. La radiación incide sobre la muestra excitando los átomos presentes en la misma, los cuales emiten una radiación característica denominada fluorescencia de

rayos X. Esta radiación, convenientemente colimada, incide sobre un cristal analizador (con espaciado interatómico  $d$ ) que la difracta en un ángulo ( $\theta$ ) dependiente de su longitud de onda ( $\lambda$ ) de acuerdo a la ley de Bragg:

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \text{ (II.8)}$$

Donde  $n$  es un número entero. Luego, un detector que puede moverse sobre un determinado rango de dicho ángulo mide el valor de la intensidad de radiación en un ángulo determinado y por tanto para una longitud de onda específica, que es función lineal de la concentración del elemento en la muestra que produce tal radiación de fluorescencia [11]. La técnica es aplicable para la detección de cualquier elemento químico con número atómico mayor a 4 (berilio), aunque en la mayoría de los espectrómetros comerciales la zona de aplicación está limitada hasta el número atómico 9 (flúor).

Las mediciones de FRX se llevaron a cabo en un espectrómetro MagicX con ánodo de rodio, cristales de Fli 200, PX1, PX4, PE y detector de flujo en atmósfera de helio.

### **II.2.9. Espectroscopia infrarroja (IR)**

La espectroscopia infrarroja se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en estado vibratorio. Una dada molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria a fin de que se dé una transición vibracional de dicha

molécula. Es decir, que la molécula comience a vibrar de una determinada manera en función de la energía administrada mediante la luz infrarroja.

Básicamente existen dos modos de vibración de las moléculas, tensión y flexión. Las vibraciones de tensión corresponden a los cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión por su parte, refieren a los cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

En principio todas las moléculas presentan un espectro infrarrojo característico (huella dactilar), ya que todas las moléculas (exceptuando las especies diatómicas homonuclereras tales como el  $O_2$  y  $Br_2$ ) tienen algunas vibraciones que al activarse provocan la adsorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De este modo, analizando cuales son las correspondientes longitudes de onda que absorbe una determinada sustancia en la zona del infrarrojo, se puede obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia [12].

A fin de determinar la naturaleza de los diferentes grupos funcionales presentes en la superficie de los catalizadores se realizaron medidas de espectroscopia infrarroja mediante transformada de Fourier y reflectancia difusa (DRIFTS, por sus siglas en inglés) utilizando un espectrómetro Nicolet 6700 FT-IR en el región de los  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros fueron registrados con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 64 escaneos mediante un detector de alta sensibilidad de mercurio-cadmio-telurio

(MCT-A). Con el fin de recolectar la muestra, se utilizaron discos de silicio-carburo (Si-Carb) desbastando la capa superficial del monolito. Previamente se realizó un background con un disco de silicio-carburo sin uso.

#### **II.2.10. Espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP)**

Mediante la espectroscopia de masas con plasma de acoplamiento inductivo es posible determinar en forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza y ultratrazas.

La muestra en forma líquida es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta un sistema nebulizador, donde se transforma en aerosol bajo la acción de un flujo de gas argón. Luego este aerosol es conducido hasta la zona de ionización, que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se alcanzan temperaturas de hasta 8000 K, con lo cual, bajo estas condiciones los átomos presentes en la muestra son ionizados.

Luego estos iones pasan por un filtro cuadrupolar a través de una interfase de vacío creciente, donde son separados de acuerdo a su relación carga/masa. Cada una de las masas sintonizadas llegan al detector donde se evalúa su proporción en la muestra. Básicamente el sistema se basa en la observación de los espectros de emisión. Los átomos excitados o ionizados emiten radiaciones (características de cada elemento) que, una vez

focalizadas sobre un monocromador se transforman eléctricamente en datos de los que se obtendrán resultados cualitativos y cuantitativos [13].

### II.2.11. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Este procedimiento analítico también se lo conoce popularmente como ESCA o espectroscopia electrónica para análisis químico. El campo de aplicación de esta técnica se limita solo a las capas más externas del sólido, lo cual desde un punto de vista cuantitativo corresponde a espesor de 1 a 10 monocapas (es decir los 10 primeros nm o 100 Å).

El análisis proporciona información acerca de la composición elemental, el estado químico de cada elemento, la posición de los átomos respecto a la estructura cristalina del material, la homogeneidad superficial y el estado de los adsorbatos.

El principio de la técnica se basa en la emisión de fotoelectrones por efecto fotoeléctrico, que provoca la incidencia de un fotón de energía  $h\nu$  sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra.

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (\text{II.9})$$

Donde  $h\nu$  corresponde a la energía de los fotones,  $E_K$  es la energía cinética del fotoelectrón producido,  $W$  es la función de trabajo del espectrómetro y  $E_B$  es la energía de enlace (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico). Una vez emitido el

fotoelectrón, el átomo se relaja emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger).

La técnica XPS permite el análisis cualitativo y cuantitativo de todos los elementos exceptuando el hidrógeno. A partir de la intensidad aportada por cada pico que arroja el análisis se puede conocer el porcentaje atómico de los elementos presentes en la superficie del material. Asimismo, a partir de la relación atómica entre diferentes elementos se puede inferir acerca de los posibles compuestos formados por estos elementos.

Además, la energía de enlace de los picos asociados a la emisión de fotoelectrones está muy bien definida permitiendo identificar el estado de oxidación de cationes y aniones. De este modo, átomos no equivalentes del mismo elemento (diferencia en el estado de oxidación, en las moléculas que lo rodean o en la posición en la red) provocan un cambio apreciable (típicamente entre 1-3 eV) en la energía de enlace llamado "chemical shift" [14].

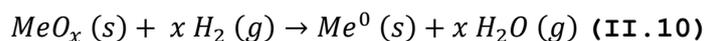
Los análisis de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) se realizaron en un equipo Multitécnica Specs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 200 W. La presión durante la medida fue menor a  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar. Las muestras fueron soportadas sobre cinta de doble faz de Cu y evacuadas durante 12 horas previo a las lecturas.

### II.2.12. Reducción a temperatura programada (RTP)

La RTP es una técnica de gran sensibilidad que permite monitorear la composición del gas que fluye a través de la muestra (catalizador en estudio) al incrementar la temperatura en forma lineal con el tiempo [15].

A fin de determinar la composición del gas, luego de que este haya estado en contacto con la muestra, habitualmente se utiliza una celda de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés). El resultado del ensayo consiste en un perfil gráfico que representa el cambio en el consumo de hidrógeno como función de la temperatura a la cual se encuentra la muestra en cada momento. La técnica se utiliza tanto como una herramienta cualitativa como cuantitativa, debido a que la posición de los picos obtenidos se relaciona con la naturaleza química de la muestra y de su entorno reducible, mientras que el área debajo de cada pico se corresponde con la cantidad del gas reductor consumido y por lo tanto a la cantidad de metal asociado a ese consumo.

La reacción que tiene lugar durante la reducción del metal se detalla a continuación:

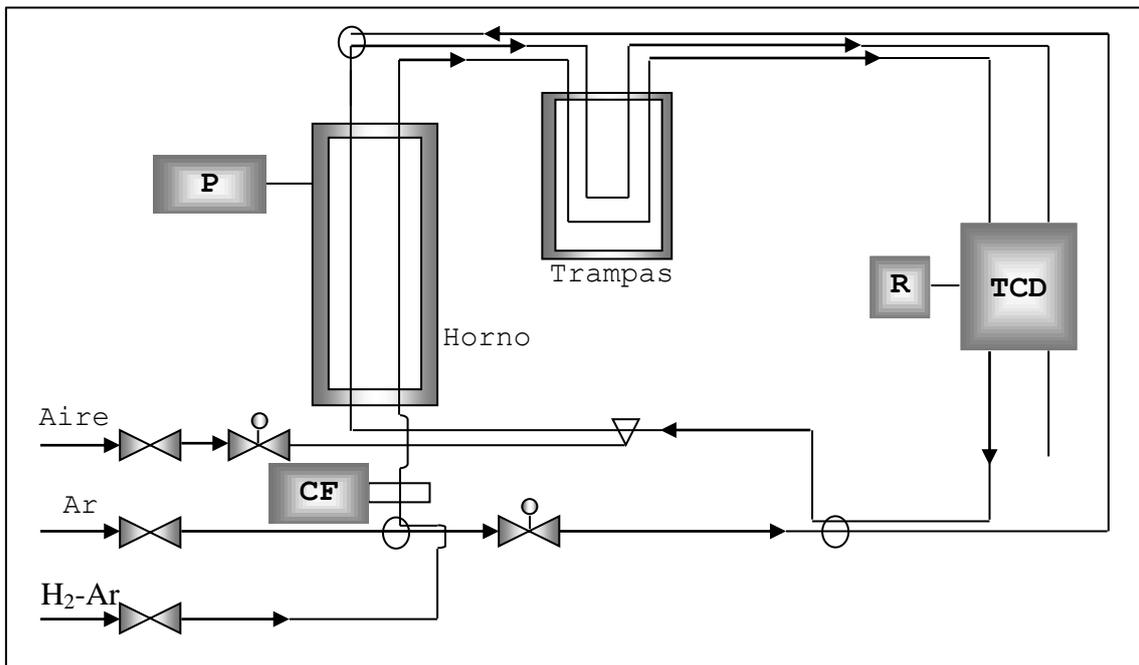


Los ensayos de RTP se realizaron en un equipo análogo al descrito por Robertson et al. [16] al cual se le realizaron modificaciones [17]. Con la finalidad de alojar los monolitos se construyó una celda especialmente diseñada para este fin (Figura

II.6). La Figura II.7 muestra el esquema representativo del equipo utilizado.



**Figura II.6.** Detalle del horno y los tubos de referencia y portamuestra utilizados.



**Figura II.7.** Esquema representativo del equipo RTP utilizado.

Dónde:

P: Controlador de temperatura.

R: Adquisidor de datos.

CF: Controlador de flujo másico.

TCD: Detector de conductividad térmica.

: Válvula de tres vías.

: Válvula de cuatro vías.

: Válvula on/off.

: Reguladora.

El dispositivo consta de un horno de bronce de 7 cm de diámetro y 16 cm de alto con orificios pasantes para alojar el tubo de referencia y el utilizado a fin de alojar la muestra. La calefacción es provista por cuatro cartuchos de 750 W cada uno, controlados mediante un programador de temperatura marca OMEGA modelo CN3800. El horno puede ser enfriado con aire y llevado a temperaturas por debajo de la ambiente con nitrógeno líquido.

La composición del gas reductor fue monitoreada mediante un detector de conductividad térmica (TCD) marca Gow-Mac modelo 10-952. La corriente de los 4 filamentos de Au-W del detector fue fijada en 90 mA por medio de una fuente de alimentación Gow-Mac modelo 40-001. El flujo de la mezcla reductora (5 % de hidrógeno en argón) fue regulado por un controlador de flujo másico Matheson 8240. Los gases utilizados fueron de calidad certificada. El sistema se dotó de trampas de tamiz molecular 3A que retienen el agua que se origina durante el proceso de reducción. También se adicionaron trampas de MnO/SiO<sub>2</sub> que

detienen trazas de oxígeno. Las temperaturas en el tubo de referencia y en el tubo que contiene la muestra fueron medidas mediante termocuplas Omega tipo J (hierro-constantan). Las señales de temperaturas y del TCD fueron registradas por una placa adquisidora de datos Cole-Parmer 18200-00 y un software TracerDAQ. El sistema permite además tratamientos in situ en aire y argón. El caudal de mezcla reductora durante el ensayo de RTP fue de  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , mientras que la rampa de temperatura utilizada corresponde a  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Las muestras fueron sometidas a las siguientes etapas a fin de realizar la experiencia:

- Oxidación en flujo de aire cromatográfico hasta los 573 K. Se parte de temperatura ambiente hasta la temperatura final a razón de  $10 \text{ K min}^{-1}$ . Una vez alcanzados los 573 K, se mantienen durante 1 hora.
- Limpieza en flujo de argón durante 1 hora a 573 K seguido de enfriamiento hasta temperatura ambiente manteniendo el mismo flujo.
- Enfriamiento con nitrógeno líquido hasta 223 K manteniendo el flujo de argón.
- Ensayo de RTP.

El calentamiento del horno desde temperaturas inferiores a 273 K se realiza sin agregado de energía ni programación de temperatura. De esta manera el aumento de temperatura hasta los 273 K es lineal pero de diferente pendiente a la proporcionada por el controlador ( $10 \text{ K min}^{-1}$ ).

### II.2.13. Quimisorción dinámica de hidrógeno

La quimisorción es una técnica utilizada a fin de determinar la dispersión metálica de catalizadores soportados. El método está basado en la formación de un enlace químico entre las moléculas de gas adsorbidas y la superficie expuesta del metal bajo una estequiometría conocida.

El paladio, a diferencia del resto de los compuestos del grupo VII, puede absorber hidrógeno formando hidruro [18]. Cuando este es expuesto a bajas presiones de hidrógeno, su superficie se satura con el gas quimisorbido. Cuando se aumenta la presión, el gas penetra en el interior del metal para formar la fase  $\alpha$ -hidruro en primer lugar. A temperatura ambiente, el contenido de gas en esta fase alcanza su valor máximo, donde la relación de hidrógeno absorbido a la cantidad de paladio total es de 0,03 transformándose en la fase  $\beta$ -hidruro, con una estequiometría aproximada a 0,6. A temperatura ambiente y en vacío, la fase se descompone rápidamente [19].

La quimisorción dinámica por su parte, es una técnica que permite cuantificar la cantidad de  $H_2$  que es adsorbido por la superficie de las partículas metálicas [20,21,22]. A través de una corriente de gas inerte se inyectan pulsos de un volumen conocido del gas a adsorber. Luego el volumen de hidrógeno adsorbido puede ser determinado a la salida del instrumento mediante un detector de conductividad térmica, el cual se calcula por diferencia con el volumen inyectado. Se realizan inyecciones a intervalos regulares de tiempo hasta que el

volumen del gas a adsorber sea constante e igual al volumen inyectado.

Como se señaló anteriormente, a temperatura ambiente el paladio forma hidruro. Se considera, que al pasar el pulso este desaparece ya que no hay presión de hidrógeno [21].

Los ensayos fueron llevados a cabo en el mismo equipo utilizado en las experiencias de RTP con el agregado de una válvula inyectora VALCO de volumen muerto despreciable, dotada de dos lazos de volumen conocido.

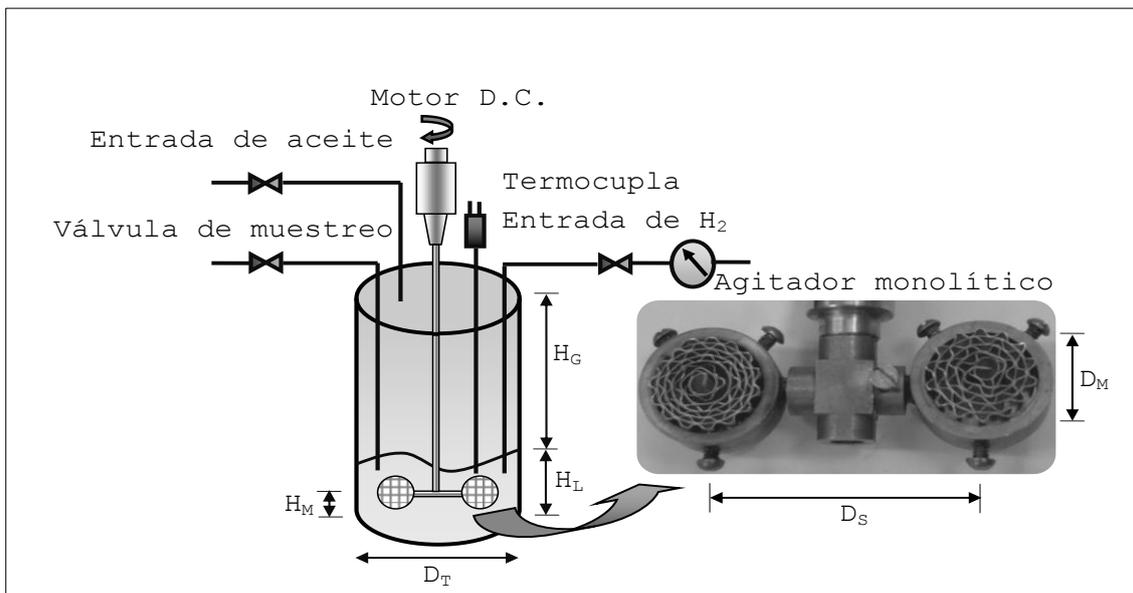
Las áreas de los picos obtenidos asociadas a los volúmenes de hidrógeno no adsorbido se determinaron mediante el software Origin Lab 9.0. Las inyecciones se realizaron utilizando la misma mezcla argón-hidrógeno utilizada en las experiencias de RTP.

La secuencia de etapas llevadas a cabo, finalizada la experiencia de reducción a temperatura programada fue la siguiente:

- Enfriamiento en flujo de argón ( $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) hasta los 373 K.
- Inyección de pulsos de hidrógeno a tiempos regulares.
- Apagado de la celda, dejando enfriar en flujo de argón ( $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) durante 30 minutos.

### II.3. Ensayo en reacción de los catalizadores

La reacción de hidrogenación de aceite de girasol comercial comestible (marca Cocinero) se llevó a cabo utilizando catalizadores monolíticos Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al en un reactor Parr modelo 4563 de 600 cm<sup>3</sup> equipado con un controlador de temperatura y agitación Parr modelo 4842 operando en forma semicontinua durante 60 minutos a 1400 rpm permitiendo el ingreso constante de hidrógeno a fin de sustituir el consumido por la reacción manteniendo así la presión constante. La Figura II.8 muestra el esquema del sistema de reacción utilizado, mientras que la Tabla II.2 detalla las dimensiones características del mismo.



**Figura II.8.** Esquema del sistema de reacción utilizado.

**Tabla II.2.** Dimensiones características del sistema de reacción utilizado\* [m].

| $D_T$ | $D_S$ | $D_M$ | $H_G$ | $H_L$ | $H_M$ |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0,064 | 0,037 | 0,014 | 0,125 | 0,08  | 0,012 |

\*Nomenclatura según Figura II.8.

La composición de ácidos grasos del aceite comercial utilizado se presenta en la Tabla II.3, determinada por cromatografía gaseosa (CG). Se seleccionó aceite de girasol con un índice de yodo de IV=125 y con un bajo contenido de ácido linolénico. El contenido de isómeros *trans* fue <1 %, que es inferior al reportado para otros aceites comerciales [23]. La Tabla II.3 reporta las características del aceite de girasol comercial utilizado durante las experiencias.

**Tabla II.3.** Composición original del aceite comercial utilizado durante las experiencias.

| Ácidos grasos                          | % peso |
|--|--------|
| Palmitico [C16:0]                      | 5,9    |
| Esteárico [C18:0]                      | 3,4    |
| Oleico [C18:1 <i>cis</i> ]             | 39,5   |
| Linoleico [C18:2 <i>cis-cis</i> ]      | 49,1   |
| Araquídico [C20:0]                     | 0,3    |
| Linolénico [C18:3 <i>cis-cis-cis</i> ] | 0,2    |
| Behénico [C22:0]                       | 0,7    |
| Total isómeros <i>trans</i>            | <1,0   |

Dos monolitos fueron dispuestos como paletas del agitador y reducidos in situ en flujo de hidrógeno de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> durante 30 minutos a 373 K. Se utilizaron 250 cm<sup>3</sup> de aceite en cada reacción previamente desoxigenado. Tanto para la reacción de hidrogenación como para los procedimientos de purga del sistema y reducción del catalizador se usó hidrógeno (AGA) grado cromatográfico. Con el motivo de realizar un seguimiento del avance de la reacción se tomaron muestras de 0,5 cm<sup>3</sup> cada 10 minutos. El análisis de la composición de los reactivos y

productos fue llevado a cabo utilizando CG. Esta técnica ha sido desarrollada ampliamente para determinar el nivel de saturación y el tipo de isómeros presentes en un aceite parcialmente hidrogenado [24,25,26]. La determinación de los ácidos grasos contenidos en un aceite por CG requiere de una previa preparación de los ésteres metílicos de dichos ácidos, los cuales se obtuvieron de acuerdo a la norma IUPAC 2.301 [27]. El análisis se realizó utilizando un cromatógrafo HP 4890D equipado con una columna Supelco SP2560 (100 m x 0,25 mm x 0,2 mm) e inyectando 1 µl de muestra de acuerdo con los procedimientos de la norma AOCS Ce 1c-89 [28]. 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. La Tabla II.4 presenta las condiciones de operación utilizadas durante el análisis cromatográfico. La conversión alcanzada se determinó a partir de los valores de índice de iodo según la norma AOCS Cd 1c-85 [28].

**Tabla II.4.** Condiciones de operación utilizadas en el análisis cromatográfico de las muestras.

|                     |  |
|---------------------|--|
| Temperatura [K]     | 423 K hasta 483 K (1 K min <sup>-1</sup> ) 483 K durante 20 min. |
| Gas de arrastre     | Hidrógeno  |
| Inyector            | Split, 498 K   |
| Detector            | FID, 523 K   |
| Presión de cabeza   | 18 psi   |
| Procesador de datos | HP 3398A GC Chemstation  |
| Relación de split   | 92   |

#### II.4. Referencias

1. E. Lesage-Rosenberg, G. Vlaic, H. Dexpert, P. Legarde, E. Freund, *Appl. Catal.* 22 (1986) 211
2. L. Lizarbe Ruiz, *Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión*, Grafimad S. A., Madrid, España, 1984
3. S. Zhao, J. Zhang, D. Weng, X. Wu, *Surf. Coat Technol.* 167 (2003) 97
4. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998) 207
5. N. Bings, A. Bogaerts, J. Broekaert, *Anal. Chem.* 82(12) (2010) 4653
6. K. Vernon-Parry, *III-Vs Review* 13(4) (2000) 40
7. K. Vernon-Parry, *III-Vs Review* 13(6) (2000) 36
8. K. Vernon-Parry, A. Wright, *III-Vs Review* 14(1) (2001) 48
9. J. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press Inc., London, UK, 1975
10. B. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading, USA, 1956
11. L. Birks, E. Brooks, H. Friedman, *Anal. Chem.* 25(5) (1953) 692
12. B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, UK, 2004
13. S. Nelms, *ICP Mass Spectrometry Handbook*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, 2005
14. M. Seah, D. Briggs, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, UK, 1990

15. N. Hurst, S. Gentry, A. Jones, B. McNicol, *Cat. Rev.- Sci. Eng.* 24(2) (1982) 233
16. S. Robertson, B. Mc Nicol, J. De Baas, S. Kloet, J. Jenkens, *J. Catal.* 37 (1975) 424
17. D. Damiani, E. Pérez Millán, A. Rouco, *J. Catal.* 101 (1986) 162
18. J. Scholten, J. Konvalinka, *J. Catal.* 5 (1996) 1
19. J. Benson, H. Hwang, M. Boudart, *J. Catal.* 30 (1973) 146
20. J. Sarkany, R. Gonzalez, *J. Catal.* 76 (1982) 75
21. J. Freel, *J. Catal.* 25 (1972) 139
22. J. Freel, *J. Catal.* 25 (1972) 149
23. R. Ariaansz, D. Okonek, *A & G* 32 (1998) 363
24. M. Naglič, A. Šmidovnik, *J. Chromatogr. A* 767 (1997) 335
25. W. Ratnayake, R. Hollywood, E. O'Grady, J. Beam-Rogers, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 67(11) (1990) 804
26. G. Duchateau, H. van Oosten, M. Vasconcellos, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73(3) (1996) 275
27. A. Dieffenbacher, W. Pocklington, *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivates*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, 1992
28. D. Firestone, *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, Fifth Edition*, AOCS Press, Champaign, USA, 1998



## **CAPÍTULO III**

### **PROCESO ELECTROQUÍMICO DE OXIDACIÓN ANÓDICA DE ALUMINIO**

#### **RESUMEN**

En el presente capítulo se realiza una revisión bibliográfica sobre el proceso electroquímico de anodizado. Se analizan las diferentes variables que gobiernan el proceso, la influencia que éstas tienen sobre las propiedades texturales de la capa de óxido formada y la correspondencia que tienen entre sí a fin de lograr las características deseadas con el objetivo de utilizar el material obtenido como soporte catalítico.

Asimismo se presentan las características morfológicas principales de los diferentes sustratos sintetizados con el fin de aprovechar eficientemente sus potenciales aplicaciones.

### III.1. Introducción

El aluminio es un metal que por sus características es uno de los más importantes dentro de la categoría de los no ferrosos. El mismo, junto a sus diferentes aleaciones, ha sido utilizado en diversas áreas de aplicación tales como la electrónica, automóviles, aeronáutica, arquitectura, etc. debido a sus excelentes propiedades tales como la resistencia a la corrosión y su baja densidad.

Si bien su resistencia mecánica no es buena, al ser utilizado con otros metales formando aleaciones, posibilita su utilización a nivel industrial bajo una diversa gama de propiedades mecánicas tales como la ductilidad, conductividad eléctrica, maleabilidad, resistencia a la corrosión, abrasividad, etc.

Al poseer un potencial normal igual a  $-1.66\text{ V}$ , al contacto con el aire, el aluminio y el conjunto de sus aleaciones son cubiertas con una delgada capa de óxido de aluminio. Esta capa es la encargada de proteger el material base ya que impide que iones provenientes del ambiente actúen sobre el aluminio corroyéndolo. Sin embargo, su bajo espesor ( $30\text{-}100\text{ \AA}$ ) junto a las propiedades morfológicas y químicas tanto de la capa de óxido como del propio aluminio hacen que su estabilidad frente a un ambiente agresivo se vea amenazada.

Este hecho ha impulsado el desarrollo de diferentes aplicaciones a fin de obtener capas de óxido artificiales, con propiedades acordes a su uso en las correspondientes áreas de aplicación. Una de las maneras más asequibles a fin de aumentar

el espesor de la capa de óxido natural es sometiendo el material a altas temperaturas en presencia de aire u oxígeno, aunque este método conduce a una mejora poco sustancial en cuanto al espesor logrado obteniendo además superficies extremadamente frágiles.

También se puede mejorar el grosor de la capa de óxido de aluminio mediante técnicas tales como la oxidación electroquímica o tratamientos con agentes oxidantes. Mediante ésta última técnica no se logran grandes mejoras en cuanto a la protección corrosiva del material, mientras que con el método electroquímico no sólo es posible proteger adecuadamente el material sino que además se puede influir favorablemente sobre ciertas propiedades fisicoquímicas, eléctricas y mecánicas.

El proceso electroquímico de oxidación anódica consiste en generar un aumento controlado, a corriente o voltaje constante, de una película anódica de óxido de aluminio sobre el material base.

### **III.2. Aplicaciones catalíticas de las capas de óxido de aluminio anodizado**

Desde hace ya algún tiempo, los catalizadores monolíticos han sido una de las más relevantes aplicaciones en lo que hace a los reactores y procesos catalíticos. Esto se debe al conocido suceso comercial que estos catalizadores tuvieron en procesos medioambientales tales como la purificación de los gases provenientes de los motores de combustión interna, eliminación de NO<sub>x</sub> y VOCs.

El material más utilizado en la construcción de soportes monolíticos es la cordierita, debido al desarrollo tecnológico que han alcanzado y a su bajo costo de producción a gran escala.

Por el contrario, la manufactura de monolitos metálicos es más accesible y barata para series pequeñas. Otras ventajas que muestran los monolitos metálicos frente a los cerámicos es que presentan espesores de pared más reducidos (40-50  $\mu\text{m}$ ), poseen una muy buena conductividad térmica, tienen mayor resistencia mecánica y permiten flexibilidad de diseño en cuanto a tamaño y forma tanto de la estructura como de los canales [1,2].

La principal desventaja de los monolitos metálicos frente a los cerámicos es la baja adhesión del recubrimiento que actúa como soporte de la fase activa. Este problema puede ser superado mediante un pretratamiento de la superficie del sustrato metálico, entre los que se puede destacar la oxidación anódica (o anodizado) [3], la oxidación térmica [4] y otros tratamientos químicos [5]. Estos métodos pueden utilizarse como pretratamiento para mejorar la adhesión del catalizador o para obtener el soporte catalítico [6].

Cuando se trabaja con temperaturas no muy altas, el aluminio es una alternativa interesante para la preparación de monolitos metálicos. Tiene excelentes propiedades, mecánicas y térmicas, como para ser usado como material estructural. Además, mediante el proceso electroquímico de anodizado, el aluminio puede ser recubierto con una capa de alúmina con propiedades muy adecuadas para ser usada como soporte catalítico.

La temperatura de fusión del aluminio (933 K) limita el uso de estos monolitos a procesos de temperaturas bajas o medias, pero las características de la alúmina ofrecen perspectivas interesantes [30]:

- Tamaño de poros, forma y longitud similares.
- Distribución de poros monodispersa.
- Poros cerrados por un lado y sin ramificaciones [7].
- La textura puede ser modificada mediante condiciones experimentales apropiadas.

De este modo, las diferentes características del aluminio anodizado tales como su porosidad, conductividad térmica o la versatilidad en que éste puede ser sintetizado, lo presentan como una interesante alternativa a fin ser utilizado con fines catalíticos.

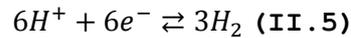
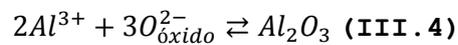
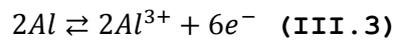
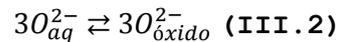
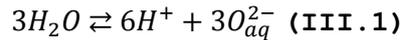
### **III.3. Fundamentos del proceso de anodizado**

#### **III.3.1. Descripción del proceso**

Si se utiliza una cuba llena de una solución acuosa conteniendo una pequeña cantidad de ácido, base o una sal y se dispone de un cátodo (polo negativo) y un ánodo de aluminio, al paso de una corriente eléctrica se puede observar que en el cátodo se desprende  $H_2$  mientras que en el ánodo no se detecta ningún desprendimiento. Por otro lado se observa que el ánodo se ha recubierto de una fina película de alúmina. El oxígeno

proveniente de la disociación electrolítica del agua ha reaccionado oxidando el aluminio del ánodo, de aquí la expresión "oxidación anódica", proceso conocido también como anodizado.

A continuación se detallan las principales reacciones ocurridas durante el proceso:



Donde el sufijo "aq" indica la presencia de los átomos  $O^{2-}$  en el medio electrolítico y el sufijo "óxido" el paso de dichos átomos a formar parte de la película de óxido. Debido a que se produce desprendimiento de  $H_2$  el proceso debe realizarse bajo campana [8,9]. Tal como se puede observar en las ecuaciones anteriores, se observa que se desprende oxígeno en el ánodo y se disuelve el metal para formar una película continua de óxido de aluminio, mientras que en el cátodo se desprende hidrógeno y se reducen las especies oxidadas.

### III.3.2. Tipos de electrolitos

En principio se debe destacar que las propiedades de la capa de óxido obtenida mediante la oxidación anódica pueden considerarse desde el punto de vista de su dureza, elasticidad y

porosidad dependientes fundamentalmente de la composición del electrolito y el grado de reactividad que posee la capa de óxido formada.

De acuerdo a su naturaleza, los electrolitos pueden dividirse en tres grupos:

- Electrolitos mediante los cuales no se forman películas (ácidos acético, clorhídrico y nítrico) o con los cuales la película formada es extremadamente delgada y porosa (soluciones de álcalis cáusticos).
- Electrolitos con los que se forma una película fina y no porosa con espesores de 1 a 10 micras con una fuerte resistencia a la rotura o disolución (película barrera).
- Electrolitos con los cuales es posible obtener capas gruesas con la capacidad de proteger el metal contra la corrosión (películas porosas).

Las películas tipo barrera son de gran interés en la industria de la electrónica, debido a que se caracterizan por ser finas, compactas y con propiedades dieléctricas.

Por su parte, las películas porosas son utilizadas ampliamente en la industria de la construcción, automotriz y aeronáutica debido a su alta resistencia a la abrasión y a la corrosión. A su vez, sus características fisicoquímicas, las convierten en un interesante componente a fin de ser utilizadas con fines catalíticos.

### III.3.3. Mecanismo de la oxidación anódica

A lo largo de los años, los fundamentos del proceso de anodizado han sido discutidos en diversas investigaciones. Fedotiev y Grililjes [10] han realizado una recopilación de algunas de estas teorías donde se discuten diferentes perspectivas referentes al fenómeno ocurrido durante el proceso.

Principalmente se destaca la formación de una película delgada de óxido que permite al metal protegerse mediante la formación de una capa barrera. Güntherschulze y Bets [11], consideran la película de óxido como una densa y no porosa capa con iones de aluminio y oxígeno ocupando los extremos de la red cristalina. Al aplicar un potencial anódico sobre el metal, el oxígeno se dirige hacia la superficie del metal oxidándolo. Por su parte los iones de aluminio se mueven en la dirección contraria, hacia la superficie de la película, donde se oxidan por el oxígeno desprendido durante el proceso electrolítico. De acuerdo a este postulado, el crecimiento de la capa de óxido se produce por ambas caras de la película.

Rummel [12] discute aspectos comunes a la formación de una capa delgada (tipo barrera) y una gruesa (porosa) sobre la película anterior. La última se inicia con la formación de una delgada película sobre la superficie anódica. Bajo la acción del electrolito, esta película se hidrata, adquiriendo una estructura porosa capaz de permitir el paso de la corriente eléctrica asegurando el crecimiento de la capa de óxido. Al utilizar ácido oxálico como electrolito la película sobre el

metal comprende una muy fina capa de óxido, en la que la caída de tensión puede alcanzar los 60 V, y otra gruesa y porosa formada por encima de la anterior con una resistencia eléctrica proporcional a su espesor. Por su parte, el crecimiento de la capa de óxido se produce desde el interior de la capa (y no del exterior) adjunta al metal. Al teñir muestras oxidadas con alizarina y luego someterlas nuevamente a un proceso de anodizado se observó que la capa de óxido teñida permanecía en la superficie de la muestra y una nueva capa de óxido era formada por debajo de la primera durante la segunda oxidación.

Fischer [13] postula que la oxidación de aluminio utilizando como electrolito ácido oxálico y sulfúrico, se inicia con la disolución del óxido natural del aluminio y el paso del aluminio hacia el electrolito. Cuando la densidad de corriente es lo suficientemente elevada, la capa de electrolito junto al ánodo se satura con los iones del metal formando una delgada película de sales de aluminio sobre la superficie metálica. Esta película aumenta la caída de tensión, debido a la resistencia que ésta ofrece al paso de la corriente, alcanzando rápidamente el potencial de ánodo del oxígeno en relación al electrolito. De este modo se inicia el desprendimiento de oxígeno que se elimina en forma gaseosa sin permanecer sobre la superficie originándose así la primera película de óxido no poroso. Un mayor aumento en el potencial genera que la película se rompa generando una considerable cantidad de calor. Como consecuencia de este proceso, se generan roturas discontinuas en la capa de óxido que recubre el metal. Simultáneamente aumenta la acidez de la capa

electrolítica adjunta al ánodo y se diluye. Luego el electrolito ácido junto al oxígeno desprendido actúan sobre el metal base a través de las roturas y de los primeros poros generando así las condiciones para repetir el mismo proceso de disolución del metal, saturación de la capa anódica con sales de aluminio, formación de una fina película de recubrimiento y la aparición de poros por rotura eléctrica de la capa superficial de óxido adjunta al aluminio. Se repite el proceso una y otra vez, y el contorno oxidado va profundizando en el aluminio. La diferencia en el mecanismo de formación entre una capa delgada y una gruesa capa de óxido es que la primera se forma con electrolitos menos activos en los que la capa anódica (de electrolito) se satura rápidamente de sales. El film formado inicialmente sobre el metal no se disuelve en el electrolito y la corriente que deja pasar no es capaz de romperlo. En el caso de la formación de capas gruesas, la mayor parte de la corriente pasa a través de los poros, debido a que el óxido tiene una elevada resistencia por sí mismo. El calor generado por el paso de la corriente dentro de los poros facilita la disolución del óxido y aumenta la porosidad. La capa de electrolito saturada con las sales de aluminio se forma en la base de los poros, con lo cual se producen dos procesos en forma simultánea, la disolución de óxido de la capa ya oxidada y la formación de óxido en la base de los poros en contacto con el metal.

Por otro lado, Samartsev [14] afirma que después de la disolución del aluminio en el electrolito, se forma por hidrólisis un precipitado de óxido de aluminio hidratado sobre

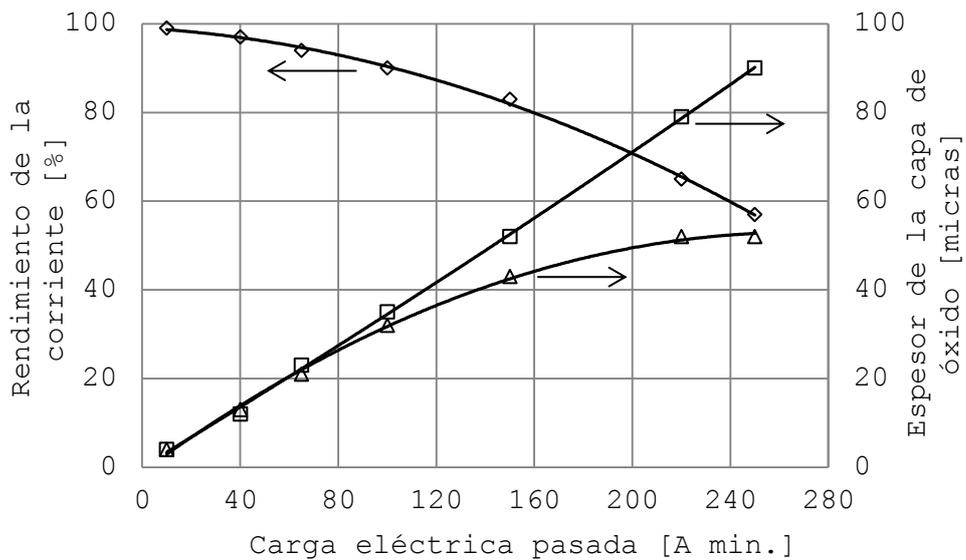
la superficie del metal en forma de película continua. Esta película es deshidratada por la acción de la corriente eléctrica para formar una estructura porosa. Luego, al pasar la corriente por los poros, se desprende calor que contribuye a la deshidratación del óxido de aluminio hidratado.

#### **III.3.4. Flujo electroosmótico**

De acuerdo a Samartsev [14], uno de los aspectos destacados del proceso de anodizado es el flujo de corriente a través de los poros de la película de óxido. Utilizando ácido sulfúrico como electrolito la superficie del óxido de aluminio adquiere una carga negativa, dado que los iones negativos se concentran adyacentes a éste. Debido a esta polarización, el electrolito dentro de los poros es activado por la diferencia de potencial entre los extremos de dichos poros. La capa de electrolito junto a los poros, que tiene carga positiva, es removida hacia afuera por efecto del campo eléctrico, mientras que el electrolito "fresco" se desplaza hacia el interior por la zona central de los poros. Se origina así un efecto de electroósmosis que se mantiene mientras pasa la corriente eléctrica a través de la capa de óxido. Debido a este efecto, el electrolito disuelve el film de óxido y ensancha los poros provocando una pérdida de peso del óxido que pasa al baño electrolítico. Se estima que el volumen de los poros es del orden del 42-45 % del volumen total de la capa de óxido. El grosor de la capa de óxido va creciendo

durante todo el proceso de oxidación, pero la velocidad de crecimiento disminuye conforme el espesor se incrementa [10].

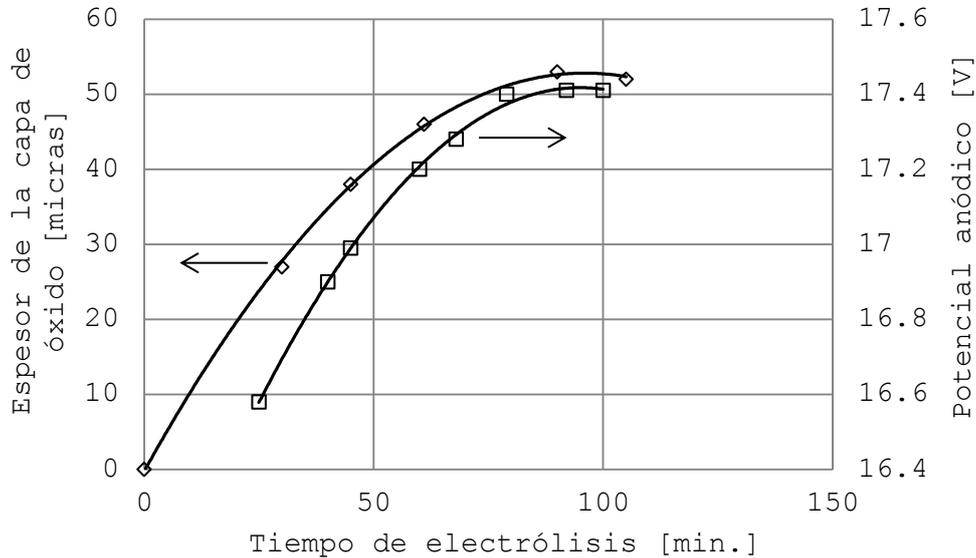
La Figura III.1 muestra los resultados presentados por Fedotiev y Grilijes [10] al relacionar el rendimiento de la corriente y el espesor de la capa de óxido, con el tiempo de oxidación del aluminio en una solución de ácido sulfúrico al 15 %. Se incluye en la misma una curva que define el espesor equivalente de óxido al considerar que toda la corriente se emplea para formar  $Al_2O_3$  y otra curva que refleja el valor del espesor de la capa realmente formada.



**Figura III.1.** Relación entre el espesor de la capa de óxido, el rendimiento de la corriente y de la cantidad de electricidad que ha pasado por el electrolito [10]. Ref.: ◇) Rendimiento de la corriente, □) Espesor equivalente, Δ) Espesor observado.

Las condiciones de trabajo utilizadas son: 296 +/- 2 K, densidad de corriente de 2,5 A dm<sup>-2</sup>, tamaño de la muestra 1 dm<sup>2</sup>. Por su parte el espesor de la capa obtenida y la variación del

potencial anódico bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente se presentan en la Figura III.2.

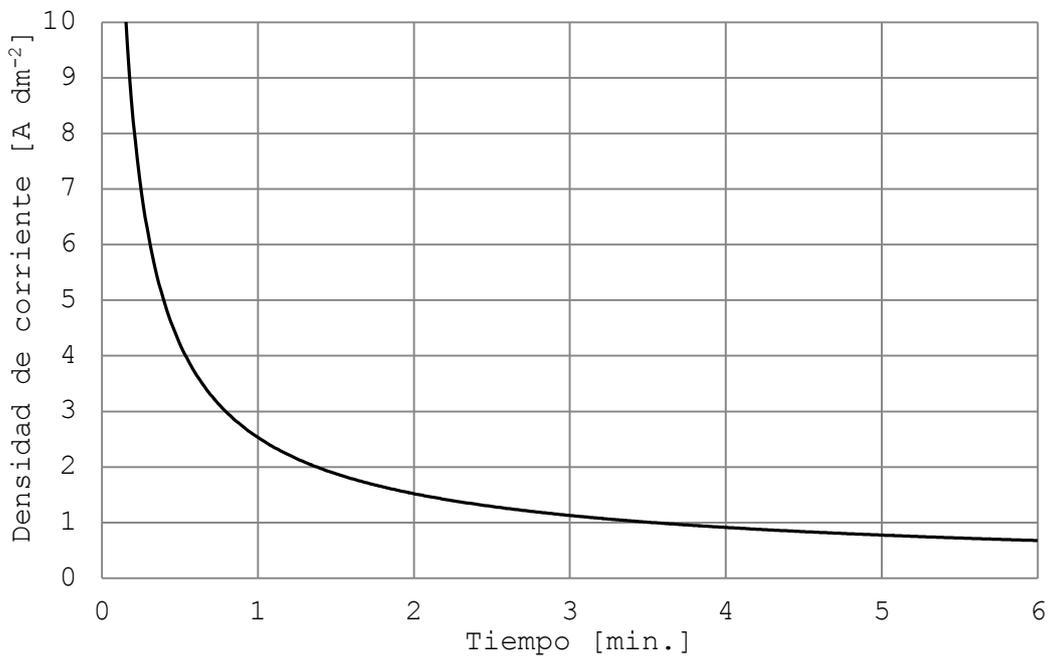


**Figura III.2.** Relación entre el espesor de la capa de óxido, potencial anódico y tiempo de oxidación [10]. Ref.: ♦) Espesor de la capa, □) Potencial anódico.

Al observar las figuras anteriores, puede inferirse que al iniciarse la oxidación, el grosor del film observado es parecido al teórico, suponiendo un rendimiento del 100 % para la corriente eléctrica. Al transcurrir el tiempo, el espesor de la capa de óxido aumenta, su resistencia óhmica también y con esto el potencial anódico. Al crecer la película, el acceso del electrolito a la base de los poros (superficie del metal base) se hace más dificultoso y el desprendimiento de calor se incrementa disminuyendo la velocidad de formación del óxido. Por último, el crecimiento del espesor prácticamente cesa. De continuar la oxidación, la superficie se mordenta.

La velocidad de disolución de la capa de óxido no depende del espesor, por otra parte, la velocidad de crecimiento disminuye

al aumentar éste. Cuando se utilizan como electrolitos ácidos crómico u oxálico, el aumento del espesor es proporcional al aumento de la resistencia y en consecuencia baja la densidad de corriente que es la causa de la disminución de la velocidad de crecimiento. La Figura III.3 detalla el valor de la densidad de corriente para el caso de la oxidación del aluminio anteriormente mencionada.



**Figura III.3.** Cambio en la densidad de corriente en función del tiempo a tensión constante [15].

Al anodizar el aluminio con ácido sulfúrico como electrolito, la curva de la Figura III.3 difiere, puesto que a excepción de los primeros segundos la densidad de corriente aumenta levemente con el tiempo, lo que indica una reducción de la resistencia óhmica del film [15].

Akimov et al. [15], consideran que la reducción de la velocidad de crecimiento de la capa de óxido de aluminio al

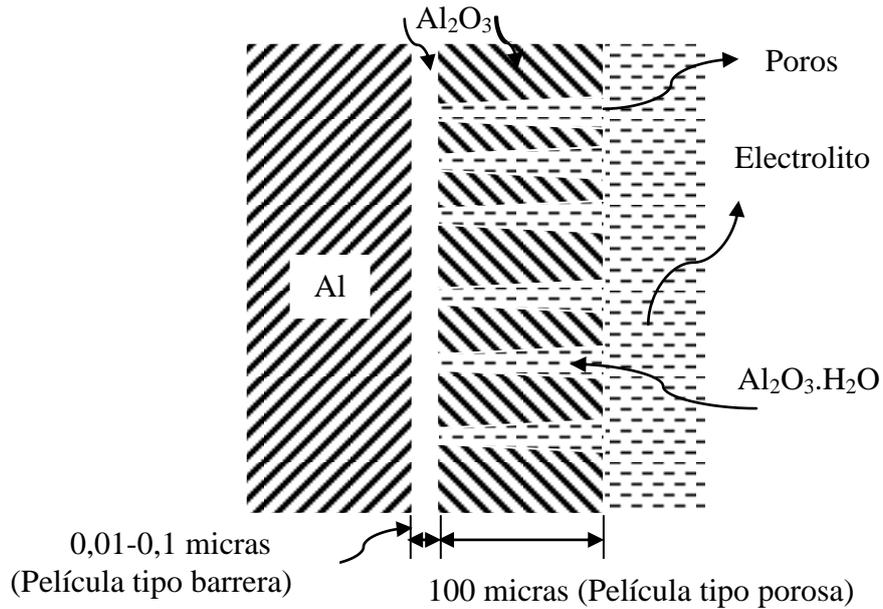
utilizar ácido sulfúrico no se debe al cambio en la resistencia del film sino a un cambio en el proceso anódico. Cuando el espesor del film se incrementa también lo hace su conductividad eléctrica mediante un proceso de hidratación. Este efecto se ve favorecido por el cambio de acidez de la solución dentro de los poros como resultado de la migración de los iones cargados positivamente del film al cátodo y por el recambio de algunos iones hidrógeno por iones aluminio. La difusión del electrolito hacia el fondo de los poros de la capa de óxido se va dificultando. Todo esto ayuda a que el desprendimiento de oxígeno se magnifique, mientras que la proporción de corriente empleada en la oxidación disminuye tal como la velocidad de crecimiento de la capa de óxido.

### **III.3.5. Teoría de las dos capas**

Algunos investigadores [15,16,17] renovaron la idea de que la capa de óxido formada sobre la superficie del aluminio es el resultado de un tratamiento anódico que se basa en la presencia de dos capas, dando lugar a la llamada "teoría de las dos capas", siendo ésta la más aceptada hoy en día. En contacto directo con el metal existe una capa densa y delgada de un espesor de 0,01-0,1 micras. También existe una segunda capa, hidratada, porosa y más gruesa que puede alcanzar 100 micras o más.

La Figura III.4 es una representación de la capa de óxido de aluminio. La formación del film delgado puede producirse a través de varios mecanismos:

- Mediante el paso de iones de aluminio a través de la película, forzados por un campo eléctrico de gran intensidad y formación de una fina película sobre la superficie.
- Por el paso de iones oxígeno o de aniones a través de la película y formación de óxido de aluminio en el interior del delgado film.
- Debido a roturas localizadas en el film delgado producidas por el electrolito y formación de óxido de aluminio en las porciones expuestas del metal, con descarga simultánea de aniones.
- Por rotura eléctrica del film por muchos puntos, lo cual genera el paso de iones oxígeno por estos puntos y la posterior formación de óxido de aluminio.

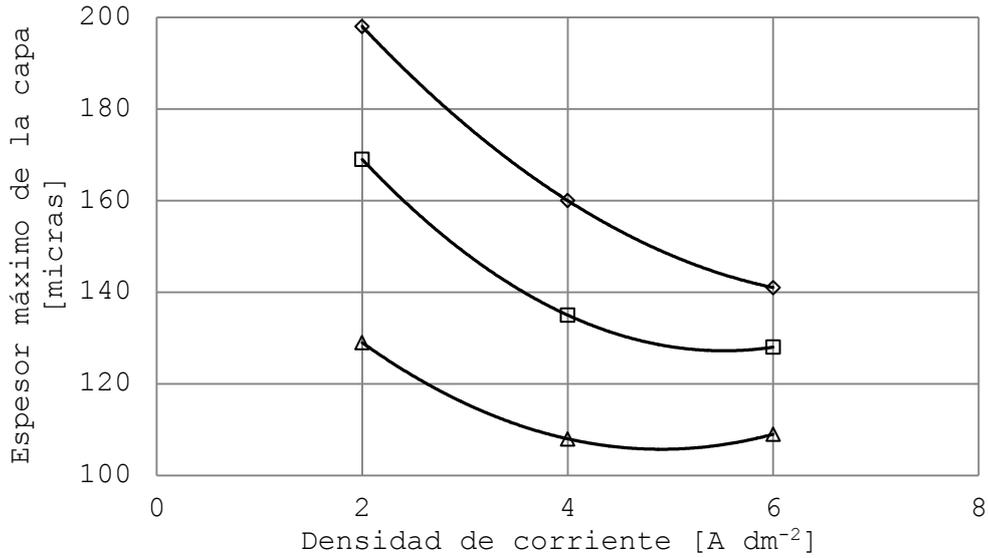


**Figura III.4.** Representación esquemática de una capa de óxido de aluminio obtenida por anodizado [16].

Una vez formado el delgado film, se inicia el ataque de la superficie por el electrolito iniciándose la conversión en una capa hidratada más gruesa. El electrolito ingresa dentro de los poros y ataca el delgado film sobre el aluminio. Como resultado, el film es sometido a un continuo ataque que lleva a que éste se disuelva y se vuelva a formar, permaneciendo su espesor constante. Mientras tanto, el grueso de la capa porosa aumenta debido al proceso de oxidación. Este crecimiento no se produce por el lado del electrolito, sino por el lado del metal. Los poros adoptan una forma de cono truncado con la base (hueca) mayor por el lado del electrolito.

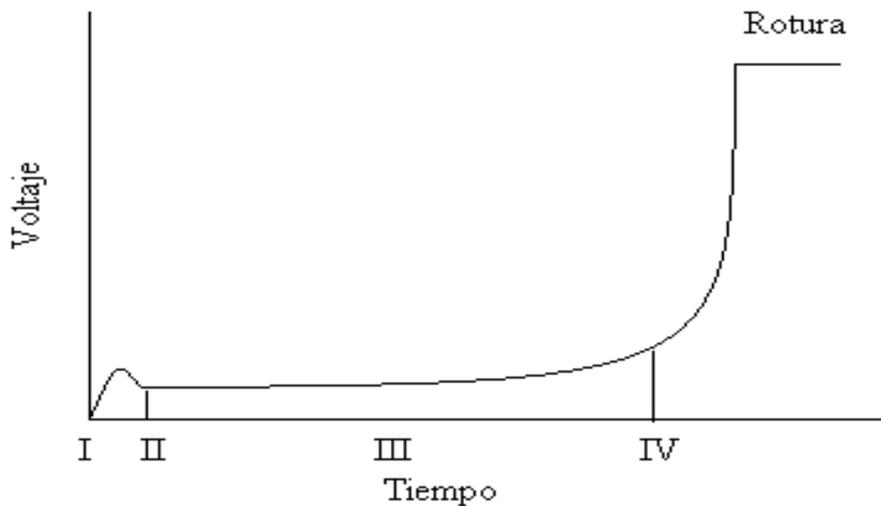
### III.3.6. Crecimiento de la capa de óxido

Tal como se mencionó anteriormente, la velocidad de crecimiento del espesor de la capa de óxido es el resultado de la velocidad de crecimiento de la capa del lado del metal al restarle la velocidad de disminución por el lado del electrolito por efecto de la disolución del óxido. El crecimiento de la capa queda limitado en un principio por el aumento de la temperatura del electrolito, cuyo efecto es particularmente intenso en la base (parte más estrecha) de los poros, donde el intercambio de calor es más dificultoso. Aún enfriando el electrolito y el ánodo existe un cierto límite del grosor del film que es imposible evitar. Mientras que al inicio del proceso el crecimiento de la capa de óxido es posible ya que el film se disuelve en el electrolito, cuando ya se han alcanzado espesores considerables el efecto generado por la concentración de líneas de corriente produce que el film se destruya. La mayor concentración de ácido y el aumento de la densidad de corriente en los poros, en principio origina la rotura del film, pero después limita el espesor que puede alcanzarse (Figura III.5).



**Figura III.5.** Relación entre el espesor de la capa de óxido alcanzable por anodizado, la concentración del electrolito y la densidad de corriente [15]. Ref.:  $\diamond$ )  $H_2SO_4$  2N,  $\square$ )  $H_2SO_4$  4N,  $\triangle$ )  $H_2SO_4$  6N.

Por su parte la Figura III.6 muestra la forma general de la curva que relaciona el voltaje del baño y el tiempo de oxidación del aluminio con ácido sulfúrico.

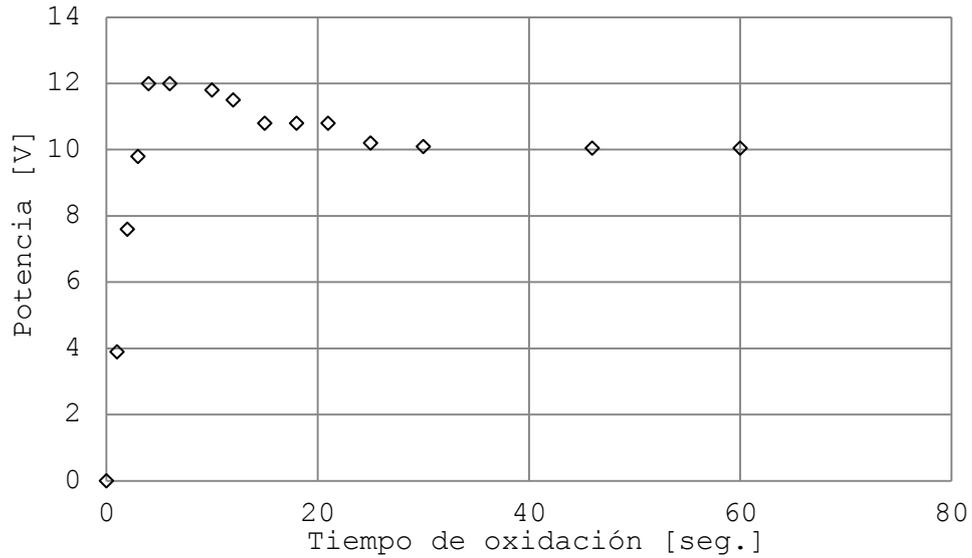


**Figura III.6.** Voltaje del baño electrolítico en relación con el tiempo de anodizado a corriente constante [17].

Se puede observar que la curva de la Figura III.6 posee cuatro regiones correspondientes a los siguientes procesos:

- Un frenado al crecimiento del voltaje durante los pocos segundos iniciales de tratamiento que indica que la formación sobre el ánodo de una delgada y densa película de gran resistividad.
- Una reducción del voltaje (10-15 %) con relación al voltaje máximo que termina rápidamente debido a la formación del film.
- Un estable crecimiento paulatino del voltaje como resultado de un gradual crecimiento de la resistencia eléctrica al aumentar el espesor de la capa de óxido y la profundidad de los poros. El aumento absoluto del voltaje no es grande durante un tiempo apreciable.
- Un repentino aumento de la curva de voltaje que indica la rotura de la capa de óxido que sólo ocurre en el caso de capas de espesor considerable.

La Figura III.7 muestra la curva voltaje-tiempo al anodizar aluminio con una solución de ácido sulfúrico 4 N ( $196 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ), donde el salto de voltaje en los primeros 4 segundos es de 12 V.

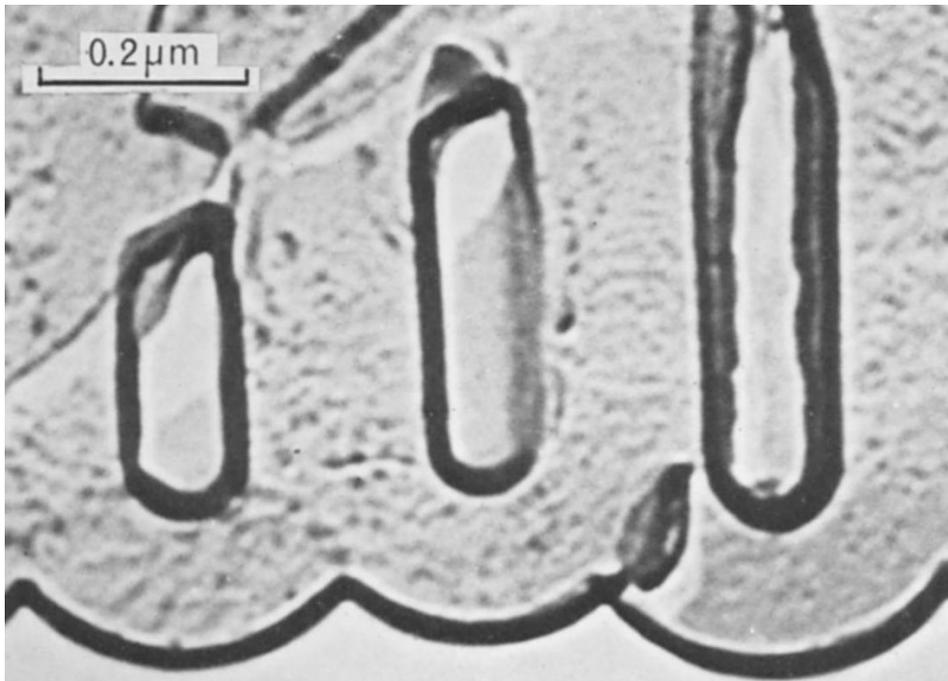


**Figura III.7.** Cambio de voltaje en función del tiempo de anodizado [17].

El análisis del voltaje del baño muestra que el 80 % de la caída de tensión se produce en el ánodo. Cuando se inicia el proceso, la capa de óxido porosa no ha tenido el suficiente tiempo para desarrollarse, atribuyéndose la gran resistencia eléctrica al delgado film natural de óxido de aluminio que recubre el metal. Si bien el espesor de este film es de tan sólo 0,05-0,1 micras, la intensidad del campo eléctrico que se origina debido a la alta resistividad del film es del orden de  $1 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ . Con esta intensidad de campo eléctrico es posible el paso de algunos electrones y el inicio de la oxidación por debajo del film.

#### III.4. Características estructurales y morfológicas de las capas porosas

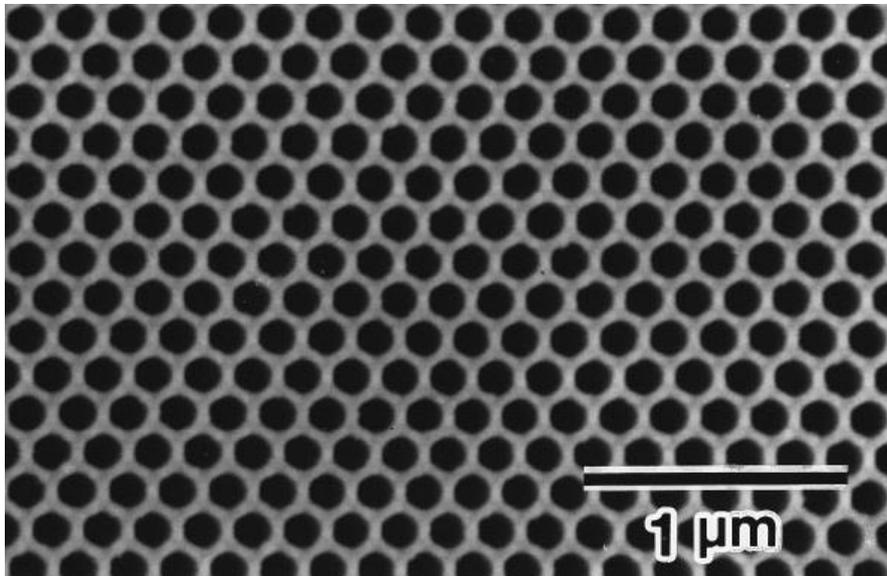
Al observar las imágenes obtenidas de las capas de óxido mediante microscopía electrónica puede observarse que éstas están compuestas por una fina capa barrera unida al metal base y una capa porosa ubicada sobre la anterior. La Figura III.8 muestra un corte transversal donde se visualizan las diferentes capas de alúmina.



**Figura III.8.** Vista transversal de la capas de alúmina (barrera y porosa) formada durante el proceso de anodizado [18].

Los estudios realizados han demostrado que el espesor de las capas y el diámetro de los poros se relacionan directamente con las condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de anodizado [18].

Keller et al. [19], propusieron el primer modelo de estructura para películas porosas describiéndola como una empaquetadura ajustada y ordenada dentro de celdas con forma hexagonal, cada una conteniendo un poro cilíndrico central con forma estrellada, perpendicular al sustrato metálico y separado de éste mediante una película tipo barrera. Matsuda et al. [20,21], del mismo modo proponen que los poros se encuentran dentro de cada celda hexagonal con la capacidad de "auto-organizarse" (Figura III.9).



**Figura III.9.** Disposición de los poros obtenidos mediante anodizado de aluminio [21].

También se verifica que el tamaño de las celdas aumenta con el incremento en el voltaje de anodizado [22]. Por su parte, el diámetro en la base de los poros varía desde unas pocas décimas a unos cientos de Angstroms [23,24], dependiendo del tipo de ácido, su composición, tratamientos previos sobre el sustrato metálico, pH, temperatura y densidad de corriente o voltaje de anodizado [19,25].

Por lo general, la estructura hexagonal de las celdas no se mantiene, dependiendo básicamente de la naturaleza del electrolito y condiciones del proceso. Estudios morfológicos de las capas obtenidas por anodizado han mostrado que el contorno de las secciones de los poros puede variar desde poros cilíndricos [24,26] a ramificados en el caso que se anodicen aleaciones de aluminio, en especial las que contienen cobre.

Jessensky et al. [27], proponen que el ordenamiento hexagonal puede ser explicado por alguna interacción repulsiva entre los poros. Los autores sugieren que la tensión mecánica, la cual está asociada con la expansión del aluminio durante la formación del óxido, es la causa de las fuerzas repulsivas entre los poros, la cual lleva al ordenamiento anteriormente mencionado.

### **III.5. Variables del proceso de anodizado**

Como se mencionó anteriormente, las variables operativas utilizadas durante el proceso de oxidación anódica influyen directamente sobre las características finales de las capas de óxido formadas [28]. A continuación se sintetizan los efectos producidos por dichas variables con el fin de determinar las condiciones óptimas del proceso para producir capas de óxido de aluminio aplicables a fines catalíticos.

### III.5.1. Impurezas en el metal base

Se conoce que el uso de materiales con una mayor pureza, evita fallos estructurales y pérdida en la eficiencia de corriente durante el proceso de anodizado. Por otro lado también se ha encontrado que las impurezas pueden mejorar ciertas propiedades (resistencia mecánica, densidad superficial de poros, características ópticas, etc.) y aumentar la resistencia a la corrosión [10].

Lizarbe [29], por su parte, determinó que las aleaciones influyen directamente en las características del recubrimiento, afectando la homogeneidad y transparencia. La presencia de silicio por ejemplo, afecta la transparencia. En pequeñas proporciones se manifiesta una coloración gris, la cual depende de la concentración y del espesor de la capa. Las propiedades mecánicas del óxido también se ven afectadas por la presencia de silicio, tal como la tensión de ruptura del material. Por su parte, la presencia de cobre como  $\text{CuAl}_2$  genera cavidades que afecta la transparencia de la capa formada, mientras que la presencia de Mg como  $\text{Al}_8\text{Mg}_5$  conlleva una disminución en la densidad superficial de poros respecto a la generada con aluminio puro.

En general, los autores recomiendan el uso de materiales con la mayor pureza posible a fin de evitar fallos estructurales y pérdida en la eficiencia del proceso.

### III.5.2. Naturaleza del baño electrolítico

Las características principales adquiridas por la capa de óxido formada durante el tratamiento de anodizado, dependen fundamentalmente del tipo de electrolito utilizado, ya que en el ánodo además de la reacción principal se producen reacciones secundarias en las que puede participar el electrolito, dependiendo principalmente de su composición y grado de reactividad [10, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38].

Anteriormente se describieron los tipos de electrolitos de acuerdo a los postulados de Fedotiev y Grililjes [10], donde se los divide en tres grupos de acuerdo a su reactividad ante el metal base y el tipo de capas de óxido producidas.

Patermarakis et al. [39], por su parte, correlacionan las características obtenidas directamente con la solubilidad de la alúmina en el electrolito utilizado, distinguiendo entre electrolitos de dos tipos. Los de tipo ácido bórico, borato amónico o tartárico, tetraborato amónico en etilenglicol, ácido cítrico y ácido málico en los que el óxido de aluminio no es soluble produciéndose así capas no porosas y los electrolitos como el ácido sulfúrico, oxálico y fosfórico donde la alúmina es capaz de disolverse produciéndose capas porosas. De acuerdo a los autores, la estructura de estos óxidos sería anhídrica y cristalina del tipo  $\gamma$ -alúmina, contrariamente a lo reportado por Young [33], quien observó la presencia de alúmina amorfa e hidratada.

Se puede sintetizar, que los diferentes tipos de electrolitos producen capas de óxido con diferentes características de densidad superficial de poros, homogeneidad, espesor, dureza, elasticidad, coloración, etc. Las características de la capa de óxido dependen de la capacidad de disolución de la alúmina y de la conductividad del electrolito. La cantidad de poros obtenida es menor cuanto más débil es el ácido, y por el contrario el diámetro de poro será mayor ya que al bajar la conductividad hay que utilizar mayores voltajes, influyendo directamente en el tamaño del poro [40]. El grosor de la capa de óxido formada, y en consecuencia la longitud de los poros, será mayor cuanto mayor sea la capacidad de disolución del electrolito [10,29]. Por lo tanto, cuanto más débil es el ácido, éste será menos conductor y por lo tanto se obtendrán poros más grandes tanto en longitud como en diámetro, pero en menor número. Este hecho genera que la superficie específica del óxido sea mucho menor cuanto más débil es el ácido.

Los electrolitos comúnmente utilizados son el sulfúrico, oxálico, fosfórico y crómico [10] aunque también se utilizan otros ácidos orgánicos como el malónico [40], tartárico [40] y cítrico [41].

A continuación se describen las diferentes características obtenidas mediante el proceso electroquímico de anodizado correspondientes a los principales electrolitos utilizados:

- $H_2SO_4$ : es el electrolito mayormente utilizado a nivel industrial. Se obtienen capas con un alto poder

anticorrosivo, pudiéndose anodizar con él la gran mayoría de las aleaciones del aluminio. El tiempo y la energía requeridos durante el proceso con este electrolito suele ser inferior al utilizado con ácido crómico u oxálico, aunque como desventaja se presenta la necesidad de enfriar vigorosamente el baño electrolítico. Las capas de óxido obtenidas con este electrolito son duras, incoloras, transparentes y muy porosas.

- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ : posee una menor capacidad de disolución del óxido, con lo cual el espesor de las capas obtenidas es mayor, con gran resistencia al paso de la corriente eléctrica lo que conlleva un calentamiento localizado sobre la capa y con ello tendencia al picado. Las características del recubrimiento obtenido mediante este electrolito son una alta dureza y transparencia, con una coloración amarillenta y resistente a la abrasión dependiendo de la concentración de electrolito y temperatura utilizadas durante el proceso.
- $\text{CrO}_3$  en disolución acuosa: las capas obtenidas mediante este electrolito resultan ser más delgadas y menos porosas que las anteriores, lo cual genera una mayor elasticidad y opalescencia. La adsorción de cromato en la superficie del óxido genera una inhibición del crecimiento de la capa, debido a que las moléculas de agua están impedidas de co-adsorberse.

- $\text{H}_3\text{PO}_4$ : mediante el uso de este electrolito se consigue el mayor tamaño de poros en relación a los anteriores, más precisamente macroporos de unos 1000 Å.

### III.5.3. Concentración del electrolito

La capacidad del baño electrolítico para disolver la capa de alúmina depende tanto de la temperatura como de la concentración del electrolito utilizado [10,29,42,43,44,45,39].

Si bien una alta concentración de electrolito mejora la conductividad eléctrica y con esto el paso de corriente se ve favorecido disponiendo mejores condiciones para llevar a cabo el proceso, también la capacidad de disolución del óxido se ve favorecida. Este hecho genera la necesidad de trabajar a concentraciones medias, a fin de impedir que la disolución excesiva del óxido ralentice el proceso. Tal como describe Fedotiev y Grililjes [10], cuando la concentración del electrolito utilizada en el proceso de anodizado es mayor, la rotura de la película barrera será menos dificultosa a fin de que se comience a formar la capa porosa. Si bien la cantidad de alúmina formada al incrementarse la concentración del electrolito es menor, la cantidad de poros formados por unidad de área es mayor. De este modo, a mayores concentraciones de electrolito utilizadas, se producirá una mayor porosidad sobre el óxido de aluminio formado [28].

#### **III.5.4. Densidad de corriente**

La densidad de corriente aplicada durante el proceso de anodizado influye drásticamente en el número y tamaño de poros [29,30,38,42,43,44,45,46,47,48]. Patermarakis et al. [42] determinaron que a mayor densidad de corriente la densidad de poros en la superficie disminuye. Debido a que el aumento en la densidad de corriente disminuye la cantidad de poros por unidad de área superficial, la corriente que atraviesa dichos poros será mayor, y con esto el calor desprendido. Este hecho explicaría el aumento en el tamaño de los poros por disolución de la alúmina [10].

Un aumento en la densidad de corriente producirá entonces capas más gruesas y una mayor porosidad, aunque este fenómeno se ve limitado por la aparición de reacciones secundarias. Otro aspecto a tener en cuenta, es que al trabajar con altas densidades de corriente se incrementa la posibilidad de rotura de la capa de óxido generada.

#### **III.5.5. Temperatura del baño electrolítico**

La influencia de la temperatura del baño electrolítico sobre las características de las capas de óxido obtenidas mediante el proceso de anodizado han sido estudiadas ampliamente a través de los años [29,43,44,45,46,47].

En la revisión realizada por Fedotiev y Grililjes [10], destacan que el crecimiento de la capa de alúmina queda limitado

por el aumento de la temperatura del electrolito. Este efecto se ve incrementado en la base de los poros donde el intercambio de calor se ve desfavorecido. Además a mayores temperaturas aumenta la capacidad de disolución con lo cual se obtiene una mayor porosidad. También se destaca que el efecto producido por la temperatura del baño electrolítico es análogo al obtenido mediante cambios en la concentración del ácido utilizado.

Lizarbe [29] observó que al incrementarse la temperatura del electrolito también aumenta su conductividad, con lo cual el voltaje necesario para mantener una densidad de corriente constante disminuye favoreciendo así el proceso.

Tal como ocurre con los cambios en la concentración del electrolito, el efecto generado por un aumento en la temperatura generará un mayor número de poros con un diámetro de poros también mayor.

### **III.5.6. Tiempo de anodizado**

Con el paso del tiempo durante la experiencia de anodizado, el espesor de la película de óxido se incrementa, lo cual conlleva un aumento en su resistencia óhmica. Cuando esto ocurre, el acceso del electrolito hacia el interior de los poros se dificulta al igual que la disipación de calor. Este hecho genera una disolución de los poros aumentando su diámetro [29,38,42,43,44,45]. Por su parte, si la experiencia se extiende en el tiempo, el diámetro de los poros va creciendo hasta que su diámetro es similar o mayor al de la celda que lo contiene. Esto

genera que la estructura se desestabilice, formándose fibras de alúmina que se unen formando crestas y valles [10].

### **III.5.7. Post-anodizado**

Si bien el proceso de post-anodizado se ha utilizado con diferentes fines, tal como para mejorar la unión del aluminio con los adhesivos [49,50,51], el interés particular para las aplicaciones catalíticas es la posibilidad de ajustar el diámetro de los poros [52,53]. El tiempo de post-anodizado aparece entonces como una variable alternativa mediante la cual se pueden obtener poros de diámetros superiores a los obtenidos convencionalmente, los cuales en ciertos casos no se pueden lograr por la vía tradicional.

### **III.5.8. Uso de agitación**

El uso de agitación mediante el burbujeo de aire comprimido, se realiza con el fin de homogeneizar la temperatura del baño electrolítico y contrarrestar en forma eficaz los aumentos de temperatura localizados que se producen en el ánodo [10,38,42,43,44,45].

De acuerdo a lo reportado por Spooner [42], existe un nivel de agitación mínimo a partir del cual la densidad de corriente permanece inalterada sin presentar oscilaciones. El autor propone que es necesario trabajar por encima de este nivel mínimo a fin de trabajar a una densidad de corriente definida.

Cocke et al. [34], realizaron un análisis sobre las principales variables del proceso y sus efectos sobre las características finales de la capa de óxido formada, donde no consideran la agitación determinante frente a las demás variables.

Shawakfeh et al. [38], determinaron que si se quita la agitación sin desconectar la fuente de corriente se produce una bajada como respuesta al incremento de temperatura que se da en el interior de los poros debido a la pérdida de la capacidad para transferir convectivamente calor generado por la agitación.

Como conclusión se puede destacar que el uso de la agitación evita una mayor disolución de la capa, obteniéndose de esta manera capas más espesas con poros de menor diámetro, al mismo tiempo que se facilita el control del proceso.

### **III.6. Tratamientos alternativos**

Tal como se detalló anteriormente, la técnica convencional de anodizado posee la ductilidad de proporcionar una amplia variedad en cuanto a las propiedades morfológicas logradas. Si bien estas propiedades abarcan un gran número de aplicaciones, la baja rugosidad y el acotado alcance de las áreas generadas incentivan la búsqueda de tratamientos alternativos a fin de obtener las diferentes superficies requeridas.

Sanz et al. [54], por ejemplo, proponen utilizar condiciones extremas de anodizado, de modo tal que la superficie de alúmina generada es fracturada durante el proceso. De este modo la

rugosidad generada provee la suficiente adhesión a fin de aplicar un recubrimiento (washcoat) mecánicamente estable sobre el sustrato estructurado. Los autores lograron depositar un recubrimiento de Pt-ZSM5 sobre espumas de aluminio anodizado mediante el proceso alternativo. Las muestras obtenidas fueron testeadas en la oxidación total de tolueno mostrando una muy alta actividad y estabilidad.

Ganley et al. [55] por su parte reportan un método mediante el cual logran incrementar el área superficial desde 16 hasta 150  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  en alúminas generadas por anodizado. La dispersión metálica también asciende en un factor de 2 a 3 veces respecto al original. Básicamente el proceso consiste en someter las muestras anodizadas a un tratamiento hidrotérmico seguido de uno térmico.

Mediante el primer tratamiento la hidratación y expansión de la alúmina genera que los poros se cierren [44]. Si bien la naturaleza exacta del óxido hidratado no es conocida, se cree que éste contiene bohemita [56], pseudobohemita [57] y agua fisisorbida [44]. Anteriormente se ha demostrado que  $\alpha$ -alúmina sometida a un tratamiento hidrotérmico produce una superficie compuesta por gibbsita y bayerita [58].

Luego mediante el tratamiento térmico los hidróxidos de la alúmina hidratada (boehmita, gibbsita y bayerita) son deshidratados y convertidos a las fases  $\delta$ -alúmina o  $\gamma$ -alúmina, generando así un incremento considerable del área superficial [59].

### III.7. Síntesis de las muestras

#### III.7.1. Sustrato de aluminio anodizado

Se prepararon estructuras monolíticas con sustrato de aluminio anodizado de acuerdo a las técnicas descriptas en la Sección II.1.1.

Se partió de una aleación comercial de aluminio (ALUAR A1050, 99,05 %) en láminas de 0,1 mm de espesor. La Tabla III.1 presenta la composición porcentual del material base utilizado.

**Tabla III.1.** Composición de la aleación de aluminio utilizada en la conformación de los monolitos.

| Elemento      | Si   | Fe  | Cu   | Mn   | Mg   | Zn   | Ti   | Otros | Al    |
|---------------|------|-----|------|------|------|------|------|-------|-------|
| Contenido [%] | 0,25 | 0,4 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,07 | 0,05 | 0,03  | 99,05 |

Las condiciones operativas utilizadas se detallan en la Tabla III.2.

**Tabla III.2.** Condiciones experimentales utilizadas en el proceso de anodizado.

| Variable                               | Condiciones |
|--|-------------|
| Concentración [M]*                     | 1,6         |
| Densidad de corriente [ $A\ dm^{-2}$ ] | 2           |
| Temperatura [K]                        | 313         |
| Tiempo de anodizado [min.]             | 40          |
| Tiempo de apertura de poros [min.]     | 40          |

\*Se utilizó como electrolito ácido oxálico (Aldrich, 98 %).

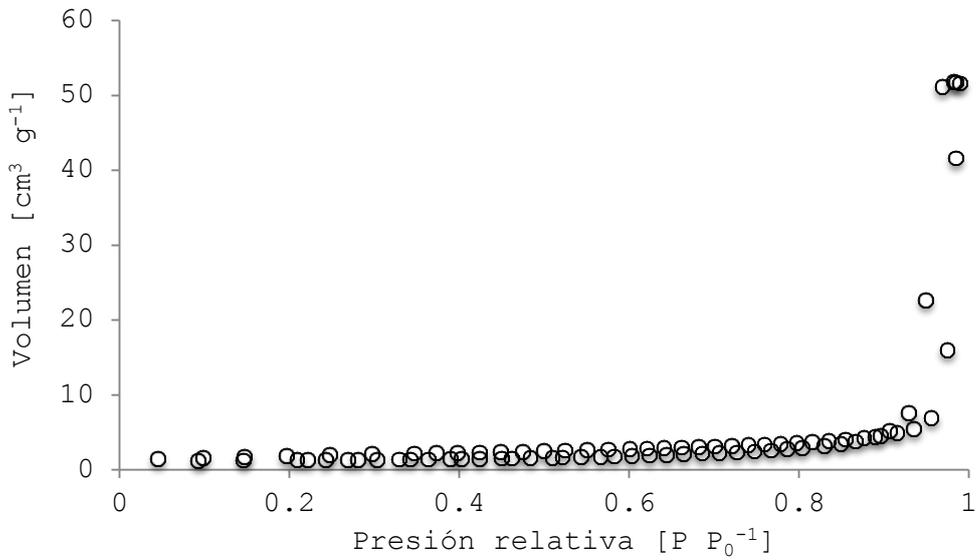
Las condiciones elegidas se basaron en resultados obtenidos anteriormente por la Dra. Gabriela Tonetto, en su estadía en la

Universidad del País Vasco bajo la supervisión del Dr. Mario Montes, en función de las características de la reacción de interés.

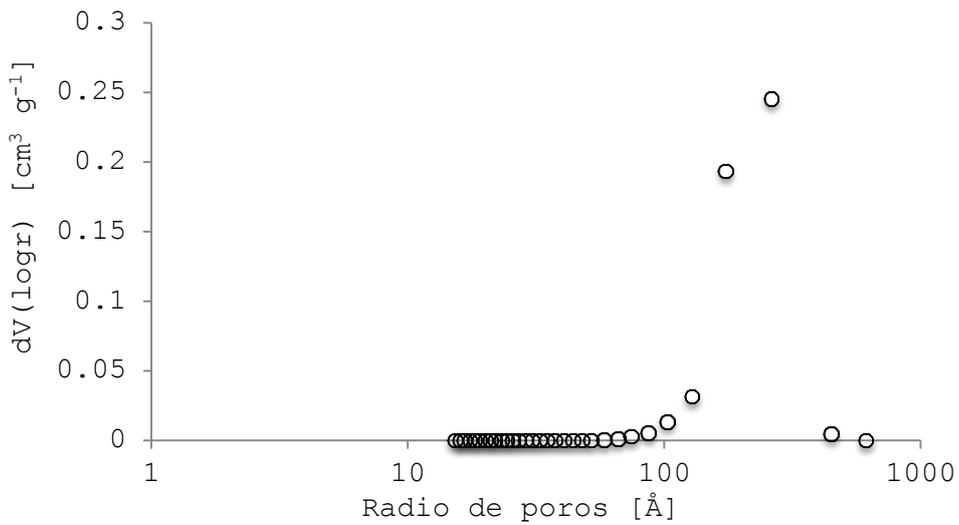
Mediante isotérmicas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> junto a la técnica utilizada a fin de cuantificar la cantidad de alúmina generada se determinaron las principales propiedades texturales del catalizador. La Tabla III.3 informa las características morfológicas del soporte de alúmina adquiridas mediante el proceso de anodizado, mientras que en las Figuras III.10 y III.11 se observan las curvas correspondientes a la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución del tamaño de poros respectivamente.

**Tabla III.3.** Características morfológicas obtenidas mediante el proceso de anodizado.

|   |       |
|---|-------|
| Masa Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [g <sub>Al2O3</sub> m <sup>-2</sup> <sub>Al</sub> ] | 33,82 |
| Área BET [m <sup>2</sup> mon. <sup>-1</sup> ]   | 8     |
| Área BET [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> <sub>Al2O3</sub> ]                             | 25    |
| Radio de poros [Å]  | 220   |
| Espesor de capa [µm]  | 18    |
| Volumen de poro [cm <sup>3</sup> mon. <sup>-1</sup> ]                                   | 0,012 |



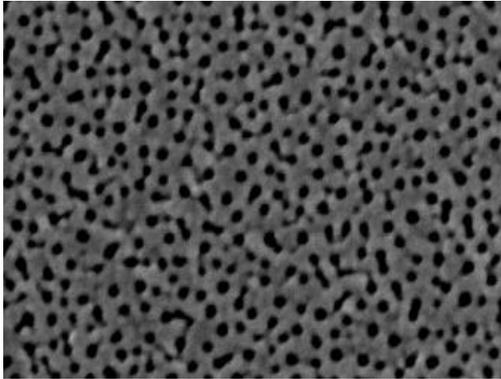
**Figura III.10.** Isoterma de adsorción-desorción del catalizador monolítico Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al.



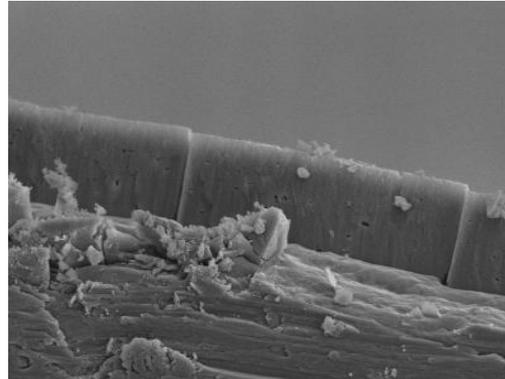
**Figura III.11.** Distribución del tamaño de poros de los catalizadores monolíticos.

En las Figuras III.12 y III.13 se observan los resultados obtenidos mediante microscopía SEM, donde se pudo corroborar la regularidad en los poros obtenidos por anodizado, se estimó el tamaño de los mismos, y se determinó el espesor de la capa de alúmina formada. Los valores medios adquiridos fueron 17

micrómetros de espesor de capa y 45 nanómetros de diámetro de poros, correspondiéndose con los valores hallados mediante las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.



**Figura III.12.** Vista superior de los poros.



**Figura III.13.** Corte transversal de la capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Mediante FRX se detectaron los diferentes elementos contenidos en los monolitos de aluminio anodizado como así también en el ácido oxálico utilizado en el proceso de obtención de la capa de alúmina. En la Tabla III.4 se informan los resultados obtenidos.

**Tabla III.4.** Detalle de los resultados obtenidos mediante el análisis de FRX.

| Elemento | Monolito | Ácido oxálico |
|----------|----------|---------------|
| Aluminio | D        | ND            |
| Azufre   | D        | D             |
| Silicio  | D        | D             |
| Titanio  | D        | ND            |
| Vanadio  | D        | ND            |
| Hierro   | D        | D             |
| Galio    | D        | ND            |
| Calcio   | (*)      | D             |
| Potasio  | (*)      | D             |
| Fósforo  | (*)      | D             |

Donde:

D=Detectado

ND=No detectado

(\*)=No se asegura la presencia de estos elementos ya que su señal coincide con la del film portamuestras.

### III.7.2. Tratamiento hidrotérmico

Utilizando como referencia los trabajos citados previamente en la Sección III.6 se decidió estudiar el efecto de un tratamiento hidrotérmico sobre las muestras anodizadas anteriormente.

Con el fin de generar un cambio sustancial sobre la morfología de la superficie generada por anodizado, se realizaron distintos tratamientos tal como se detalla en la Tabla III.5.

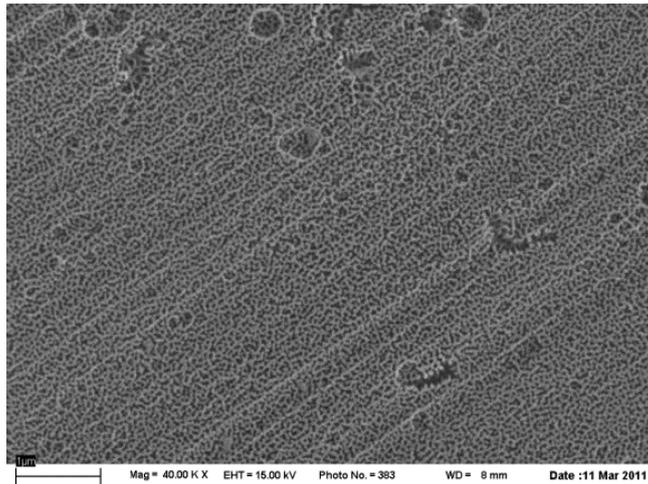
**Tabla III.5.** Detalle del tratamiento hidrotérmico realizado.

| Tratamiento      | Objetivo  | Condiciones operacionales  |
|------------------|---|--|
| Térmico I (T1)   | Eliminar restos de ácido oxálico remanentes en los poros.<br>Estabilización de la alúmina | Calcinación en flujo de aire cromatográfico.<br>60 - 500°C, 2°C min <sup>-1</sup> .<br>500°C, 2 hs.          |
| Térmico II (T2)  | Deshidratar la alúmina.   | Tratamiento en flujo de aire cromatográfico.<br>25 - 500°C, 2°C min <sup>-1</sup> .<br>500°C, 16 hs.         |
| Hidrotérmico (H) | Hidratar la alúmina.  | Inmersión del monolito en agua deionizada: 100°C, 60 min.<br>Secado en estufa: 60°C, 60 min.; 150°C, 30 min. |

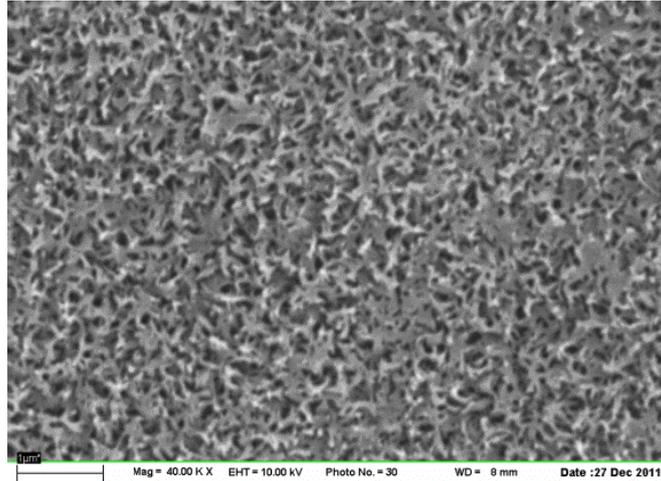
La Tabla III.6 por su parte detalla las principales propiedades texturales adquiridas en cada tratamiento mientras que las Figuras III.14, III.15 y III.16 muestran las correspondientes imágenes SEM obtenidas en cada etapa del proceso.

**Tabla III.6.** Propiedades texturales obtenidas en cada tratamiento.

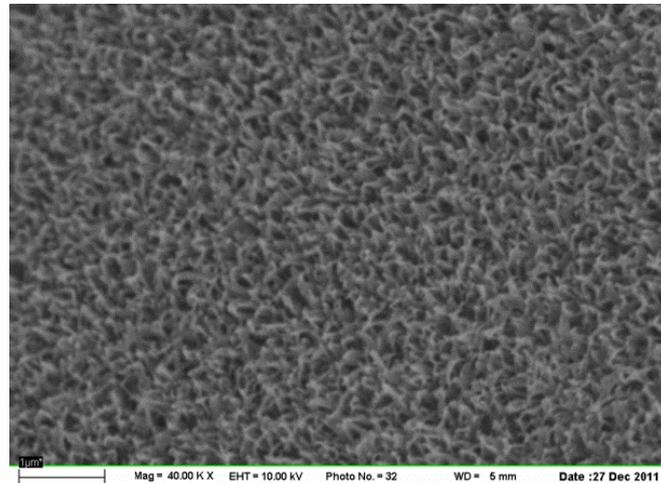
| Tratamiento | Área superficial<br>[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] | Volumen de poro<br>[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ] | Radio de poro<br>[Å] |
|-------------|---|---|----------------------|
| T1          | 6,3   | 0,012   | 174                  |
| T1-H        | 48,1  | 0,052   | 18,7                 |
| T1-H-T2     | 40,6  | 0,046   | 18,1                 |



**Figura III.14.** Imagen SEM correspondiente a la superficie obtenida en T1.



**Figura III.15.** Imagen SEM correspondiente a la superficie obtenida en T1-H.



**Figura III.16.** Imagen SEM correspondiente a la superficie obtenida en T1-H-T2.

Las muestras resultantes al hidratar la alúmina presentaron áreas superficiales específicas siete veces mayores a las originales (T1). La morfología de la superficie fue modificada, siendo uniforme y presentado rebarbas de aproximadamente 100 nm, lo que la hace óptima para mejorar la adherencia de los revestimientos catalíticos al sustrato metálico.

Los resultados obtenidos motivaron la realización de un trabajo en conjunto con el Grupo de Reactores perteneciente a la

Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) y el Instituto de Técnicas Energéticas (INTE), dependiente de la Universidad Politécnica de Cataluña [60].

Se sintetizaron catalizadores estructurados de acuerdo a la técnica de anodizado y posterior tratamiento hidrotérmico descrita anteriormente. Luego se incorporó Cu-Zn y TiO<sub>2</sub> respectivamente mediante dos diferentes técnicas para cada uno de los compuestos: impregnación a humedad incipiente (IHI) y síntesis hidrotérmica (SH).

La síntesis por IHI permitió depositar mayor cantidad de material catalítico que SH, con muy buena adherencia. El recubrimiento catalítico TiO<sub>2</sub> presentó una capa homogénea y grandes partículas aglomeradas, mientras que el Cu-Zn mostró buena dispersión y homogeneidad. Al soporte de TiO<sub>2</sub> se le incorporó oro con una solución coloidal de nanopartículas del mismo metal.

Se realizó un análisis preliminar del desempeño del catalizador de Cu-Zn en la reacción de reformado de metanol con vapor. Se pudo concluir que el catalizador es activo aún bajo alimentaciones concentradas.

Por su parte se estudió el catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> en la reacción de COPROX, el cual se mostró estable durante aproximadamente 30 horas de reacción.

Los resultados obtenidos, ameritaron el estudio más exhaustivo de los catalizadores sintetizados, el cual se encuentra actualmente en desarrollo.

### III.8. Referencias

1. R. Hayes, S. Kolaczowski, W. Thomas, *Comput. Chem. Eng.* 16 (1992) 645
2. A. Cybuslki, J. Moulijn, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 36 (1994) 179
3. X. Wu, D. Weng, L. Xu, H. Li, *Surf. Coat. Technol.* 145 (2001) 226
4. A. Tadd, B. Gould, J. Schwank, *Catal. Today* 110 (2005) 68
5. S. Zhao, J. Zhang, D. Weng, X. Wu, *Surf. Coat. Technol.* 167 (2003) 97
6. X. Yu, S. Tu, Z. Wang, Y. Qi, *Chem. Eng. J.* 116 (2006) 123
7. N. Nourbakhsh, T. Tsotsis, I. Webster, *Appl. Catal.* 50 (1989) 65
8. L. Postigo, *Química General Aplicada*, Sopena, Barcelona, España, 1982
9. J. Brockris, *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 4, Plenum Press, New York, USA, 1966
10. N. Fedotiev, S. Grilijes, *Electropulido y Anodizado de Metales*, Gustavo Gili, Barcelona, España, 1972
11. A. Güntherschulze, G. Bets, *Electrolytic Condensers*, Oborongiz, Moscow, Russia, 1938
12. T. Rummel, *Zeitschrift für Physik* 102(7-8) (1936) 549
13. H. Fischer, *Angewandte Chemie* 49(30) (1936) 493
14. A. Samartsev, *Oxide Coatings on Metals*, Academy of Sciences Press, Moscow, Russia, 1944

15. G. Akimov, N. Tomashov, M. Tyukina, *Accelerated Methods of Protecting Parts against Corrosion*, , Academy of Sciences Press, Moscow, Russia, 1946
16. N. Tomashov, M. Tyukina, *Investigations into the Corrosion of Metals*, Vol. I, Academy of Sciences Press, Moscow, Russia, 1951
17. N. Tomashov, A. Byalobzheskiy, *Investigations into the Corrosion of Metals*, Vol. II, Academy of Sciences Press, Moscow, Russia, 1951
18. J. O`Sullivan, G. Wood, *Proc. Roy. Soc. A* 317 (1970) 51
19. F. Keller, M. Hunter, D. Robinson. *J. Electrochem. Soc.* 100 (1953) 411
20. H. Masuda, K. Fukada. *Science* 268 (1995) 1466
21. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2770
22. G. Thompson, R. Furneaux, G. Wood, *Corros. Sci.* 18 (1978) 481
23. J. Diggle, T. Downie, C. Goulding, *Chem Rev.* 69 (1969) 365
24. Y. Chu, E. Ruckenstein, *J. Catal.* 41 (1976) 384
25. G. Paolini, M. Masaero, F. Sacchi, M. Paganelli, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 32
26. K. Rai, E. Ruckenstein, *J. Catal.* 40 (1975) 117
27. O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele. *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1173
28. N. Burgos, M. Paulis, M. Montes, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1458

29. L. Lizarbe Ruiz. Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión, Grafimad s.a. Madrid, España, 1984
30. D. Hönicke, Appl. Catal. 5 (1983) 179
31. N. Nourbakhsh, B. Smith, I. Webster, J. Wei, T. Tsotsis, J. Catal. 127 (1991) 178
32. V. Parkhutik, V. Shershulsky. J. Phys. D: Appl. Phys. 25 (1998) 1258
33. L. Young, Anodic Oxide Films, Academic Press, London, UK, 1961
34. D. Cocke, E. Johnson, R. Merrill, Catal. Rev. Sci. Eng. 26 (1984) 163
35. N. Nourbakhsh, T. Tsotsis, I. Webster, Appl. Catal. 50 (1989) 65
36. J. Gruberger, E. Gileadi, Electrochim. Acta 31 (1986) 1531
37. W. Wihemsen, A. Grande, Electrochim. Acta 33 (1988) 927
38. V. Shawaqfeh, R. Baltus, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2699
39. G. Patermarakis, N. Papandreadis, Electrochim. Acta 38 (1993) 2351
40. S. Ono, M. Saito, H. Asoh, Electrochim. Acta 51 (2005) 827
41. S. Ono, M. Saito, H. Asoh, Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) B21
42. R. Spooner. Metal Ind. 26 (1952) 248
43. G. Patermarakis, P. Lenas, C. Karavassilis, G. Papayiannis, Electrochim. Acta 36 (1991) 709

44. G. Patermarakis, P. Kerassovitou, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 125
45. G. Patermarakis, N. Papandreadis, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1443
46. V. Parkhutik, V. Belov, M. Chernyekh, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 961
47. Y. Chu, E. Ruckenstein, *J. Catal.* 41 (1976) 384
48. P. Cabot, F. Centellas, E. Pérez, J. Virgili, *Electrochim. Acta* 30 (1985) 1035
49. D. Arrowsmith, D. Moth, S. Rose, *Int. J. Adhes. Adhes.* 12 (1992) 67
50. R. Digby, D. Pakham, *Int. J. Adhes. Adhes.* 15 (1995) 61
51. G. Critchlow, K. Yendall, D. Bahrani, A. Quinn, F. Andrews, *Int. J. Adhes. Adhes.* 15 (2006) 419
52. S. Yang, T. Li, L. Huang, T. Tang, J. Zhang, B. Gu, Y. Du, S. Shi, Y. Lu. *Phys. Lett. A* 318 (2003) 440
53. B. Wolfrum, Y. Mourzina, F. Sommserhage, A. Offenhäuser. *Nano Lett.* 6 (2006) 453
54. O. Sanz, L. Almeida, J. Zamaro, M. Ulla, E. Miró, M. Montes, *Appl. Catal., B.* 78 (2008) 166
55. J. Ganley, K. Riechmann, E. Seebauer, R. Masel, *J. Catal.* 227 (2004) 26
56. R. Spooner, W. Forsyth, *Plating* 55 (1968) 336
57. K. Wefers, *Aluminum* 49 (1973) 553
58. S. Dasset, O. Spalla, P. Lixon, B. Cabane, *Colloids Surf. A* 196 (2002) 1.

59. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Preparation of Solid Catalysis, Wiley, New York, USA, 1999

60. E. Adrover, D. Boldrini, N. Jiménez, A. Casanovas, G. Tonetto, E. López, J. Llorca, XXIV Congreso Iberoamericano de catálisis, Medellín, Colombia, 2014



## CAPÍTULO IV

### ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DEL CATALIZADOR MONOLÍTICO Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al

#### RESUMEN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en lo que hace al reuso del catalizador monolítico Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al, su desactivación y su posible recuperación. Se presentan en principio las hipótesis planteadas a fin de explicar el fenómeno de desactivación junto al estudio sistemático realizado a fin de corroborar o refutar dichas hipótesis.

D. Boldrini, G. Tonetto, D. Damiani, **Experimental study of the deactivation of Pd on anodized aluminum monoliths during the partial hydrogenation of vegetable oil**, Chem. Eng. J. 270 (2015) 378-384.

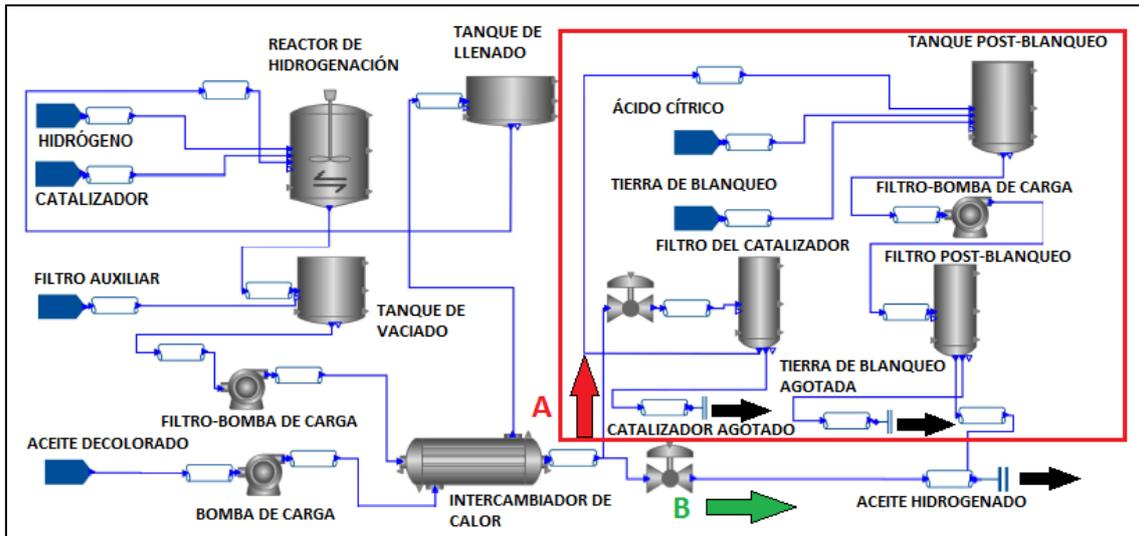
#### **IV.1. Introducción**

Recientemente, los catalizadores monolíticos han recibido un gran interés en aplicaciones catalíticas multifásicas [1,2,3]. Las reacciones de hidrogenación, obtuvieron especial atención, debido a las excelentes características asociadas al transporte de masa que poseen los monolitos y considerando que muchas de estas reacciones se ven restringidas por este fenómeno. En muchas reacciones de hidrogenación la tecnología de reactores convencional utilizada hoy en día está basada en sistemas en suspensión, operados en modo discontinuo o semi-continuo.

En este tipo de sistemas se utilizan catalizadores en forma de polvo que se mezclan con el líquido reactante dentro de un tanque agitado. Si bien esta tecnología ha sido utilizada por décadas en la industria, ésta presenta varias desventajas [3], siendo la más pronunciada la dificultad de separar el catalizador en polvo suspendido en la mezcla reactante finalizada la reacción. La filtración del catalizador es costosa, requiere de un cuantioso tiempo y esencialmente todos los casos resultan en la adición de una corriente de desechos como también en la pérdida de catalizador y algo de producto.

Este hecho ha desalentado el uso de metales preciosos como catalizador, ya que si bien estos poseen mayor selectividad y actividad, presentan un alto costo que los coloca en desventaja frente a los catalizadores tradicionales. Diversos diseños alternativos basados en catalizadores monolíticos han sido propuestos en estos últimos años como potencial solución a estos problemas [4,5,6,7]. Todos estos diseños tienen en común no sólo

las ventajas asociadas a la transferencia de masa que presentan los monolitos sino también una significativa reducción en la complejidad del proceso, tal como se observa en la Figura IV.1 para el caso de una planta semi-continua de hidrogenación de aceite vegetal.



**Figura IV.1.** Esquema simplificado de una planta de hidrogenación de aceites vegetales basada en una tecnología convencional (Ruta A) o tecnología monolítica (Ruta B) [8].

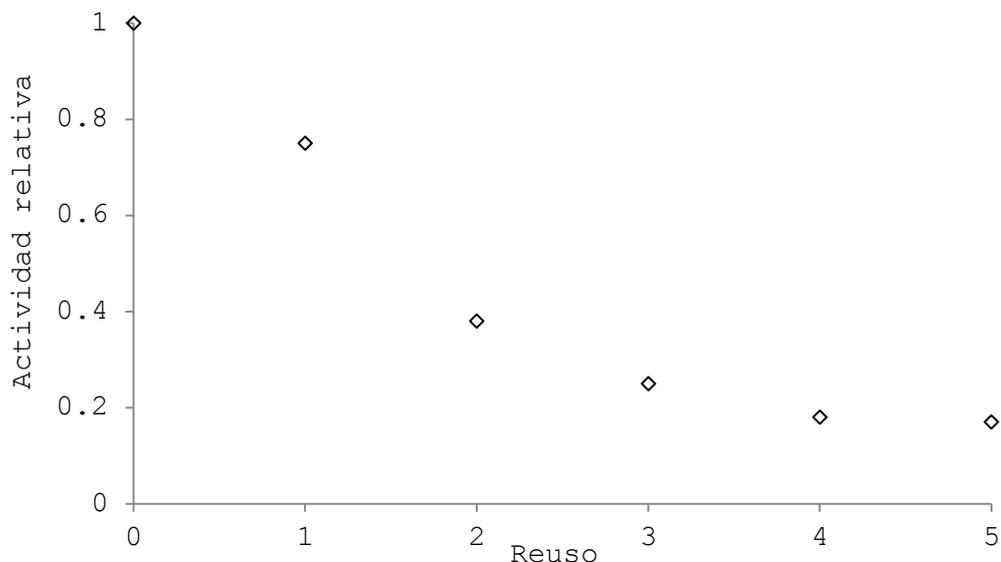
En el proceso convencional, gran parte del consumo global de energía es requerido para remover las partículas del catalizador en un primer paso de filtración y las trazas remanentes de níquel lixiviado mediante una serie consecutiva de etapas de blanqueamiento. La etapa final comprende la remoción de la torta filtrante residual que ha quedado de las etapas anteriores.

La contribución de estas etapas a la economía global del proceso suele ser significativa, representando el 20 % del total de los costos operativos, llegando a alcanzar hasta un 50 % de

los costos totales si se excluyen el consumo de hidrógeno y catalizador [9].

De este modo, las alternativas monolíticas mencionadas [4,5,6,7], prescindirían de las etapas anteriores reduciendo los costos operativos significativamente. A su vez, se requerirían de menores cantidades de catalizador y menores temperaturas de operación debido a la alta actividad de los metales nobles frente al níquel, con lo cual los costos totales se verían disminuidos. Si bien los catalizadores monolíticos han sido propuestos para la hidrogenación de aceites vegetales hace ya varios años [10,11], este concepto no ha recibido demasiada atención.

Anteriormente se estudió dentro del grupo de trabajo donde se realizó la presente tesis doctoral, el desempeño de diversos catalizadores monolíticos [12]. El más prometedor fue el de aluminio anodizado impregnado con paladio (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al), el cual mostró muy buena estabilidad mecánica y una alta actividad, al mismo tiempo que develó un descenso progresivo en la actividad a través de los sucesivos reúsos. La Figura IV.2 muestra el comportamiento observado.



**Figura IV.2.** Actividad relativa para usos consecutivos del catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al en la hidrogenación de aceite de girasol [12].

Se plantean en principio diversas hipótesis que puedan fundamentar el fenómeno de desactivación, las cuales serán evaluadas a fin de refutar o validar las mismas.

El conocimiento del comportamiento del catalizador, conforme éste es reutilizado, permitirá por su parte determinar la viabilidad de la presente tecnología alternativa.

De este modo, se realiza durante el presente capítulo el estudio de la estabilidad de los catalizadores monolíticos a través de usos consecutivos, con el fin de entender los fenómenos presentes y buscar alternativas para evitar o disminuir el fenómeno de desactivación observado.

#### **IV.2. Hipótesis de desactivación**

Se consideraron las siguientes potenciales causas de desactivación: efecto térmico (reacción altamente exotérmica),

envenenamiento del sitio activo por adsorción de componentes minoritarios contenidos en el aceite, pérdida del soporte, pérdida del metal activo, bloqueo de los poros, sinterizado de las partículas de paladio y formación de compuestos poliméricos.

A continuación se presentan los ensayos asociados a cada uno de los postulados planteados en busca de lograr un mayor entendimiento del fenómeno que gobierna el proceso de desactivación del catalizador monolítico Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al.

#### IV.2.1. Pérdida del soporte catalítico

La Tabla IV.1 muestra los resultados del test de adherencia donde se evaluó la estabilidad física del soporte catalítico para tres diferentes muestras. Mediante el mismo se pudo descartar la hipótesis de una eventual pérdida de soporte.

**Tabla IV.1.** Resultados obtenidos en el test de adherencia mediante ultrasonido.

| Muestra | Peso inicial [g] | Peso final [g] | Pérdida de peso [%] |
|---------|------------------|----------------|---------------------|
| 1       | 1,08637          | 1,08640        | 0                   |
| 2       | 1,08591          | 1,08598        | 0                   |
| 3       | 1,10481          | 1,10476        | 0                   |

#### IV.2.2. Bloqueo de los poros

La Tabla IV.2 informa los valores obtenidos de área superficial de una muestra sometida a reacción durante 10 ensayos a 373 K, 414 kPa, 1400 rpm y 60 minutos (set 1) sin ningún tipo de tratamiento entre cada reacción realizada. La

carga del catalizador fue de  $0,00168 \text{ kg}_{\text{Pd,exp}} \text{ m}_{\text{aceite}}^{-3}$ . Luego del set de reacciones, la muestra fue sometida a un tratamiento de limpieza en tricloroetileno a 353 K y posterior calcinación en flujo de aire cromatográfico a 773 K durante 12 horas. Se pudo corroborar que luego de dichos tratamientos, el área superficial original es recuperada, con lo cual la hipótesis de bloqueo de los poros fue desechada. Dado que los monolitos no presentaron modificación de sus propiedades morfológicas al finalizar la totalidad de reusos luego del tratamiento de limpieza y posterior calcinación, la nulidad de la hipótesis de pérdida del soporte fue confirmada nuevamente.

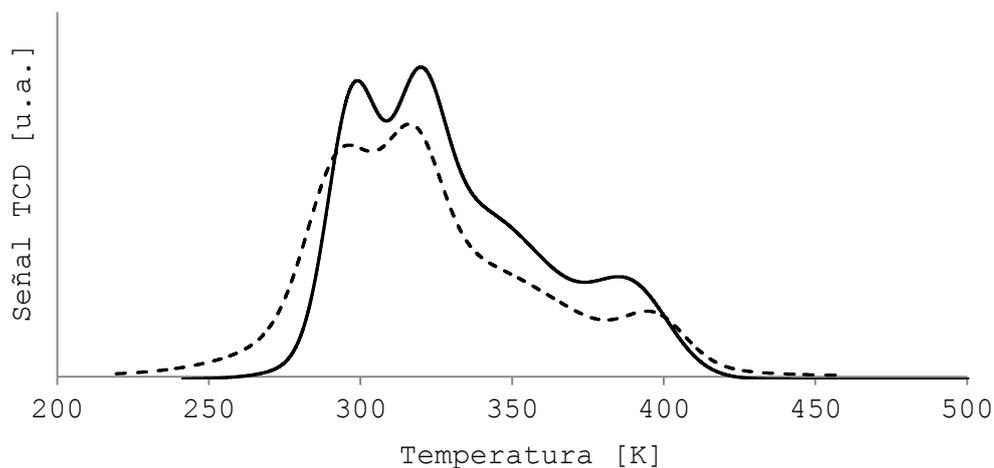
**Tabla IV.2.** Resultados de área BET para las diferentes muestras tratadas.

| Muestra            | Área BET [ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ] |
|--------------------|--|
| Sin uso            | 6,3                                      |
| Lavado             | 5  |
| Lavado y calcinado | 6,3                                      |

#### IV.2.3. Pérdida de metal activo

A fin de determinar si la totalidad de la cantidad original de metal noble depositada en el catalizador ha sido alterada a través de los sucesivos reusos del catalizador ensayado en reacción, se realizaron medidas de RTP.

Los perfiles de RTP obtenidos se muestran en la Figura IV.3, para el caso de un catalizador fresco y el utilizado durante el set 1. En ambos casos la carga de catalizador fue de  $0,00168 \text{ kg}_{\text{Pd,exp}} \text{ m}_{\text{aceite}}^{-3}$ .



**Figura IV.3.** Perfiles de RTP. Ref.: Catalizador fresco (-), Catalizador usado (--).

El área bajo las curvas presenta un valor de 32,1 u.a. para el caso del catalizador fresco y 27,2 u.a. para el catalizador usado. Teniendo en cuenta que el H<sub>2</sub> consumido es proporcional al metal presente, es evidente que la masa del mismo no se ha perdido conforme el catalizador ha sido reusado.

#### **IV.2.4. Variación en la cantidad de metal superficial expuesto**

Con el fin de determinar si la cantidad de metal expuesto ha sufrido variaciones conforme el catalizador es reutilizado, se realizaron medidas de quimisorción dinámica de hidrógeno. La Tabla IV.3 muestra los resultados obtenidos para una muestra fresca y una muestra utilizada durante 10 reacciones consecutivas (set 1).

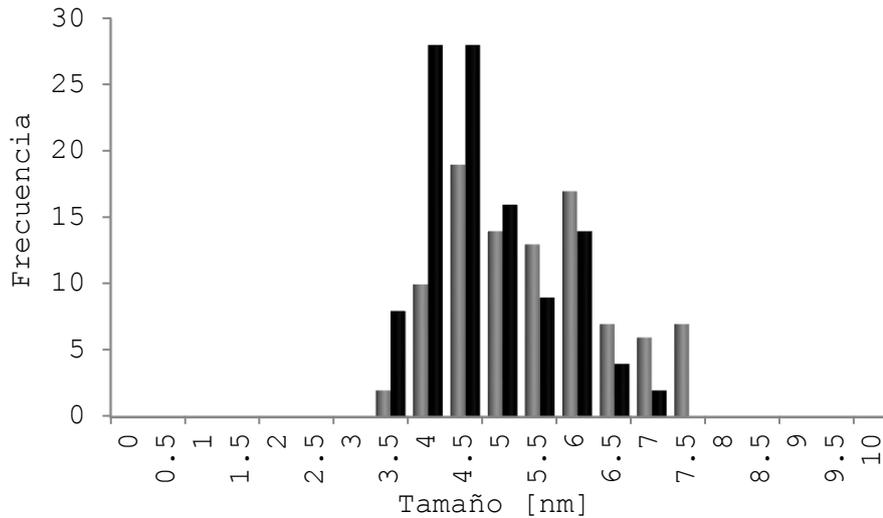
**Tabla IV.3.** Resultados de quimisorción dinámica de H<sub>2</sub> para los monolitos nuevo y usado.

| Monolito      | Paladio superficial expuesto [%] |
|---------------|----------------------------------|
| Nuevo (gris)  | 35                               |
| Usado (negro) | 5,6                              |

Los resultados detallados en la Tabla IV.3 revelan que ha habido una notable pérdida en la superficie expuesta del metal.

Este último resultado bien puede deberse al sinterizado de las partículas de paladio o al cubrimiento de éste por materiales poliméricos formados durante la reacción.

La Figura IV.4 muestra la distribución de tamaños de partícula para ambos catalizadores, nuevo y usado, obtenidos mediante microscopía de alta resolución TEM. La Tabla IV.4 presenta los diámetros medio aritmético, promedio volumen-área y promedio volumen-peso para ambos casos. En las Figuras IV.5 y IV.6 se observan las imágenes obtenidas mediante microscopía de alta resolución TEM para el catalizador fresco y ensayado en reacción respectivamente. Los resultados mostraron que el tamaño de las partículas del metal noble permanece prácticamente inalterado, en el catalizador que ha sido reutilizado durante 10 reacciones consecutivas.



**Figura IV.4.** Distribución del tamaño de partículas de paladio obtenidas por TEM para el catalizador nuevo (negro) y para catalizador usado (gris).

**Tabla IV.4.** Detalle de los resultados obtenidos mediante microscopía TEM.

| Catalizador | Dln [nm] | Dva [nm] | Dvw [nm] |
|-------------|----------|----------|----------|
| Usado       | 5,2      | 5,6      | 5,8      |
| Nuevo       | 4,5      | 4,9      | 5,0      |

Dónde:

Dln= Media aritmética.

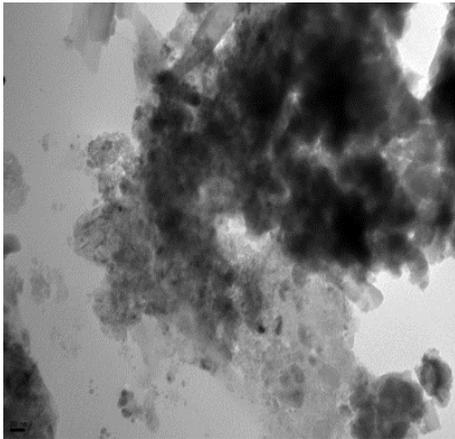
Dva= Promedio volumen-área.

Dvw= Promedio volumen-peso.

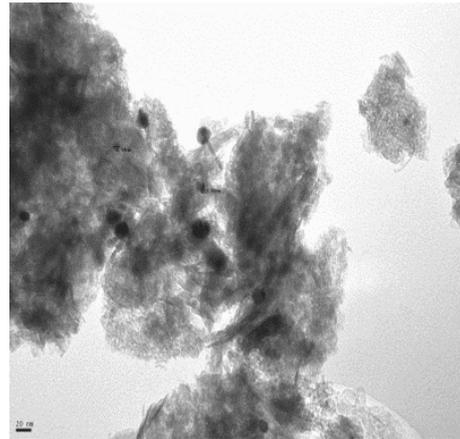
Las dos últimas definiciones de promedio (Dva y Dvw) se corresponden con distintas técnicas de caracterización de tamaños. El promedio volumen-área se relaciona directamente con medidas obtenidas por quimisorción; mientras que el promedio

volúmen-peso, si bien no tiene un significado físico directo, es comparable con tamaños calculados por difracción de rayos x.

Considerando los errores provenientes de la precisión de la lectura y de la calibración de la amplificación del microscopio, el error estimado en los cálculos es del 10 %.



**Figura IV.5.** Imagen TEM del catalizador nuevo.



**Figura IV.6.** Imagen TEM del catalizador usado.

En base a estos resultados se puede inferir que el fenómeno de sinterizado no es la causa principal de desactivación, ya que la distribución del tamaño de partículas del metal activo no ha cambiado considerablemente.

Por su parte, el marcado descenso en la cantidad de metal expuesto determinado mediante quimisorción dinámica de hidrógeno podría atribuirse al envenenamiento o a la formación de compuestos poliméricos adsorbidos sobre la superficie metálica.

#### **IV.2.5. Adsorción de componentes minoritarios contenidos en el aceite**

Anteriormente se ha reportado que compuestos como el azufre y el fósforo se adsorben fuertemente sobre la superficie del metal activo por medio de la donación de electrones [13]. Concentraciones mayores a 5 ppm de fosfolípidos [14] o azufre [15] actúan como veneno de los catalizadores utilizados. Si bien la mayoría de los compuestos venenosos son removidos durante las diferentes etapas previas a la hidrogenación en el procesamiento industrial del aceite crudo, tales como el desgomado, refinado, blanqueado y desodorizado, pequeñas cantidades quedan remanentes, conduciendo a una notable pérdida en la performance del proceso de hidrogenación.

Irandoost et al. [16] realizaron una revisión sobre varios compuestos que actúan como veneno en la reacción de hidrogenación de aceites. Los autores investigaron los efectos del azufre como veneno y el rol que cumple en la adsorción de los reactantes. Las grandes energías de enlace del azufre adsorbido sobre los catalizadores metálicos pueden explicar los efectos de envenenamiento por compuestos sulfurados en diferentes reacciones [17]. La quimisorción del azufre sobre el catalizador depende de las propiedades electrónicas del metal, tales como el grado de reducción, la interacción metal-soporte, el tamaño de las partículas metálicas, las propiedades ácido-base del soporte y de la aleación [18].

La adsorción irreversible del azufre se incrementa al decrecer la afinidad electrónica. Por su parte, las propiedades

electrónicas del metal pueden ser alteradas mediante las características ácidas del soporte y la dispersión del metal. La afinidad electrónica decrecerá cuando el tamaño de las partículas disminuye, mientras que los metales depositados sobre soportes altamente ácidos son deficientes de electrones. De este modo, Arcoya et al. [19] estudiaron la desactivación de los metales del grupo VIII encontrando el siguiente orden de resistencia al azufre: Pt<Pd<Ni<Rh<Ru, atribuyendo este comportamiento al fenómeno enunciado anteriormente.

Drowzowsky y Zajac [20] investigaron el efecto del fósforo y el azufre en la hidrogenación de aceite de soja, encontrando que el azufre muestra un mayor efecto inhibitor que los fosfolípidos. Los autores concluyen que, pese a que la velocidad de reacción es afectada considerablemente por estos compuestos, la selectividad del proceso no cambia considerablemente.

Abraham y deMan [21] observaron que al incrementarse la presencia de fósforo, el producto final de la hidrogenación presenta mayores cantidades de C18:2, mientras que los niveles de grasas sólidas y compuestos *trans* disminuyen.

Contrariamente, al incrementarse la adición de azufre, deMan et al. [22] reportaron una mayor generación de compuestos *trans*, mientras que al disminuir los niveles de azufre la cantidad de grasas sólidas aumenta.

Los resultados obtenidos mediante el análisis llevado a cabo a fin de determinar las cantidades totales de fósforo y azufre contenidas en el aceite original utilizado durante las reacciones se muestran en la Tabla IV.5. Los valores obtenidos indican que los niveles contenidos en el aceite son

despreciables desde el punto de vista de la desactivación, de acuerdo a lo enunciado anteriormente.

**Tabla IV.5.** Contenido de fósforo y azufre en el aceite comercial utilizado.

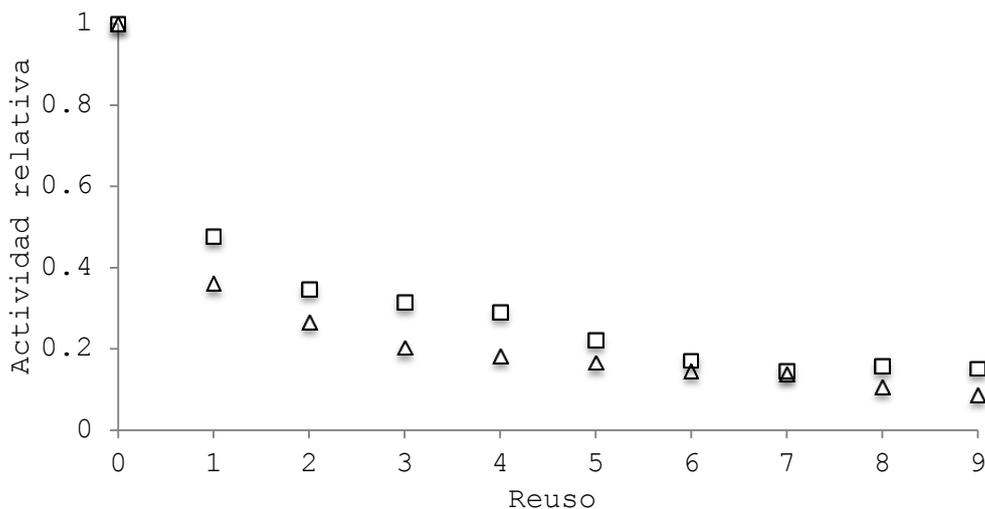
| Muestra | Cantidad de fósforo [ppm] | Cantidad de azufre [ppm] |
|---------|---------------------------|--------------------------|
| Lote 1  | 1,31                      | 0,088                    |
| Lote 2  | 0,71                      | 0,065                    |

Con el fin de determinar si la desactivación del catalizador eventualmente se debe a la adsorción de compuestos minoritarios contenidos en el aceite se realizaron 2 sets de 10 reacciones consecutivas por duplicado de acuerdo a la Tabla IV.6, utilizando en el caso indicado catalizador comercial Ni/SiO<sub>2</sub> (Pricat 9910). El catalizador comercial de níquel actuaría como sumidero de impurezas. Adicionalmente se realizó una reacción a 373 K utilizando sólo catalizador de níquel bajo las mismas condiciones y en la misma proporción que en el set 2. El níquel se mostró prácticamente inactivo alcanzando una conversión de 1,9 %.

**Tabla IV.6.** Sets de reacciones llevados a cabo.

| Set | Temperatura [K] | Carga de Pd [kg m <sup>-3</sup> ] | Relación molar Ni:Pd |
|-----|-----------------|-----------------------------------|----------------------|
| 1   | 373             | 0,00168                           | 0                    |
| 2   | 373             | 0,00168                           | 100                  |

La Figura IV.7 muestra los perfiles de actividad alcanzados para ambos sets de reacciones.



**Figura IV.7.** Sets de reacciones llevados a cabo. Ref.: (▲) set 1, (■) set 2.

Este resultado sugiere un posible envenenamiento del sitio activo por adsorción de componentes minoritarios contenidos en el aceite, aunque no explica la totalidad de los fenómenos observados. La presencia de Ni en altas concentraciones respecto al Pd (relación molar Ni: Pd = 100) disminuyó en forma parcial la desactivación gradual del catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al. De este modo se realizó una reacción conteniendo una relación molar Ni: Pd=3000, encontrando el mismo nivel de desactivación que en el caso anterior.

A fin de investigar la hidrogenación de triglicéridos en ausencia de contaminantes, se decidió utilizar trioleína como reactivo. Se realizaron 3 reacciones consecutivas a 373 K (Sigma, 97 %) bajo las mismas condiciones de operación anteriores. La Tabla IV.7 muestra las concentraciones de los diferentes reactivos a través de los sucesivos ensayos.

**Tabla IV.7.** Distribución de productos para las reacciones de hidrogenación llevadas a cabo con trioleína (Rx).

| Estado  | C18:0 [%] | C18:1 [%] | C18:2 [%] | C16:0 [%] | C22:0 [%] |
|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Inicial | 5,8       | 82,7      | 7,2       | 3,5       | 0,8       |
| Rx 1    | 15,2      | 78,9      | 1,6       | 3,5       | 0,8       |
| Rx 2    | 12,9      | 79,9      | 2,9       | 3,5       | 0,8       |
| Rx 3    | 11,6      | 78        | 6,1       | 3,5       | 0,8       |

En la reacción 1 la concentración de C18:2 decae un 78 % en relación a la concentración original, el C18:1 desciende en su concentración en un 4,6 % mientras que el C18:0 aumenta un 162 %. En la reacción 2 el C18:2 desciende en un 60 %, el C18:1 desciende en un 3,4 % y el C18:0 aumenta en un 122,4 %. Por su parte, en la reacción 3 el C18:2 decae en un 15,3 %, el C18:1 cae en un 5,7 % mientras que el C18:0 aumenta un 100 %. Se puede observar el mismo comportamiento descrito anteriormente para el caso de hidrogenación con aceite de girasol comercial, donde progresivamente el catalizador sufre una notable desactivación.

Este resultado, en conformidad con lo observado al realizar las reacciones con adición de níquel, revela que la desactivación del catalizador no está asociada al contenido de impurezas en el aceite, con lo cual ésta hipótesis puede ser descartada.

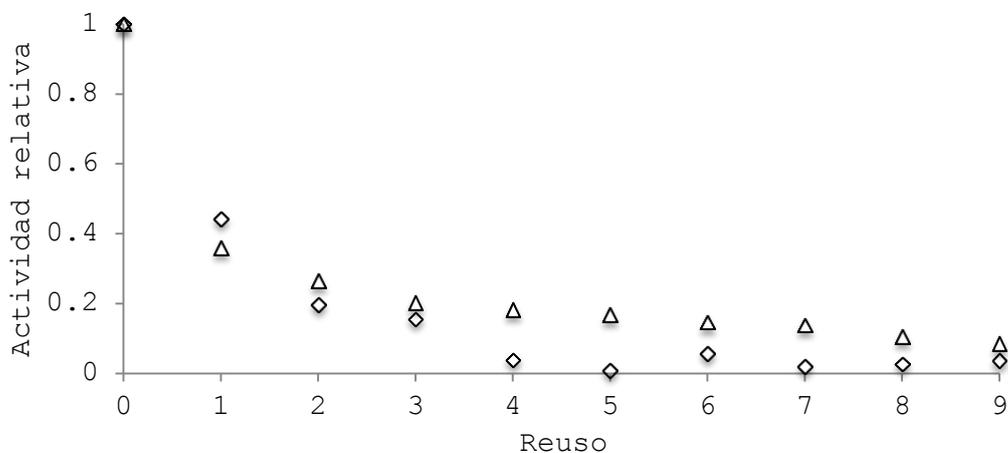
#### **IV.2.6. Efecto térmico**

Tal como pudo observarse en los sets de reacciones 1 y 2, el catalizador sufre una fuerte desactivación durante el primer uso. Una de las posibles causas de este fenómeno, podría

atribuirse a un efecto térmico, debido en principio a la exotermicidad de la reacción. A fin de evaluar este efecto, se realizaron dos sets de 10 reacciones consecutivas llevados a cabo a diferentes temperaturas, manteniendo las restantes condiciones de operación en los valores utilizados en el set 1. La Tabla IV.8 detalla las condiciones utilizadas en ambos sets, mientras que la Figura IV.8 muestra los perfiles de actividad relativa para las dos series de ensayos.

**Tabla IV.8.** Sets de reacciones llevados a cabo.

| Set | Temperatura [K] | Cantidad de Pd [mg] | Relación molar Ni:Pd |
|-----|-----------------|---------------------|----------------------|
| 1   | 373             | 1,2                 | 0                    |
| 3   | 353             | 1,2                 | 100                  |



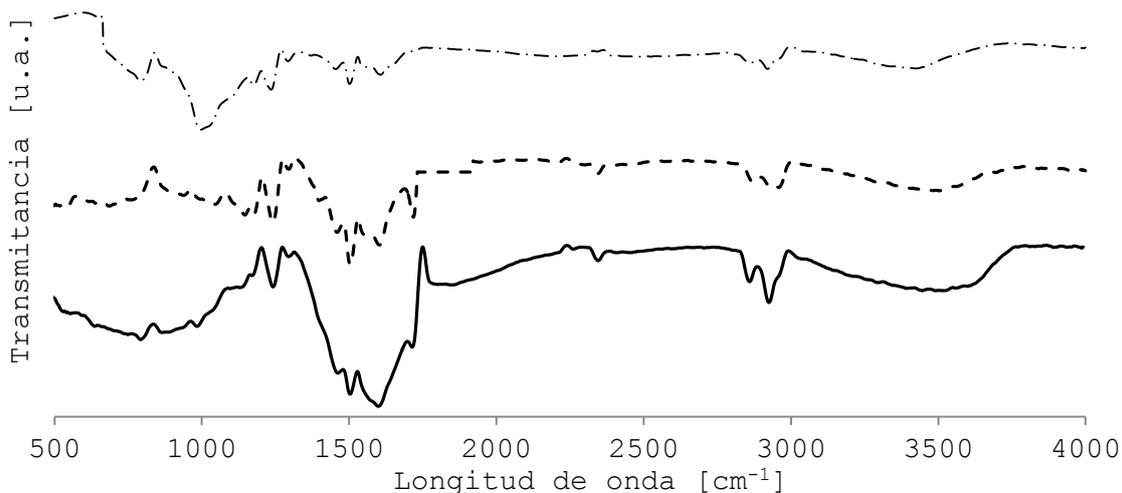
**Figura IV.8.** Diferentes sets de reacciones llevados a cabo.  
Ref.: (▲) set 1, (◆) set 3.

Nuevamente el níquel se mostró prácticamente inactivo en la reacción a 353 K, siendo las conversiones alcanzadas de 0,1 % luego de 1 hora de reacción.

Se puede observar que cuando la reacción se realizó a 353 K (set 3) la pérdida de actividad mostrada fue similar a los casos anteriores por lo cual no es atribuible la desactivación a un efecto térmico local sobre el monolito.

#### **IV.2.7. Formación de compuestos poliméricos**

Con el fin de estudiar la hipótesis de formación de compuestos poliméricos residuales en el catalizador, se analizaron por FTIR los monolitos nuevos (N) y usados durante 10 reacciones consecutivas (set 1). La Figura IV.9 muestra los resultados obtenidos. La muestra denominada "L" corresponde a monolitos utilizados en reacción, los cuales se sometieron a tratamiento de limpieza. Las muestras se trataron en tricloroetileno a 343 K durante 10 minutos, luego se sometieron a un baño ultrasónico sumergidas en el mismo solvente, posteriormente se lavaron con acetona a 303 K durante 5 minutos y por último se secaron a temperatura ambiente durante 24 horas. Por su parte, la muestra que se indica como "LC" refiere a los monolitos ensayados en reacción, lavados en tricloroetileno según el procedimiento descrito anteriormente y calcinados a 773 K durante 24 horas en flujo de aire cromatográfico.



**Figura IV.9.** Espectros I.R. para los diferentes monolitos analizados. Ref.: N (-.-), L (-), LC (--).

Los espectros IR de las muestras presentaron diferentes grupos alifáticos. Las principales señales corresponden al estiramiento C-H cerca de los 3000  $\text{cm}^{-1}$  y a la deformación C-H alrededor de los 1460  $\text{cm}^{-1}$  y 1380  $\text{cm}^{-1}$ . También se encuentran presentes grupos C=O en la señal cercana a 1750  $\text{cm}^{-1}$  y grupos C-O en la señal presente en 1250  $\text{cm}^{-1}$ . La señal cercana a 1460  $\text{cm}^{-1}$  también es atribuida a los grupos funcionales C=O, mientras que la señal en 970  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las olefinas *trans* y las señales en 3008  $\text{cm}^{-1}$  y 1655  $\text{cm}^{-1}$  son características de las olefinas *cis*.

El ancho e intenso pico centrado en los 3500  $\text{cm}^{-1}$  es característico del estiramiento de los OH asociados al contenido de agua, mientras que las señales debajo de los 1000  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones Al-O provenientes del soporte de alúmina.

Los picos centrados en los 1547  $\text{cm}^{-1}$  y 1465  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de aniones oxalato [23,24]. Estas bandas son asignadas al estiramiento simétrico y antisimétrico de los aniones

carboxilato y la diferencia entre sus longitudes de onda sugieren una coordinación puente bidentado de los grupos oxalato con los cationes del aluminio [25,26].

Mata Zamora et al. [27] realizaron diferentes análisis termogravimétricos sobre muestras de alúminas obtenidas por anodizado. Al utilizar ácido oxálico como electrolito los autores determinaron que la pérdida de masa observada por encima de los 1000 K se atribuye a la descomposición térmica de los grupos oxalatos. Este mismo comportamiento fue reportado por Vrublevsky et al. [28], quienes estudiaron mediante FTIR el comportamiento térmico de las capas de alúmina obtenidas mediante anodizado con ácido oxálico, determinado que éste compuesto es retenido dentro del film del óxido de aluminio durante el proceso de síntesis.

De acuerdo a estos estudios, si bien existen grupos oxalato remanentes del proceso de anodizado, se requiere de altas temperaturas para evidenciar cambios atribuibles a su presencia.

Se puede observar como el lavado y posterior calcinación genera una disminución en las señales cercanas a los 3000 cm<sup>-1</sup>, 1460 cm<sup>-1</sup> y 1380 cm<sup>-1</sup>, asociadas a los modos de vibración del enlace C-H, lo que indicaría la presencia de residuos carbonosos muy difíciles de eliminar, aun cuando se ha sometido a los monolitos a un fuerte tratamiento de limpieza.

En cuanto a los resultados obtenidos mediante XPS, la Tabla IV.9 muestra las señales obtenidas tanto para un catalizador sin uso como para un catalizador ensayado en reacción durante 10 usos consecutivos a 373 K bajo las condiciones operativas ya mencionadas (set 1). Los espectros se encuentran corregidos por

efecto de carga con un valor de referencia de la señal correspondiente al C 1s igual a 284,6 eV.

**Tabla IV.9.** Resultados de XPS para los catalizadores nuevo y usado.

| Muestra              | Catalizador nuevo |        | Catalizador usado |       |
|----------------------|-------------------|--------|-------------------|-------|
|                      | Área/ (FSR.T.CLM) | eV     | Área/ (FSR.T.CLM) | eV    |
| C 1s                 | 28158,90          | 284,6  | 22210,40          | 284,6 |
| O 1s                 | 64624,60          | 531,0  | 82279,40          | 531,3 |
| S 2p                 | 503,33            | 168,9  | -                 | -     |
| Al 2p                | 39850,70          | 74,1   | 49946,50          | 74,3  |
| Si 2s                | 935,03            | 153,0  | -                 | -     |
| Pd 3d <sub>5/2</sub> | 362,34            | 336,8  | 117,97            | 336,4 |
| Ca 2p <sub>3/2</sub> | 738,79            | 346,4  | 411,81            | 346,5 |
| Zn 2p <sub>3/2</sub> | 638,80            | 1022,1 | -                 | -     |

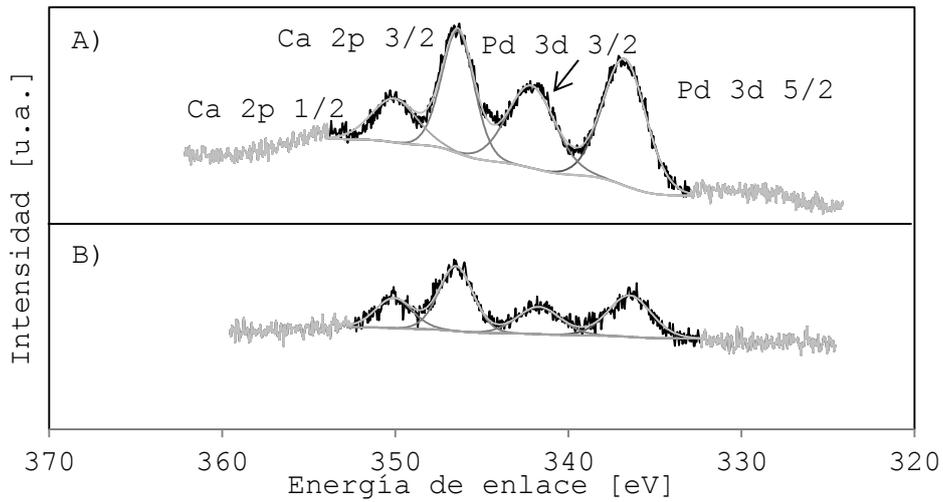
Dónde:

T=Transmisión.

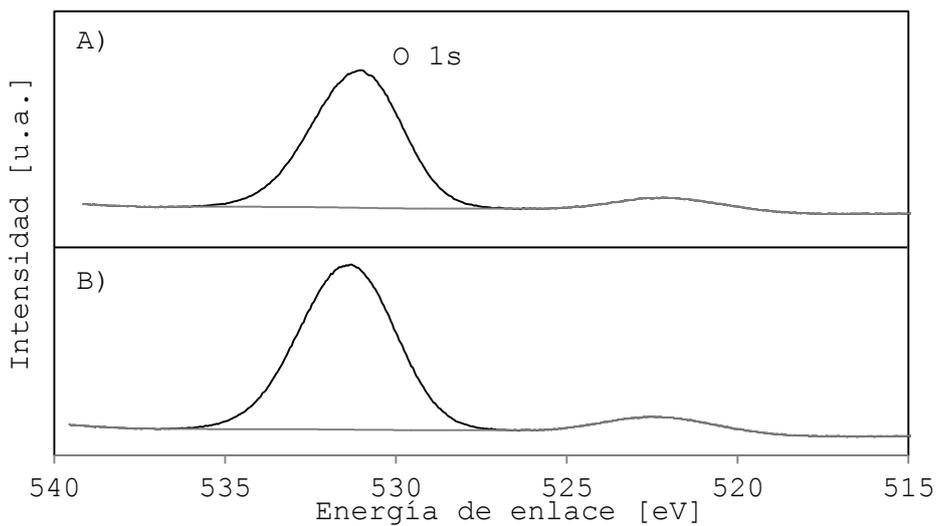
CLM=Camino libre medio.

FSR=Factor de sensibilidad relativo.

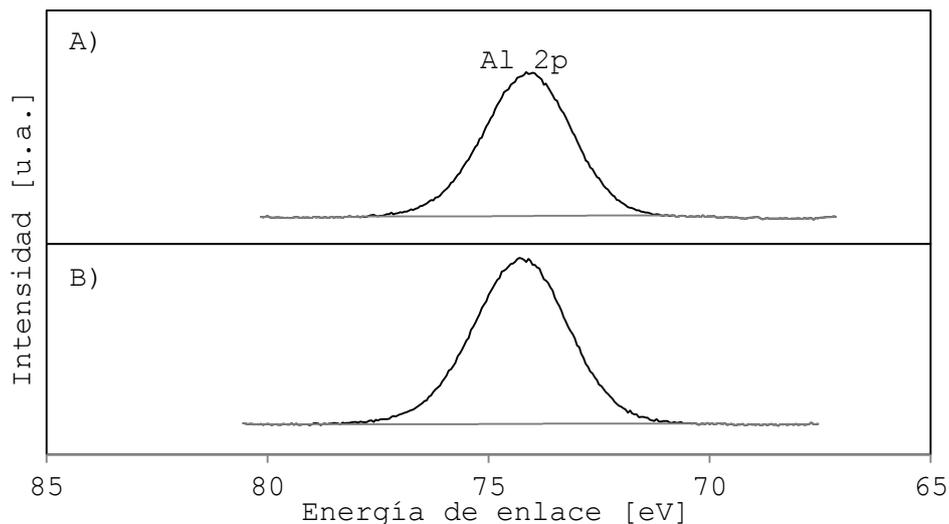
Las Figuras IV.10-IV.12, por su parte, exponen los espectros comparativos de las muestras nueva y usada respectivamente.



**Figura IV.10.** Espectro asociado al Pd 3d. Ref.: A) Catalizador nuevo, B) Catalizador usado.



**Figura IV.11.** Espectro asociado al O 1s. Ref.: A) Catalizador nuevo, B) Catalizador usado.



**Figura IV.12.** Espectro asociado al Al 2p. Ref.: A) Catalizador nuevo, B) Catalizador usado.

En base a los resultados expuestos en la tabla anterior se puede observar que no hubo corrimientos en los espectros para cada uno de los compuestos analizados, lo cual indicaría que no han ocurrido cambios en las interacciones entre los compuestos presentes.

En cuanto a la disminución o desaparición de las señales asociadas a los compuestos silicio, azufre, zinc y calcio en la muestra ensayada en reacción con relación a la muestra fresca, se podría adjudicar este fenómeno a la remoción de estos compuestos conforme los catalizadores son reutilizados y posteriormente sometidos a un tratamiento de limpieza y calcinación. Dichos compuestos están presentes en cantidades minoritarias en el ácido oxálico utilizado durante el proceso de anodizado, con lo cual la superficie del catalizador podría incluir este tipo de elementos. De los compuestos mencionados anteriormente, solo el calcio permanece presente en las muestras ensayadas en reacción, lo cual es racional ya que éste posee la

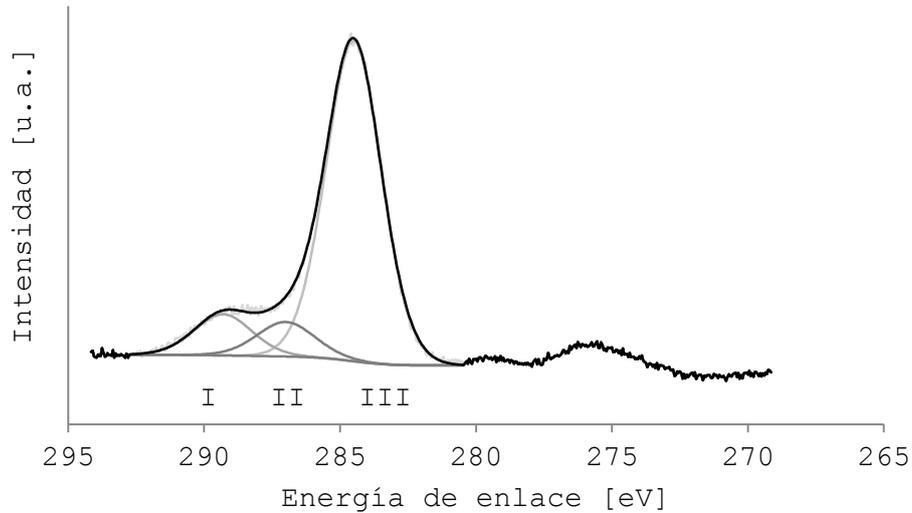
máxima concentración superficial de acuerdo a los resultados obtenidos para la muestra fresca.

En la Tabla IV.10 se detallan las relaciones entre los principales compuestos de interés. Se puede observar que la relación Al/O es prácticamente igual en ambas muestras, lo cual indicaría que los porcentajes informados mediante la técnica de XPS están asociados a la estequiometría de la capa de alúmina. La relación Pd/Al decae para el catalizador usado respecto al catalizador nuevo, lo cual bien podría atribuirse a un fuerte sinterizado (descartado anteriormente) o a un cubrimiento parcial de la superficie del metal noble por residuos carbonosos.

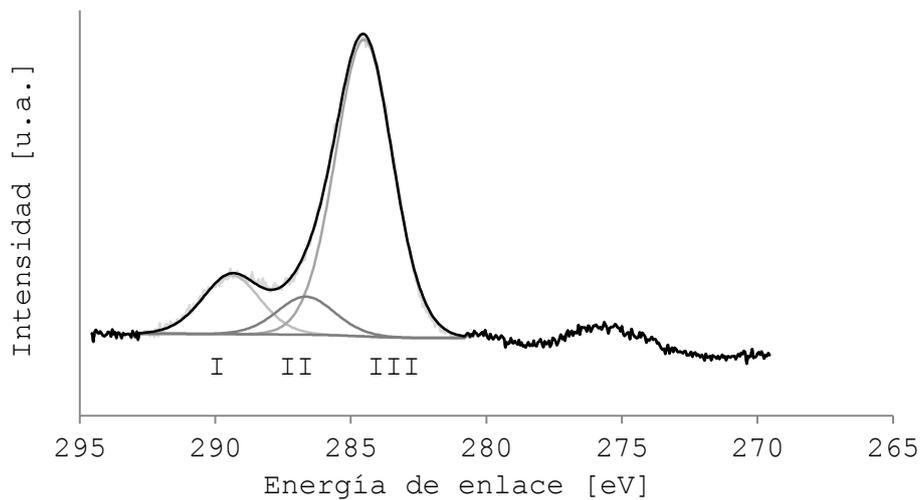
**Tabla IV.10.** Relación entre los compuestos de interés obtenidos mediante XPS.

| Relación | Catalizador nuevo | Catalizador usado |
|----------|-------------------|-------------------|
| Al/O     | 0,616             | 0,607             |
| Pd/Al    | 0,009             | 0,002             |

Las Figuras IV.13 y IV.14 muestran los espectros asociados al C 1s para los catalizadores nuevo y usado respectivamente, mientras que la Tabla IV.11 detalla la contribución de cada especie carbonosa presente.



**Figura IV.13.** Espectro asociado al C 1s. Catalizador nuevo.



**Figura IV.14.** Espectro asociado al C 1s. Catalizador usado.

**Tabla IV.11.** Análisis XPS de las diferentes especies carbonosas.

| Especies                         | Energía de enlace [eV] | Composición [%]*  |                   |
|----------------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|
|                                  |                        | Catalizador nuevo | Catalizador usado |
| I Adventicio (C-C)               | 284,5                  | 80,3              | 75,3              |
| II Alcohol o éter (C-OH o C-O-C) | 286,7-287,0            | 9,0               | 9,7               |
| III Carboxilo o éster (O-C=O)    | 289,3-289,4            | 10,7              | 15,0              |

\*Refiere a la concentración atómica superficial sobre el C total.

Tal como se puede observar, la contribución de los picos II y III es mayor en el catalizador usado en relación al nuevo, comportamiento que puede ser explicado por la deposición de compuestos carbonosos durante la reacción.

Bajo la hipótesis de formación de compuestos poliméricos, y teniendo en cuenta la susceptibilidad de los aceites a la polimerización térmica [29] y a la formación de oligómeros causada por oxidación [30], las cuales son catalizadas por metales [31,32], se procedió a realizar los siguientes ensayos:

- Dos reacciones consecutivas bajo las mismas condiciones del set 1, donde se procedió a vaciar el reactor sin someter el catalizador al contacto con el aire.
- Dos diferentes ensayos (373 K/293 K) bajo las mismas condiciones del set 1 (exceptuando la temperatura en el segundo ensayo), donde se suplantó el H<sub>2</sub> por N<sub>2</sub>.

En el primer ensayo realizado se determinó que la pérdida de actividad relativa se corresponde con lo observado anteriormente para el set 1 (49 % y 51 % de pérdida en la actividad para el presente ensayo y para el set 1 respectivamente). Este hecho devela que la desactivación no es causada por el contacto del catalizador con O<sub>2</sub>, descartando de esta manera la formación de oligómeros como fenómeno explicativo de la desactivación.

En cuanto a los ensayos llevados a cabo con N<sub>2</sub> como fase gaseosa, se realizaron medidas de quimisorción dinámica de H<sub>2</sub>

para los catalizadores antes y después de cada ensayo. La Tabla IV.12 muestra los resultados obtenidos para ambos casos analizados.

**Tabla IV.12.** Resultados obtenidos mediante quimisorción dinámica de H<sub>2</sub>.

| Temperatura [K] | Pérdida de superficie metálica expuesta [%] |
|-----------------|---|
| 293             | 2,8   |
| 373             | 80  |

De esta manera, la posible fuente de la formación de los depósitos carbonosos es el medio de reacción mismo. Es sabido que los aceites vegetales poseen la habilidad de polimerizar (cross link) para formar capas sólidas insolubles, referidas a menudo en la industria automotriz como barnices o gomas. Esta característica se presenta como una desventaja al intentar utilizar los aceites como base combustible. El fenómeno de polimerización ocurre en tres dimensiones simultáneamente resultando en un barniz duro e insoluble. Los triglicéridos insaturados son altamente reactivos en presencia de oxígeno. Aún en ausencia de este gas en el medio de reacción, el calentamiento del aceite podría causar la polimerización de las moléculas.

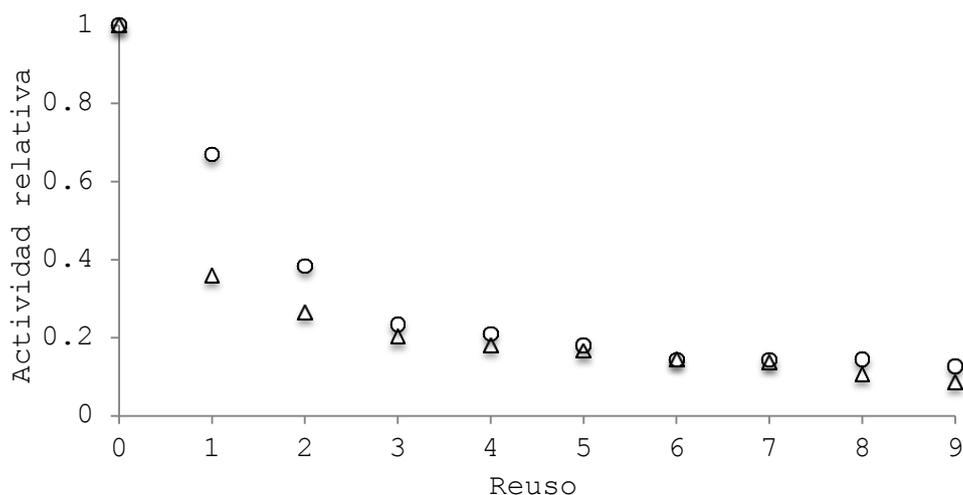
Por su parte, los catalizadores pueden aumentar la velocidad del proceso. Comúnmente en la industria de las pinturas y los barnices estos son llamados "driers". Diferentes iones metálicos pueden actuar como catalizadores incluyen el plomo, cobalto, manganeso, hierro, zinc, aluminio, vanadio, cobre, níquel y

cromo entre otros. Apenas un 0,005 % de estos iones es necesario para catalizar totalmente el proceso de secado en pinturas [33].

### IV.3. Recuperación del catalizador

#### IV.3.1. Tratamiento de limpieza y calcinación

A fin de determinar la efectividad lograda mediante la limpieza con tricloroetileno detallada en los párrafos anteriores, se realizó la comparación entre los sets de reacciones 1 y 4, descritos anteriormente. La Figura IV.15 presenta los resultados obtenidos.



**Figura IV.15.** Diferentes sets de reacciones llevados a cabo.  
Ref.: (▲) set 1, (●) set 4.

Tal como se puede observar en la Figura IV.15, la limpieza con solvente y posterior calcinación genera un descenso menos pronunciado en la actividad del catalizador, aunque no logra recuperar el comportamiento original. Esto evidenciaría la

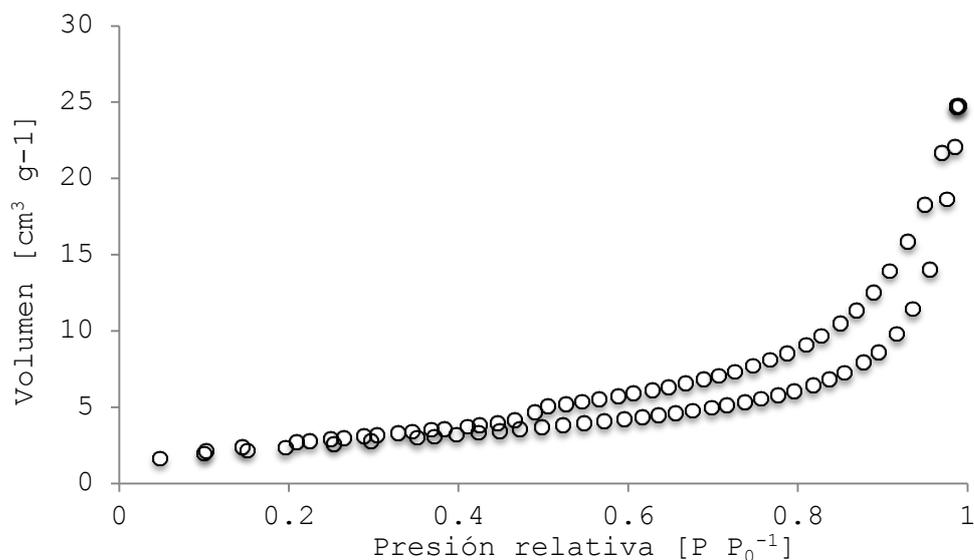
presencia de restos poliméricos muy difíciles de quitar aún con un tratamiento severo de recuperación.

De acuerdo a lo enunciado en la introducción del presente capítulo, los monolitos de aluminio anodizado poseen diversas ventajas respecto a los constituidos de otros materiales, aunque su temperatura de fusión (933 K) es un impedimento a fin de ser utilizados en reacciones que requieran altas temperaturas de operación. Del mismo modo, un tratamiento de recuperación térmico agresivo sería perjudicial para la estabilidad morfológica de este tipo de catalizadores estructurados, por lo que se decidió estudiar la actividad y posterior regeneración de un catalizador comercial ICI 38-6 tipo egg-shell. El mismo está constituido por un soporte de alúmina siendo la fase activa paladio con lo cual soportaría mayores temperaturas al intentar ser regenerado.

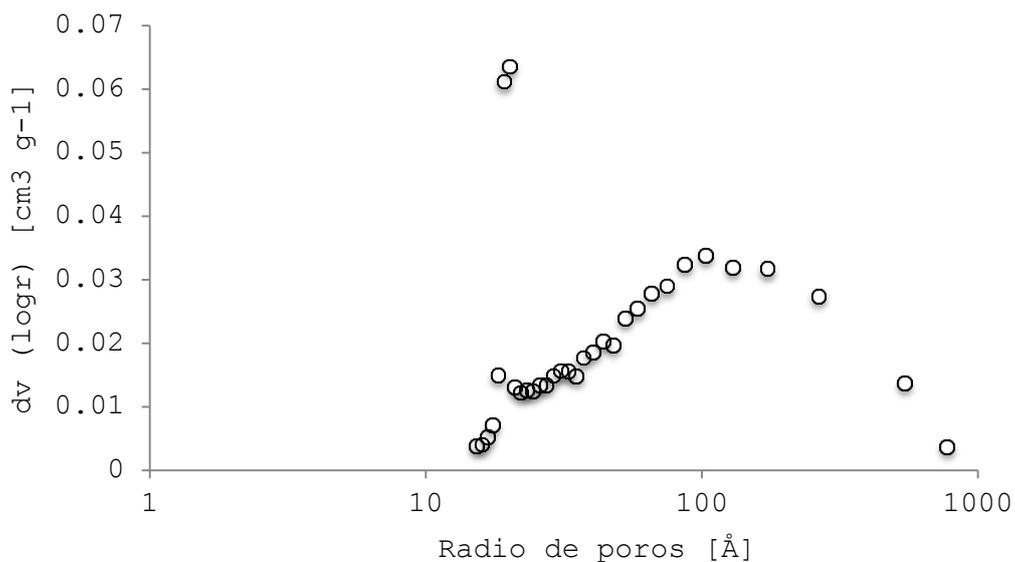
La Tabla IV.13 informa las características morfológicas principales del mismo. La dispersión metálica del catalizador fue de 20 % mientras que su carga nominal fue de 0,037 % de paladio. En las Figuras IV.16 y IV.17 se detallan las curvas correspondientes a la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribución del tamaño de poros respectivamente.

**Tabla IV.13.** Características morfológicas del catalizador comercial ICI 38-6 utilizado.

| Área BET [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] | Radio de poros [Å] | Volumen de poros [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ] |
|--|--------------------|---|
| 8,79                                       | 100                | 0,0217  |



**Figura IV.16.** Isoterma de adsorción-desorción del catalizador comercial ICI 38-6.



**Figura IV.17.** Distribución del tamaño de poros correspondiente al catalizador ICI 38-6.

Tal como se demostró anteriormente, el catalizador monolítico Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al sufre una progresiva desactivación conforme éste es reutilizado. Las diferentes metodologías de recuperación de la actividad del catalizador y caracterizaciones correspondientes mostraron que la adsorción de compuestos secundarios generados

durante la reacción sería la potencial causa del fenómeno observado.

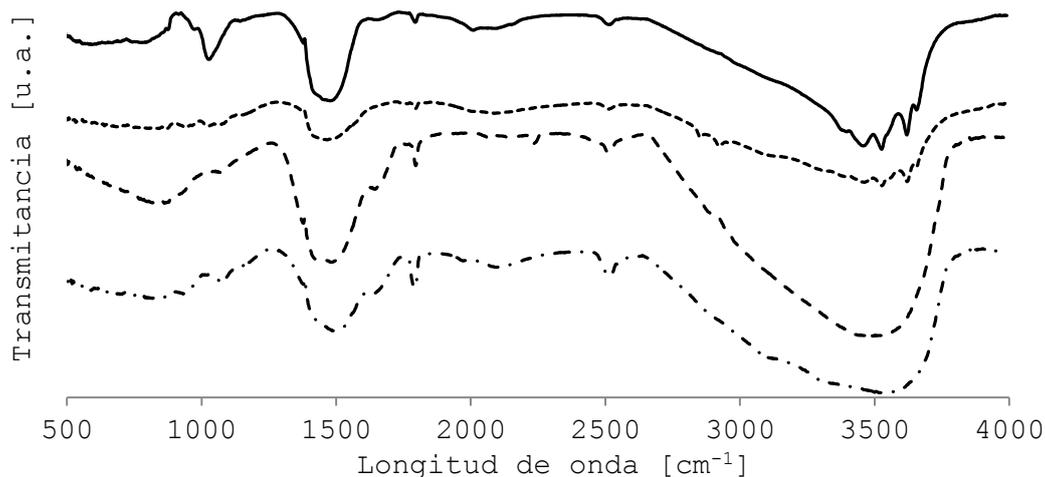
Se llevó a cabo una reacción a 473 K utilizando el catalizador en pellets dispuestos bajo una configuración de reactor tipo Carberry tal como se observa en la Figura IV.18.



**Figura IV.18.** Reactor tipo Carberry utilizado en los ensayos con catalizador comercial.

Luego de la reacción el catalizador fue sometido a un tratamiento de limpieza con tricloroetileno (L), de acuerdo al procedimiento citado anteriormente. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico en flujo de nitrógeno a 623 K durante 24 horas (LN) para luego calcinar el catalizador a 973 K durante 7 horas en flujo de aire cromatográfico (LNC).

La Figura IV.19 muestra los espectros obtenidos mediante FTIR para cada una de las etapas mencionadas.



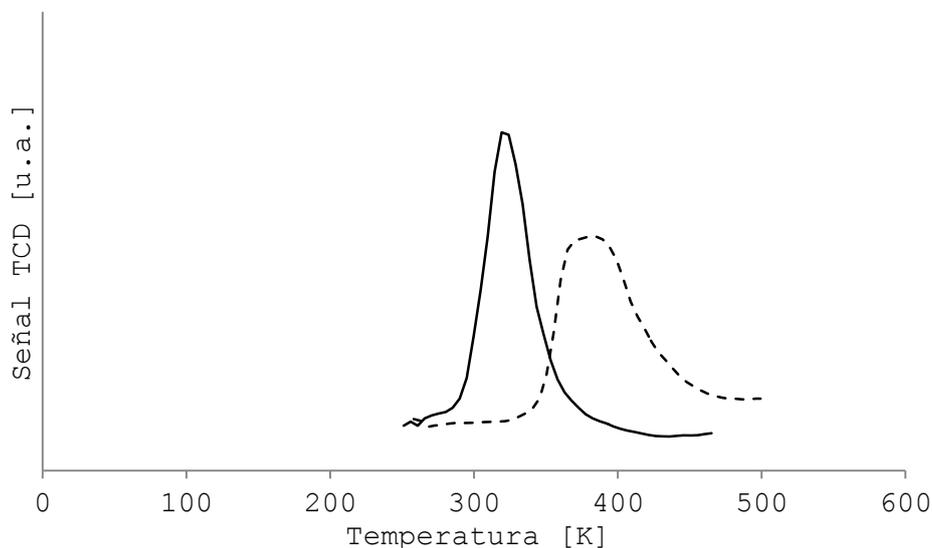
**Figura IV.19.** Espectros I.R. correspondientes al catalizador ICI 38-6. Ref.: Nuevo (-), LNC (..), LN (--), L (-.-).

Tal como se puede observar, las señales asociadas a los residuos carbonosos desaparecen prácticamente en su totalidad, regresando a su estado original donde el catalizador se encontraba sin un uso previo. Este resultado indica que los compuestos carbonosos residuales contenidos en el catalizador ensayado en reacción se pueden descomponer térmicamente, pero a temperaturas relativamente elevadas.

Ping et al. [34] realizaron un estudio sobre la desactivación de catalizadores de paladio soportado en la decarboxilación de ácidos grasos. Luego de emplear los catalizadores en la reacción de interés, los autores sometieron a estos a una limpieza secuencial a 353 K durante 12 horas respectivamente. Los análisis realizados denotaron que los catalizadores recuperaban el área superficial, la porosidad y, a diferencia de nuestros resultados, la superficie expuesta del metal activo. Los resultados mediante FTIR reportados son comparables a los obtenidos en este trabajo, donde luego del correspondiente

procedimiento de recuperación las señales correspondientes a compuestos orgánicos (C-H en 3000 cm<sup>-1</sup>, C=O en 1250 cm<sup>-1</sup> y C=O en 1750 cm<sup>-1</sup>) desaparecen en forma significativa.

Posteriormente se realizaron ensayos de RTP y quimisorción de hidrógeno, encontrando que las partículas de paladio sufrieron un fuerte sinterizado, tal como se ha reportado anteriormente para este tipo de catalizadores [35]. La Figura IV.20 muestra los perfiles de RTP para los catalizadores nuevo y usado. La dispersión metálica para el catalizador usado fue de 3,63 %.



**Figura IV.20.** Perfiles de RTP de los catalizadores ICI 38-6.  
Referencias: nuevo (-), usado (--).

#### IV.3.2. Recuperación del sustrato

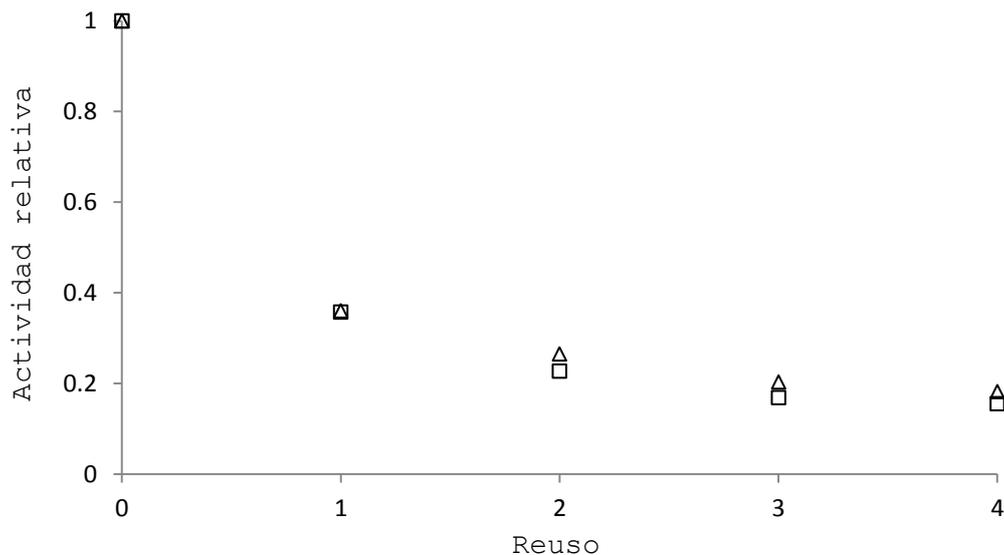
Otro aspecto a tener en cuenta, dentro del marco de la posible reutilización del catalizador, es la recuperación del sustrato. Tal como se describió a lo largo del Capítulo III, la síntesis de aluminio anodizado comprende una serie de etapas

relativamente complejas, las cuales requieren cuantiosos recursos, ya sea materiales, energéticos o humanos.

De este modo se procedió a estudiar la posibilidad de reutilizar el sustrato de aluminio anodizado, una vez que el catalizador ha perdido prácticamente la totalidad de su actividad catalítica.

En las Secciones IV.2.1 y IV.2.2 se comprobó que el sustrato monolítico de aluminio anodizado posee buena estabilidad mecánica. Además, se determinó que las propiedades morfológicas del mismo son recuperadas luego de un adecuado tratamiento.

Los sustratos recuperados de acuerdo a esta metodología (limpieza y posterior calcinación descrita en la Sección IV.2.2) fueron impregnados nuevamente con la misma carga de paladio que los catalizadores utilizados en el set de reacciones 1. Estos catalizadores fueron ensayados en reacción bajo las mismas condiciones utilizadas en el set 1 durante 5 usos consecutivos (set 5). La Figura IV.21 muestra los resultados de actividad obtenidos.



**Figura IV.21.** Sets de reacciones llevados a cabo. Ref.: (▲) set 1, (■) set 5.

Los resultados obtenidos muestran que es posible reutilizar el sustrato luego de su desactivación si éste es impregnado nuevamente con el metal activo. Este hecho proporciona una nueva variante a la hora de optimizar los costos asociados al uso de esta tecnología. De este modo la recuperación del metal podría realizarse luego de una serie de ciclos de desactivación-recuperación-impregnación, prolongando así la vida útil del sustrato.

#### IV.4. Conclusiones

Se obtuvieron mediante un proceso electroquímico monolitos de aluminio anodizado, los cuales fueron impregnados con paladio. La distribución de los poros obtenidos fue uniforme al igual que el espesor de la capa de alúmina formada. Las características del óxido de aluminio sintetizado resultaron aptas a fin de

utilizar los sustratos con fines catalíticos en el sistema de reacción en estudio.

Los catalizadores, denominados Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al, fueron ensayados en reacción durante usos consecutivos, mostrando una desactivación progresiva conforme estos son reutilizados. A fin de determinar las potenciales causas de desactivación se realizó un estudio sistemático buscando refutar o validar las hipótesis planteadas.

Al someter el catalizador a una limpieza con solvente y posterior calcinación, se corroboró que las características morfológicas del sustrato catalítico recuperaban su condición original, mientras que la cantidad de metal noble depositada también permanecía inalterada. Por su parte, la cantidad de metal expuesto decaía considerablemente, pese a que el tamaño medio de las partículas metálicas permanecía constante. Los análisis realizados mediante espectroscopia FTIR, mostraron que aún luego de una limpieza con solvente y posterior calcinación se obtienen señales remanentes asociadas a las interacciones del carbono.

Estos resultados develaron que la causa de desactivación es la formación de compuestos carbonosos fuertemente adsorbidos sobre la superficie del metal activo muy difíciles de extraer, aún bajo condiciones severas de recuperación.

Los mismos son atribuibles principalmente a la formación de compuestos poliméricos por acción de la temperatura, aún en ausencia de oxígeno y posiblemente bajo la asistencia del mismo catalizador.

#### IV.5. Referencias

1. S. Irandoust, B. Andersson, *Cat. Rev. - Sci. Eng.* 30(3) (1988) 314
2. A. Cybulski, J. Moulijn, *Cat. Rev. - Sci. Eng.* 36(2) (1994) 179
3. F. Kapteijn, T. Nijhuis, J. Heiszwolf, J. Moulijn, *Catal. Today* 66 (2001) 133
4. T. Boger, S. Roy, A. Heibel, O. Borchers, *Catal. Today* 79-80 (2003) 441
5. R. Broekhuis, R. Machado, A. Nordquist, *Catal. Today*. 69 (2001) 87
6. J. Heiszwolf, L. Engelvaart, M. van den Eijnden, M. Kreutzer, F. Kapteijn, J. Moulijn, *Catal. Today* 56 (2001) 805
7. R. Edvinsson Albers, M. Houterman, T. Vergunst, E. Grolman, J. Moulijn, *AIChE J.* 44 (1998) 2459
8. W. Hamm, R. Hamilton, *Edible Oil Processing*, Sheffield Academic Press, Sheffield, UK, 2000
9. T. Boger, M. Zieverink, M. Kreutzer, F. Kapteijn, J. Moulijn, W. Addiego, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2337
10. A. Bird, U.S. Patent 4-163-750, 1977
11. R. Cornelison, European Patent Application 0-233-642-A2 , 1986
12. J. Sánchez M., Tesis Doctoral, Universidad Nacioinal del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2011
13. V. Abraham, J. deMan, *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* 19 (1986) 235
14. O. Zufarov, S. Schmidt, S. Sekretár, *Acta Chim. Slovaca* 1

(2008) 321

15. R. Wijesundera, R. Ackman, *Ibid.* 65 (1988) 959

16. S. Irandoust, J. Edvardsson, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 70(11)  
(1993) 1149

17. J. Barbier, E. Lamy Pitara, P. Marecot, J. Boitiaux, J.  
Cosyns, F. Verna, *Adv. Catal.* 37 (1990) 279

18. A. Aguinaga, M. Montes, J. Asua, *J. Chem. Technol.  
Biotechnol.* 52 (1991) 369

19. A. Arcoya, A. Cortes, J. Fierro, X. Seoane, *Stud. Surf. Sci.  
Catal.* 68 (1991) 557

20. B. Drozdowsky, M. Zajac, *Zesz. Probl. Postepow Nauk Roln.*  
211 (1981) 143

21. V. Abraham, J. deMan, *Ibid.* 63 (1986) 1185

22. J. deMan, E. Pogorzelska, L. deMan, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60  
(1983) 558

23. Y. Fukuda, T. Fukushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1980)  
3125

24. I. Farnan, R. Dupree, Y. Jeong, G. Thompson, G. Wood, A.  
Forty, *Thin Solid Films* 173 (1989) 209

25. J. Adair, J. Casey, S. Venigalla, *Handbook on  
Characterization techniques for the solid-solution interface,  
Columbus: The American Ceramic Society, Ohio, USA, 1993*

26. K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and  
coordination compounds, Jhon Wiley & Sons Inc., New York, USA,  
1986*

27. M. Mata Zamora, J. Saniger, *Rev. Mex. Fís.* 51(5) (2005) 502

28. I. Vrublevsky, A. Jagminas, S. Hemeltjen, W. Goedel, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7326
29. C. Wang, S. Erhan, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76(10) (1999) 1211
30. H. Topallar, Y. Bayrak, M. Iscan, *Turk. J. Chem.* 21(2) (1997) 118
31. N. Fox, G. Stachowiak, *Tribol. Int.* 40 (2007) 1035
32. I. Paz, M. Molero, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77(2) (2000) 127
33. D. Solomon, *The Chemistry of Organic Film Formers*, Robert Krieger Pub. Co, New York, USA, 1977
34. E. Ping, J. Pierson, R. Wallace, J. Miller, T. Fuller, C. Jones, *Appl. Catal., A* 396 (2011) 85
35. L. Almanza, O. Martinez, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 139 (2001) 311



## CAPÍTULO V

### ANÁLISIS DE LOS FENÓMENOS DE TRANSPORTE DE CALOR Y MASA

#### RESUMEN

Se presenta en este capítulo el análisis correspondiente a los fenómenos de transporte involucrados en el sistema de reacción estudiado.

Se describen las metodologías utilizadas a fin de determinar los coeficientes de transporte de masa necesarios para evaluar el comportamiento del reactor utilizado.

Así mismo se detallan los criterios necesarios para cuantificar los efectos difusionales de calor, discriminando de este modo la importancia que eventualmente estos puedan tener sobre el desempeño de la reacción.

Por último se desarrolla teóricamente la obtención de las soluciones analíticas del factor de efectividad global para geometría planar en un sistema de reacción trifásico, válidas para diferentes tipos de cinéticas aplicables al sistema de reacción en estudio.

D. Boldrini, G. Tonetto, D. Damiani, **Overall Effectiveness Factor for Slab Geometry in a Three-Phase Reaction System**, Int. J. Chem. React. Eng, 12(1) (2014) 1-11.

### **V.1. Introducción**

Si bien la cinética de la reacción de hidrogenación de aceites vegetales ha sido evaluada ampliamente, la misma se ha estudiado en reactores con el catalizador en suspensión o "slurry", siendo pocos los autores que consideran los efectos de transferencia de masa [1,2,3,4].

Otro aspecto a tener en cuenta en este tipo de reacciones fuertemente exotérmicas, es la posible existencia de efectos térmicos asociados al transporte de energía, dentro de los poros del catalizador y con el fluido que lo rodea. Los perfiles de temperatura entre el seno del fluido y el mismo catalizador suelen ser considerables para este tipo de reacciones, por lo que el modelado cinético puede conducir a un resultado erróneo al no considerar el transporte de energía interfacial e intraporoso.

De este modo, se analizan en el presente capítulo los efectos asociados al transporte tanto de calor como de masa, considerando las características del sistema de reacción en estudio.

### **V.2. Estimación de los efectos difusionales de calor**

Los problemas difusionales de transferencia de calor fueron evaluados previo al modelado del reactor, logrando así introducir dentro del modelo matemático la temperatura de reacción verdadera, evaluada sobre la superficie de metal activo.

Existen varios criterios a fin de evaluar los efectos difusionales de calor en sistemas catalíticos, todos estos basados en el calor de reacción y las propiedades de transporte del sistema. Froment y Bischoff [5] proponen dos formulaciones sencillas tanto para la difusión interfacial como para la intraporosa.

### V.2.1. Efectos difusionales externos de calor

Realizando un balance de energía entre el fluido y la superficie del catalizador se verifica que el calor que se genera por reacción es igual a la velocidad de transferencia de calor entre el catalizador y el fluido que lo rodea, de acuerdo a la siguiente expresión [5]:

$$h a_S (T_S - T_B) = (-\Delta H) r_{H_2} \varpi \quad (\text{V.1})$$

Reordenando la Ecuación V.1, se obtiene una expresión para la diferencia de temperatura entre el seno del fluido y la superficie del catalizador:

$$(T_S - T_B) = \frac{(-\Delta H) r_{H_2} \varpi}{h a_S} \quad (\text{V.2})$$

La totalidad de los parámetros presentes en la expresión anterior, pueden ser obtenidos experimentalmente, salvo el coeficiente de transferencia de calor, el cual puede ser calculado mediante alguna correlación para el número de Nusselt, el cual se define como:

$$Nu = \frac{hL}{\lambda_f} = \frac{\text{Transferencia de calor por convección}}{\text{Transferencia de calor por conducción}} \quad (\text{V.3})$$

Varios autores han propuesto correlaciones para este número adimensional en sistemas de tres fases basadas en los patrones de flujo dentro del canal y en las dimensiones de las burbujas de gas y los tapones de líquido.

Edvinsson y Cybulski [6], utilizaron la correlación de Hatziantoniou y Andersson [7], desarrollada para flujo segmentado en capilares, para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa en monolitos como función de la longitud de los tapones de líquido. Debido a que el calor y la masa son transportados mediante mecanismos similares, las correlaciones para el número de Sherwood (masa) pueden extenderse al cálculo del número de Nusselt (calor) y viceversa.

Bersic y Pintar [8], desarrollaron una ecuación para el coeficiente de transferencia de masa en capilares circulares como función de las dimensiones características del flujo segmentado, válida para flujo tipo Taylor, logrando reproducir los datos experimentales en un amplio rango de variables. Kashid et al. [9], realizaron una extensa revisión de estos conceptos, incluyendo sistemas gas-líquido y líquido-líquido en capilares. Del mismo modo, Kreutzer et al. [10] presentaron correlaciones para los coeficientes de transferencia de masa gas-líquido, líquido-sólido y para el número de Nusselt como función de las dimensiones de los tapones de líquido, válidas para flujo tipo Taylor en monolitos cerámicos. Los autores afirman que para este tipo de flujo dentro de los canales, la longitud característica de los tapones de líquido, calculada como el cociente entre su

longitud y el diámetro del canal, adquiere un valor aproximado a 3. Kreutzer et al. [11], posteriormente, correlacionaron la longitud de los tapones de líquido como una función de la caída de presión en el canal y el número de capilaridad ( $N_c$ ). Éste último representa el efecto relativo entre la viscosidad (fuerzas viscosas) y la tensión superficial que actúa a través de una interfase entre un líquido y un gas, o entre dos líquidos inmiscibles.

Si bien las ecuaciones mencionadas anteriormente correlacionan los datos en forma correcta para sistemas trifásicos en monolitos como el utilizado durante el desarrollo de la presente tesis, la necesidad de conocer tanto el tipo de flujo como las dimensiones de las burbujas de gas y de los tapones de líquido en el interior de los canales hace que sean de difícil aplicación.

Una alternativa, sería utilizar alguna de estas correlaciones detalladas anteriormente y aproximar la longitud de los tapones de líquido de acuerdo a lo propuesto por Kreutzer et al. [10] o bien obtener dicho parámetro en función de la caída de presión a través del monolito. Edvinsson et al. [12] han desarrollado un método sencillo mediante el cual se puede estimar la caída de presión en los canales, bajo la configuración de reactor monolítico agitado, basado en mediciones de torque y potencia.

Otra cuestión a tener en cuenta, es la geometría del canal, es decir la forma de la sección transversal del mismo. La obtención de varios de los números adimensionales involucrados en el cálculo de los coeficientes de transferencia de calor y masa, involucran longitudes características, diámetros hidráulicos y

constantes definidas para cada geometría. De este modo, el uso de alguna correlación destinada a obtener dichos coeficientes debe realizarse contemplando las características geométricas del canal.

El desarrollo de las correlaciones detalladas anteriormente, se ha enfocado principalmente en canales circulares, cuadrados y en algunos casos triangulares. Cybulski y Moulijn [13] modelaron la transferencia de calor en monolitos metálicos con canales sinusoidales para el caso de reacciones en fase gas, considerando la geometría triangular. Irandoust y Andersson [14], por su parte, presentaron una serie de correlaciones válidas para monolitos en aplicaciones diferentes a las asociadas a las automotrices, incluyendo sistemas multifásicos y varias geometrías de canal. Shah y London [15] realizaron un estudio sobre convección forzada en ductos, donde condensan una gran cantidad de información abarcando diferentes geometrías y condiciones de flujo.

Por otra parte, muchas de estas correlaciones sólo son válidas para situaciones donde el flujo se encuentra totalmente desarrollado, de modo que no aplican en monolitos de escasa longitud como los utilizados en el presente trabajo. Se conoce que para el caso de canales relativamente cortos, como los utilizados en reactores con agitador monolítico el flujo se encuentra en desarrollo [16].

Si el perfil de velocidad se encuentra totalmente desarrollado y el perfil de temperatura en desarrollo, resulta el clásico problema de Graetz. En la región de entrada térmica, los resultados son funciones dependientes en menor medida de la

forma y la geometría del ducto. Dos mecanismos se tienen en cuenta a fin de calcular el número de Nusselt: convección en la dirección axial y difusión molecular en la dirección radial. Este comportamiento es representado por la siguiente expresión analítica aproximada, desarrollada por Lévêque [17,18,19]:

$$Nu_{\infty} \left( \frac{c^*}{z^*} \right)^{1/3} \quad (\text{V. 4})$$

La extensión de la región de entrada depende de si el flujo es laminar o turbulento. Se define el número de Reynolds para flujo interno como:

$$Re_D = \frac{\rho v D_h}{\mu_D} \quad (\text{V. 5})$$

Para valores de  $Re_D < 2300$  se dice que el flujo es laminar, tal como ocurre en el presente análisis ( $Re_D \cong 100$  en todo el rango de condiciones analizadas).

Para flujo laminar, la longitud de entrada térmica se define como la distancia a la cual el perfil térmico se desarrolla completamente. Ésta se puede expresar de acuerdo a la siguiente expresión:

$$L_T = 0,05 Re_D Pr D_h \quad (\text{V. 6})$$

$$Pr = \frac{c_p \mu_D}{\lambda_f} \quad (\text{V. 7})$$

Por su parte, la longitud de entrada hidrodinámica para flujo laminar se define como la distancia a la cual el perfil de

velocidad se desarrolla por completo [20]. La misma se define como:

$$L_h = 0,05 Re_D D_h \quad (\text{v. 8})$$

Hoek [16] utilizó la aproximación de Lévêque en un reactor con agitador monolítico para un sistema trifásico, reproduciendo los datos experimentales en forma razonable. Muzychka y Yovanovich [21] desarrollaron un único modelo basado en la ecuación de Lévêque para predecir el número de Nusselt en canales no circulares, obteniendo resultados similares a los reportados por otros autores [15,22,23,24,25,26].

De esta manera, los autores [21] proponen una única ecuación general válida para cualquier geometría donde el flujo solo se ha desarrollado hidrodinámicamente (flujo de Graetz), de acuerdo a la siguiente expresión:

$$Nu_{\sqrt{A}}(z^*) = \left[ \left\{ C_2 C_3 \left( \frac{fRe_{\sqrt{A}}}{z^*} \right)^e \right\}^5 + \left\{ C_1 \left( \frac{fRe_{\sqrt{A}}}{8\sqrt{\pi} e^\varphi} \right) \right\}^5 \right]^{1/5} \quad (\text{v. 9})$$

$$fRe_{\sqrt{A}} = \frac{12}{\sqrt{\epsilon}(1+e) \left[ 1 - \frac{192e}{\pi^5} \tanh\left(\frac{\pi}{2e}\right) \right]} \quad (\text{v. 10})$$

$$z^* = \frac{z Re_L Pr}{L} \quad (\text{v. 11})$$

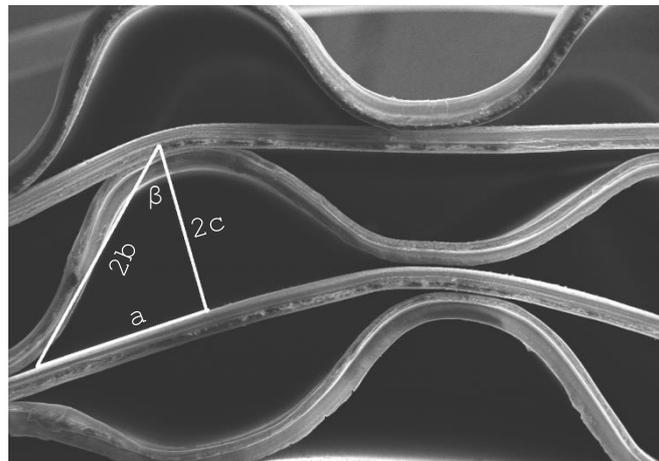
Los valores utilizados para las constantes  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  fueron 3,24, 1,5 y 0,409 respectivamente, mientras que el parámetro  $\varphi$  toma un valor de 1/10 [21]. Para el sistema en estudio evaluado a 373 K, las longitudes de entrada térmica ( $L_T$ ) e hidrodinámica

( $L_H$ ) fueron 0,26 y 0,003 metros respectivamente, indicando un flujo de Graetz ( $L \gg L_H$ ,  $L \ll L_T$ ).

El área de flujo en los canales sinusoidales fue calculado como [13]:

$$A = 2 b a \cos(\beta) \text{ (V.12)}$$

$\beta$  se define como el ángulo de inclinación de la corrugación, referido a la dirección vertical. El mismo fue obtenido mediante la medida experimental directa a partir de la vista frontal del monolito. Se muestra a continuación el resultado obtenido mediante microscopía electrónica de barrido (SEM):



**Figura V.1.** Ángulo de inclinación de corrugación ( $\beta$ ).

Los valores obtenidos para los parámetros  $\beta$ ,  $a$ ,  $b$  y  $c$  respectivamente fueron:  $38^\circ$ , 1,5 mm, 1,25 mm y 0,75 mm.

Para el cálculo del número de Reynolds es necesario conocer la velocidad en el interior de los canales. Sánchez M. [27] estudió el sistema de reactor con agitador monolítico utilizando las mismas condiciones de reacción y tipo de monolito que las

empleadas en el presente trabajo. Mediante el método experimental presentado por Edvinsson et al. [4], el autor estimó la velocidad lineal en los canales del monolito, basándose en mediciones del torque ( $\tau$ ) y potencia ( $W$ ).

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 [15]:

$$v = \frac{B \Delta P}{\mu_D L_c} \quad (\text{V.13})$$

$$B = \frac{A_a D_h}{\vartheta} \quad (\text{V.14})$$

Excepto el cambio en la presión, todos los valores de la Ecuación V.13 son conocidos. El valor aproximado de  $\Delta P$  se puede estimar a partir de mediciones del torque.

A partir de un balance de fuerzas se obtiene:

$$\Delta P = \frac{\tau}{A_f l} \quad (\text{V.15})$$

La distancia " $l$ " y el área " $A_f$ " se obtienen de la geometría del agitador.

$$l = D_a - D_m \quad (\text{V.16})$$

$$A_f = \frac{\pi}{4 D_m^2} \quad (\text{V.17})$$

Una expresión para calcular la caída de presión  $\Delta P$ , se obtiene a partir de la Ecuación V.15 utilizando los valores de  $A_f$  y  $l$ :

$$\Delta P = \frac{\tau}{(D_a - D_m) \frac{\pi}{4} D_m^2} \quad (\text{V.18})$$

Para completar la Ecuación V.18 es necesario conocer el torque, el cual se puede calcular a partir del consumo de potencia. Finalmente, a partir de mediciones eléctricas (voltaje y corriente) se determinó la potencia del motor del agitador.

$$W = VI \quad (\text{V.19})$$

$$W = 2\tau\omega\pi \quad (\text{V.20})$$

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.

$$\tau = \tau_1 - \tau_0 \quad (\text{V.21})$$

Sánchez M. [27], determinó que para una agitación de 1400 rpm el valor de la velocidad en los canales del monolito como función de la temperatura queda determinado por:

$$v [m s^{-1}] = 0,0076 T [K] - 2,1595 \quad (\text{V.22})$$

Las ecuaciones correspondientes para la obtención de las propiedades utilizadas en el cálculo de los diferentes números adimensionales involucrados en el procedimiento anteriormente descrito se detallan a continuación.

La viscosidad dinámica de líquido  $\mu_D$  depende de la temperatura conforme a la siguiente ecuación [28]:

$$\mu_D [kg\ m^{-1}\ s^{-1}] = 0,00010\ e^{\left(\frac{958,6}{T [K] - 144}\right)} \quad (\mathbf{v.23})$$

La densidad del líquido puede calcularse de acuerdo a la ecuación propuesta en [29]:

$$\rho [kg\ m^{-3}] = 931 - 0,64145 (T [K] - 273) \quad (\mathbf{v.24})$$

El  $C_p$  corresponde a la capacidad calorífica del líquido, la cual puede obtenerse a partir de la siguiente correlación [30] como una función de la temperatura:

$$C_p [J\ kg^{-1}\ K^{-1}] = 4,2 T [K] + 894,5 \quad (\mathbf{v.25})$$

En cuanto a la conductividad térmica del aceite de girasol, ésta se puede obtener a partir de la ecuación siguiente [30]:

$$\lambda_f [W\ m^{-1}\ K^{-1}] = 0,00004 T [K] + 0,1494 \quad (\mathbf{v.26})$$

De este modo, se pudo obtener una expresión (Ecuación V.2) para el cambio de temperatura externo, entre el seno del fluido y la superficie del catalizador, la cual puede ser integrada a los diferentes modelos cinéticos.

Al evaluar dicha expresión considerando las condiciones más adversas experimentadas, es decir el mayor grado de actividad,

se determinó que la diferencia de temperatura entre el catalizador y el seno del fluido fue de 1,6 K.

### V.2.2. Efectos difusionales internos de calor

Análogamente al planteo realizado a fin de cuantificar los efectos difusionales externos de calor, Froment y Bischoff [5], proponen el siguiente análisis para estimar los efectos difusionales internos, desarrollado en principio por Prater [31]. A partir de la resolución simultánea de los balances de calor y masa, despreciando todas las resistencias externas y considerando reacción completa, se obtiene la siguiente expresión para el máximo gradiente de temperatura intraporoso:

$$\Delta T_{max} = \frac{(-\Delta H) D_e C_{H_2}^s}{\lambda_e} \quad (\text{V.27})$$

La conductividad térmica efectiva puede obtenerse a partir de valores de porosidad y conductividades térmicas tanto del sólido como del fluido de acuerdo a la expresión:

$$\lambda_e = \lambda_s \left( \frac{\lambda_f}{\lambda_s} \right)^{1-\varepsilon} \quad (\text{V.28})$$

En el caso del sólido, el valor fue aproximado al de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  considerando las similitudes estructurales entre ésta y la alúmina obtenida por anodizado de acuerdo a la siguiente ecuación [32]:

$$\lambda_s [W m^{-1} K^{-1}] = 5,5 + 34,5 \exp(-0,0033 (T [K] - 273)) \quad (\mathbf{v. 29})$$

La difusividad efectiva se calcula a partir de las propiedades del soporte, tortuosidad y porosidad y la difusividad molecular según:

$$D_e = \frac{D \varepsilon}{\tau} \quad (\mathbf{v. 30})$$

El valor elegido para la tortuosidad fue 1 debido a la geometría linear del poro, mientras que la porosidad se determinó experimentalmente encontrando un valor de 0,3.

La concentración de hidrógeno en la superficie corresponde al valor de solubilidad del gas en la fase líquida, la cual se calculó de acuerdo a la ecuación presentada por Fillion y Morsi [33], tal como se detalla a continuación:

$$C_{H_2}^* = 0,01143 e^{\left(\frac{-5000}{RT}\right)} P \quad (\mathbf{v. 31})$$

Donde la temperatura se expresa en [K], la presión en [atm], la concentración de hidrógeno en [kmol m<sup>-3</sup>] y R corresponde a la constante universal de los gases en unidades de [J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>].

La difusividad molecular del hidrógeno en el medio, fue calculada a partir de la expresión reportada por Fillion y Morsi [33]:

$$D_{H_2} [m^2 s^{-1}] = \frac{1,858 \cdot 10^{-15} (\theta M_W)^{1/2} (T-273)}{\mu_D^{0,6} V_A^{0,6}} \quad (\mathbf{v. 32})$$

Los valores de  $\theta$ ,  $V_A$  y  $M_W$  fueron 3,8, 0,0143 m<sup>3</sup> kmol<sup>-1</sup> y 877 kg kmol<sup>-1</sup>, mientras que la temperatura es expresada en grados Kelvin.

De esta manera se logró determinar la variación de temperatura máxima dentro de los poros del catalizador.

Se determinó al evaluar la expresión obtenida, considerando las condiciones más adversas experimentadas, que la diferencia de temperatura en el interior de los poros del catalizador fue de 0,003 K.

### **V.3. Estimación de los efectos difusionales 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 [27]. Es por esto que se plantea determinar los efectos difusionales de masa con el fin de realizar el modelado del reactor con agitador monolítico reflejando en los resultados la totalidad de los fenómenos presentes. Sánchez M. [27] realizó un arduo estudio sobre la reacción de hidrogenación de aceite de girasol utilizando un reactor con agitador monolítico, donde estimó los coeficientes de transferencia de masa interno y externo bajo las mismas condiciones que las utilizadas en la presente tesis.

### V.3.1. Transferencia de masa en la interfase gas-líquido

Varias técnicas han sido desarrolladas a fin de calcular el coeficiente de transferencia de masa gas-líquido ( $k_{GL}a_L$ ), algunas basadas en la absorción en la fase líquida y la reacción simultánea del gas, otras en la absorción o desorción del componente gaseoso.

Una de las técnicas más utilizadas, basada en la absorción física del componente gaseoso es la presentada por Teramoto et al. [34]. La transferencia de masa gas-líquido que relaciona las variaciones en la concentración de hidrógeno con el  $k_{GL}a_L$  se define como:

$$\int_{H_{2,0}}^{H_{2,b}} \frac{dC_{H_2,b}}{C_{H_2,i} - C_{H_2,b}} = k_{GL}a_L dt \quad (\text{V. 33})$$

Se conoce que para un sistema cerrado el cambio en la concentración de hidrógeno se debe a su absorción en la fase líquida. A su vez, este cambio es proporcional al cambio en la presión. Escribiendo en términos de  $P$ , reordenando la Ecuación V.33 e integrando entre  $(t=0, P=P_m)$  y  $(t=t_f, P=P_f)$  se obtiene la siguiente expresión para el  $k_{GL}a_L$  [34,35]:

$$\ln\left(\frac{P_m - P_f}{P - P_f}\right) = \left(\frac{P_m - P_0}{P_f - P_0}\right) k_{GL}a_L (t - t_0) \quad (\text{V. 34})$$

Siguiendo la metodología descrita anteriormente, Sánchez M. [27] determinó para el mismo sistema utilizado durante el presente trabajo y en iguales condiciones de operación, que el

valor para el coeficiente de transferencia de masa gas-líquido es  $k_{GL}a_L = 0,15 \text{ s}^{-1}$ .

### V.3.2. Transferencia de masa en la película líquido-sólido

La transferencia de masa de los reactivos hacia la superficie del catalizador ocurre dentro de los canales del monolito, por lo que su naturaleza estará influenciada por el patrón de flujo, las propiedades de las fases, la velocidad de agitación y la geometría del sistema.

De esta manera, el coeficiente de transferencia líquido-sólido debe ser calculado a partir de correlaciones que contemplen los parámetros mencionados anteriormente. Hoek [16], presentó una correlación para el número de Sherwood, válida para un sistema trifásico en un reactor con agitador monolítico, obteniendo así un coeficiente promedio  $k_{LS}$  (Ecuación V.35).

$$Sh = 1,16 (Re_D Sc)^{1/3} = \frac{k_{LS} D_h}{D} \quad (\text{V.35})$$

El área de transferencia por unidad de volumen se determinó directamente de las dimensiones de las placas que componen el monolito y las de éste mismo, adquiriendo un valor igual a  $3834,7 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ .

#### **V.4. Criterios a fin de determinar las limitaciones a la transferencia de masa**

A fin de determinar las limitaciones al transporte de masa internas y externas tanto para el hidrógeno como para los triglicéridos, se evaluaron los criterios de Weisz-Prater ( $\Phi$ ) y Carberry ( $Ca$ ) de acuerdo a lo reportado en [36]. Dichos criterios establecen que no existirán limitaciones a la transferencia de masa si  $\Phi \ll 1$  y  $Ca < 0.05$  respectivamente.

##### **V.4.1. 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, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$Ca_{GL} = \frac{r_{obs.}^{liq.}}{k_{GL} a_L C_{H_2}^*} \quad (V. 36)$$

##### **V.4.2. Criterio de Carberry para transferencia de masa externa líquido-sólido**

Análogamente al análisis anterior, se puede utilizar el criterio de Carberry para evaluar la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido. Nuevamente, el criterio relaciona la velocidad de reacción observada con la máxima velocidad de transporte según:

$$Ca_{LS} = \frac{r_{obs.}^{liq.}}{k_{LS} a_S C_i} \quad (\text{V. 37})$$

#### V.4.3. Criterio de Weitz-Prater para transferencia de masa interna

El presente criterio está basado en la relación de velocidades de reacción y difusión, para cada uno de los reactivos presentes en la reacción. A continuación se detallan las expresiones necesarias para su cálculo, tanto para el hidrógeno como para los triglicéridos.

$$\Phi_{H_2} = \frac{r_{obs.}^{cat.} \rho_c X^2}{De_{H_2} C_{H_2}} \quad (\text{V. 38})$$

$$\Phi_{TG} = \frac{r_{obs.}^{cat.} \rho_c X^2}{De_{TG} C_{TG}} \quad (\text{V. 39})$$

La difusividad molecular del triglicérido se calcula de acuerdo a lo reportado en [37] según:

$$D_{TG}[m^2 s^{-1}] = 1 \cdot 10^{-15} (T [K] - 273)^{2,4067} \quad (\text{V. 40})$$

Por su parte su concentración,  $C_{TG}$ , corresponde a la densidad dada por la Ecuación V.24.

**V.4.4. Resultados de los criterio evaluados a fin de determinar las limitaciones a la transferencia de masa**

La Tabla V.1 muestra los valores obtenidos para el set de reacciones analizadas, utilizadas durante el estudio cinético presentado en el capítulo siguiente.

**Tabla V.1.** Criterios de Carberry y Weitz-Prater evaluados.

| Test | $w$ [kg m <sup>-3</sup> ]* | P [kPa] | T [K] | $\Phi_{H_2}$ | $\Phi_{TG}$ | $Ca_{LS} [H_2]$ | $Ca_{LS} [TG]$ | $Ca_{GL} [H_2]$ |
|------|----------------------------|---------|-------|--------------|-------------|-----------------|----------------|-----------------|
| A    | 0,00168                    | 414     | 353   | 17,8         | 1,7         | 0,400           | 0,010          | 0,35            |
| B    | 0,00168                    | 552     | 373   | 15,8         | 2,1         | 0,38            | 0,014          | 0,50            |
| C    | 0,00168                    | 552     | 353   | 9,9          | 1,3         | 0,22            | 0,01           | 0,20            |
| D    | 0,00126                    | 483     | 363   | 9,7          | 1,1         | 0,22            | 0,008          | 0,25            |
| E    | 0,00084                    | 552     | 353   | 15,5         | 2,0         | 0,34            | 0,007          | 0,31            |
| F    | 0,00168                    | 414     | 373   | 21,2         | 2,1         | 0,50            | 0,012          | 0,67            |
| G    | 0,00084                    | 414     | 373   | 10,2         | 1,0         | 0,24            | 0,014          | 0,32            |
| I    | 0,00084                    | 552     | 373   | 11,6         | 1,5         | 0,28            | 0,007          | 0,37            |
| K    | 0,00084                    | 414     | 353   | 11,6         | 1,1         | 0,26            | 0,017          | 0,23            |

\*Corresponde a kg de paladio expuesto por m<sup>3</sup> de aceite.

En base a los resultados obtenidos, es evidente que no es posible desestimar los efectos difusionales para los casos presentados, aún a bajas temperaturas de operación.

**V.5. Factor de efectividad global**

En sistemas de reacción que comprenden tres fases, tal como la hidrogenación de aceites vegetales, se ven involucradas una variedad de etapas tales como la transferencia de masa gas-líquido, transferencia de masa líquido-sólido, difusión intrapartícula y reacción química. Las mismas afectan a cada una de las especies presentes y que eventualmente reaccionarán sobre los sitios activos del catalizador. Un concepto que ha sido

desarrollado con anterioridad, en general para geometrías esféricas, es el factor de efectividad global, el cual incorpora los efectos de todas las resistencias al transporte, tanto internas como externas [38].

Diversos tipos de cinéticas han sido propuestos para la reacción de hidrogenación de aceites vegetales a través de los años. Hashimoto et al. [39] propusieron un modelo sencillo considerando que las reacciones de hidrogenación de los dienos e isomerización de los monoenos se comportan siguiendo una cinética de primer orden respecto a los reactivos líquidos y de orden  $\frac{1}{2}$  respecto al  $H_2$ , mientras que para las reacciones de hidrogenación de los monoenos el orden es 1 tanto para los reactivos líquidos como para el  $H_2$ .

Por su parte, Gut et al. [40] estudiaron la hidrogenación de aceite de girasol proponiendo un mecanismo de reacción del tipo Horiuti-Polanyi y una cinética tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H) logrando reproducir satisfactoriamente los resultados experimentales.

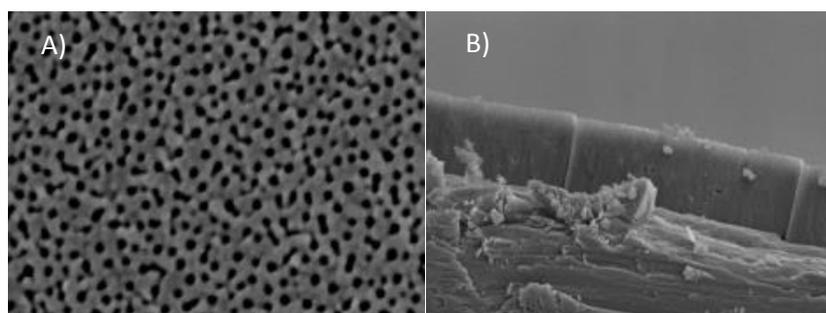
Santacesaria et al. [41] investigaron las características de la transferencia de masa y la cinética en la hidrogenación de aceite de colza. Los autores correlacionan los datos experimentales a partir de una cinética del tipo L-H considerando que el orden de reacción para el  $H_2$  es intrínsecamente 0. Se considera generalmente que debido a que las velocidades y difusividades son del mismo orden el factor de efectividad para todas las reacciones es el mismo.

Otro aspecto a tener en cuenta, es la posibilidad de adsorción del hidrógeno sobre el sitio activo tanto en forma asociativa

como disociativa. Es decir, si este último compuesto es adsorbido sobre el metal en forma molecular o atómica, con lo cual el mecanismo de reacción y con esto la forma que adquiere el factor de efectividad diferirán dependiendo del proceso considerado. A continuación se detalla el desarrollo teórico a fin de obtener las soluciones analíticas para el factor de efectividad global aplicable a una geometría planar [42]. Dicho desarrollo se realizará en forma genérica para una gas "G", en nuestro caso el hidrógeno.

Todos los estudios realizados con anterioridad, se han basado en catalizadores convencionales, particularmente para partículas esféricas.

Para el caso de los catalizadores estructurados, tales como los mencionados anteriormente la geometría suele ser planar, tal como se observa en la Figura V.2 obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) correspondientes al catalizador monolítico Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al.



**Figura V.2.** Ref.: A) Vista superior de los poros de la placa catalítica, B) Corte transversal del catalizador con geometría planar.

El concepto de factor de efectividad global fue introducido originalmente por Sylvester et al. [43] en 1975 con la finalidad

de simplificar el cálculo de la velocidad de reacción en un sistema trifásico. Los autores introdujeron este concepto para una reacción slurry de primer orden incorporando los efectos de transferencia de masa tanto internos como externos. Ramachandran y Chaudhari [44,38] extendieron este concepto a sistemas no lineales. El factor de efectividad global para un reactor trifásico puede ser definido como la relación entre la velocidad de reacción observada ( $R_G$ ) y la velocidad real ( $\Omega_G$ ) obtenida al no considerar todas las resistencias al transporte de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{R_G}{w \Omega_G(G^*)} \quad (\text{V. 41})$$

Dónde:

$$R_G = M_G (G^* - G_S) \quad (\text{V. 42})$$

$$\frac{1}{M_G} = \frac{1}{k_{GL} a_L} + \frac{1}{k_{LS} a_S} \quad (\text{V. 43})$$

Cabe aclarar que  $\Omega_G$  se expresará en función del tipo de cinética que se adopte. Como se puede observar, este factor de efectividad representa la eficiencia del reactor. Cuando el factor tiende a la unidad, el reactor opera a máxima eficiencia, mientras que en presencia de resistencias al transporte, éste será menor a la unidad.

A fin de obtener una solución analítica para  $\eta$  en términos de parámetros conocidos, es necesario redefinir la concentración de  $G$  en la superficie. Esto puede lograrse definiendo dicha

concentración ( $G_s$ ) como una función del factor de efectividad global. A partir de la Ecuación V.42 y la definición de  $\eta$  dada por la Ecuación V.41 se obtiene:

$$G_s = G^* \left(1 - \frac{\eta}{\sigma_G}\right) \quad (\text{V. 44})$$

Dónde:

$$\sigma_G = \frac{M_G G^*}{w \Omega_G(G^*)} \quad (\text{V. 45})$$

Como puede observarse,  $\sigma_G$  es un parámetro adimensional el cual caracteriza la transferencia de masa externa (gas-líquido y líquido-sólido) representando la relación entre la máxima velocidad posible de transferencia de masa y la máxima velocidad de reacción química.

Con el fin de cuantificar los efectos difusionales intraporosos, convencionalmente se ha definido el factor de efectividad catalítico como:

$$\eta_c = \frac{r_G}{r_{max}} \quad (\text{V. 46})$$

Donde  $r_G$  representa la velocidad de la reacción genérica observada y  $r_{max}$  es la máxima velocidad de reacción en la placa catalítica basada en  $G_s$ .

Cuando la cinética de la reacción es no lineal, como suele ocurrir en muchas de las reacciones catalíticas industrialmente conocidas, no es posible obtener una solución analítica para  $\eta_c$ .

En 1965, Bischoff [5,45] propuso una solución analítica aproximada para cinéticas no lineales donde se propone seguir utilizando la definición clásica de  $\eta_c$  para una reacción de primer orden modificando la definición del módulo de Thiele, el cual queda determinado de acuerdo a la siguiente expresión para el caso de una geometría planar:

$$\phi = X \rho_c \Omega_G(G_S) \left[ \int_0^{G_S} 2 D_e \Omega_G(G) dG \right]^{-1/2} \quad (\text{V. 47})$$

#### V.5.1. Cinética tipo Langmuir-Hinshelwood

Cuando la cinética del reactante gaseoso puede ser expresada por un modelo tipo L-H y se considera adsorción asociativa del hidrógeno en la superficie catalítica, la velocidad de reacción para dicho compuesto estará dada de acuerdo a la siguiente expresión [1]:

$$R_G = \eta_c w k_0 \theta_G^A \quad (\text{V. 48})$$

Dónde  $k_0$  queda expresado de acuerdo a la siguiente expresión [1]:

$$k_0 = \frac{k_1 C_M + 2 k_2 C_D}{2 C_D + C_M + \frac{K_S}{K_M} C_S} \quad (\text{V. 49})$$

En este caso donde el hidrógeno es adsorbido en forma asociativa, la fracción de sitios ocupados por el gas queda definida por la siguiente ecuación:

$$\theta_G^A = \frac{K_G G_s}{1+K_G G_s} \quad (\text{V. 50})$$

Por su parte  $\eta_c$  es el factor de efectividad catalítico considerando una geometría planar dado por:

$$\eta_c = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad (\text{V. 51})$$

El módulo de Thiele ( $\phi$ ) puede ser obtenido de acuerdo a la aproximación propuesta por Bischoff (Ecuación V.47) válida para velocidades de reacción con formato general realizando la correspondiente integración como:

$$\phi = X \left( \frac{\rho_c k_{p1}}{D_e} \right)^{1/2} \frac{K_G G_s}{(1+K_G G_s) \{2 [K_G G_s - \ln(1+K_G G_s)]\}^{1/2}} \quad (\text{V. 52})$$

Dónde:

$$k_{p1} = k_0 K_G \quad (\text{V. 53})$$

Sustituyendo la expresión de  $G_s$  obtenida en la Ecuación V.44 dentro de la Ecuación V.48 y utilizando la definición de  $\eta$  (Ecuación V.41) se obtiene:

$$\eta = \frac{\eta_c (1+K_G G^*) (1-\eta/\sigma_G)}{1+K_G G^* (1-\eta/\sigma_G)} \quad (\text{V. 54})$$

Por su parte  $\Omega_G$  adquiere la forma:

$$\Omega_G = \frac{k_{p1} G}{1+K_G G} \quad (\text{V. 55})$$

Luego, el módulo de Thiele puede ser expresado como función del factor de efectividad como:

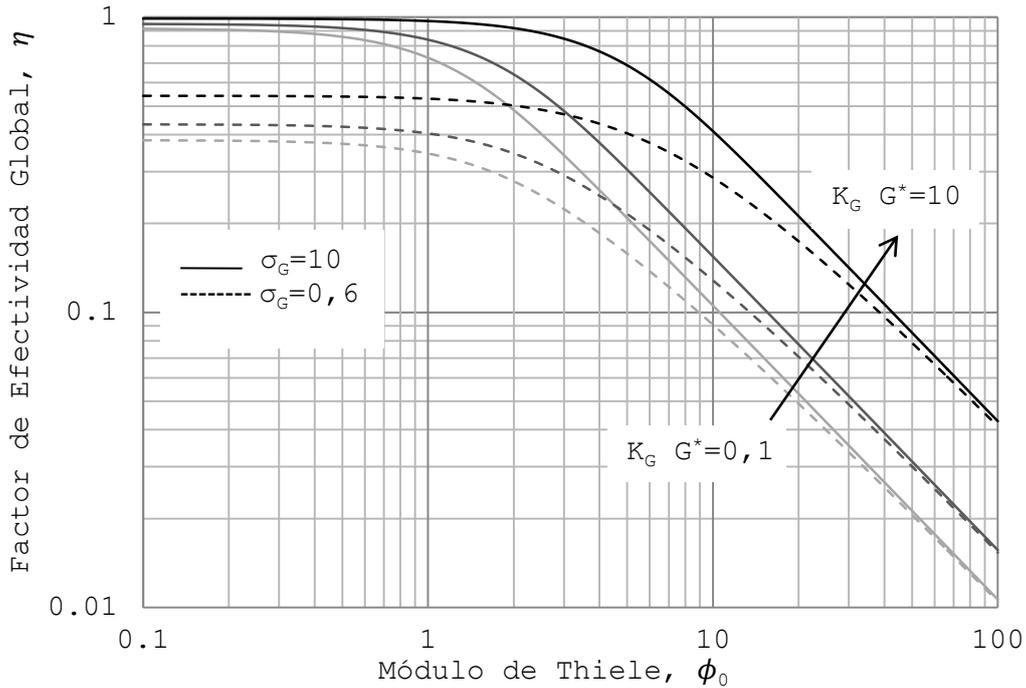
$$\Phi = \frac{\Phi_0 K_G G^* (1-\eta/\sigma_G)}{\sqrt{2} [1+K_G G^* (1-\eta/\sigma_G)] \{K_G G^* (1-\eta/\sigma_G) - \ln[1+K_G G^* (1-\eta/\sigma_G)]\}^{1/2}} \quad (\text{V. 56})$$

Donde  $\Phi_0$  y  $\sigma_G$  pueden expresarse de la siguiente manera:

$$\Phi_0 = X \left( \frac{k_{p1} \rho_c}{D_e} \right)^{1/2} \quad (\text{V. 57})$$

$$\sigma_G = \frac{M_G (1+K_G G^*)}{w k_{p1}} \quad (\text{V. 58})$$

En la Figura V.3 se presenta un gráfico de  $\eta$  vs.  $\Phi_0$  para diversos valores de  $\sigma_G$  (0,6 y 10) y  $K_G G^*$  (0,1, 1 y 10) donde se puede observar como el factor de efectividad se incrementa conforme lo hace  $K_G G^*$ . Al mismo tiempo, la representación permite contemplar que para bajos valores de  $\Phi_0$  el factor de efectividad tiende a un valor asintótico. Esta observación se corresponde con la región donde la resistencia a la difusión intrapartícula es despreciable.



**Figura V.3.** Factor de efectividad global para una cinética tipo L-H asociativa en una geometría planar.

Siguiendo un desarrollo análogo al anterior, pero considerando la adsorción disociativa del hidrógeno en la superficie catalítica, se obtienen las siguientes expresiones válidas para este caso. De este modo la velocidad estará dada según:

$$R_G = \eta_c w k_0 \theta_G^D \quad (\text{V. 59})$$

Para este caso, donde la adsorción del hidrógeno sobre el catalizador se considera disociativa, la fracción de sitios ocupados quedará determinada por:

$$\theta_G^D = \frac{\sqrt{K_G G_s}}{1 + \sqrt{K_G G_s}} \quad (\text{V. 60})$$

Nuevamente  $k_0$  queda definido de acuerdo a la Ecuación V.49 y el factor de efectividad catalítico  $\eta_C$  se expresa en forma equivalente a la Ecuación V.51.

El módulo de Thiele ( $\emptyset$ ) puede ser obtenido en forma equivalente al caso anterior obteniendo la siguiente expresión:

$$\emptyset = \frac{\emptyset_0 \sqrt{K_G G^* (1-\eta/\sigma_G)}}{\sqrt{2} (1+\sqrt{K_G G^* (1-\eta/\sigma_G)}) \{K_G G^* (1-\eta/\sigma_G) - 2\sqrt{K_G G^* (1-\eta/\sigma_G)} + 2 \ln(1+\sqrt{K_G G^* (1-\eta/\sigma_G)})\}^{1/2}} \quad (\text{V. 61})$$

Sustituyendo la expresión de  $G_s$  obtenida en la Ecuación V.44 dentro de la Ecuación V.59 y utilizando la definición de  $\eta$  (Ecuación V.41) se obtiene:

$$\eta = \frac{\eta_C \sqrt{1+K_G G^*} \sqrt{1-\eta/\sigma_G}}{1+\sqrt{K_G G^*} \sqrt{1-\eta/\sigma_G}} \quad (\text{V. 62})$$

Por su parte  $\Omega_G$  adquiere la forma:

$$\Omega_G = \frac{k_0 \sqrt{K_G G}}{1+\sqrt{K_G G}} \quad (\text{V. 63})$$

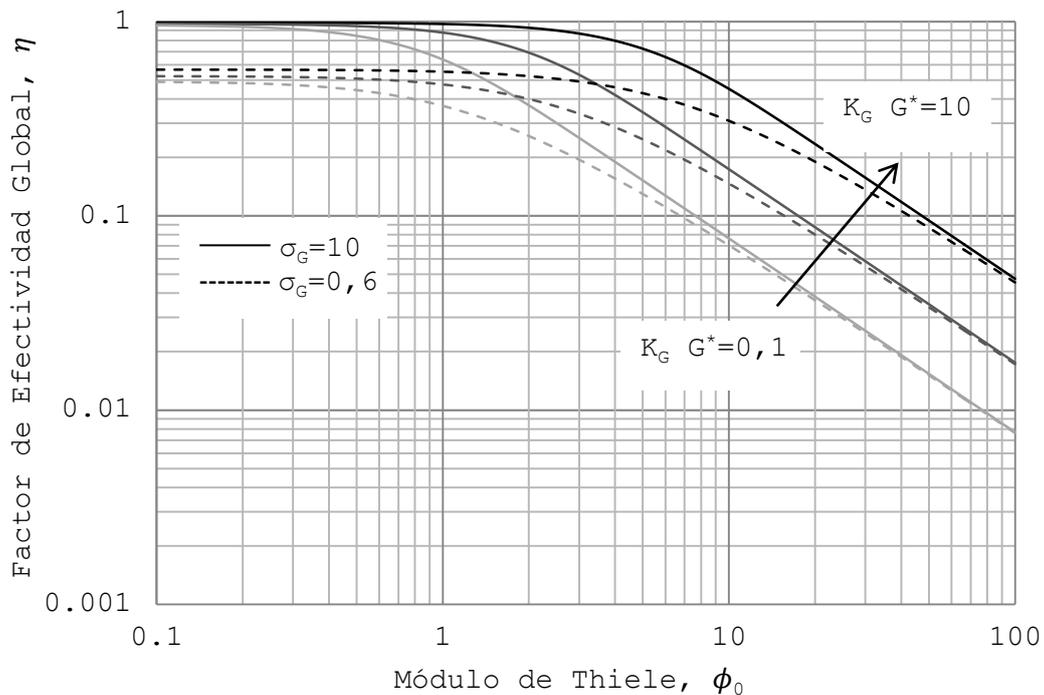
De este modo el módulo de Thiele puede ser expresado como:

$$\emptyset = \frac{\emptyset_0 K_G G^* (1-\eta/\sigma_G)}{\sqrt{2} [1+K_G G^* (1-\eta/\sigma_G)] \{K_G G^* (1-\eta/\sigma_G) - \ln[1+K_G G^* (1-\eta/\sigma_G)]\}^{1/2}} \quad (\text{V. 64})$$

Donde  $\emptyset_0$  puede expresarse de acuerdo a la Ecuación V.57 y  $\sigma_G$  toma la forma:

$$\sigma_G = \frac{M_G \sqrt{G^*} (1+\sqrt{K_G G^*})}{w k_0 \sqrt{K_G}} \quad (\text{V. 65})$$

La Figura V.4 presenta un gráfico de  $\eta$  vs.  $\phi_0$  para diversos valores de  $\sigma_G$  (0,6 y 10) y  $K_G G^*$  (0,1, 1 y 10) para el caso disociativo. Nuevamente se observa el comportamiento típico del sistema en estudio.



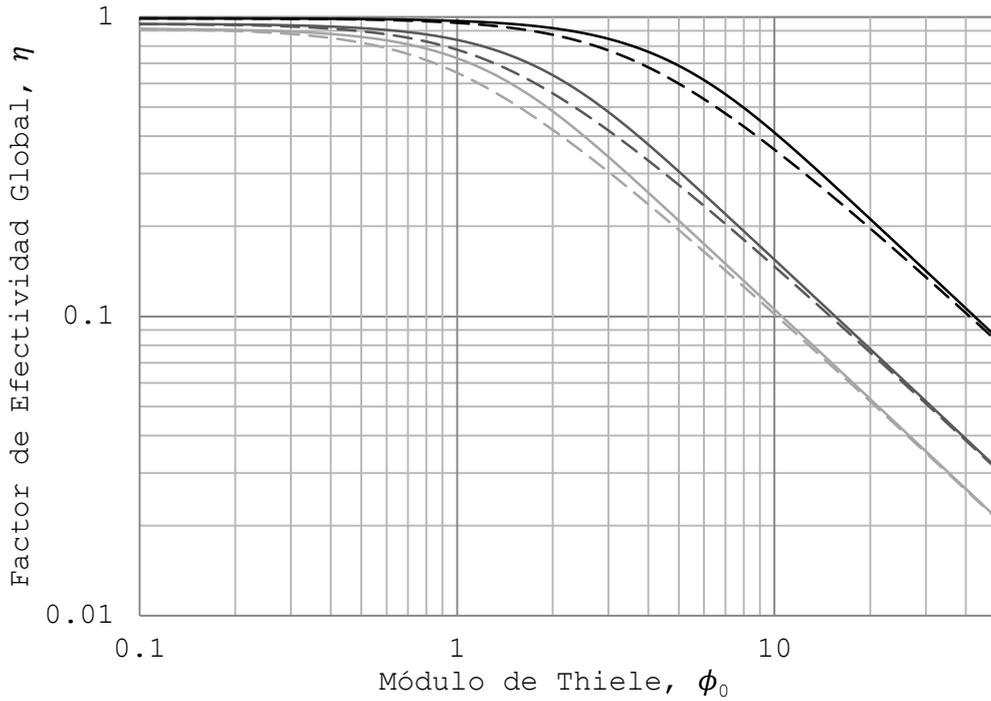
**Figura V.4.** Factor de efectividad global para una cinética tipo L-H disociativa en una geometría planar.

Con la finalidad de contrastar los resultados obtenidos para geometría plana con geometría esférica, se realizó la comparación directa con los datos reportados por Ramachandran y Chaudhari [48] los cuales se muestran en las Figuras V.5 y V.6.

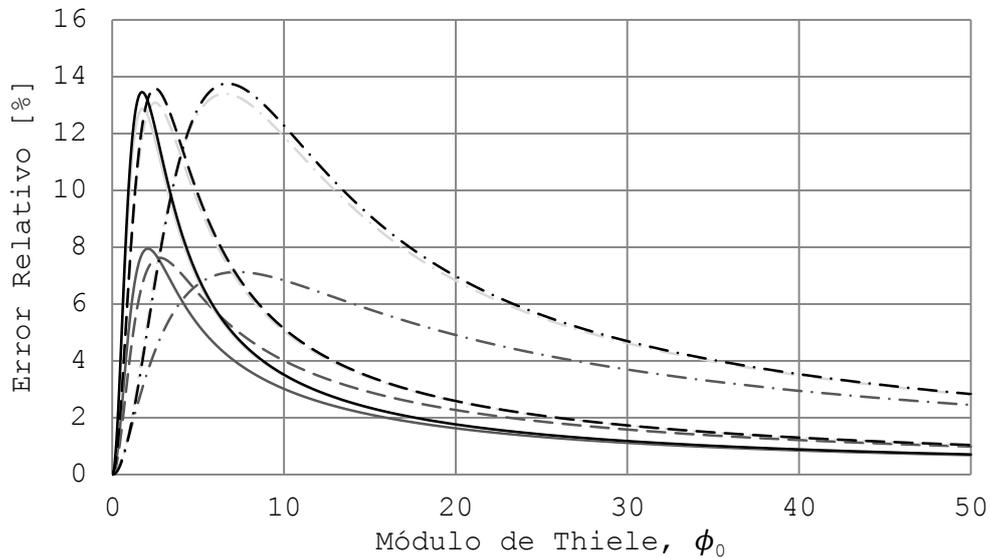
La Figura V.5 corresponde a los resultados obtenidos para una cinética tipo Langmuir-Hinshelwood asociativo donde se consideraron valores de  $K_G G^* = 0,1, 1, 10$  para  $\sigma_G=10$ .  $\sigma_G$  representa la relación entre la máxima velocidad de transferencia de masa y la máxima velocidad de reacción química. Es decir, que a mayores valores de  $\sigma_G$  menores son las

resistencias externas al transporte de masa. Puede observarse que al incrementar el valor de  $K_G G^*$ , el factor de efectividad global también aumenta. Si se analiza a  $\phi_0$  constante, se encuentra que al favorecer la cinética (con mayores valores de  $K_G G^*$ ) debe incrementarse también el transporte interno, y así la eficiencia del reactor (mayores valores de  $\eta$ ). Esto se debe a la definición del  $\phi_0$ , relación entre velocidad de reacción química en la superficie y velocidad de difusión. Por su parte, si  $\sigma_G$  permanece constante y aumentamos  $K_G G^*$ , las resistencias a la transferencia de masa externa deben disminuir (por definición de  $\sigma_G$ ), con lo cual, el  $\eta$  se incrementa.

Siendo  $K_G$  la constante de adsorción del gas en el sitio activo, y  $G^*$  la concentración de equilibrio del reactivo gaseoso en el líquido, el valor del parámetro  $K_G G^*$  es inherente del sistema y puede ser modificado cambiando el catalizador o el sistema de reacción (reactivo gaseoso y/o líquido donde se disuelve).



**Figura V.5.** Perfiles de  $\eta$  vs.  $\phi_0$  para una cinética tipo Langmuir Hinshelwood asociativa. Ref.: geometría esférica (línea sólida), geometría planar (línea punteada). Para  $\sigma_G = 10$ , Ref.:  $K_G G^* = 0,1$  (gris claro), 1 (gris oscuro), 10 (negro).



**Figura V.6.** Error relativo porcentual para el factor de efectividad global entre geometría esférica y planar, correspondiente a una cinética tipo Langmuir Hinshelwood asociativa. Ref.:  $K_G G^* = 0,1$  (—), 1 (- - -), 10 (- · -).  $\sigma_G = 0,6$  (gris oscuro), 5 (gris claro), 10 (negro).

En la Figura V.6 se muestra el error relativo porcentual para el factor de efectividad global cometido al no considerar la geometría apropiada. Se consideraron los valores de  $K_G G^*$  antes mencionados y  $\sigma_G=0,6, 5$  y  $10$ . La combinación de estos dos parámetros originan las nueve curvas presentadas. Los máximos errores se encuentran en  $\phi_0 \sim 2$  para  $K_G G^*=0,1$  y  $1$ , y para  $\phi_0 \sim 6$  para  $K_G G^*=10$ .

En las gráficas convencionales de  $\eta_c$  versus  $\phi_0$  se encuentra que a  $\phi_0 \rightarrow 0$ ,  $\eta_c \rightarrow 1$  para todas las geometrías, dado que en esa zona los efectos cinéticos son dominantes. En la zona de control difusional,  $\phi_0 \rightarrow \infty$ ,  $\eta_c \rightarrow 0$ . En la zona de control mixto ( $1/3 < \phi_0 < 5$ ) donde compiten los efectos cinéticos y difusionales, la geometría tiene su mayor efecto sobre  $\eta_c$  [5].

Para  $\phi_0 \sim 2$ , puede observarse que los menores errores ( $\sim 8\%$ ) se encuentran para el menor valor de  $\sigma_G$  ( $K_G G^*$  constante). En esta situación, las resistencias externas a la transferencia de masa son importantes. El factor de efectividad global comprende la sumatoria de los efectos difusionales, internos y externos, y al ser comparativamente mayor la externa, pierde importancia el transporte intrapartícula, y por ende el efecto de la geometría. Por otro lado, para mayores valores de  $\sigma_G$  ( $5$  y  $10$ , con  $K_G G^*$  constante), las curvas se aproximan y los errores máximos son próximos al  $14\%$  ( $\phi_0 \sim 6$ ). Cuando la resistencia a la transferencia de masa externa es despreciable (altos valores de  $\sigma_G$ ), el máximo error encontrado entre geometrías corresponde al del factor de efectividad catalítico. La máxima diferencia encontrada en el factor de efectividad catalítico entre

geometría esférica y placa plana es alrededor del 16 %, y ocurre para  $\Phi_0=1,6$  [46].

Cuando se mantiene constante  $\sigma_G$ , al incrementar el valor de  $K_G G^*$ , paralelamente aumenta el transporte de masa externo, como se mencionó anteriormente, esta mejora en el transporte enmascara los efectos geométricos. Por esta razón, los máximos errores (mayores diferencias entre esfera y placa plana) pasan a presentarse a mayores  $\Phi_0$ , donde empieza a pesar el control difusional interno.

#### V.5.2. Cinética tipo ley de la potencia

Cuando una reacción puede ser representada de acuerdo a una cinética tipo ley de la potencia, tendremos que:

$$\Omega_G = k_m G^m \quad (\text{V. 66})$$

$$R_G = \eta_C w k_m G_S^m \quad (\text{V. 67})$$

Reagrupando las Ecuaciones V.46 y V.67 y utilizando la definición del factor de efectividad global (Ecuación V.43) se obtiene:

$$\eta = \eta_C \left(1 - \frac{\eta}{\sigma_G}\right)^m \quad (\text{V. 68})$$

Donde  $\eta_C$  es el factor de efectividad catalítico para una geometría planar definido de acuerdo a la Ecuación V.51 y  $\sigma_G$  se define de acuerdo a la Ecuación V.45.

Como es de esperar, para el caso particular donde la resistencia a la difusión intrapartícula es despreciable,  $\eta_c$  será igual a la unidad por lo que la Ecuación V.68 se simplificará notablemente.

El factor de efectividad generalizado puede ser obtenido a partir de la aproximación propuesta por Bischoff (Ecuación V.47), considerando el tipo de cinética en cuestión de acuerdo a la siguiente expresión para el módulo de Thiele:

$$\phi = X \left[ \left( \frac{m+1}{2} \right) \frac{\rho_c k_m G_S^{m-1}}{D_e} \right]^{1/2} \quad (\text{V. 69})$$

Este mismo factor puede ser expresado en función del factor de efectividad global utilizando las Ecuaciones V.46 y V.69 como:

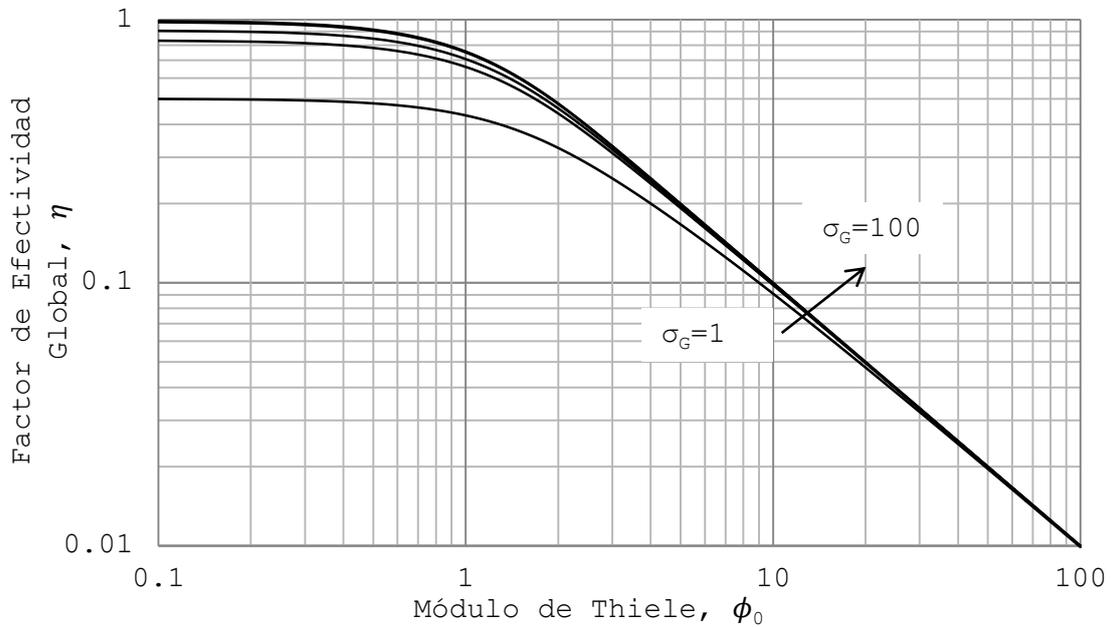
$$\phi = \phi_0 \left( 1 - \frac{\eta}{\sigma_G} \right)^{(m-1)/2} \quad (\text{V. 70})$$

Dónde:

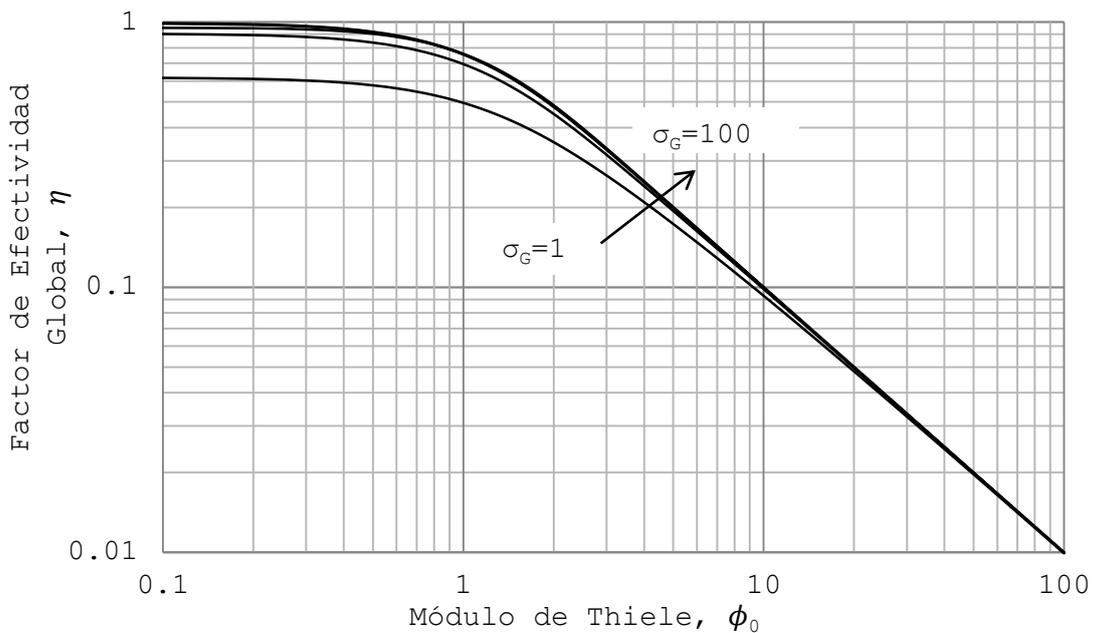
$$\phi_0 = X \left[ \left( \frac{m+1}{2} \right) \frac{\rho_c k_m (G^*)^{m-1}}{D_e} \right]^{1/2} \quad (\text{V. 71})$$

De acuerdo a la cinética tipo ley de la potencia propuesta por Hashimoto et al. [39], la cual se describió anteriormente, existirán compuestos que siguen un orden de reacción 1 y otros  $\frac{1}{2}$ . Como ya se mencionó, las representaciones gráficas del factor de efectividad global pueden ser utilizadas directamente con el fin de calcular la velocidad de reacción sin la necesidad de

recurrir a cálculos rigurosos. Las Figuras V.7 y V.8 representan el factor de efectividad global  $\eta$  vs.  $\phi_0$  con  $\sigma_G$  como parámetro adquiriendo valores iguales a 1, 5, 10, 50 y 100.

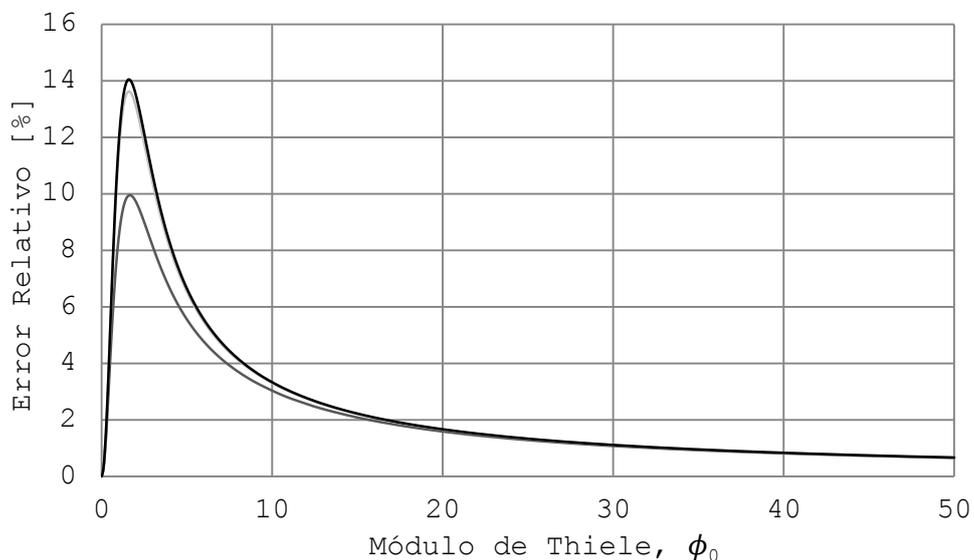


**Figura V.7.** Factor de efectividad global para una reacción de primer orden en una placa plana.



**Figura V.8.** Factor de efectividad global para una reacción de orden  $\frac{1}{2}$  aplicado a una geometría planar.

Análogamente al análisis realizado para una cinética tipo Langmuir Hinshelwood, se realizó la comparación entre geometrías para la cinética tipo ley de la potencia. En la Figura V.9 se presenta el error relativo porcentual para el factor de efectividad global entre geometría esférica y planar con cinética de orden  $\frac{1}{2}$ . Se consideraron los valores de  $\sigma_G = 1, 10$  y  $100$ . Los máximos errores se encuentran en  $\phi_0 = 1,7$  y son de  $\sim 10\%$  para  $\sigma_G = 1$  y  $\sim 14\%$  para  $\sigma_G = 10$  y  $100$ . Las diferencias se reducen cuando aumentan las resistencias a la transferencia de masa externa. Por otro lado, los errores máximos se aproximan cuando los efectos difusionales externos se hacen despreciables, alcanzado su valor más elevado, y que se corresponde con las diferencias entre los factores de efectividad catalítico para las diferentes geometrías.



**Figura V.9.** Error relativo porcentual para el factor de efectividad global entre geometría esférica y planar, correspondiente a una cinética de orden  $\frac{1}{2}$ . Ref.:  $\sigma_G = 1$  (gris oscuro),  $10$  (gris claro),  $100$  (negro).

### V.5.3. Cinética de orden 0

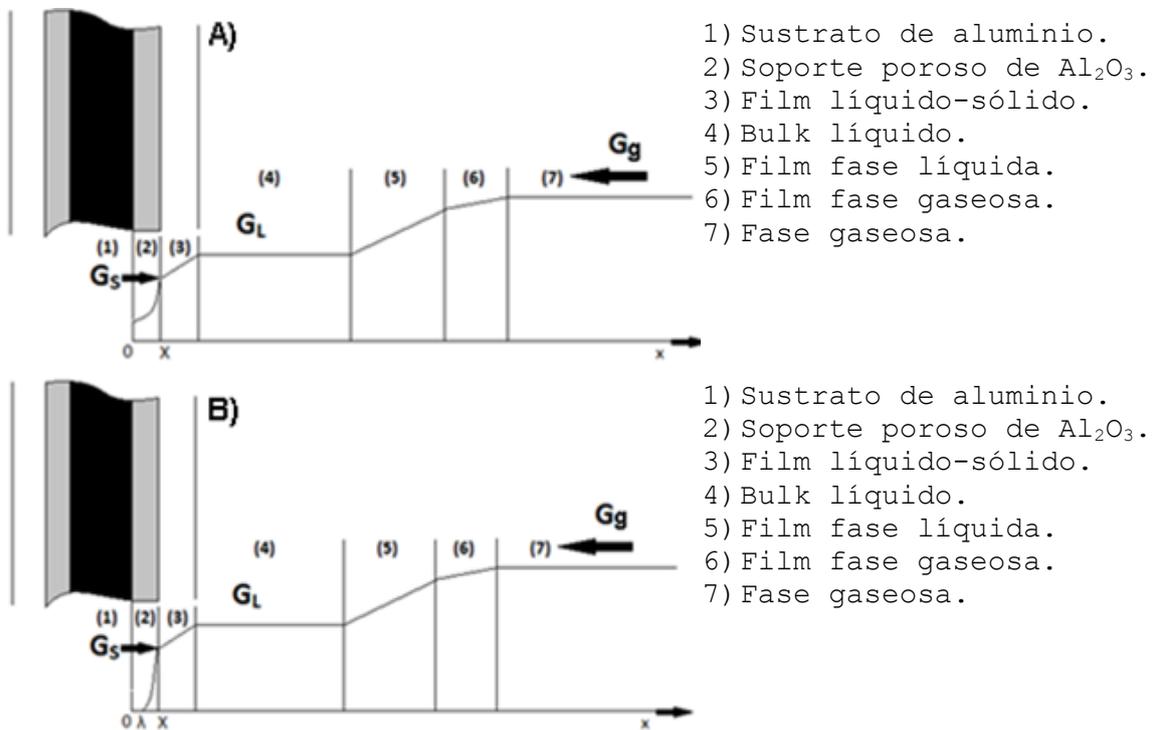
Como ya se ha mencionado, los reactores slurry en tres fases son utilizados comúnmente en diversas aplicaciones a nivel industrial. La velocidad de reacción en estos sistemas es afectada a menudo por la transferencia de masa gas-líquido y líquido-sólido y por la difusión intrapartícula.

Sin embargo, en muchos sistemas catalíticos tipo slurry, la velocidad de reacción observada es independiente de la concentración de la fase gaseosa, con lo cual la cinética de la reacción sigue un orden aparente cero.

En el caso particular de la reacción de hidrogenación de aceites vegetales, la cual se encuentra gobernada por una cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood, existen como ya se mencionó anteriormente dos posibilidades, que el hidrógeno se adsorba sobre la superficie del catalizador en forma asociativa o disociativa de acuerdo a las Ecuaciones V.50 y V.60. Santacesaria et al. [41] aseguran que bajo ciertas circunstancias, por ejemplo el hecho de utilizar catalizadores altamente activos con elevadas constantes de adsorción como el paladio, generan que el orden de la reacción sea intrínsecamente cero respecto al reactante gaseoso, hecho que puede corroborarse al observar las Ecuaciones V.50 y V.60, donde de acuerdo a la hipótesis anterior el cubrimiento de la superficie activa del catalizador sería total.

Ramachandran y Chaudhari [38,47,48] proponen un procedimiento para el cálculo del factor de efectividad en reacciones en tres fases donde el orden de reacción es intrínsecamente cero

respecto al reactante gaseoso. De acuerdo con este enfoque, existen dos posibilidades tal como se muestra en la Figura V.10: (A) la concentración de hidrógeno dentro de los poros del catalizador nunca es cero, en este caso, las velocidades de reacción no son afectadas por el perfil de concentración y el factor de efectividad siempre es igual uno, (B) la concentración de hidrógeno se hace cero antes de llegar al fondo del poro, en este caso, el factor de efectividad es siempre menor a uno.



**Figura V.10.** Perfiles de concentración para una reacción de orden cero. Ref.: A) Efectos difusionales despreciables, B) Efectos difusionales apreciables.

Los autores han obtenido el factor de efectividad global basados en un pellet de catalizador esférico, el cual no aplica a los sistemas monolíticos en estudio por lo cual se desarrolló análogamente dicho parámetro considerando la geometría planar del sistema en cuestión.

Los enfoques para el análisis de difusión y reacción dentro de los poros de un catalizador esférico han sido estudiados ampliamente [49,50]. Siguiendo un desarrollo análogo, se obtiene que el balance de masa para una especie genérica  $G$  (reactante gaseoso, en nuestro caso particular el  $H_2$ ) dentro de los poros de una placa catalítica para una reacción de orden cero viene dado por:

$$D_e \frac{d}{dx} \frac{dG}{dx} = k_0 \rho_c \quad (\text{V. 72})$$

Donde las condiciones de borde son:

$$\{x = X; G = G_S\} \left\{x = \lambda; \frac{dG}{dx} = 0\right\} \quad (\text{V. 73})$$

Siendo una restricción adicional el hecho de que la concentración de  $G$  debe ser cero en la longitud  $\lambda$ .

$$\{x = \lambda; G = 0\} \quad (\text{V. 74})$$

La solución de la Ecuación V.72 sujeta a sus correspondientes condiciones de borde (V.73) es:

$$G = G_S + \frac{k_0 \cdot \rho_c}{D_e} \left[ \frac{x^2}{2} - \lambda X - \frac{X^2}{2} + \lambda X \right] \quad (\text{V. 75})$$

El valor de  $G_S$  para el cual la concentración cae a cero en el centro del catalizador únicamente se obtiene estableciendo  $\lambda = 0$

y  $x = 0$  en la Ecuación V.75. Este valor es llamado  $G_{S\text{critico}}$ , dado por:

$$G_{S\text{critico}} = \frac{k_0 \rho_c X^2}{2 D_e} \quad (\text{V. 76})$$

Si el valor de  $G_S$  bajo las condiciones de operación es más grande que  $G_{S\text{critico}}$ , entonces la concentración dentro del catalizador deberá ser finita en todo punto, mientras que si  $G_S < G_{S\text{critico}}$ , la concentración será cero en algún punto denominado  $\lambda$ .

La tasa global de transferencia de masa desde el gas hacia la superficie externa del sólido es:

$$R_G = \left[ \frac{G_g}{H} - G_S \right] M_G \quad (\text{V. 77})$$

La velocidad de la reacción química cuando  $G_S$  mayor o igual a  $G_{S\text{critico}}$  es:

$$R_G = w k_0 \quad (\text{V. 78})$$

Eliminando  $R_G$  de las Ecuaciones V.77 y V.78 se obtiene:

$$G_S = \frac{G_g}{H} - w k_0 M_G^{-1} \quad (\text{V. 79})$$

Sustituyendo este valor de  $G_S$  en la Ecuación V.76 se obtiene el valor crítico de concentración de  $G$  en la fase gaseosa sobre

el cual la concentración de  $G$  permanece distinta a cero dentro del catalizador para las condiciones de operación dadas. Este comportamiento puede ser expresado como:

$$\frac{G_{g\text{ crítico}}}{H} = \frac{k_0 \rho_c X^2}{2 D_e} + w k_0 M_G^{-1} \quad (\text{v. 80})$$

Si la concentración de  $G$  en la fase gaseosa,  $G_g$ , es mayor al valor crítico anterior, entonces no existen limitaciones a la transferencia de masa y la velocidad estará dada por la Ecuación V.78. Si  $G_g < G_{g\text{ crítico}}$  entonces la concentración se haría cero en  $x = \lambda$  dentro del catalizador. La reacción ocurre entonces solo en la región comprendida entre  $\lambda$  y  $X$ . De esta manera la velocidad está dada por:

$$R_G = w k_0 \left[ 1 - \frac{\lambda}{X} \right] \quad (\text{v. 81})$$

Utilizando la condición (V.74), el valor de  $G_S$  quedaría expresado como:

$$G_S = \frac{k_0 \rho_c X^2}{2 D_e} \left[ \left( \frac{\lambda}{X} \right)^2 + 1 - 2 \frac{\lambda}{X} \right] \quad (\text{v. 82})$$

Sustituyendo este valor en la Ecuación V.77 tenemos:

$$R_G = M_G \left[ \frac{G_g}{H} - \frac{k_0 \rho_c}{2 D_e} (\lambda^2 + X^2 - 2 X \lambda) \right] \quad (\text{v. 83})$$

Nuevamente se introducirá el concepto de factor de efectividad global, en este caso para una reacción slurry de orden cero en vistas de poder calcular la velocidad de reacción. Este concepto posee la ventaja de que todos los parámetros relevantes pueden ser dispuestos en grupos dimensionales convenientemente definidos para luego representar los resultados gráficamente. Dichos gráficos eliminan la necesidad de realizar cálculos por prueba y error para la velocidad de reacción.

Tal como se mencionó anteriormente, el factor de efectividad global para un reactor tipo slurry,  $\eta$ , se define como la relación entre la velocidad de reacción química observada con respecto a la velocidad de reacción en ausencia de limitaciones al transporte de masa.

Para el caso analizado, el factor de efectividad global queda determinado por la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{R_G}{w k_0} \quad (\text{V. 84})$$

De la Ecuación V.81 se observa que:

$$\eta = 1 - \frac{\lambda}{X} \quad (\text{V. 85})$$

La velocidad de reacción, si el proceso es controlado enteramente por la transferencia de masa gas-líquido y líquido-sólido, es:

$$R_G = \frac{G_g}{H} M_G \quad (\text{V. 86})$$

Mientras que el correspondiente valor para el factor de efectividad puede ser definido como un parámetro adimensional de transferencia de masa externa:

$$\sigma_G = \frac{G_g M_G}{w k_0} \quad (\text{V. 87})$$

Dividiendo la Ecuación V.83 por  $w k_0$  y reordenando se obtiene:

$$\eta = \sigma_G \left[ 1 - \frac{k_0 X^2 \rho_c H}{2 D_e G_g} \left( \left( \frac{\lambda}{X} \right)^2 + 1 - 2 \frac{\lambda}{X} \right) \right] \quad (\text{V. 88})$$

Definiendo:

$$\phi^2 = \frac{k_0 X^2 \rho_c H}{D_e G_g} \quad (\text{V. 89})$$

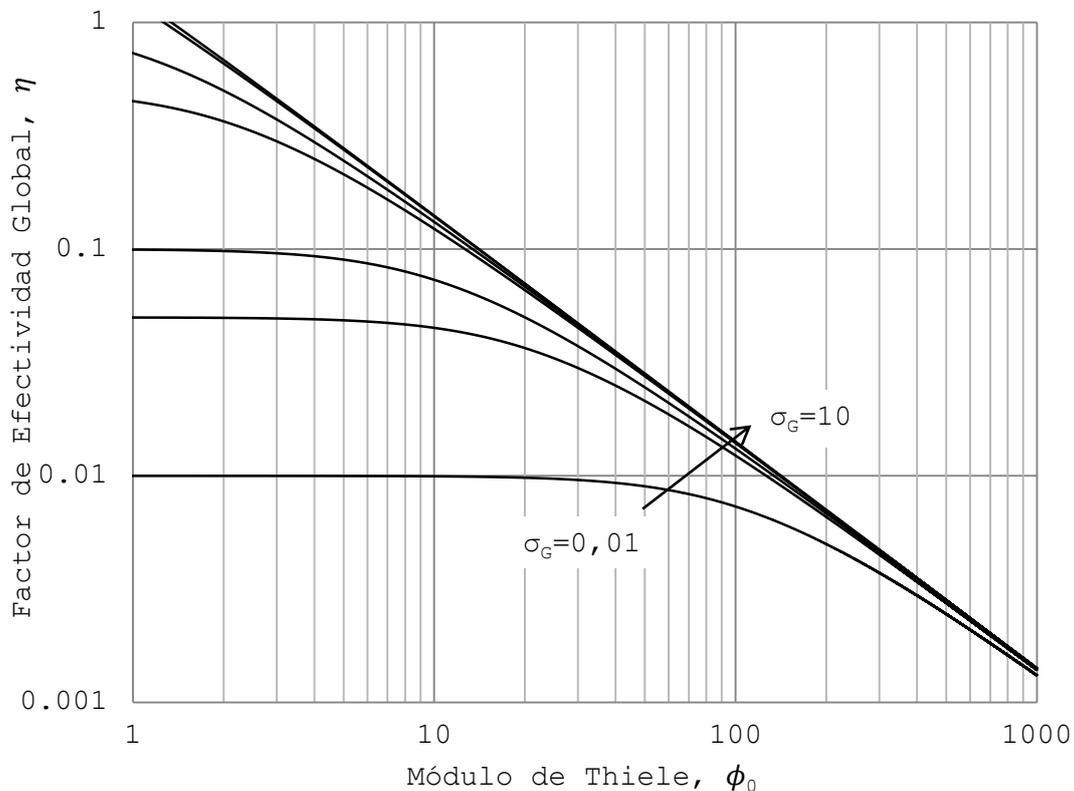
$$\frac{\lambda}{X} = 1 - \eta \quad (\text{V. 90})$$

Se obtiene la expresión final para el factor de efectividad de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\eta = \sigma_G \left[ 1 - \frac{\phi^2}{2} \{1 - 2(1 - \eta) + (1 - \eta)^2\} \right] \quad (\text{V. 91})$$

Tal como menciona Chaudari y Ramachandran en su trabajo [47], la Ecuación V.90 es una ecuación analítica implícita que describe el factor de efectividad para una reacción slurry de orden cero. Como puede observarse, el factor de efectividad  $\eta$  queda expresado como una función dependiente de  $\sigma_G$  y  $\phi^2$ , los cuales se definen de acuerdo a las Ecuaciones V.87 y V.89. La

Ecuación V.91 puede ser representada gráficamente como un diagrama de  $\eta$  vs.  $\phi$  con  $\sigma_G$  como un parámetro. En este caso se propusieron valores para  $\sigma_G=0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5, 10$ . El valor de  $\eta$  puede luego observarse gráficamente sin recurrir a cálculos numéricos, de acuerdo a la Figura V.11. Cabe aclarar que los parámetros  $\sigma_G$  y  $\phi$  están fijos para una dada operación slurry. Una vez conocido el valor de  $\eta$ , la velocidad de reacción puede ser calculada de acuerdo a la Ecuación V.84.

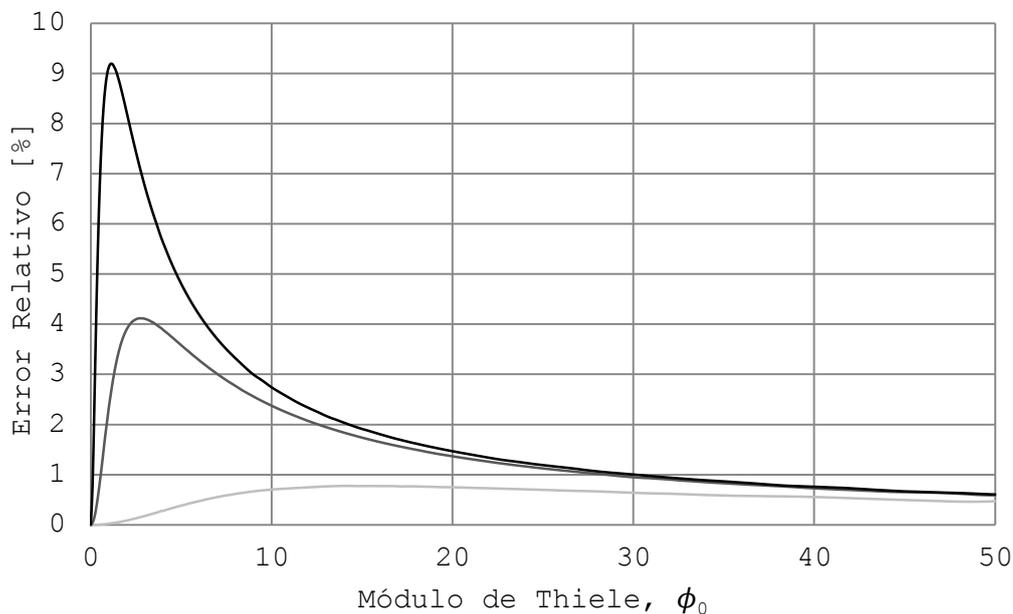


**Figura V.11.** Efecto del parámetro  $\sigma_G$  visualizado en un gráfico  $\eta$  vs.  $\phi_0$  para una reacción de orden cero en geometrías planares.

Nuevamente, al igual que para el caso de las cinéticas analizadas anteriormente, se comparan los resultados obtenidos para las geometrías esférica y planar.

En la Figura V.12 se presenta el error relativo porcentual para el factor de efectividad global entre geometría esférica y planar con cinética de orden cero. Se consideraron los valores de  $\sigma_G=0,1, 0,5$  y  $1$ . Los máximos errores se encuentran en  $\phi_0 \sim 0,9$  (9 %) para  $\sigma_G=1$  y  $10$ , y para  $\phi_0 \sim 2$  (4 %) para  $\sigma_G=0,5$ .

Esta gráfica muestra la misma tendencia presentada por las Figuras V.6 y V.9.



**Figura V.12.** Error relativo porcentual para el factor de efectividad global entre geometría esférica y planar, correspondiente a una cinética de orden cero. Ref.:  $\sigma_G = 0,1$  (gris claro),  $0,5$  (gris oscuro),  $1$  (negro).

## V.6. Conclusiones

Se presentaron los diferentes criterios a fin de determinar las limitaciones a la transferencia de calor, tanto dentro de los poros del catalizador como entre éste y el seno del fluido. A tal fin se recurrió a criterios ampliamente utilizados como a

correlaciones específicas teniendo en cuenta el sistema en estudio.

Del mismo modo, los coeficientes de transporte de masa externos e interno fueron analizados como función de las condiciones operativas y de las características geométricas del catalizador.

A fin de comprender los fenómenos asociados a la transferencia de masa y a la reacción en sí misma, los criterios de Weitz-Prater y Carberry fueron analizados.

Se obtuvieron las soluciones analíticas del factor de efectividad global, teniendo en cuenta la geometría planar del catalizador y el sistema trifásico en estudio. Se postularon diferentes tipos de cinéticas: Langmuir-Hinshelwood, ley de la potencia y orden cero. De este modo se obtuvieron expresiones implícitas del factor de efectividad global como función del módulo de Thiele y de los parámetros externos de transferencia de masa. Los resultados obtenidos fueron analizados para un set de valores correspondientes a los parámetros representativos, pudiéndose observar que errores de hasta un 14 % pueden ser cometidos al no considerar la geometría adecuada.

La totalidad de los resultados obtenidos se presentan como un complemento necesario a fin de conocer las características del sistema en estudio, y estudiar la cinética de la reacción bajo la configuración de reactor con agitador monolítico.

### V.7. Nomenclatura

Letras romanas

$a$  = Eje mayor del canal, [m].

$a_L$  = Área interfacial por unidad de volumen de líquido, [ $m_{GL}^2 m_L^{-3}$ ].

$a_S$  = Área de interfase líquido – sólido, [ $m^2$ ].

$A$  = Área de flujo, [ $m^2$ ].

$A_a$  = Fracción de área frontal abierta [51], [Adimensional].

$b$  = Parámetro geométrico (Fig. V. 1), [m].

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

$c$  = Eje menor del canal, [m].

$C_1$  = Constante Ecuación V. 9, [Adimensional].

$C_2$  = Constante Ecuación V. 9, [Adimensional].

$C_3$  = Constante Ecuación V. 9, [Adimensional].

$C^*$  = Velocidad media adimensional en la pared del ducto, [Adimensional].

$C_D$  = Concentración de dienos, [ $mol m^{-3}$ ].

$C_{H_2}$  = Concentración del  $H_2$ , [ $mol m^{-3}$ ].

$C_{H_2}^*$  = Solubilidad del hidrógeno en el aceite, [ $kmol m^{-3}$ ].

$C_{H_2}^S$  = Concentración de  $H_2$  en la superficie del catalizador, [ $mol m^{-3}$ ].

$C_{H_2,0}$  = Concentración de hidrógeno en el tiempo cero, [ $mol m^{-3}$ ].

$C_{H_2,b}$  = Concentración de hidrógeno en el seno del líquido, [ $mol m^{-3}$ ].

$C_{H_2,i}$  = Concentración de hidrógeno en la interfase gas – líquido, [ $mol m^{-3}$ ].

$C_i$  = Concentración de la especie  $i$  ( $i = H_2$  y  $TG$ ), [ $mol m^{-3}$ ].

$C_M$  = Concentración de monoenos, [ $mol m^{-3}$ ].

$C_S$  = Concentración de saturado, [ $mol m^{-3}$ ].

$C_{TG}$  = Concentración del triglicérido, [ $mol m^{-3}$ ].

$Ca$  = Número de Carberry, [Adimensional].

$Ca_{GL}$  = N° de Carberry para transferencia gas – líquido, [Adimensional].

$Ca_{LS}$  = N° de Carberry para transferencia líquido – sólido, [Adimensional].

$Cp$  = Capacidad calorífica del fluido, [ $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ ].

$D$  = Difusividad molecular, [ $m^2\ s^{-1}$ ].

$D_a$  = Diámetro del agitador, [m].

$D_e$  = Difusividad efectiva, [ $m^2\ s^{-1}$ ].

$De_{H_2}$  = Difusividad efectiva del  $H_2$ , [ $m^2\ s^{-1}$ ].

$De_{TG}$  = Difusividad efectiva del triglicérido, [ $m^2\ s^{-1}$ ].

$D_{H_2}$  = Difusividad molecular del  $H_2$ , [ $m^2\ s^{-1}$ ].

$D_m$  = Diámetro del monolito, [m].

$D_{TG}$  = Difusividad molecular del triglicérido, [ $m^2\ s^{-1}$ ].

$e$  = Relación de aspecto =  $\frac{c}{a}$ , [Adimensional].

$G$  = Concentración genérica del gas, [ $mol\ m^{-3}$ ].

$G^*$  = Conc. del gas en el líquido en equilibrio con el gas, [ $mol\ m^{-3}$ ].

$G_g$  = Concentración del gas en la fase gaseosa, [ $mol\ m^{-3}$ ].

$G_{g\text{critico}}$  = Concentración del gas en la fase gaseosa crítica (Ec. V. 80), [ $mol\ m^{-3}$ ].

$G_s$  = Concentración del gas en la superficie del catalizador, [ $mol\ m^{-3}$ ].

$G_{s\text{critico}}$  = Concentración del gas en la sup. del cat. crítica (Ec. V. 76), [ $mol\ m^{-3}$ ].

$h$  = Coeficiente de transferencia de calor, [ $J\ s^{-1}\ K^{-1}\ m^{-2}$ ].

$H$  = Constante de Henry, [ $m_{Líquido}^3\ m_{Gas}^{-3}$ ].

$I$  = Corriente eléctrica, [A].

$k_0$  = Constante cinética (ec. V. 49), [ $mol\ kg_{Pd,exp.}^{-1}\ s^{-1}$ ].

$k_{GL}$  = Coeficiente de transferencia gas – líquido, [ $m_L^3\ m_{GL}^{-2}\ s^{-1}$ ].

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

$k_m$  = Constantes cinéticas de orden  $m$ , [Unidad dependiente del orden].

$k_{P1}$  = Reagrupación de constantes (Ec.V. 53),  $[m^3 \text{ kg}_{Pd,exp.}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ .

$K_G$  = Constante de adsorción del gas,  $[m^3 \text{ mol}^{-1}]$ .

$K_S/K_M$  = Relación entre constantes de adsorción, [Adimensional].

$l$  = Brazo de torsión, [m].

$L = \sqrt{A}$  = Longitud característica, [m].

$L_C$  = Longitud del canal, [m].

$L_h$  = Longitud de entrada hidrodinámica, [m].

$L_T$  = Longitud de entrada térmica, [m].

$m$  = Orden de reacción, [Adimensional].

$M_G$  = Suma de las resistencias a la transferencia de masa,  $[\text{s}^{-1}]$ .

$N_C = \frac{\mu_D v}{\gamma}$  = Número de capilaridad, [Adimensional].

$Nu = \frac{h L}{\lambda_f}$  = Número de Nusselt, [Adimensional].

$Nu_{\sqrt{A}}$  = Número de Nusselt (Ec.V. 9), [Adimensional].

$P$  = Presión, [Pa].

$P_0$  = Presión con el reactor despresurizado, [Pa].

$P_f$  = Presión final de la experiencia, [Pa].

$P_m$  = Presión inicial de la experiencia con el reactor presurizado, [Pa].

$Pr = \frac{C_p \mu_D}{\lambda_f}$  = Número de Prandtl, [Adimensional].

$r_G$  = Velocidad de reacción máxima en el cat. basada en  $G_s$ ,  $[\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}]$ .

$r_{H_2}$  = Velocidad de reacción,  $[\text{mol s}^{-1} \text{ kg}_{cat.}^{-1}]$ .

$r_{max}$  = Velocidad de reacción por unidad de volumen de cat.,  $[\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}]$ .

$r_{obs.}^{cat.}$  = Vel. de reacción observa por unidad de masa de cat.,  $[\text{mol s}^{-1} \text{ kg}_{cat.}^{-1}]$ .

$r_{obs.}^{liq.}$  = Velocidad de reacción observada por volumen de líquido,  $[\text{mol s}^{-1} \text{ m}_{liq.}^{-3}]$ .

$R$  = Constante universal de los gases,  $[\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$ .

$R_G$  = Velocidad de reacción por unidad de volumen de reactor,  $[\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}]$ .

$$Re_D = \frac{\rho v D_h}{\mu_D} = \text{Número de Reynolds, [Adimensional]}.$$

$$Re_L = \frac{\rho v L}{\mu_D} = \text{Número de Reynolds, [Adimensional]}.$$

$$Sc = \frac{\mu_D}{\rho D} = \text{Número de Schmidt, [Adimensional]}.$$

$$Sh = \frac{k_{LS} D_h}{D} = \text{Número de Sherwood, [Adimensional]}.$$

$$t = \text{Tiempo, [s]}.$$

$$t_0 = \text{Tiempo inicial, [s]}.$$

$$T = \text{Temperatura, [K]}.$$

$$T_B = \text{Temperatura en el bulk, [K]}.$$

$$T_s = \text{Temperatura en la superficie del catalizador, [K]}.$$

$$v = \text{Velocidad del fluido, [m s}^{-1}\text{]}.$$

$$V = \text{Voltaje, [V]}.$$

$$w = \text{Masa de catalizador por unidad de volumen de reactor, [kg}_{Pd,exp} \cdot m_{aceite}^{-3}\text{]}.$$

$$W = \text{Consumo de potencia del motor del agitador, [W]}.$$

$$x = \text{Distancia dentro de los poros del catalizador en la dirección } x, [m].$$

$$X = \text{Espesor del soporte catalítico, [m]}.$$

$$z = \text{Posición axial dentro del canal del monolito, [m]}.$$

$$z^* = \frac{z Re_L Pr}{L} = \text{Posición axial adimensional, [Adimensional]}.$$

Letras griegas

$$\beta = \text{Ángulo de corrugación del canal, [°]}.$$

$$\gamma = \text{Tensión superficial entre las fases, [kg s}^{-2}\text{]}.$$

$$\Delta H = \text{Calor de reacción, [J mol}_{H_2}^{-1}\text{]}.$$

$$\Delta P = \text{Caída de presión en los canales del monolito, [Pa]}.$$

$$\Delta T_{max} = \text{Máximo gradiente de temperatura intraporoso, [K]}.$$

$\varepsilon =$  Porosidad del catalizador,  $[m_{liq}^3 m_{cat}^{-3}]$ .

$\eta =$  Factor de efectividad global, [Adimensional].

$\eta_c =$  Factor de efectividad catalítico, [Adimensional].

$\theta_{H_2}^A =$  Fracción de sitios ocupados por el  $H_2$  (asociativo), [Adimensional].

$\theta_{H_2}^D =$  Fracción de sitios ocupados por el  $H_2$  (disociativo), [Adimensional].

$\vartheta =$  Constante geométrica (Tabla 5/10 [52]), [Adimensional].

$\lambda =$  Distancia desde el centro del catalizador donde  $G$  es cero, [m].

$\lambda_e =$  Conductividad térmica efectiva,  $[J m^{-1} s^{-1} K^{-1}]$ .

$\lambda_f =$  Conductividad térmica del fluido,  $[J m^{-1} s^{-1} K^{-1}]$ .

$\lambda_s =$  Conductividad térmica del sólido,  $[J m^{-1} s^{-1} K^{-1}]$ .

$\mu_D =$  Viscosidad dinámica,  $[kg m^{-1} s^{-1}]$ .

$\varpi =$  Masa de catalizador, [kg].

$\rho =$  Densidad del fluido,  $[kg m^{-3}]$ .

$\rho_c =$  Masa de metal activo expuesto por unidad de volumen de catalizador,  $[kg m^{-3}]$ .

$\sigma_G =$  Cociente entre transf. de masa y reacción qca. máximas, [Adimensional].

$\tau =$  Torque, [N.m].

$\tau_1 =$  Valor del torque para el agitador con monolitos, [N m].

$\tau_0 =$  Valor del torque unicamente para el agitador sin los monolitos, [N m].

$\dagger =$  Tortuosidad del catalizador, [Adimensional].

$\varphi =$  Parámetro de forma, [Adimensional].

$\phi =$  Módulo de Thiele generalizado (Ec. V. 47), [Adimensional].

$\phi_0 =$  Módulo de Thiele, [Adimensional].

$\Phi =$  Número de Weitz – Prater, [Adimensional].

$\Phi_{H_2} =$  Número de Weitz – Prater para el  $H_2$ , [Adimensional].

$\Phi_{TG} =$  Número de Weitz – Prater para el triglicérido, [Adimensional].

$\omega =$  Velocidad angular del agitador,  $[s^{-1}]$ .

$\Omega_G =$  *Velocidad de reacción local por unidad de masa de cat.*,  $[\text{mol kg}_{Pd,exp.}^{-1} \text{s}^{-1}]$ .

Subíndices

$H_2 =$  *Hidrógeno.*

$TG =$  *Triglicéridos.*

## V.8. Referencias

1. M. Fernández, G. Tonetto, G. Crapiste, D. Damiani, *Int. J. Chem. React. Eng.* 5 (2005) Article A10
2. R. Broekhuis, R. Machado, A. Nordquist, *Catal. Today* 69 (2001) 87
3. J. Heiszwolf, L. Engelvaart, M. van den Eijnden, M. Kreutzer, F. Kapteijn, J. Moulijn, *Catal. Today* 56 (2001) 805
4. R. Edvinsson Albers, M. Houterman, T. Vergunst, E. Grolman, J. Moulijn, *AIChE J.* 44 (1998) 2459
5. G. Froment, K. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design, Second Edition*, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 1990
6. R. Edvinsson, A. Cybulski, *Chem. Eng. Sci.* 49(24B) (1994) 5653
7. V. Hatziantoniou, B. Andersson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 21 (1982) 451
8. G. Bercic, A. Pintar, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 3709
9. M. Kashid, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 3876
10. M. Kreutzer, P. Du, J. Heiszwolf, F. Kapteijn, J. Moulijn, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 6015
11. M. Kreutzer, F. Kapteijn, J. Moulijn, J. Heiszwolf, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 5895
12. A. Edvinsson, M. Houterman, T. Vergunst, E. Grolman, J. Moulijn, *AIChE J.* 44(11) (1998) 2459
13. A. Cybulski, J. Moulijn, *Chem. Eng. Sci.* 49(19) (1994) 19

14. S. Irandoust, B. Andersson, *Cat. Rev.-Sci. Eng.* 30(3) (1988) 341
15. R. Shah, A. London, *Advances in heat transfer*, Volume 1, Supplement 1, Academic Press, New York, USA, 1978
16. I. Hoek, *Towards the catalytic application of a monolithic stirrer reactor*, Ph.D. Thesis, Technische Universiteit Delft, Delft, Netherlands, 2004
17. R. Bird, W. Stewart, E. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 1960
18. M. Lévêque, *Ann. Mines.* 13 (1928) 276
19. H. Martin, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 3217
20. A. Skelland, *Diffusional Mass Transfer*, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 1974
21. Y. Muzychka, M. Yovanovich, *J. Heat Transfer* 126 (2004) 54
22. S. Churchill, H. Ozoe, *J. Heat Transfer* 95 (1973) 78
23. H. Baehr, K. Stephan, *Heat Transfer*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1998
24. K. Stephan, *Chem. Ing. Tech.* 31 (1959) 773
25. F. Kreith, *Principles of Heat Transfer*, Second Edition, International Textbook Co., Scranton, USA, 1965
26. P. Wibulswas, *Laminar Flow Heat Transfer in Noncircular Ducts*, Ph.D. Thesis, London University, London, UK, 1966
27. J. Sánchez M., *Estudio de la utilización de catalizadores y reactores estructurados en la hidrogenación de aceites*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2011

28. H. Nouredдини, B. Teoh, L. Clements, J. Am. Oil Chem. Soc. 69 (1992) 1189
29. B. Esteban, J. Riba, G. Baquero, A. Rius, R. Puig, Biomass Bioenergy 42 (2012) 164
30. E. Garcia Rojas, J. Coimbra, J. Telis Romero, Int. J. Food Prop. 16 (2013) 1620
31. C. Prater, Chem. Eng. Sci. 8 (1958) 284
32. P. Auerkari, Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics, VTT, Otaniemi, Finland, 1996
33. B. Fillion, B. Morsi, Ind. Eng. Chem. Res. 41(4) (2002) 697
34. M. Teramoto, S. Tai, K. Nishii, H. Teranishi, Chem. Eng. J. 8 (1974) 223
35. E. Dietrich, C. Mathieu, H. Delmas, J. Jenck, Chem. Eng. Sci. 47(13-14) (1992) 3597
36. H. Fogler, L. Scott, Elements of Chemical Reaction Engineering, Third Edition, Prentice Hall, New Jersey, USA, 1999
37. K. Andersson, M. Hell, L. Löwendahl, N. Schöön, J. Am. Oil Chem. Soc. 51(4) (1974) 171
38. P. Ramachandran, R. Chaudhari, Can. J. Chem. Eng 58 (1980) 412
39. K. Hashimoto, K. Muroyama, S. Nagata, J. Am. Oil Chem. Soc. 48 (1971) 291
40. G. Gut, J. Kosinka, A. Prabucki, A. Schuerch; Chem. Eng. Sci. 34 (1979) 1051
41. E. Santacesaria, P. Parella, M. Di Serio, G. Borelli; Appl. Catal., A 116 (1994) 269

42. D. Boldrini, G. Tonetto, D. Damiani, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 12 (2014) 1
43. N. Sylvester, A. Kulkarni, J. Carberry; *Can. J. Chem. Eng.* 53 (1975) 313
44. P. Ramachandran, R. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 18 (1979) 703
45. K. Bischoff, *AIChE J.* 11 (1965) 351
46. R. Aris, *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*, Vol. I and II, Oxford University Press, London, UK, 1975
47. R. Chaudhari, P. Ramachandran, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 19 (1980) 201
48. R. Chaudhari, P. Ramachandran, *AIChE J.* 26 (1980) 177
49. A. Wheeler, *Adv. Catal.* 3 (1951) 323
50. E. Peterson, *Chemical Reactor Analysis*, Prentice Hall, New Jersey, USA, 1965
51. S. Gulati, *Chem. Ind.* 71 (1998) 15
52. R. Perry, D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York, USA. 1984



## CAPÍTULO VI

### MODELADO DEL REACTOR CON AGITADOR MONOLÍTICO

#### RESUMEN

Tal como se mencionó en los capítulos previos, la tecnología de catalizadores monolíticos, y su aplicación en reacciones trifásicas, resulta como una novedosa y atractiva aplicación debido a sus ventajas operativas. Tales condiciones, aportan una mejora sustancial tanto desde un punto de vista medioambiental como económico. La aplicación de dicha tecnología alternativa quedaría determinada básicamente por la capacidad de equiparar económicamente la tecnología convencional, asociada directamente a los costes energéticos y a la reutilizabilidad del catalizador.

Se desarrolla durante el presente capítulo un modelado matemático del reactor con agitador monolítico donde se incluyen las reacciones de hidrogenación e isomerización, la desactivación del catalizador y los fenómenos de transporte tanto internos como externos.

Los datos simulados del reactor pueden ser utilizados a fin de evaluar el comportamiento del catalizador, determinando de esta manera la viabilidad de su aplicación práctica.

D. Boldrini, D. Damiani, G. Tonetto, **Mathematical modeling of the partial hydrogenation of vegetable oil in a monolithic stirrer reactor**, AIChE J. 60(10) (2014) 3524-3533.

### VI.1. Introducción

La reacción de hidrogenación de aceites vegetales es un proceso ampliamente estudiado, un gran número de trabajos, patentes y libros han sido publicados tal como describe Ramachandran y Chaudhari [1]. Varios autores han estudiado esta reacción utilizando catalizadores de níquel (Hashimoto et al. [2], Marangozis et al. [3] y Gut et al. [4]; catalizadores de paladio (Cordoba and Harriot [5], Tsuto et al. [6], Santacesaria et al. [7], Fernandez et al. [8,9], Sanchez M. et al. [10] y Tonetto et al. [11]) y otros catalizadores (Koritala [12] y Szukalaska y Drozdowski [13]).

Se ha evaluado anteriormente el desempeño del catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al utilizado en la reacción de hidrogenación parcial de aceite de girasol, bajo la configuración de reactor con agitador monolítico [14], el cual ha mostrado muy buena estabilidad mecánica y una alta actividad al mismo tiempo que se observó un descenso en la actividad a través de los sucesivos reusos.

Es por ello que se planteó modelar el reactor bajo la configuración descrita, con el fin de proponer una política de uso adecuada logrando obtener la conversión deseada a lo largo de los sucesivos reusos (modificando temperatura y/o tiempo de reacción).

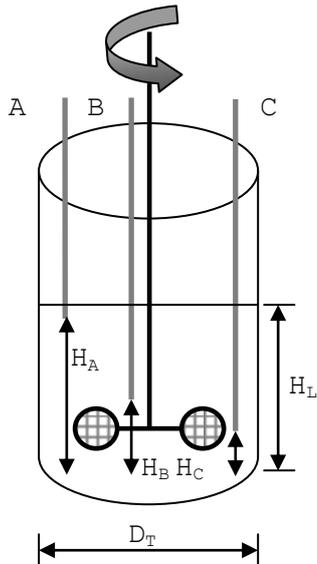
## VI.2. Modelo global del reactor

El reactor con agitador monolítico se modeló como un reactor semicontinuo ideal para el caso del  $H_2$  y como un reactor discontinuo para los reactivos y productos líquidos.

Las hipótesis consideradas en el modelado del reactor se detallan a continuación:

- Mezclado perfecto de los reactivos y productos en el tanque (los gradientes de concentración dentro del monolito fueron desestimados).
- Modelo heterogéneo teniendo en cuenta las resistencias a la transferencia de masa en la interfase gas-líquido y en el film líquido-sólido y considerando la resistencia a la difusión intrapartícula.
- Reactor isotérmico (considerando los resultados obtenidos en la Sección V.2).

La hipótesis de mezclado perfecto fue corroborada mediante dos diferentes técnicas. La primera consistió en adicionar un tubo de muestreo adicional, colocando el mismo en diferentes posiciones dentro del seno de la mezcla reactante de acuerdo a la Figura VI.1. El ensayo permitió realizar la toma de muestras en ubicaciones específicas dentro del reactor para un tiempo definido de reacción.



| Dimensiones características [m] |       |       |       |       |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $H_A$                           | $H_B$ | $H_C$ | $H_L$ | $D_T$ |
| 0,052                           | 0,023 | 0,011 | 0,08  | 0,064 |

**Figura VI.1.** Disposición de las tomas de muestra durante el test de mezclado.

En el segundo experimento se determinó el tiempo aproximado de mezclado mediante un método colorimétrico [15]. Un volumen equivalente al utilizado en los ensayos de reacción de una solución de NaOH coloreado con fenolftaleína fue añadido al reactor. Luego se agregó HCl a fin de decolorar la solución y determinar el tiempo de mezclado mediante observación directa. Por su parte, de existir una zona de mezclado diferencial, se destacaría la presencia de una zona coloreada mientras el resto del tanque se ha decolorado.

Las ecuaciones que gobiernan el comportamiento del reactor, bajo esta configuración, son las siguientes:

$$\frac{dC_j}{dt} = r_j \quad \text{(VI.1)}$$

$$F_{H_2}(t) = -r_{H_2} V \quad \text{(VI.2)}$$

### VI.2.1. Modelo cinético

Muchos autores han utilizado ecuaciones simplificadas a fin de representar la reacción de hidrogenación de aceites vegetales basadas en el grado de insaturación, como una cinética de primer orden o ley de la potencia. Otros estudios han incorporado las reacciones de isomerización de acuerdo a un mecanismo de Horiuti-Polanyi [16,17].

Los supuestos básicos para la determinación del modelo fueron [18]:

- Se asume que el hidrógeno y las moléculas de triglicérido no compiten por los mismos sitios activos. Esto se debe a que la molécula de aceite es voluminosa y se adsorbe sobre un sitio activo "tapando" una zona significativa de la superficie en donde otra molécula de triglicérido no podría adsorberse. El hidrógeno puede acceder y se ubica en los sitios que quedan entre la superficie catalítica y la molécula de triglicérido.
- La cantidad de sitios vacíos para el triglicérido es despreciable. Jonker [19] considera este supuesto para la reacción de hidrogenación con Ni. Rodrigo et al. [20] implícitamente realizan esta misma consideración.
- La adsorción de los triglicéridos está en el equilibrio.
- La adsorción del hidrógeno está en el equilibrio.

- Las fracciones de la superficie ocupadas por los intermediarios son despreciables, debido a su alta reactividad.
- La ubicación de los dobles enlaces en la cadena del ácido graso no influye en las velocidades de reacción.
- La probabilidad de adsorción del dieno es el doble que la del monoeno [7].
- Se asume un factor de efectividad igual para las distintas reacciones debido a que las velocidades y las difusividades son del mismo orden, con el fin de ahorrar complejidad en el cálculo.

Jonker [19] demostró que la velocidad de reacción está controlada por la incorporación del primer hidrógeno en los dobles enlaces del oleato y del elaidato, mientras que la adición del segundo hidrógeno es irreversible.

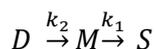
En este trabajo se plantearon dos diferentes mecanismos para la adsorción del hidrógeno en la superficie: un mecanismo de adsorción molecular o asociativo y otro mecanismo de adsorción atómica o disociativo los cuales han sido estudiados con anterioridad [7,19]. De esta manera la fracción para los sitios ocupados por el hidrógeno quedan determinados por las Ecuaciones V.50 y V.60 definidas en el capítulo anterior, para el caso de adsorción asociativa y disociativa respectivamente.

### VI.2.2. Modelo simplificado

En principio se desarrolló un modelo simplificado donde no se consideraron las reacciones de isomerización geométrica.

El mismo se presenta como una herramienta útil en aplicaciones donde no es necesario el conocimiento detallado de la distribución de productos, por ejemplo el seguimiento de los cambios del índice de iodo durante el avance de reacción, demandando una menor carga computacional.

La Figura VI.2 muestra el esquema propuesto para el modelo cinético simplificado.



**Figura VI.2.** Esquema cinético simplificado.

Las ecuaciones que gobiernan el modelo cinético simplificado se detallan a continuación, teniendo en cuenta un mecanismo de adsorción del tipo Langmuir-Hinshelwood:

$$\frac{dC_D}{dt} = \varphi_i w \eta (-r_2) \quad (\text{VI.3})$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \varphi_i w \eta (r_2 - r_1) \quad (\text{VI.4})$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \varphi_i w \eta (r_1) \quad (\text{VI.5})$$

$$r_2 = k_2 \theta_D \theta_H \quad (\text{VI.6})$$

$$r_1 = k_1 \theta_M \theta_H \quad (\text{VI.7})$$

$$\theta_D = \frac{2 C_D}{2 C_D + C_M + \frac{K_S}{K_M} C_S} \quad (\text{VI.8})$$

$$\theta_M = \frac{C_M}{2 C_D + C_M + \frac{K_S}{K_M} C_S} \quad (\text{VI.9})$$

$\theta_H$  queda determinado de acuerdo al tipo de adsorción presente, tal como se presentó en el capítulo anterior.

Se ha considerado que la relación  $K_S/K_i$  es independiente de la temperatura en el rango utilizado [7,21].

Las constantes cinéticas  $k_i$  y la constante de adsorción del hidrógeno  $K_H$  dependen de la temperatura siguiendo una funcionalidad del tipo Arrhenius de acuerdo a la siguiente expresión:

$$k_i = k_{i_0} e^{-\left[\frac{E_i}{RT_{ref.}} \left(\frac{T_{ref.}-T}{T}\right)\right]} \quad (\text{VI.10})$$

La temperatura de referencia escogida,  $T_{ref.}$ , fue igual a 373 K a fin de simplificar los cálculos.

### VI.2.3. Modelo completo

La Tabla VI.1 muestra el sistema planteado para la obtención del modelo completo, teniendo en cuenta las reacciones de isomerización *cis-trans*.

**Tabla VI.1.** Reacciones involucradas en el modelo completo.

| Reacciones de hidrogenación       | Reacciones de isomerización                      |
|-----------------------------------|--|
| $C \xrightarrow{k_1} S (r_1)$     | $C \xrightleftharpoons{k_{iso}} T (r_{iso})$     |
| $T \xrightarrow{k_1} S (r'_1)$    | $CC \xrightleftharpoons{k_{iso}} CT (r'_{iso})$  |
| $CC \xrightarrow{k_2} C (r_2)$    | $CT \xrightleftharpoons{k_{iso}} TT (r''_{iso})$ |
| $CT \xrightarrow{k_2} C (r'_2)$   |  |
| $CT \xrightarrow{k_2} T (r''_2)$  |  |
| $TT \xrightarrow{k_2} T (r'''_2)$ |  |

A continuación se detallan las ecuaciones que representan el comportamiento del reactor con agitador monolítico siguiendo una cinética de acuerdo al modelo completo donde se incorporan las reacciones de isomerización *cis-trans* teniendo en cuenta un mecanismo de reacción del tipo Langmuir-Hinshelwood:

$$\frac{dC_{CC}}{dt} = \varphi_i w \eta (-r_2 - r'_{iso}) \quad (\text{VI.11})$$

$$\frac{dC_{CT}}{dt} = \varphi_i w \eta (-r'_2 - r''_2 - r''_{iso} + r'_{iso}) \quad (\text{VI.12})$$

$$\frac{dC_{TT}}{dt} = \varphi_i w \eta (-r'''_2 + r''_{iso}) \quad (\text{VI.13})$$

$$\frac{dC_C}{dt} = \varphi_i w \eta (r_2 + r'_2 - r_1 - r_{iso}) \quad (\text{VI.14})$$

$$\frac{dC_T}{dt} = \varphi_i w \eta (r_{iso} - r'_1 + r''_2 + r'''_2) \quad (\text{VI.15})$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \varphi_i w \eta (r'_1 + r_1) \quad (\text{VI.16})$$

$$r_2 = k_2 \theta_{CC} \theta_H \quad (\text{VI.17})$$

$$r'_2 = \frac{1}{2} k_2 \theta_{CT} \theta_H \quad (\text{VI.18})$$

$$r''_2 = \frac{1}{2} k_2 \theta_{CT} \theta_H \quad (\text{VI.19})$$

$$r'''_2 = k_2 \theta_{TT} \theta_H \quad (\text{VI.20})$$

$$r_1 = k_1 \theta_C \theta_H \quad (\text{VI.21})$$

$$r'_1 = k_1 \theta_T \theta_H \quad (\text{VI.22})$$

$$r_{iso} = k_{iso} \left( \theta_C - \frac{\theta_T}{K_{iso}} \right) \theta_H \quad (\text{VI.23})$$

$$r'_{iso} = k_{iso} \left( \theta_{CC} - \frac{\theta_{CT}}{2K_{iso}} \right) \theta_H \quad (\text{VI.24})$$

$$r''_{iso} = k_{iso} \left( \frac{1}{2} \theta_{CT} - \frac{\theta_{TT}}{K_{iso}} \right) \theta_H \quad (\text{VI.25})$$

El coeficiente  $\frac{1}{2}$  introducido en las Ecuaciones VI.18, VI.19, VI.24 y VI.25 toma en cuenta la probabilidad de que se hidrogene

o isomerice un doble enlace específico en un compuesto di-insaturado.

A continuación se detallan las expresiones correspondientes a las fracciones de sitios vacíos ( $\theta_i$ ):

$$\theta_{CC} = \frac{K_D C_{CC}}{K_D (C_{CC} + C_{CT} + C_{TT}) + K_M (C_C + C_T) + K_S C_S} \quad \text{(VI.26)}$$

$$\theta_{CT} = \frac{K_D C_{CT}}{K_D (C_{CC} + C_{CT} + C_{TT}) + K_M (C_C + C_T) + K_S C_S} \quad \text{(VI.27)}$$

$$\theta_{TT} = \frac{K_D C_{TT}}{K_D (C_{CC} + C_{CT} + C_{TT}) + K_M (C_C + C_T) + K_S C_S} \quad \text{(VI.28)}$$

$$\theta_C = \frac{K_M C_C}{K_D (C_{CC} + C_{CT} + C_{TT}) + K_M (C_C + C_T) + K_S C_S} \quad \text{(VI.29)}$$

$$\theta_T = \frac{K_M C_T}{K_D (C_{CC} + C_{CT} + C_{TT}) + K_M (C_C + C_T) + K_S C_S} \quad \text{(VI.30)}$$

Nuevamente al igual que en el modelo simplificado,  $\theta_H$  queda determinado de acuerdo al tipo de adsorción presente.

Estudios realizados anteriormente determinaron un valor correspondiente a la constante de equilibrio  $K_{iso}=3,5$  a una temperatura de 393 K para el equilibrio entre los ácidos oleico y eláidico durante la reacción [19].

Se ha considerado que la relación  $K_S/K_M$  es independiente de la temperatura en el rango utilizado [7,21]. Por su parte Santacesaria et al. [7] determinaron que la probabilidad de adsorción del dieno es el doble que la del monoeno. Por lo tanto  $K_D/K_M = 2$ .

Las constantes cinéticas  $k_i$  y la constante de adsorción del hidrógeno  $K_H$  nuevamente pueden calcularse de acuerdo a la Ecuación VI.10.

#### VI.2.4. Factor de efectividad global

A fin de ahorrar complejidad en el sistema matemático se asumió que el factor de efectividad global  $\eta$ , es el mismo para las diferentes reacciones debido a que las velocidades y las difusividades son del mismo orden. Este factor, tiene en cuenta la transferencia de masa de los reactivos y productos desde el seno del gas hasta la superficie expuesta del metal dentro de los poros del catalizador.

De este modo se utilizaron tres diferentes factores de efectividad de acuerdo a los siguientes modelos cinéticos: Langmuir-Hinshelwood con adsorción del  $H_2$  en forma asociativa (LH-A), Langmuir-Hinshelwood con adsorción del  $H_2$  en forma disociativa (LH-D) y orden cero (OC).

Si bien se han reportado estudios basados en cinéticas tipo ley de la potencia para la reacción analizada, tal como se mencionó en la Sección V.5, los mismos no representan los fenómenos involucrados en forma realista. Este hecho genera que este tipo de modelo cinético carezca de una versatilidad tal que pueda representar los cambios operativos que puedan eventualmente presentarse, como por ejemplo variaciones en los coeficientes de transporte de materia, características morfológicas del catalizador, etc.

En base a lo expuesto se fundamentó el uso de los factores de efectividad elegidos, basados en fenómenos reales asociados al transporte y reacción superficial de los diferentes reactivos y productos.

Las ecuaciones correspondientes a fin de representar el factor de efectividad global ( $\eta$ ) para cada uno de los casos analizados fueron oportunamente presentadas en el capítulo anterior (Sección V.5).

#### **VI.2.5. Determinación de los coeficientes de transporte de masa**

La hidrogenación de aceites vegetales es un sistema trifásico fuertemente limitado por las resistencias a la transferencia de masa. Es por ello que el conocimiento detallado de estos fenómenos es de vital importancia a fin de modelar el reactor y obtener resultados confiables y realistas.

En el capítulo anterior (Sección V.3) se describieron las técnicas a fin de obtener los coeficientes de transferencia de masa tanto interno como externos como función de las condiciones operativas utilizadas, los cuales fueron incorporados (implícitamente dentro del factor de efectividad global,  $\eta$ ) a los modelos simplificado y completo detallados previamente.

#### **VI.2.6. Fenómeno de desactivación**

A fin de reproducir el comportamiento experimental observado, el fenómeno de desactivación puede ser representado por una función dependiente del tiempo ( $\nu$ ) [22]. Por otro lado, podría ocurrir una desactivación asociada al número de lotes en los cuales el catalizador es reutilizado, por ejemplo debido a la formación de oligómeros al contacto con el aire entre cada reacción. Este comportamiento se modeló introduciendo un

parámetro  $\beta$ , el cual adquiere un valor unitario para el primer uso del catalizador ( $Lote=1$ ). De esta manera se analizaron los siguientes tres modelos:

$$\varphi_1 = v_1 \beta = \beta (1 - at) \text{ (VI.31)}$$

$$\varphi_2 = v_2 \beta = \beta \exp(-at) \text{ (VI.32)}$$

$$\varphi_3 = v_3 \beta = \frac{\beta}{1+at} \text{ (VI.33)}$$

De este modo, la función de desactivación afectará a todas las reacciones involucradas en el modelo cinético, multiplicando el término asociado a la carga metálica y logrando así incorporar a dicho modelo el fenómeno de desactivación.

### VI.3. Herramientas matemáticas

Se utilizó el software Gproms para la resolución del conjunto de ecuaciones tanto algebraicas como diferenciales y para el ajuste de los datos experimentales. El ajuste paramétrico utilizado por el software, opera estadísticamente bajo el concepto de máxima verosimilitud.

Con el fin de realizar una comparación directa de la bondad del ajuste brindado por los diferentes modelos, se utilizó el Criterio de Información de Akaike (AIC por sus siglas en inglés) [23]. El AIC provee una herramienta capaz de seleccionar el modelo óptimo: el modelo con el mínimo valor de AIC corresponderá al modelo que mejor representa estadísticamente los datos experimentales.

Por su parte, la verosimilitud relativa (RL por sus siglas en inglés) se define de acuerdo a la siguiente expresión:

$$RL = \exp\left(\frac{AIC_{min.} - AIC_i}{2}\right) \text{ (VI. 34)}$$

El RL puede entenderse como la probabilidad relativa de que el modelo *i* minimice la información perdida.

#### VI.4. Desarrollo experimental

Los ensayos experimentales fueron llevados a cabo en un reactor tanque agitado tal como el descrito en la Sección II.3. Para la totalidad de los ensayos, la cantidad de aceite utilizada fue de 250 cm<sup>3</sup> y la agitación de 1400 rpm. Se dispusieron dos monolitos sobre el eje del agitador, con las características estructurales y morfológicas descritas en las Secciones II.1.1 y III.7.1. La Tabla VI.2 lista la serie de ensayos llevados a cabo.

**Tabla VI.2.** Detalle de las reacciones llevadas a cabo.

| Test | Temperatura<br>[K] | Presión<br>[kPa] | Carga de catalizador<br>[Kg <sub>Pd exp</sub> m <sub>aceite</sub> <sup>-3</sup> ] | Lote* |
|------|--------------------|------------------|---|-------|
| 1    | 353                | 414              | 0,00168   | 1     |
| 2    | 373                | 552              | 0,00168   | 1     |
| 3    | 353                | 552              | 0,00168   | 1     |
| 4    | 363                | 483              | 0,00126   | 1     |
| 5    | 353                | 552              | 0,00084   | 1     |
| 6    | 373                | 414              | 0,00168   | 1     |
| 7    | 373                | 414              | 0,00168   | 2     |
| 8    | 373                | 414              | 0,00168   | 3     |

Modelado del reactor con agitador monolítico

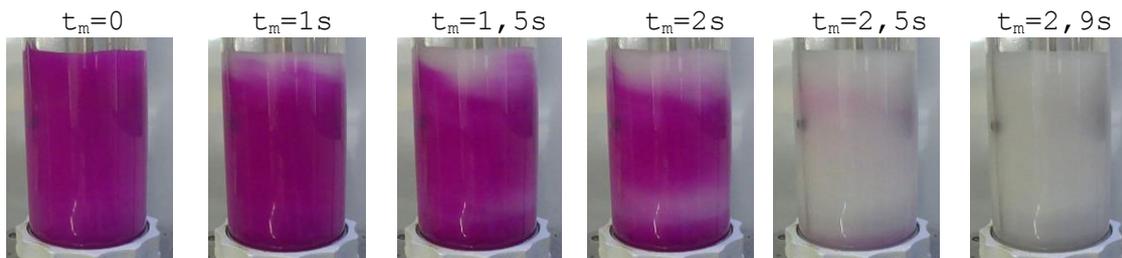
|    |     |     |         |    |
|----|-----|-----|---------|----|
| 9  | 373 | 414 | 0,00168 | 4  |
| 10 | 373 | 414 | 0,00168 | 5  |
| 11 | 373 | 414 | 0,00168 | 6  |
| 12 | 373 | 414 | 0,00168 | 7  |
| 13 | 373 | 414 | 0,00168 | 8  |
| 14 | 373 | 414 | 0,00168 | 9  |
| 15 | 373 | 414 | 0,00168 | 10 |
| 16 | 373 | 414 | 0,00084 | 1  |
| 17 | 363 | 483 | 0,00126 | 1  |
| 18 | 373 | 552 | 0,00084 | 1  |
| 19 | 363 | 483 | 0,00126 | 1  |
| 20 | 353 | 414 | 0,00084 | 1  |
| 21 | 373 | 414 | 0,00527 | 1  |
| 22 | 373 | 414 | 0,00527 | 2  |
| 23 | 373 | 414 | 0,00527 | 3  |
| 24 | 373 | 414 | 0,00527 | 4  |
| 25 | 373 | 414 | 0,00527 | 5  |
| 26 | 373 | 414 | 0,00527 | 6  |
| 27 | 373 | 414 | 0,00527 | 7  |
| 28 | 373 | 414 | 0,00527 | 8  |
| 29 | 373 | 414 | 0,00527 | 9  |
| 30 | 373 | 414 | 0,00527 | 10 |

(\*) Número de veces que el catalizador monolítico fue utilizado en reacción.

El análisis de los productos de la reacción se realizó de acuerdo a las técnicas descritas en la Sección II.3. Para cada uno de los test realizados, se muestreó cada 10 minutos de reacción, adquiriendo una totalidad de 210 muestras.

## VI.5. Resultados y discusión

La Figura VI.3 muestra una secuencia de fotografías del reactor al incrementarse el tiempo de mezclado ( $t_m$ ) durante la técnica de decoloración llevada a cabo.



**Figura VI.3.** Decoloración ácido-base utilizando fenolftaleína como indicador.

Tal como se puede observar, el último punto en permanecer coloreado ( $t_m=2.5s$ ) se encuentra en la zona donde el fluido está protegido de la agitación por el soporte del agitador. Al cabo de 2,9 segundos, se observa una coloración homogénea, indicando que los fluidos se encuentran perfectamente mezclados.

Por su parte, al muestrear diferentes zonas del reactor para un tiempo dado de reacción, se determinó que la distribución de productos obtenida era prácticamente equivalente corroborando la hipótesis planteada.

Las Tablas VI.3 y VI.4 reportan los valores de RL obtenidos para la totalidad de los modelos simplificados y completos respectivamente. Se encontró que el modelo LH-D-D3 (Mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood disociativo y desactivación descrita por la Ecuación VI.33), presentó el máximo valor de LC tanto para los modelos simplificados como completos, representando los datos experimentales con mayor precisión.

Las diferencias mayores en RL se encuentran entre los modelos LH vs OC, indicando que el modelado de los fenómenos de adsorción de hidrógeno son importantes en este sistema, bajo las condiciones analizadas. Consecuentemente, el valor obtenido para  $K_H$  para los modelos OC no verifica la condición  $K_H C_{H_2} \gg 1$  (Sección V.5.3).

En el caso de OC no hay diferencia alguna entre los distintos modelos de desactivación. Para LH la diferencia numérica en RL es de 0,01, lo que indicaría que no hay una apreciable diferencia entre los modelos. Esto se discutirá en detalle posteriormente.

**Tabla VI.3.** Valores de RL para los diferentes modelos simplificados.

| Modelo cinético | RL   |
|-----------------|------|
| LH-A-D1         | 0.93 |
| LH-A-D2         | 0.93 |
| LH-A-D3         | 0,94 |
| LH-D-D1         | 0,99 |
| LH-D-D2         | 0,99 |
| LH-D-D3         | 1    |
| OC-A-D1         | 0,77 |
| OC-A-D2         | 0,77 |
| OC-A-D3         | 0,77 |
| OC-D-D1         | 0,9  |
| OC-D-D2         | 0,9  |
| OC-D-D3         | 0,9  |

**Tabla VI.4.** Valores de RL para los diferentes modelos completos.

| Modelo cinético | RL   |
|-----------------|------|
| LH-A-D1         | 0,97 |
| LH-A-D2         | 0,97 |
| LH-A-D3         | 0,97 |
| LH-D-D1         | 0,99 |
| LH-D-D2         | 0,99 |
| LH-D-D3         | 1    |
| OC-A-D1         | 0,76 |
| OC-A-D2         | 0,76 |
| OC-A-D3         | 0,76 |
| OC-D-D1         | 0,75 |
| OC-D-D2         | 0,75 |
| OC-D-D3         | 0,75 |

La Tabla VI.5 por su parte muestra los parámetros cinéticos ajustados para el modelo cinético LH-D-D3 simplificado, mientras que la Tabla VI.6 muestra los resultados análogos para el caso del modelo completo.

**Tabla VI.5.** Parámetros cinéticos ajustados para el modelo LH-D-D3 simplificado con sus correspondientes intervalos de confianza del 95 %.

| Parámetro   | Valor                                      |
|---|--|
| $E_1/R$ [K]   | $8158,89 \pm 20$                           |
| $E_2/R$ [K]   | $7837,04 \pm 19$                           |
| $E_H/R$ [K]   | $1174,34 \pm 89$                           |
| $k_{1_0}$ [kmol kg <sub>Pd exp.</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] | $0,4002 \pm 0,0017$                        |
| $k_{2_0}$ [kmol kg <sub>Pd exp.</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] | $4,3897 \pm 0,019$                         |
| $K_{H_0}$ [kmol kg <sub>Pd exp.</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] | $773,168 \pm 5,8$                          |
| $\alpha$ [adimensional]   | $1,39 \cdot 10^{-6} \pm 8,8 \cdot 10^{-8}$ |

**Tabla VI.6.** Parámetros cinéticos ajustados para el modelo LH-D-D3 completo con sus correspondientes intervalos de confianza del 95 %.

| Parámetro   | Valor                                     |
|---|---|
| $E_1/R$ [K]   | $8104,9 \pm 20$                           |
| $E_2/R$ [K]   | $7911,1 \pm 20$                           |
| $E_H/R$ [K]   | $1161,9 \pm 91$                           |
| $E_{iso}/R$ [K]   | $6956,5 \pm 20$                           |
| $k_{1_0}$ [kmol kg <sub>Pd exp.</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]   | $0,3415 \pm 0,0005$                       |
| $k_{2_0}$ [kmol kg <sub>Pd exp.</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]   | $3,5959 \pm 0,0053$                       |
| $k_{iso_0}$ [kmol kg <sub>Pd exp.</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] | $2,6705 \pm 0,0039$                       |
| $K_{H_0}$ [kmol kg <sub>Pd exp.</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]   | $709,474 \pm 5$                           |
| $\alpha$ [adimensional]   | $1,9 \cdot 10^{-6} \pm 7,7 \cdot 10^{-8}$ |

Se puede observar que tanto para el modelo simplificado como completo, la constante cinética  $k_{i_0}$  de hidrogenación del dieno resulta ser mayor a la del monoeno, mientras que sus respectivas energías de activación muestran la tendencia contraria, corroborando la mayor velocidad de reacción de hidrogenación del dieno con respecto al monoeno.

Con respecto a la energía de activación de la reacción de isomerización, su valor es apreciablemente menor que las correspondientes a las reacciones de hidrogenación, indicando que el efecto de la temperatura se produce en forma diferenciada.

En cuanto al valor obtenido para la constante de adsorción del H<sub>2</sub> sobre la superficie del catalizador, nuevamente los resultados concuerdan con lo reportado en la bibliografía [24]. Dado que el fenómeno de adsorción es exotérmico y con esto la dependencia con la temperatura debería ser contraria a la tendencia hallada, el bajo valor obtenido para la energía de

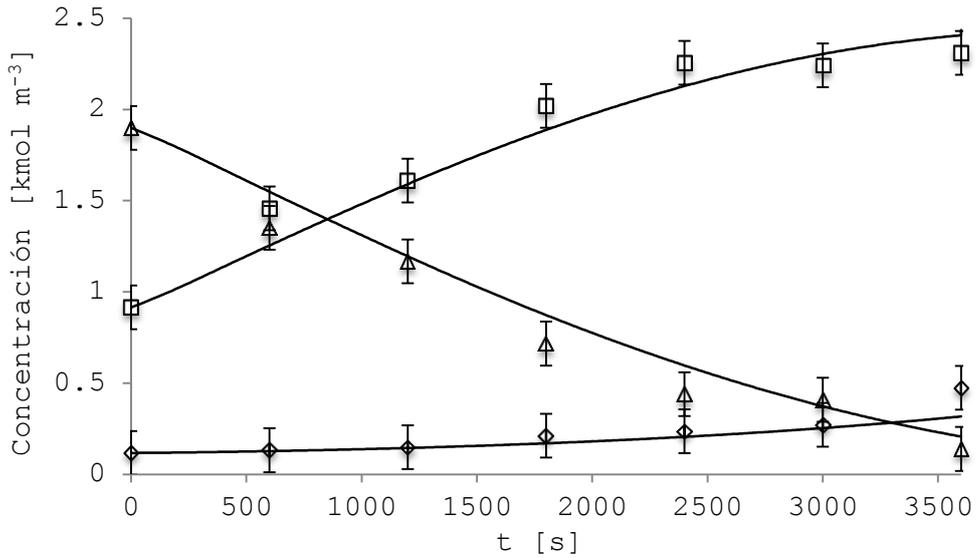
activación podría considerarse despreciable, indicando una baja dependencia de  $K_H$  con la temperatura.

Los valores obtenidos de los parámetros cinéticos pueden ser comparados con los datos de la literatura. Santacesaria et al. [7] y Fernandez et al. [24] estudiaron la hidrogenación de aceite de girasol sobre catalizadores de paladio soportado en sistemas del tipo slurry, reportando valores para las constantes cinéticas similares a los reportados en el presente trabajo.

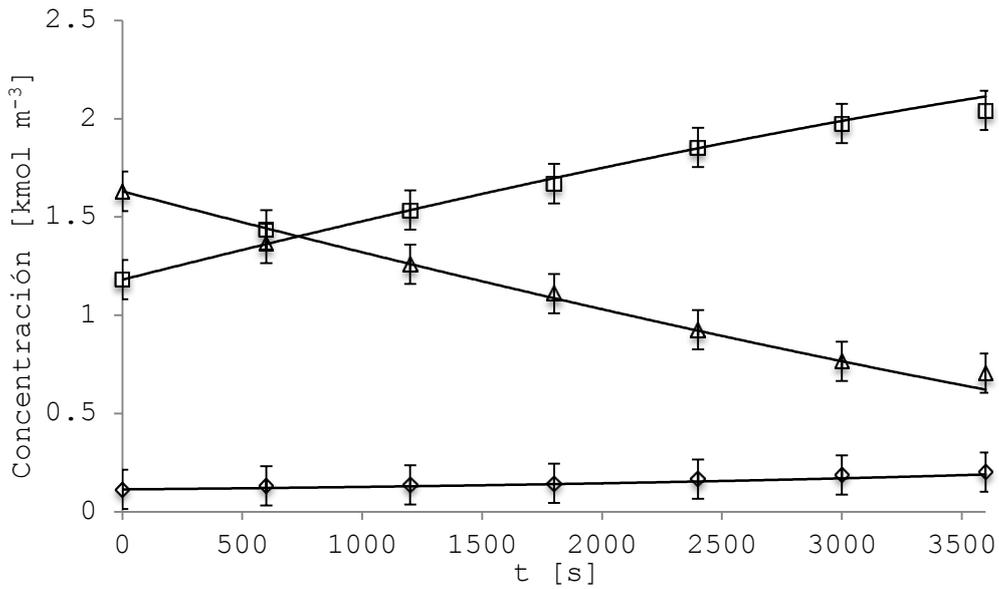
El buen ajuste de los parámetros cinéticos indicaría la bondad del modelo matemático del reactor, y la adecuada determinación de los coeficientes de transferencia de masa.

Las Figuras VI.4, VI.5, VI.6 y VI.7 presentan los perfiles de concentración experimentales y calculados por el modelo LH-D-D3 simplificado. La Figura VI.4 presenta el ensayo a 373 K, 414 kPa y una carga metálica de  $0,00168 \text{ kg}_{\text{Pd exp.}} \text{ m}_{\text{aceite}}^{-3}$ , y la Figura VI.5 para igual temperatura y presión con una carga metálica de  $0,00084 \text{ kg}_{\text{Pd exp.}} \text{ m}_{\text{aceite}}^{-3}$ . Por su parte, las Figuras VI.6 y VI.7 presentan los resultados para 353 K, 414 kPa con cargas metálica de  $0,00168$  y  $0,00084 \text{ kg}_{\text{Pd exp.}} \text{ m}_{\text{aceite}}^{-3}$  respectivamente.

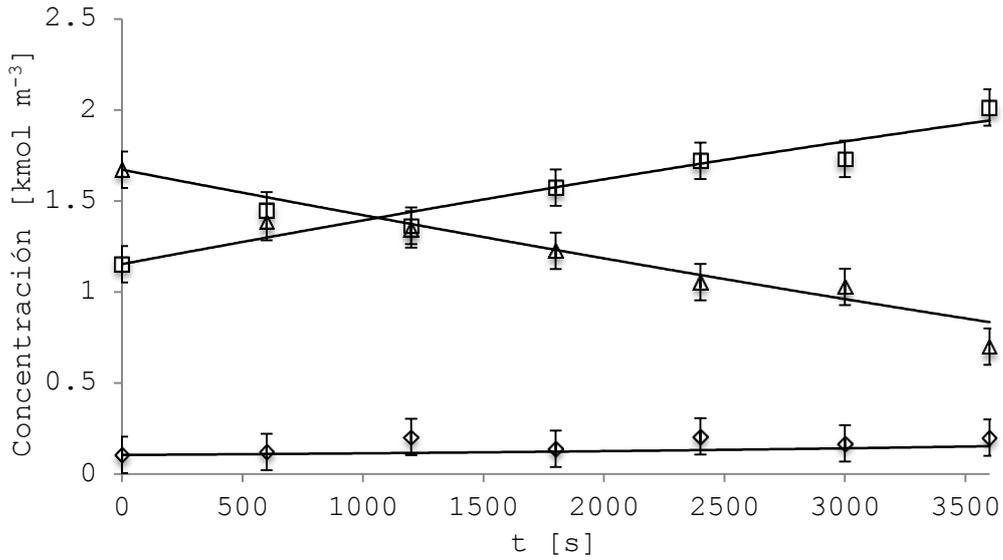
Puede observarse que el modelo utilizado describe satisfactoriamente la cinética de hidrogenación bajo la configuración de reactor con agitador monolítico. Esto último se confirma en las Figura VI.8 para la totalidad de los ensayos experimentados.



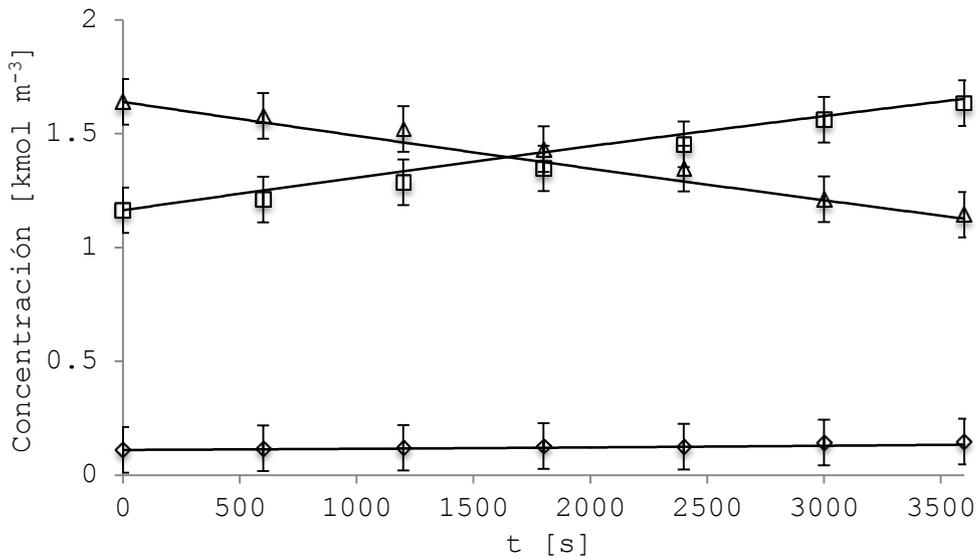
**Figura VI.4.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=373$  K,  $P=414$  kPa, Carga metálica= $0,00168$  kg<sub>Pd exp.</sub> m<sub>aceite</sub><sup>-3</sup>.  
Curvas=Modelo LH-D-D3 simplificado, Puntos=datos experimentales:  
◆ C18:0; ■ C18:1; ▲ C18:2.



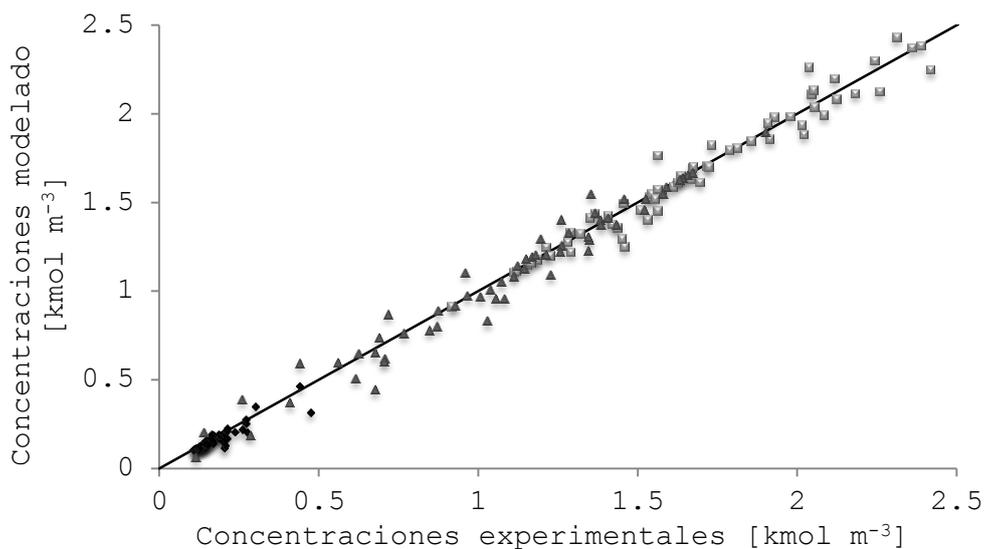
**Figura VI.5.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=373$  K,  $P=414$  kPa, Carga metálica= $0,00084$  kg<sub>Pd exp.</sub> m<sub>aceite</sub><sup>-3</sup>.  
Curvas=Modelo LH-D-D3 simplificado, Puntos=datos experimentales:  
◆ C18:0; ■ C18:1; ▲ C18:2.



**Figura VI.6.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=353$  K,  $P=414$  kPa, Carga metálica= $0,00168$   $\text{kg}_{\text{Pd exp.}} \text{m}_{\text{aceite}}^{-3}$ .  
Curvas=Modelo LH-D-D3 simplificado, Puntos=datos experimentales:  
◆ C18:0; ■ C18:1; ▲ C18:2.



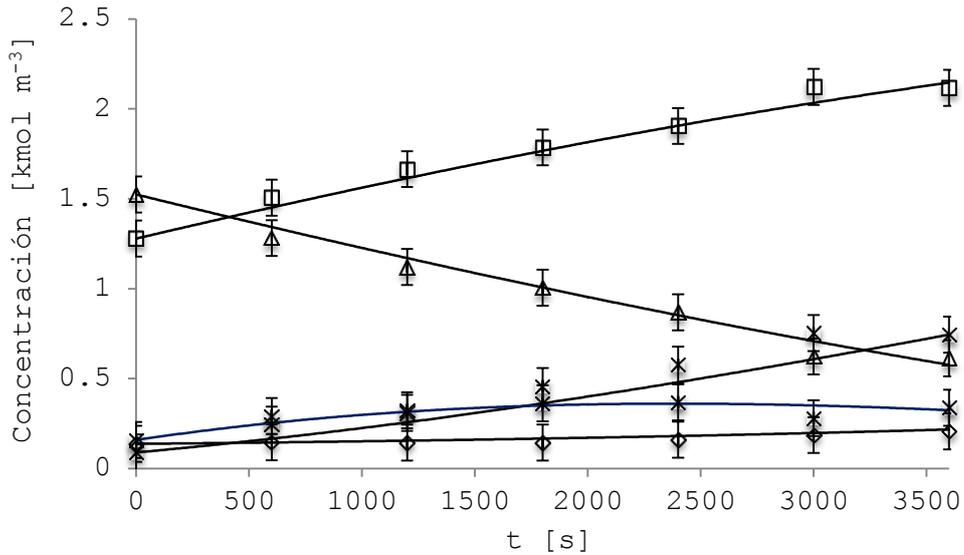
**Figura VI.7.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=353$  K,  $P=414$  kPa, Carga metálica= $0,00084$   $\text{kg}_{\text{Pd exp.}} \text{m}_{\text{aceite}}^{-3}$ .  
Curvas=Modelo LH-D-D3 simplificado, Puntos=datos experimentales:  
◆ C18:0; ■ C18:1; ▲ C18:2.



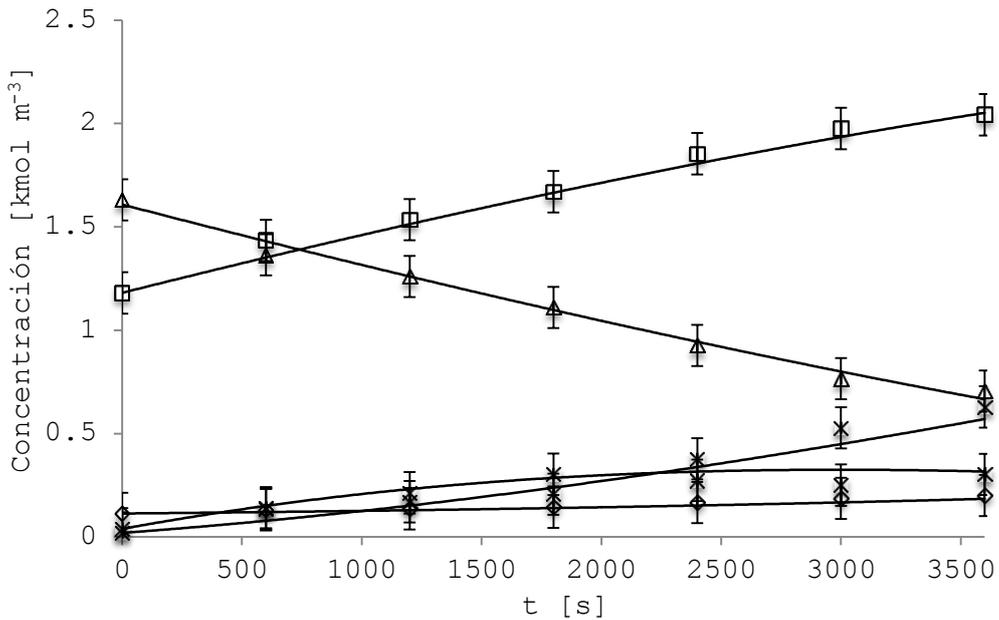
**Figura VI.8.** Gráfico de paridad, modelo simplificado LH-D-D3.  
Ref.: ♦ C18:0, ■ C18:1, ▲ C18:2.

Por su parte las Figuras VI.9, VI.10, VI.11 y VI.12 presentan los perfiles de concentración experimentales y calculados por el modelo LH-D-D3 completo. La Figura VI.9 presenta el ensayo a 373 K, 414 kPa y una carga metálica de  $0,00168 \text{ kg}_{\text{Pd exp. m}_{\text{aceite}}^{-3}}$ , y la Figura VI.10 para igual temperatura y presión con una carga metálica de  $0,00084 \text{ kg}_{\text{Pd exp. m}_{\text{aceite}}^{-3}}$ . Las Figuras VI.11 y VI.12 corresponden a los ensayos llevados a cabo a 353 K, 414 kPa con cargas metálica de  $0,00168$  y  $0,00084 \text{ kg}_{\text{Pd exp. m}_{\text{aceite}}^{-3}}$  respectivamente.

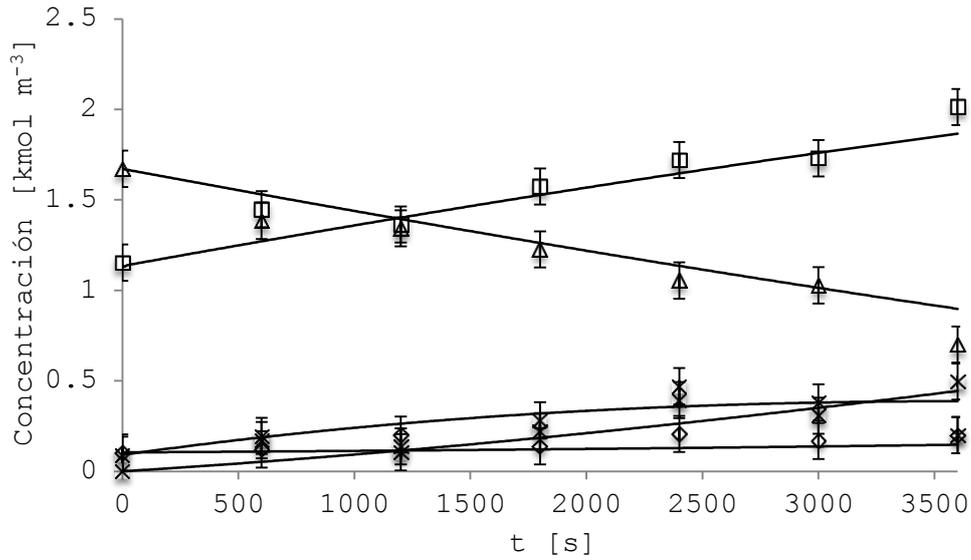
Nuevamente puede observarse que el modelo utilizado describe la cinética estudiada en forma satisfactoria. En las Figuras VI.13 y VI.14 se muestran los gráficos de paridad para la totalidad de los ensayos experimentados considerando el modelo completo.



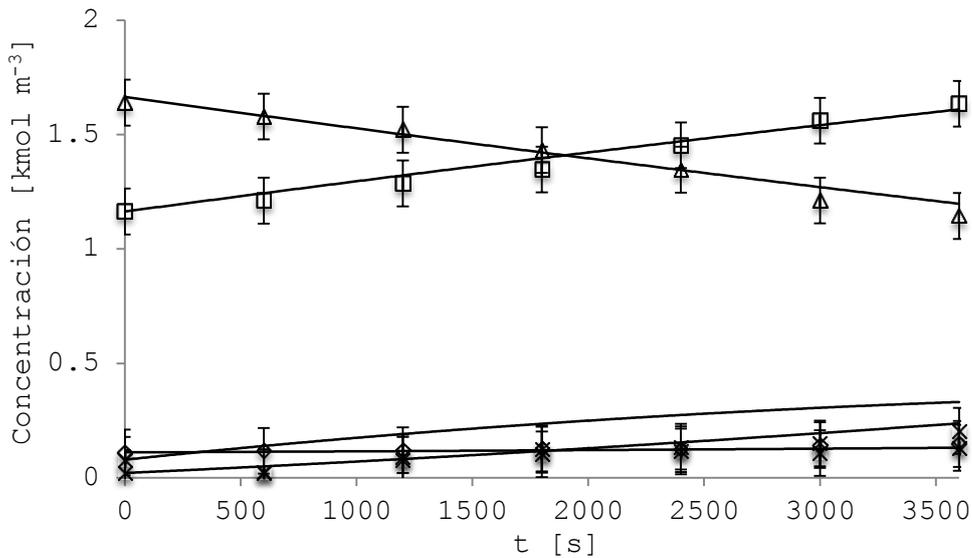
**Figura VI.9.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=373\text{ K}$ ,  $P=414\text{ kPa}$ , Carga metálica= $0,00168\text{ kg}_{\text{Pd exp.}}\text{ m}_{\text{aceite}}^{-3}$ .  
Curvas=Modelo LH-D-D3 completo, Puntos=datos experimentales:  $\blacklozenge$  C18:0;  $\blacksquare$  C18:1; X *trans* C18:1;  $\blacktriangle$  C18:2; \* *trans* C18:2.



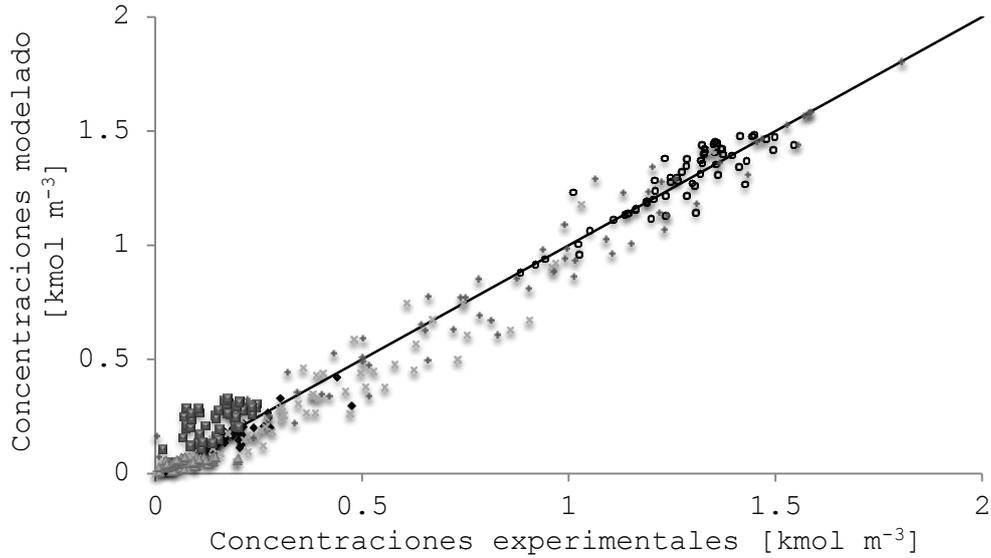
**Figura VI.10.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=373\text{ K}$ ,  $P=414\text{ kPa}$ , Carga metálica= $0,00084\text{ kg}_{\text{Pd exp.}}\text{ m}_{\text{aceite}}^{-3}$ .  
Curvas=Modelo LH-D-D3 completo, Puntos=datos experimentales:  $\blacklozenge$  C18:0;  $\blacksquare$  C18:1; X *trans* C18:1;  $\blacktriangle$  C18:2; \* *trans* C18:2.



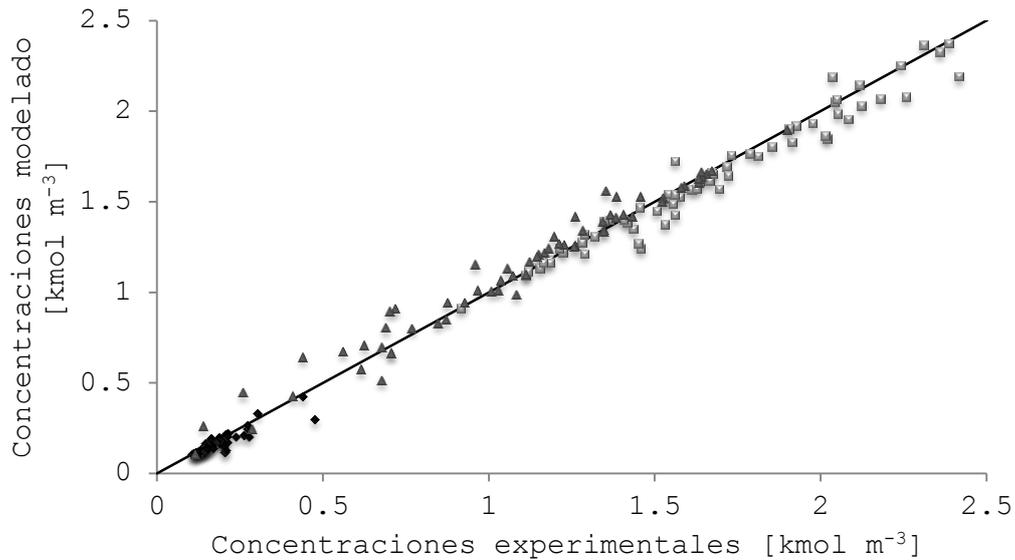
**Figura VI.11.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=353\text{ K}$ ,  $P=414\text{ kPa}$ , Carga metálica= $0,00168\text{ kg}_{\text{Pd exp.}}\text{ m}_{\text{aceite}}^{-3}$ .  
Curvas=Modelo LH-D-D3 completo, Puntos=datos experimentales:  $\blacklozenge$  C18:0;  $\blacksquare$  C18:1; X *trans* C18:1;  $\blacktriangle$  C18:2; \* *trans* C18:2.



**Figura VI.12.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=353\text{ K}$ ,  $P=414\text{ kPa}$ , Carga metálica= $0,00084\text{ kg}_{\text{Pd exp.}}\text{ m}_{\text{aceite}}^{-3}$ .  
Curvas=Modelo LH-D-D3 completo, Puntos=datos experimentales:  $\blacklozenge$  C18:0;  $\blacksquare$  C18:1; X *trans* C18:1;  $\blacktriangle$  C18:2; \* *trans* C18:2.



**Figura VI.13.** Gráfico de paridad, modelo completo LH-D-D3. Ref.:  
 ◆ C18:0, ■ C18:2 CCT, ▲ C18:2 CTT, + C18:2 CCC, × C18:1 CT, ○ C18:1 CC.



**Figura VI.14.** Gráfico de paridad, modelo completo LH-D-D3. Ref.:  
 ◆ C18:0, ■ C18:1, ▲ C18:2.

Los gráficos correspondientes a los restantes ensayos llevados a cabo en el estudio cinético tanto para el modelo completo como simplificado se presentan en el Anexo 1.

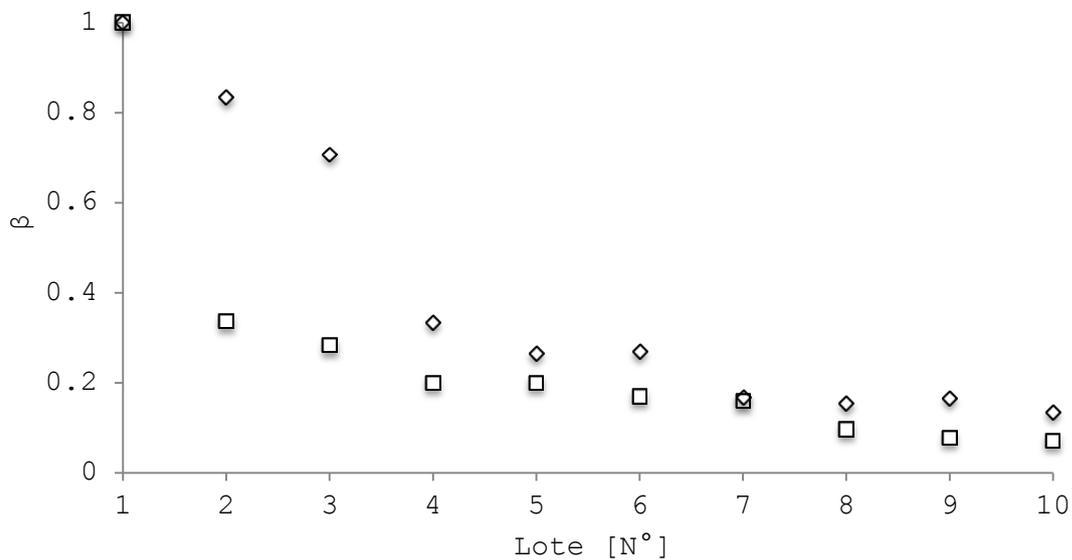
Con respecto al proceso de desactivación, como se indicó en los párrafos anteriores, no se encontraron diferencias en los

valores RL para los diferentes modelos planteados. Los modelos (Ecuaciones VI.31-VI.33) consideraron dos fenómenos de desactivación independientes: uno asociado al tiempo de reacción ( $v_i = f(\alpha, t)$ ) y otro al número de lote ( $\beta$ ). Para el modelo LH-D-D3,  $\alpha$  presentó un valor de  $1,9 \cdot 10^{-6}$ . Para el resto de los ensayos, el parámetro  $\alpha$  mostró valores semejantes. El valor numérico bajo indicaría que el efecto producido por el descenso en la cantidad de metal expuesto se encuentra contemplado por el factor de efectividad global ( $\eta$ ). El mismo, implícitamente, es dependiente de  $k_0$ , definido en la Sección V.5.1. Por su parte  $k_0$  es función de las constantes cinéticas y de adsorción ajustadas en los modelos cinéticos y de las concentraciones  $C_D$ ,  $C_M$  y  $C_S$ . Tal como se expuso en las Tablas VI.5 y VI.6 los valores ajustados concuerdan con los reportados en la bibliografía. De esta manera la evolución del factor de efectividad global ( $\eta$ ), acotado a los valores cinéticos esperados, modela las reacciones en forma precisa dejando sin libertad de ajuste al parámetro  $\alpha$ .

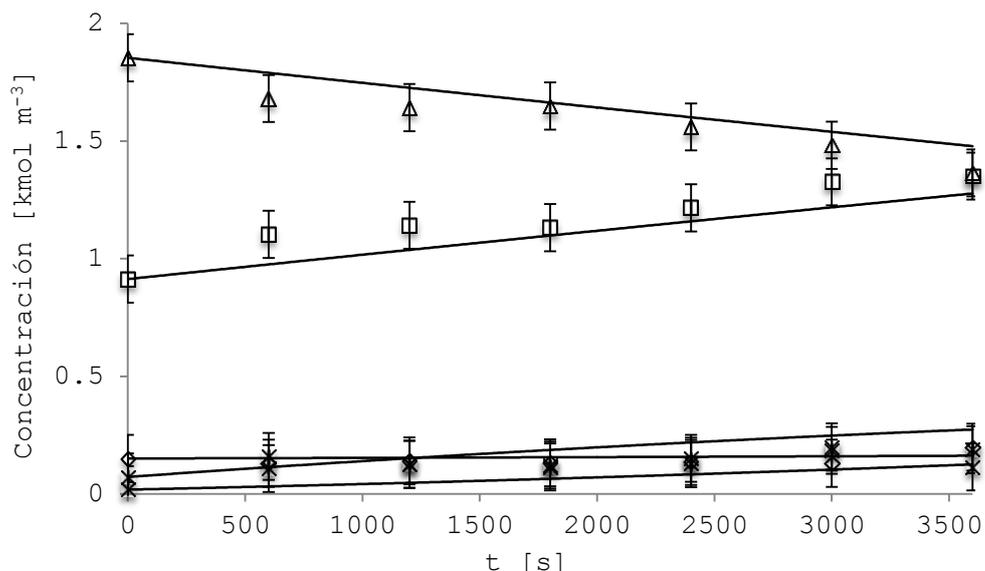
La Figura VI.15 presenta el valor del parámetro  $\beta$  para los distintos lotes.  $\beta$  presentó valores entre 0,83 y 0,13 para los lotes 2 y 10 respectivamente. La Figura VI.16 muestra el buen ajuste del modelo al simular los datos experimentales del lote 3.

De acuerdo a los resultados discutidos en la Sección IV.4, el fenómeno de desactivación podría deberse a la posible formación de compuestos carbonosos. El comportamiento observado experimentalmente concuerda con lo reportado anteriormente por otros autores [14,25].

Los ácidos grasos polinsaturados son muy susceptibles a la polimerización térmica [26]. A su vez, ciertos metales pueden actuar como catalizador en la polimerización de aceites [27,28,26]. De esta manera el significado físico del parámetro  $\beta$  podría asociarse a la pérdida de superficie expuesta de las partículas de paladio. Para el ensayo realizado a 373 K con  $0,00168 \text{ kg}_{\text{Pd exp.}} \cdot \text{m}_{\text{aceite}}^{-3}$ ,  $\beta$  disminuyó un 90 % y la dispersión de Pd un 84 %.



**Figura VI.15.** Evolución del parámetro  $\beta$  como función del número de usos. Ref.: (♦) T=373 K, P=414 kPa, Carga metálica=0,00527  $\text{kg}_{\text{Pd exp.}} \cdot \text{m}_{\text{aceite}}^{-3}$ , (■) T=373 K, P=414 kPa, Carga metálica=0,00168  $\text{kg}_{\text{Pd exp.}} \cdot \text{m}_{\text{aceite}}^{-3}$ .



**Figura VI.16.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol (lote 3) a  $T=373$  K,  $P=414$  kPa, Carga metálica= $0,00168$  kg<sub>Pd exp.</sub>  $m_{aceite}^{-3}$ . Curvas=Modelo LH-D-D3 completo, Puntos=datos experimentales:  $\blacklozenge$  C18:0;  $\blacksquare$  C18:1; X trans C18:1;  $\blacktriangle$  C18:2; \* trans C18:2.

## VI.6. Conclusiones

Se desarrollaron dos modelos matemáticos del reactor, un simplificado donde solo se consideran las reacciones de hidrogenación y otro completo, donde se contemplaron también las reacciones de isomerización. En ambos modelos se consideraron las limitaciones a la transferencia de masa tanto externas como internas al igual que el fenómeno de desactivación. Los estudios experimentales se llevaron a cabo en un reactor con agitador monolítico en un amplio rango de temperaturas, presiones y cargas de catalizador.

El buen ajuste de los parámetros cinéticos resalta la bondad del modelo matemático y la adecuada determinación de los coeficientes de transporte de masa.

De este modo los modelos matemáticos desarrollados se presentan como una útil y versátil herramienta a fin de generar políticas de uso del reactor a fin de obtener un producto determinado (determinado por la composición final) y predecir los costos operativos del sistema (asociados a la temperatura y tiempo de reacción en cada lote para una dada carga de catalizador), como se demuestra en el próximo capítulo.

## VI.7. Nomenclatura

Letras romanas

$AIC_i$  = Criterio de información de Akaike asociado al modelo  $i$ , [Adimensional].

$AIC_{min.}$  = Criterio de información de Akaike mínimo, [Adimensional].

$C_{H_2}$  = Concentración de hidrógeno en el aceite, [ $kmol\ m^{-3}$ ].

$C_j$  = Concentración del componente  $j$  ( $j = C, CC, CT, D, M, S, T$  y  $TT$ ), [ $kmol\ m^{-3}$ ].

$D$  = Dieno.

$E_i$  = Energía de activación ( $i = 1, 2, H$  e  $iso$ ), [ $kJ\ kmol^{-1}$ ].

$F_{H_2}$  = Flujo molar de ingreso de hidrógeno al reactor, [ $kmol\ s^{-1}$ ].

$k_0$  = Constante cinética (Ec. V. 49, Capítulo V), [ $mol\ kg_{Pd}^{-1}\ exp.\ s^{-1}$ ].

$k_1$  = Constante cinética de hidrogenación, [ $kmol\ kg_{Pd}^{-1}\ exp.\ s^{-1}$ ].

$k_2$  = Constante cinética de hidrogenación, [ $kmol\ kg_{Pd}^{-1}\ exp.\ s^{-1}$ ].

$k_{i0}$  = Factor de frecuencia asociado a  $k_i$  ( $i = 1, 2$  e  $iso$ ), [ $kmol\ kg_{Pd}^{-1}\ exp.\ s^{-1}$ ].

$k_{iso}$  = Constante cinética de isomerización, [ $kmol\ kg_{Pd}^{-1}\ exp.\ s^{-1}$ ].

$K_{H0}$  = Factor de frecuencia asociado a  $K_H$ , [ $m^3\ kmol^{-1}$ ].

$K_{iso}$  = Constante de equilibrio de isomerización, [ $m^3\ kmol^{-1}$ ].

$K_j$  = Cte. de adsorción del comp.  $j$  ( $j = D, H, M$  y  $S$ ), [ $m^3\ kmol^{-1}$ ].

$M$  = Monoeno.

$r_{H_2}$  = Velocidad de reacción del  $H_2$ , [ $kmol\ m_{aceite}^{-3}\ s^{-1}$ ].

$r_2'''$  = Velocidad de reacción, [ $kmol\ kg_{Pd}^{-1}\ exp.\ s^{-1}$ ].

$r_i$  = Velocidades de reacción ( $i = 1, 2$  e  $iso$ ), [ $kmol\ kg_{Pd}^{-1}\ exp.\ s^{-1}$ ].

$r_i'$  = Velocidades de reacción ( $i = 1, 2$  e  $iso$ ), [ $kmol\ kg_{Pd}^{-1}\ exp.\ s^{-1}$ ].

$r_i''$  = Velocidades de reacción ( $i = 2$  e  $iso$ ), [ $kmol\ kg_{Pd}^{-1}\ exp.\ s^{-1}$ ].

$r_j$  = Vel. de reacción del comp.  $j$  ( $j = C, CC, CT, D, M, S, T$  y  $TT$ ), [ $kmol\ m^{-3}\ s^{-1}$ ].

$R =$  Constante universal de los gases,  $[J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$ .

$RL =$  Verosimilitud relativa, [Adimensional].

$S =$  Saturado.

$t =$  Tiempo, [s].

$T =$  Temperatura, [K].

$T_{ref.} =$  Temperatura de referencia (Ec. VI. 10), [K].

$V =$  Volumen de aceite en el reactor,  $[m^3]$ .

$w =$  Masa de catalizador,  $[kg_{Pd \text{ exp.}} m_{aceite}^{-3}]$ .

#### Letras griegas

$\alpha =$  Parámetro asociado a la desactivación función del tiempo, [Adimensional].

$\beta =$  Parámetro asociado a la desactivación función del N° de lotes, [Adimensional].

$\eta =$  Factor de efectividad global, [Adimensional].

$\theta_j =$  Fracción de sitios cubiertos por  $j$  ( $j = C, CC, CT, D, H, M, S, T$  y  $TT$ ), [Adim.].

$v_1 =$  "Función Actividad" (Ec. VI. 31), [Adimensional].

$v_2 =$  "Función Actividad" (Ec. VI. 32), [Adimensional].

$v_3 =$  "Función Actividad" (Ec. VI. 33), [Adimensional].

$\varphi_i =$  Función de desactivación asociada a  $v_i$  ( $i = 1, 2$  y  $3$ ), [Adimensional].

#### Subíndices

$C =$  Isómero geométrico cis del monoeno.

$CC =$  Dieno que posee ambos dobles enlaces en posición cis.

$CT =$  Dieno que posee un doble enlace en posición cis y otro en trans.

$D =$  Dieno.

$H =$  Hidrógeno.

*M = Monoeno.*

*S = Saturado.*

*T = Isómero geométrico trans del monoeno.*

*TT = Dieno que posee ambos dobles enlaces en posición trans.*

## VI.8. Referencias

1. P. Ramachandran, R. Chaudhari, Three phase Catalytic Reactors, Gordon and Breach Science Publishers, London, UK, 1983
2. K. Hashimoto, K. Muroyama, S. Nagata, J. Am. Oil Chem. Soc. 48 (1971) 291
3. J. Marangozis, O. Keramidas, G. Pappas, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 16(3) (1977) 361
4. G. Gut, J. Kosinka, A. Prabuski, A. Schuerch, Chem. Eng. Sci. 34 (1979) 1051
5. W. Cordova, P. Harriot, Chem. Eng. Sci. 30 (1975) 1201
6. K. Tsuto, P. Harriot, K. Bischoff, Ind. Eng. Chem. 17(3) (1978) 199
7. E. Santacesaria, P. Parella, M. Di Serio, G. Borelli, Appl. Catal., A 116 (1994) 269
8. M. Fernández, C. Piqueras, G. Tonetto, G. Crapiste, D. Damiani, J. Mol. Catal. A: Chem. 233(1-2) (2005) 133
9. M. Fernández, G. Tonetto, G. Crapiste, M. Ferreira, D. Damiani, J. Mol. Catal. A: Chem. 237(1-2) (2005) 67
10. J. Sánchez M, O. González B., M. Montes, G. Tonetto, D. Damiani, Catal. Commun., 10 (2009) 1446
11. G. Tonetto, J. Sánchez M., M. Ferreira, D. Damiani, J. Mol. Catal. A: Chem. 299 (2009) 88
12. S. Koritala, J. Am. Oil Chem. Soc. 57(9) (1980) 293
13. E. Szukalaska, B. Drozdowski, J. Am. Oil Chem. Soc. 59(3) (1982) 134
14. J. Sánchez M., D. Boldrini, G. Tonetto, D. Damiani, Chem. Eng. J. 187 (2011) 355

15. E. Paul, V. Atiemo-Obeng, S. Kresta, Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, USA, 2004
16. G. Gut, J. Kosinka, A. Prabucky, A. Schuerch, Chem. Eng. Sci. 34 (1979) 1051
17. R. Grau, A. Cassano, M. Baltanás, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 25 (1986) 722
18. M. Fernández, Control de *trans*-isómeros en la Hidrogenación de Aceite de Girasol, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2006
19. G. Jonker, Ph. D. Thesis. University of Groningen, Groningen, Netherlands, 1999
20. M. Rodrigo, L. Daza, S. Mendioroz, Appl. Catal., A 88 (1992) 101
21. B. Fillion, B. Morsi, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 697
22. G. Froment, K. Bischoff, Chemical Reactor Analysis and Design, Second Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 1990
23. H. Akaike, A new look at the statistical model identification. IEEE T. Automat. Contr.19(6) (1976) 716
24. M. Fernández, G. Tonetto, G. Crapiste, D. Damiani, Int. J. Chem. React. Eng. 5 (2005) Article A10
25. T. Boger, M. Zieverink, M. Kreutzer, F. Kapteijn, J. Moulijn, W. Addiego, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 2337
26. C. Wang, S. Erhan, J. Am. Oil Chem. Soc. 76(10) (1999) 1211
27. N. Fox, G. Stachowiak, Tribol. Int. 40 (2007) 1035
28. I. Paz, M. Molero, J. Am Oil Chem. Soc. 77(2) (2000) 127



## **CAPÍTULO VII**

### **ANÁLISIS TÉCNICO-ECONÓMICO**

#### **RESUMEN**

Se analizan las principales contribuciones asociadas a los costos operativos del proceso junto a las cuestiones técnicas operativas concernientes al escalado del diseño propuesto.

Se hace uso del modelo matemático desarrollado junto a los resultados experimentales obtenidos en cuanto a la actividad del catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al a fin de reproducir el comportamiento del reactor con agitador monolítico en la reacción de interés y proponer políticas de uso adecuadas.

Por último, se presenta un estudio técnico-económico preliminar a fin de comparar la tecnología convencional y el reactor con agitador monolítico.

### VII.1. Introducción

A lo largo de los capítulos anteriores se ha estudiado el comportamiento del catalizador estructurado Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al utilizado en un reactor con agitador monolítico, el cual ha mostrado poseer las cualidades necesarias a fin de competir potencialmente con la tecnología vigente. El catalizador en estudio posee muy buena estabilidad mecánica y siguiendo una adecuada política de uso es posible reutilizarlo a lo largo de una cantidad razonable de sucesivos reusos.

En el Capítulo VI se desarrolló un modelo con el cual se logra reproducir los resultados obtenidos en la reacción de hidrogenación de aceite de girasol bajo la configuración de reactor con agitador monolítico para diferentes condiciones de reacción incluyendo el término asociado a la desactivación progresiva del catalizador. En base a estos resultados, es posible utilizar dicho modelo con la finalidad de simular el reactor en estudio a través de los sucesivos reusos logrando así proponer una política de uso adecuada a fin de lograr un producto con similares características en cada lote procesado.

La política de uso propuesta permite entonces realizar un balance técnico-económico preliminar contrastando los costos asociados al proceso tradicional con los del proceso alternativo.

## VII.2. Proceso convencional

### VII.2.1. Descripción técnica

Sabatier y Senderens [1], fueron los primeros desarrolladores del proceso a finales de 1890, donde realizaron investigaciones sobre hidrogenación en fase vapor. Normann [2] patentó en 1902 la técnica para realizar la reacción de hidrogenación de aceites en fase líquida y a partir de entonces se comenzó a desarrollar el proceso a escala industrial.

El proceso de reacción química se realiza en presencia de catalizadores metálicos en estado sólido (en polvo), en reactores cerrados, donde se mezclan intensamente el aceite, el catalizador y el gas ( $H_2$ ).

Dentro del reactor son fundamentales las operaciones de transferencia de masa y de calor y las reacciones químicas principales y secundarias.

El níquel (Ni) es el catalizador que se emplea en general, en estado de polvo metálico, aglomerado en materia grasa de alto punto de fusión (333 K) y en forma de hojuelas.

La reacción industrial se realiza desde su descubrimiento, en reactores tipo tanque, continuos o discontinuos, a los que con los años se le han introducido pocas modificaciones o innovaciones.

Las ventajas de estos reactores sobre los continuos se deben a su versatilidad, pues con ellos, cuando es necesario procesar varias clases de materias grasas, se puede obtener una gama grande de productos finales, de distintas propiedades reológicas.

En los sistemas de hidrogenación continuos, el catalizador puede estar en un lecho fijo o recircular a través del sistema suspendido en el aceite. Las ventajas son los grandes incentivos de todos los procesos continuos sobre los discontinuos, o sea, economía de espacio, servicios y trabajo, además en el caso de la hidrogenación, obtener una gran velocidad de la reacción, como es la del descenso del IV de 10 a 30 unidades de IV min.<sup>-1</sup>, en comparación con las que se obtienen en los mejores sistemas discontinuos, que son del orden de 1 a 3 unidades de IV min.<sup>-1</sup>.

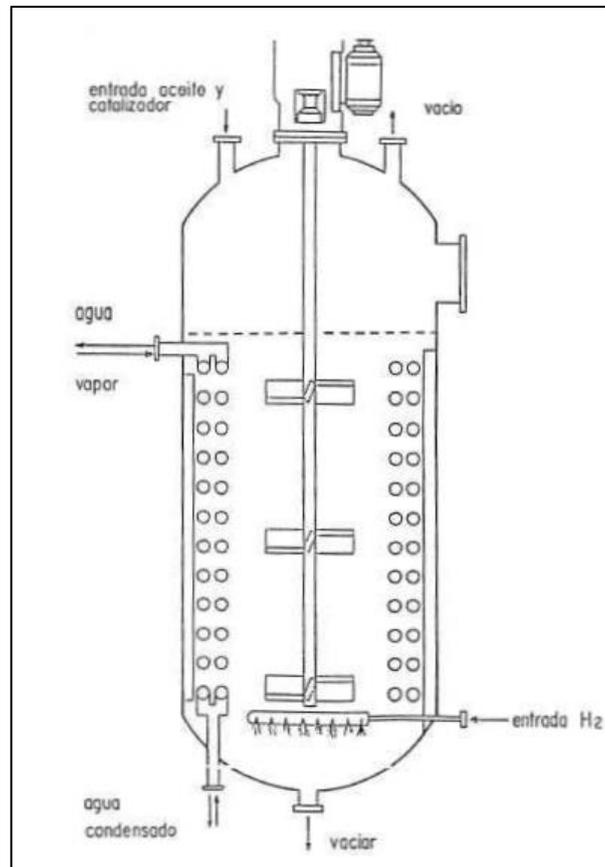
Pero como ya se dijo, no siempre se puede obtener con los reactores continuos los objetivos deseados para el producto y su adaptación a las distintas variedades de materias primas que se procesan, o sea, la gran versatilidad de los sistemas discontinuos.

Los primeros reactores o convertidores, como también se los denomina, del tipo discontinuo o por lote, se llamaban también de sistema de recirculación de hidrógeno y se usaron los primeros 50 años en la industria de la hidrogenación, probablemente porque el hidrógeno empleado no era de la pureza que hoy se consigue con las plantas electrolíticas.

El gas hidrógeno se hacía burbujear en el aceite y servía de medio de agitación, manteniendo el catalizador en suspensión.

A la salida del reactor, el gas se hacía circular por unos sistemas de purificación física y se mandaba, recomprimido con una bomba rotativa al reactor. En otros diseños se agregaba al reactor un agitador, y se hacía también recircular el aceite, el que se pulverizaba en la atmósfera de hidrógeno de la parte superior del reactor.

Los reactores actuales, en general son del tipo "Dead End" o de extremo cerrado. En la Figura VII.1 se presenta el esquema de este reactor.



**Figura VII.1.** Reactor del tipo "Dead End" utilizado en la hidrogenación de aceites [3].

Normalmente la capacidad de procesamiento a nivel industrial es de aproximadamente 10 a 30 toneladas de aceite por lote.

La reacción de hidrogenación en los reactores cuando se emplea níquel como catalizador, se efectúa a temperaturas que van de 423 a 493 K y presiones del orden de 0,3 a 1,5 MPa.

El hidrógeno de alta pureza, de origen electrolítico, se introduce por la parte inferior del reactor a través de un tubo

con perforaciones pequeñas y con la corriente dirigida hacia abajo y debajo del último impulsor del agitador.

Este agitador es del tipo axial, tiene 3 impulsores, cada uno conformado por 4 paletas planas inclinadas a 45°, de manera que al girar produzcan un flujo de aceite hacia abajo. En la parte superior se ubica cerca de la superficie un impulsor igual a los otros dos, que produce un vórtice en la superficie y succiona el gas hidrógeno que se encuentra en la parte superior del reactor, o sea, este vórtice es el que hace recircular el gas.

La ubicación del impulsor superior del agitador con respecto a la superficie del aceite a la temperatura de trabajo es crítica para la producción de un buen vórtice. Por esta razón se prefiere dimensionar el reactor de manera que no permita grandes variaciones del nivel de aceite con variaciones del tamaño de la carga.

La relación altura-diámetro del reactor, por esta razón, debe estar entre 1,4 a 1,8.

El gas al entrar por la parte inferior, sube por los costados del reactor donde al encontrarse con los serpentines de calefacción-enfriamiento, hace que el aceite adquiera gran turbulencia.

Además, se colocan 4 baffles verticales entre la pared del reactor y los serpentines para mejorar la turbulencia y por lo tanto las condiciones de la reacción.

El consumo de energía de estos reactores es del orden de 2 a 3 kW m<sup>-3</sup> de materia grasa.

El reactor tiene un volumen libre de 25 a 40 % (descontando el volumen de los serpentines) y su objeto es conseguir que el

ciclo de la hidrogenación se produzca sin necesidad de purgar los gases inertes del reactor durante el proceso, por economía de tiempo [3].

Se hace necesaria esta purga cuando, por la acumulación de impurezas gaseosas, el volumen de gases reduce la presión parcial del hidrógeno y por lo tanto su solubilidad en el aceite.

Al calcular este volumen libre se supone que no se admitirá durante el proceso más de un 25 % en volumen de impurezas en el hidrógeno, o sea, una reducción de un 25 % en la presión parcial del hidrógeno.

La solubilidad del hidrógeno en el aceite, cuando está libre de impurezas gaseosas (99,8 %) depende de la temperatura y de la presión. Es evidente que al bajar la presión parcial del hidrógeno en el espacio libre, se afecta su solubilidad en el aceite.

En cuanto a los serpentines, se debe decir que dada la exotermicidad de la reacción es más crítico el serpentín de enfriamiento que el de calefacción. Por esta razón, cuando se trata de altos descensos del IV se debe recurrir a enfriadores externos para no ocupar tanto volumen interior del reactor.

En lo referido a la operatoria del proceso, normalmente se realizan ciclos de entre 7-12 lotes dependiendo del alcance de la producción [4].

Al iniciarse un ciclo, el proceso comienza con el calentamiento del aceite fresco, proveniente de la etapa de blanqueado, hasta alcanzar una temperatura cercana a la de reacción. Este paso se produce en el tanque dosificador mediante

intercambio calórico con vapor de servicio. Luego se procede a incorporar el catalizador y bombear el hidrógeno dentro del reactor, para comenzar luego con la reacción. Una vez iniciado el proceso, la mezcla es calentada por el calor desprendido por la naturaleza exotérmica de la reacción (965 kJ por tonelada de aceite y por unidad de IV) hasta alcanzar la temperatura de operación (423-523 K), la cual es mantenida mediante el pasaje del fluido refrigerante por el serpentín de enfriamiento.

Cuando se está por alcanzar el punto final deseado del proceso, el que se estima sobre la marcha en base al hidrógeno consumido (se calcula por el descenso de la presión de uno de los estanques de almacenamiento que alimenta al reactor o por un medidor de caudal apropiado), se suspende el flujo de hidrógeno y se detiene el agitador. De este modo se detiene la reacción y se hacen determinaciones rápidas en el mismo terreno para corroborar los resultados deseados como son el índice de refracción, los puntos de fusión de capilar abierto o de gota y eventualmente IV [5].

Comprobados los resultados, se pone en marcha el agitador para consumir el hidrógeno que se encuentra disuelto en el aceite y el que se encuentra en el espacio libre o extremo cerrado. A medida que se consume este hidrógeno, la presión en el interior del reactor baja y cuando se estabiliza, se aplica vacío, por intermedio de un eyector de vapor de dos etapas. Esta cantidad de hidrógeno, que es del orden de 3 a 4 % del total consumido en el proceso, incide poco en un posterior descenso del IV después de los controles. El reactor luego se pone a la presión atmosférica introduciendo nitrógeno.

Posteriormente el aceite hidrogenado es enfriado en el intercambiador aceite/aceite (economizador) desde la temperatura de reacción hasta los 373-393 K para ingresar en la etapa de filtrado. La temperatura de enfriamiento corresponde a la temperatura con que se opera en los filtros prensa, que en general son de telas de lona o papel filtro y de descarga cerrada.

De esta manera se logra calentar el aceite fresco a hidrogenar en un lote posterior (tercer lote), con lo cual no es necesario el aporte de vapor de servicio. Normalmente por cuestiones de economía de tiempo, el segundo lote también es precalentado con vapor de servicio [6].

El catalizador recuperado en los filtros que aún tiene actividad se reutiliza en nuevas hidrogenaciones. Esta actividad se pierde porque las impurezas de la materia grasa lo envenenan, especialmente con los compuestos de fósforo y de azufre.

Finalmente, el aceite se somete a una refinación completa con tres objetivos específicos [5]:

- Bajar la acidez, la que se ha elevado a valores de 0,3 a 0,5 % durante el proceso por el efecto de la hidrólisis con el agua que contiene el hidrógeno introducido. La otra fuente de humedad en el reactor es la que lleva el aceite y que según las etapas de refinación previas a la hidrogenación, blanqueo, secado o desodorización, pueden ser del orden de 0,1 a 0,4 %.

- Eliminar residuos de níquel, que restan en el aceite después de eliminar el catalizador por filtración y que son de

alrededor de 8 a 10 ppm. Esta cantidad disminuye, después de la refinación, a valores de 0,1 a 0,5 ppm.

- Desodorización, que elimina por la destilación con arrastre de vapor de agua, las impurezas volátiles de mal olor, formadas en el curso de la reacción, como son las cetonas y aldehídos y principalmente aquel que es el responsable del olor característico de la hidrogenación: el 6-trans-nonemal, como se mencionará más adelante ya que es posible reducir su formación durante el proceso.

Tal como se mencionó en la Sección I.2, al hidrogenar una materia grasa junto con la saturación con hidrógeno algunos enlaces dobles se producen reacciones de isomerización, ya sea de posición o geométricas. En ambos casos, los productos que se obtienen son de mayor punto de fusión que el producto inicial, con la diferencia que los isómeros son productos de propiedades reológicas más deseables que los que se obtienen por simple saturación de los enlaces dobles sin isomerización. Estos compuestos, en cierta medida, se pueden controlar en el curso del proceso recurriendo a alterar sus variables que son: temperatura, presión, cantidad y tipo de catalizador empleado.

En cuanto a la cantidad de catalizador que se debe emplear, ésta depende en gran parte de su actividad y del grado de agitación o turbulencia del reactor. En general los reactores "Dead End", para su grado de agitación como el mostrado en la Figura VII.1, necesitan alrededor de un 0,1 a 0,2 % de Ni con respecto al aceite a procesar.

Los ácidos grasos con tres o más enlaces dobles, como el ácido linolénico en los aceites de soja, canola, y los otros en los aceites de pescado, puede formar en condiciones extremas de temperatura (473 K y mayores) un compuesto muy perjudicial desde un punto de vista organoléptico, a partir del ácido linolénico normal, C18: 3 (9c, 12c, 15c) N=3. Este compuesto por saturación de un enlace doble y cambio de una posición *cis* por una *trans*, da el ácido graso C18:2 (9c, 15t) N=3. Este ácido graso al oxidarse posteriormente y cortar una cadena en el enlace 9, da el aldehído 6-*trans*-nonenal, que es el responsable del olor y sabor característico a hidrogenación y detectable en concentraciones de hasta una parte en 1000 millones.

También en estas condiciones extremas de temperatura se pueden formar ácidos aromáticos. Estos compuestos aromáticos son biológicamente indeseables pues se ha demostrado que tiene efectos tóxicos, en este caso se dice que son cancerígenos [3].

#### **VII.2.2. Costos operativos del proceso convencional**

Uno de los puntos clave en la modificación de aceites vegetales es el costo operativo global debido a que afecta directamente a la rentabilidad del proceso en sí. Particularmente la hidrogenación es un proceso costoso, principalmente sus reactivos, catalizador e hidrógeno. En la Tabla VII.1 se presentan los costos de producción actualizados para dos casos típicos de hidrogenación de aceite de girasol.

**Tabla VII.1.** Costos operativos del proceso convencional [6].

| Caso   | IV=5<br>30 ton día <sup>-1</sup><br>9900 ton año <sup>-1</sup>   | IV=75<br>100 ton día <sup>-1</sup><br>33000 ton año <sup>-1</sup>   |
|--|--|---|
| Mantenimiento  | USD 42500  | USD 63750   |
| Mano de obra<br>60.000 USD año <sup>-1</sup><br>(considera cargas<br>sociales y 1 salario<br>compensatorio anual)  | 1,5 hombres<br>USD 90000   | 3 hombres<br>USD 180000   |
| Reactivos para la<br>Hidrogenación<br>Catalizador Ni<br>(75 USD kg <sup>-1</sup> )<br>Contenido Ni 25%   | 1,2 kg ton <sup>-1</sup><br>USD 891000   | 0,6 kg ton <sup>-1</sup><br>USD 1485000   |
| Hidrógeno:<br>1 m <sup>3</sup> IV <sup>-1</sup> ton <sup>-1</sup><br>(3 USD m <sup>-3</sup> )  | Disminución IV<br>125<br>USD 3712500   | Disminución IV<br>55<br>USD 5445000   |
| Post Blanqueo<br>Ácido cítrico<br>(1,75 USD kg <sup>-1</sup> )<br>Tierra decolorante<br>(0,60 USD kg <sup>-1</sup> )<br>Pérdida de aceite<br>(1,08 USD kg <sup>-1</sup> )  | 0,5 kg ton <sup>-1</sup> : USD<br>8662,50<br>1 kg ton <sup>-1</sup> : USD<br>5940<br>2 kg ton <sup>-1</sup> : USD<br>21384 | 0,5 kg ton <sup>-1</sup> : USD<br>28875<br>1 kg ton <sup>-1</sup> : USD<br>19800<br>1 kg ton <sup>-1</sup> : USD<br>35640 |
| Servicios<br>Electricidad (0,095 USD<br>kwh <sup>-1</sup> )<br>Vapor (17,5 USD ton <sup>-1</sup> )<br>Agua, aire, N <sub>2</sub><br>(1,2 USD ton <sup>-1</sup> )           | 100 kwh ton <sup>-1</sup> : USD<br>94050<br>200 kg ton <sup>-1</sup> : USD<br>34650<br>USD 11880                           | 70 kwh ton <sup>-1</sup> : USD<br>219450<br>100 kg ton <sup>-1</sup> : USD<br>57750<br>USD 39600                          |
| Costos ambientales<br>Recuperación catalizador<br>(0,4 USD kg <sup>-1</sup> )<br>Contenido Ni 8%<br>Desalojo de tierras<br>(0,12 USD kg <sup>-1</sup> )<br>(25-30% aceite) | -USD 14256<br>USD 3326,40  | -USD 23760<br>USD 5544  |
| Sub total  | USD 4901636,90   | USD 7556649   |

|                                     |  |  |
|-------------------------------------|--|--|
| Gastos generales 5%                 | USD 245081,85                                  | USD 377832,45                                  |
| Costo total operación               | USD 5146718,75<br>519,87 USD ton <sup>-1</sup> | USD 7934481,45<br>240,44 USD ton <sup>-1</sup> |
| Costo total (operación + inversión) | 594,57 USD ton <sup>-1</sup>                   | 262,84 USD ton <sup>-1</sup>                   |

De acuerdo a los autores [6] la obtención de un producto tipo "short" (IV=75) requiere una temperatura de 423 K y un tiempo de reacción de 60 minutos mientras que la obtención de estearina (IV=5) demanda una temperatura de 493 K y un tiempo de reacción de entre 150 y 300 minutos.

### VII.3. Análisis de costos

Tal como se describió anteriormente, el uso de un reactor con agitador monolítico implica una serie de ventajas operativas las cuales permitirían utilizar metales nobles como catalizador, logrando así un consumo energético considerablemente menor al utilizado mediante el proceso convencional.

El uso de la tecnología propuesta quedará entonces determinada por los costos relativos al proceso tradicional asociados a:

- Costo inicial del catalizador.
- Vida útil del catalizador.
- Consumo energético en el reactor de hidrogenación.
- Consumo energético asociado a la etapa de filtrado.
- Recuperación y/o disposición del catalizador luego de su vida útil.

En función de estos conceptos se desarrolla el presente estudio técnico-económico, basándose en los resultados experimentales obtenidos durante la presente tesis y los principios básicos de escalado y operación de reactores químicos.

### **VII.3.1. Costo inicial del catalizador**

Machado et al. [7] analizaron los factores tanto económicos como los asociados al proceso para reactores monolíticos en reacciones de hidrogenación. En su trabajo los autores estudiaron los costos vinculados al catalizador, tanto en su configuración monolítica como convencional (polvo), donde declaran que el costo por gramo de metal activo es generalmente mayor para un catalizador monolítico que para su correspondiente catalizador en suspensión debido a los costos del sustrato y proceso de fabricación.

A su vez, se encuentra que la cantidad de metal activo requerida en el catalizador monolítico siempre es igual o mayor que la cantidad precisada para su correspondiente catalizador convencional como consecuencia de la imperfección del método de impregnación, el espesor del "washcoat" y la dispersión del metal.

Como se mencionó anteriormente, para que el catalizador monolítico llegue a ser ventajoso, éste debe poseer la capacidad de ser reutilizado una cantidad considerable de veces. A fin de evaluar estas consideraciones el autor propone evaluar las siguientes variables:

$M$ =Cantidad de metal activo requerido por lote para completar la reacción

$$R = M(\text{Monolito}) / M(\text{polvo})$$

$n$ =Número de lotes aprovechables del catalizador

En la Tabla VII.2 se citan los rangos prácticos propuestos por el autor para los factores económicos asociados al catalizador.

**Tabla VII.2.** Factores económicos asociados al catalizador [7].

| Factor  | Polvo                 |      |      | Monolito              |                      |       |
|---|-----------------------|------|------|-----------------------|----------------------|-------|
|   | Unidad                | Bajo | Alto | Unidad                | Bajo                 | Alto  |
| Carga metálica  | Masa %                | 0,5  | 10,0 | Masa %                | 0,5                  | 6,0   |
|   |                       |      |      | $\text{g m}^{-3}$     | 1100                 | 14000 |
| Costos de manufactura y materiales sin considerar el metal activo | U\$S $\text{Kg}^{-1}$ | 40   | 70   | U\$S $\text{Kg}^{-1}$ | 160                  | 420   |
|   |                       |      |      |                       | U\$S $\text{m}^{-3}$ | 35000 |
| R   | Adim.                 | -    | -    | Adim.                 | 1,0                  | 3,0   |
| Recuperación del metal  | Masa %                | 80   | 95   | Masa %                | 95                   | 99    |

El precio de adquisición del catalizador puede ser estimado de acuerdo a la siguiente ecuación simplificada:

$$\text{Costo del catalizador} \left[ \frac{\$}{\text{Kg}_c} \right] =$$

$$\text{Costo de manufactura} \left[ \frac{\$}{\text{Kg}_c} \right] + \frac{\text{Carga metálica} [\%]}{100\%} \cdot \text{Costo del metal} \left[ \frac{\$}{\text{Kg}_M} \right] \quad (\text{VII.1})$$

Donde la carga metálica es la cantidad de metal activo en el catalizador y los costos de manufactura incluyen el total de los

costos asociados excluyendo el valor del metal activo. El costo del metal noble fluctúa dependiendo de las condiciones de mercado y de cómo este es distribuido.

De este modo, el costo neto del catalizador, considerando la recuperación del metal activo, se expresará de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \text{Costo total del catalizador} \left[ \frac{\$}{Kg_C} \right] = \\ \text{Costo del catalizador} \left[ \frac{\$}{Kg_C} \right] + \text{Costo de recuperación} \left[ \frac{\$}{Kg_C} \right] - \\ \frac{\text{Metal recuperado} [\%]}{100\%} \cdot \text{Costo del metal} \left[ \frac{\$}{Kg_M} \right] \quad \text{(VII.2)} \end{aligned}$$

En la expresión anterior, el metal recuperado se refiere a la cantidad recuperada de metal activo por masa de catalizador. La contribución del catalizador al costo total del producto puede estimarse como:

$$\begin{aligned} \text{Contribución del catalizador} \left[ \frac{\$}{Kg_P} \right] = \\ \frac{M}{n} \cdot \text{Costo total del catalizador} \left[ \frac{\$}{Kg_C} \right] \cdot \frac{100\%}{\text{Carga metálica} [\%]} \cdot \frac{100\%}{\text{Producción} [\%]} \quad \text{(VII.3)} \end{aligned}$$

Los subíndices C, M y P se refieren al catalizador, al metal y al producto respectivamente, mientras que la producción corresponde a los kilogramos de producto producidos en cada lote.

La clave para reducir la contribución del catalizador al costo total del proceso es el número de veces que éste pueda ser

reutilizado y la cantidad de metal activo requerido para lograr la finalidad del proceso.

### **VII.3.2. Vida útil del catalizador**

Boger et al. [8] han realizado experiencias en la reacción de hidrogenación de aceite de girasol donde se comparan diferentes disposiciones de reactores monolíticos frente al reactor convencional, experimentando con diferentes catalizadores basados en paladio como metal activo.

En cuanto al reuso de los catalizadores monolíticos, los ensayos realizados muestran que la actividad relativa cae hasta un valor del 70 % en el primer reuso, permaneciendo prácticamente constante en un valor de aproximadamente 55 % para los reusos 2 a 6 bajo las mismas condiciones de operación. La formación de isómeros *trans* no se ve afectada conforme se realizan los reusos, mientras que los compuestos saturados cambian levemente a expensas de los cambios en las especies C18:1. El contenido de C18:3 se ve incrementado a lo largo de los reusos en menor medida.

Por su parte, Savchenko et al. [9] investigaron el uso de un catalizador de paladio con partículas grandes, adicionando un tiempo de sedimentación complementario en el proceso logrando así evitar la etapa de filtrado.

Los resultados mostraron nuevamente lo predicho por Boger et al. [8], la distribución de productos no se ve afectada en gran medida conforme avanzan los reusos y el catalizador puede ser reutilizado un número considerable de veces.

Tal como se puede observar, las investigaciones realizadas indican que es posible reutilizar el catalizador en la reacción de interés operando bajo regímenes de temperatura y tiempo razonables. Los resultados obtenidos se muestran promisorios y justifican un estudio exhaustivo de los costos asociados.

### **VII.3.3. Consumo energético en el reactor**

Con el fin de realizar una comparación directa entre las tecnologías en estudio, es fundamental cuantificar los costes energéticos asociados al reactor y la reacción en sí. En principio es necesario definir un criterio de operación del reactor, es decir, las características del producto alcanzadas en cada lote y el modo de manipular las variables operativas (temperatura o tiempo de reacción) a fin de lograr dicho objetivo.

De esta manera las principales contribuciones al costo operativo total del reactor sin considerar los reactivos son [10]:

- Calor a ser entregado a fin de alcanzar la temperatura de inicio de la reacción.
- Calor a ser removido a fin de mantener la temperatura constante, teniendo en cuenta que se trata de una reacción exotérmica.
- Potencia suministrada al eje del agitador durante el transcurso de la reacción.

**VII.3.3.1. Costos asociados al calor entregado o removido del sistema**

En cuanto a los costos asociados al calor a ser removido o entregado, el mismo puede ser calculado en función del consumo de combustible utilizado para la producción de vapor.

La producción de vapor de una caldera es la cantidad de vapor generado por unidad de tiempo, comúnmente informada en toneladas por hora.

El consumo de combustible es directamente proporcional a la producción de vapor y se puede obtener mediante la siguiente relación:

$$m_{comb.} = \frac{m_{vapor} (h_V - h_{AA}) 10000}{PCS \eta} \quad (\text{VII.4})$$

Por su parte, los costos asociados a la generación de vapor dependen de las siguientes variables:

- Consumo y costo de combustible.
- Consumo y costo de productos químicos.
- Consumo y costo del agua de reposición o make up.
- Consumo y costo de energía eléctrica.
- Costos asociados a operación y mantenimiento.

Normalmente el costo asociado al combustible representa aproximadamente el 90 % del costo de generación de vapor, al usar gas o petróleo como combustibles. En el caso de

combustibles sólidos como el carbón o la biomasa, cuyo costo es menor, su influencia es menor, pero siempre sigue siendo más importante que los otros costos involucrados.

Según lo expuesto anteriormente el costo del vapor se puede calcular mediante la siguiente fórmula:

$$PV = \frac{(h_V - h_{AA})}{PCS \eta} PC 100 + PQ + A + EE + OM \quad (\text{VII.5})$$

Para el caso específico del gas natural su precio ( $PC$ ), poder calorífico superior ( $PCS$ ) y eficiencia de la caldera respecto al PCS ( $\eta$ ) corresponden a 220 \$ kg<sup>-1</sup>, 38627 kJ kg<sup>-1</sup> y 80 % respectivamente.

De utilizarse un metal noble la temperatura de operación requerida sería considerablemente menor. Este ahorro energético podría justificar el uso del catalizador alternativo, logrando una ventaja tanto económica como medioambiental.

#### **VII.3.3.2. Costos asociados a la potencia suministrada al eje del agitador**

La potencia suministrada sobre el agitador no sólo es importante desde un punto de vista de la economía del proceso sino también en el desarrollo del escalado. Si bien existen diferentes criterios de escalado, los más utilizados en este tipo de sistemas son el de similitud geométrica y relación potencia-volumen constante [11]. El primero requiere que ciertas relaciones geométricas asociadas al tanque y al agitador se mantengan inalteradas en el cambio de escala. El último

criterio, por su parte, requiere que  $N^3 D_a^5$  permanezca constante a fin de obtener valores idénticos de  $k_{GL} a_L$  durante el escalado [12].

La potencia consumida en un tanque agitado mecánicamente puede calcularse a partir del número adimensional de potencia, definido como [12]:

$$N_P = \frac{P}{N^3 D_a^5 \rho_L} \quad (\text{VII.6})$$

A su vez este valor puede correlacionarse como una función del número de Reynolds del agitador, definido de acuerdo a la siguiente expresión:

$$Re_a = \frac{N D_a^2 \rho_L}{\mu_L} \quad (\text{VII.7})$$

De este modo las gráficas obtenidas de  $N_P$  vs  $Re_a$  a escala laboratorio pueden ser utilizadas como una herramienta de escalado a fin de predecir parámetros de diseño del reactor.

Si bien anteriormente se ha analizado el comportamiento del sistema monolítico en estudio, determinando la potencia consumida como función del número de Reynolds [13], los datos obtenidos corresponden a un reactor experimental sin baffles. Este hecho impide correlacionar dichos resultados con un reactor escala industrial.

En base a lo expuesto anteriormente se analizará el consumo de energía asociado a la agitación en función de los datos

reportados en la bibliografía de acuerdo a la capacidad productiva del reactor.

#### **VII.3.4. Consumo energético asociado a la etapa de filtrado**

De acuerdo a lo que se describió previamente, gran parte del consumo global del proceso de hidrogenación convencional es requerido para remover las partículas del catalizador en un primer paso de filtración y las trazas remanentes de níquel lixiviado desde el catalizador mediante una serie consecutiva de etapas de blanqueamiento. De acuerdo a Boger et al. [8], la contribución de estas etapas a la economía global del proceso representa el 20 % del total de los costos operativos, llegando a alcanzar hasta un 50 % de los costos totales si se excluyen el consumo de hidrógeno y catalizador.

De esta manera, teniendo en cuenta que el uso de un catalizador monolítico prescindiría de la etapa de filtrado, sería factible mejorar la economía del proceso mediante la tecnología alternativa propuesta.

#### **VII.3.5. Recuperación y/o disposición del catalizador luego de su vida útil**

En lo que se refiere a la recuperación y/o disposición del catalizador tal como se detalló en la Tabla VII.1, es posible recuperar un 12,3 % del costo del catalizador asociado a la tecnología convencional. Este hecho corrobora la importancia que

tiene sobre la economía del proceso la recuperación del catalizador.

En cuanto a la tecnología monolítica, la recuperación del metal sería casi completa de acuerdo a lo expuesto anteriormente en la Sección VII.2.1. Por su parte, el sustrato catalítico podría ser reutilizado tal como se detalló en la Sección IV.3.2.

#### **VII.4. Simulación del reactor con agitador monolítico**

Tal como se detalló durante el desarrollo del capítulo anterior, el modelado del reactor con agitador monolítico permite simular el mismo en busca de optimizar los costos asociados al proceso estudiado.

Si bien el modelado del reactor requirió de un exhaustivo estudio de los fenómenos de transporte asociados al sistema, el proceso de escalado no permite correlacionar los datos obtenidos a escala laboratorio con un reactor industrial debido a que éste presenta una configuración diferente. Principalmente el reactor industrial posee baffles, los cuales generan una cuantiosa mejora en el mezclado. Por otra parte, la velocidad rotacional del agitador es considerablemente menor en comparación con el reactor experimental. De acuerdo a lo enunciado en la Sección V.3, estas dos cuestiones son fundamentales en el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa externos e internos.

Chen et al. [14] realizaron una recopilación de las dimensiones, velocidades de rotación y valores de  $k_{GL}a_L$  en función de las capacidades productivas de diferentes reactores. Para el caso de una producción de 10 toneladas por lote el valor

de  $k_{GL}a_L$  equivale a  $0,2 \text{ s}^{-1}$  mientras que la velocidad de rotación aproximada es de 135 rpm.

Hoek [15] estudió un sistema monolítico similar al utilizado en la presente tesis, determinando que la velocidad en el interior de los canales se incrementa considerablemente al disminuir la densidad de celdas del monolito. Si bien el fluido utilizado por el autor difiere del analizado en esta tesis es posible aproximar en forma conservativa la velocidad dentro de los canales. Para una agitación de 135 rpm el valor determinado correspondió a  $0,3 \text{ m s}^{-1}$ .

Otro aspecto a tener en cuenta es el hecho de que el desarrollo presentado en el capítulo anterior contempla una operatoria isotérmica, contrariamente al proceso industrial.

De acuerdo a lo descrito en los párrafos anteriores, el incremento inicial de la temperatura del aceite a hidrogenar se realiza en parte mediante el aporte externo de calor, ya sea utilizando vapor de servicio o bien el aceite del lote anterior, y en parte por el calor generado por la reacción.

De este modo se introdujo dentro del modelo matemático el balance de energía correspondiente a un reactor tanque agitado discontinuo (TAD) operando en forma adiabática. El mismo puede ser descrito por la siguiente expresión [16]:

$$T_f [K] = T_0 [K] - \frac{N_{A0} \Delta H_r (T_f) x_A}{\sum_1^n N_{i0} C p_i} \quad (\text{VII.8})$$

Considerando que solo hay un reactivo y expresando el calor de reacción en unidades de  $\text{J g}^{-1} \text{ IV}^{-1}$  la ecuación anterior puede expresarse como:

$$T_f[K] = T_0[K] - \frac{\Delta H_r(T_f) \Delta IV}{C_p} \quad (\text{VII.9})$$

En cuanto al  $C_p$  este puede ser calculado para aceite de girasol como [17]:

$$C_p [J g^{-1} K^{-1}] = 0,894 + 0,004 T[K] \quad (\text{VII.10})$$

Cabe destacar que el modelo matemático fue programado de modo tal de reproducir el incremento de temperatura inicial y la operación isotérmica luego de alcanzada la temperatura de reacción deseada en los casos requeridos. La operatoria en modo isotérmico también fue considerada.

#### VII.5. Resultados y discusión

A fin de realizar una comparación entre las tecnologías convencional y alternativa presentada en esta tesis se analizaron los costos asociados a la obtención de un producto tipo "short" (IV=75) para ambos casos.

La Tabla VII.3 informa los principales costos asociados a la operación convencional.

**Tabla VII.3.** Costos correspondientes a la tecnología convencional.

| Detalle                    | Costo [U\$S ton <sup>-1</sup> ] |
|----------------------------|---------------------------------|
| Consumo eléctrico impulsor | 0,33                            |
| Vapor consumido/generado   | 0,158                           |
| Catalizador                | 45                              |
| Recuperación catalizador   | 0,72*                           |
| Total                      | 46,303                          |

\*Corresponde a ganancias generadas.

Los costos asociados al catalizador y su recuperación fueron extraídos de la Tabla VII.1 presentada en la Sección VII.2.2.

El consumo eléctrico del impulsor, se calculó de acuerdo a un valor típico de potencia teniendo en cuenta el tipo y la capacidad del reactor ( $3 \text{ kW m}^{-3}$ ) y el costo actual de la electricidad para una instalación industrial ( $0,095 \text{ U\$S kWh}^{-1}$ ).

En cuanto al vapor consumido/generado se tuvo en cuenta la cantidad de energía requerida para alcanzar la temperatura de operación, la energía extraída al enfriar el aceite previo a la etapa de filtrado (378 K) y la energía generada por la reacción, la cual puede ser aprovechada en otra operación como por ejemplo el calefaccionamiento de la playa de tanques. Además se tuvo en cuenta que la obtención de un producto tipo "short" (IV=75) requiere de una temperatura de 413 K y un tiempo de reacción de 60 minutos.

Como una primera aproximación se consideró que la energía requerida proviene del aporte directo de la combustión de gas natural. De este modo los costos asociados corresponden al consumo de gas ( $0,03 \text{ U\$S m}^{-3}$ ) considerando la eficiencia de la caldera ( $\eta=80 \%$ ).

En cuanto a la simulación del reactor con agitador monolítico, se plantearon en principio 9 diferentes políticas de uso combinando 3 diferentes cargas de catalizador y 3 diferentes temperaturas iniciales. Las mismas fueron simuladas de modo tal que el tiempo total de reacción no supere los 60 minutos, ya que el modelo de desactivación obtenido en el Capítulo VI fue realizado para 10 reacciones consecutivas de 60 minutos cada una. Si bien la temperatura a la cual se obtuvo dicho modelo fue

de 373 K, tal como se detalló en la Sección IV.2.6, la desactivación del catalizador es similar para diferentes temperaturas de operación en el rango utilizado. De este modo se realizaron las correspondientes simulaciones a diferentes temperaturas con la restricción en el tiempo de reacción anteriormente mencionado.

Este hecho sugiere que si bien los resultados obtenidos mediante la simulación son conservativos en cuanto a la actividad progresiva del catalizador, los menores tiempos involucrados generan una depreciación considerable del potencial uso del mismo.

Se consideró que el aceite freso se encuentra a temperatura ambiente (293 K) y que la temperatura de enfriamiento luego de la reacción es de 5 K por encima del punto de fusión del producto en cuestión (311 K).

La Tabla VII.4 muestra las condiciones utilizadas en cada política simulada.

Al igual que en la tecnología convencional, se calcularon los costos asociados a la operación del reactor con agitador monolítico. En el Anexo 2 se detallan los resultados obtenidos de las diferentes políticas de operación adoptadas. Por su parte la Tabla VII.5 presenta los costos asociados para cada una de las mismas.

**Tabla VII.4.** Diferentes políticas de operación simuladas.

| Política | Carga metálica [kg m <sup>-3</sup> ] | Temperatura inicial [K] |
|----------|--------------------------------------|-------------------------|
| 1        | 0,03162                              | 333                     |
| 2        | 0,03162                              | 343                     |
| 3        | 0,03162                              | 353                     |
| 4        | 0,03689                              | 333                     |
| 5        | 0,03689                              | 343                     |
| 6        | 0,03689                              | 353                     |
| 7        | 0,04216                              | 333                     |
| 8        | 0,04216                              | 343                     |
| 9        | 0,04216                              | 353                     |

**Tabla VII.5.** Costos asociados al proceso alternativo [U\$S ton<sup>-1</sup>].

| Política | Consumo agitador | Vapor consumido/generado | Costo parcial |
|----------|------------------|--------------------------|---------------|
| 1        | 0,26             | 0,011*                   | 0,249         |
| 2        | 0,23             | 0,011*                   | 0,219         |
| 3        | 0,21             | 0,011*                   | 0,199         |
| 4        | 0,25             | 0,011*                   | 0,239         |
| 5        | 0,22             | 0,011*                   | 0,209         |
| 6        | 0,20             | 0,011*                   | 0,189         |
| 7        | 0,23             | 0,011*                   | 0,219         |
| 8        | 0,21             | 0,011*                   | 0,199         |
| 9        | 0,18             | 0,011*                   | 0,169         |

\*Corresponde a ganancias generadas.

Los costos asociados al consumo eléctrico del impulsor y el vapor consumido/generado fueron calculados en forma análoga a la tecnología convencional con la salvedad de que la temperatura a la cual es enfriado el aceite luego de la reacción equivale a 313 K (5 K por encima del punto de fusión del producto obtenido).

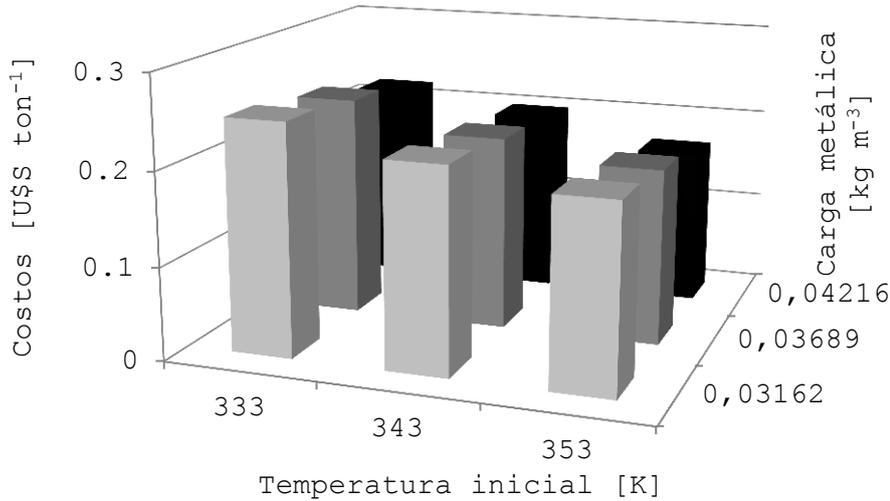
Tal como se postuló en la Sección VII.3.1, la recuperación del metal noble puede llegar al 99 % para el caso de catalizadores monolíticos. En el caso del sustrato metálico, anteriormente se han presentado técnicas de extracción de paladio no agresivas [18] mediante las cuales es posible conservar la estructura catalítica. De acuerdo a los resultados presentados en la Sección IV.3.2 el sustrato catalítico puede ser reutilizado

mediante una nueva impregnación logrando la actividad original. En base a lo expuesto, el costo de adquisición del catalizador no correspondería a un costo operativo sino a una inversión.

De este modo, teniendo en cuenta los gastos asociados a la reacción para el sistema convencional (Tabla VII.3) y el ahorro generado en el proceso de filtrado mediante la tecnología alternativa (20 %, 48 U\$S ton<sup>-1</sup>), los costos asociados a la recuperación/reacondicionamiento (que implicaría la extracción del paladio y la re-impregnación del sustrato) del catalizador deberían ser inferiores a los 94 U\$S ton<sup>-1</sup> a fin de equiparar la tecnología convencional.

En cuanto al consumo energético (electricidad y vapor) se puede observar que para las políticas planteadas anteriormente se logra un ahorro de entre 48 % y 65 % sin considerar el proceso de filtrado, es decir teniendo en cuenta solo la operatoria en el reactor.

La Figura VII.2 muestra la influencia de la temperatura inicial y la carga de catalizador sobre el costo parcial asociado a la electricidad y vapor consumido/generado.



**Figura VII.2.** Influencia de la temperatura inicial y la carga metálica sobre los costos de reacción.

Tal como se observa en la tendencia de la figura anterior, los costos pueden ser disminuidos adoptando una política de mayor carga de catalizador y mayores temperaturas iniciales. Este comportamiento se debe a que si bien los costos asociados al vapor consumido/generado permanecen constantes para cada una de las políticas, el tiempo de reacción total disminuye para temperaturas iniciales mayores generando un menor consumo de electricidad.

### VII.6. Conclusiones

A través del estudio preliminar realizado se pudo establecer la tendencia de las políticas a adoptar a fin de reducir los costos operativos.

La comparación realizada entre las tecnologías convencional y monolítica determinaron que el proceso de recuperación del metal noble y el sustrato catalítico no deben ser superior a los 94 U\$S ton<sup>-1</sup> a fin de equiparar los costos asociados a ambas

tecnologías. Este valor es promisorio teniendo en cuenta que el análisis ha sido conservativo desde el punto de vista de la desactivación del catalizador, es decir que se esperaría una vida útil más prolongada del mismo disminuyendo aún más los costos involucrados en el proceso alternativo propuesto.

Complementariamente se plantearon las herramientas necesarias a fin de estudiar la presente tecnología a escala piloto y determinar los costos del proceso en forma precisa.

## VII.7. Nomenclatura

Letras romanas

$a_L$  = Área interfacial por unidad de volumen de líquido, [ $m_{GL}^2 m_L^{-3}$ ].

$A$  = Costo de consumo de agua, [ $\$ kg^{-1}$ ].

$C_p$  = Capacidad calorífica del fluido, [ $J kg^{-1} K^{-1}$ ].

$C_{p_i}$  = Capacidad calorífica del compuesto  $i$ , [ $J kg^{-1} K^{-1}$ ].

$D_a$  = Diámetro del agitador, [ $m$ ].

$EE$  = Costo de consumo de energía eléctrica, [ $\$ kg^{-1}$ ].

$h_{AA}$  = Entalpía del agua de alimentación ( $105 kJ kg^{-1}$  a  $298 K$ ).

$h_V$  = Entalpía del vapor saturado a la presión de trabajo de la caldera, [ $kJ kg^{-1}$ ].

$IV$  = Índice de iodo, [Adimensional].

$k_{GL}$  = Coeficiente de transferencia gas – líquido, [ $m_L^3 m_{GL}^{-2} s^{-1}$ ].

$m_{comb.}$  = Consumo de combustible, [ $kg h^{-1}$ ].

$m_{vapor}$  = Producción de vapor, [ $ton h^{-1}$ ].

$N$  = Velocidad de agitación, [rps].

$N_{A0}$  = Cantidad de moles iniciales del compuesto  $A$ , [moles].

$N_{i0}$  = Cantidad de moles iniciales del compuesto  $i$ , [moles].

$N_p$  = Número de potencia (Ec. VII. 6), [Adimensional].

$OM$  = Costo de operación y mantenimiento, [ $\$ kg^{-1}$ ].

$P$  = Potencia, [ $kg m^{-1} s^{-1}$ ].

$PC$  = Precio del combustible, [ $\$ kg^{-1}$ ].

$PCS$  = Poder calorífico superior del combustible, [ $kJ kg^{-1}$ ].

$PQ$  = Costo de consumo de productos químicos, [ $\$ kg^{-1}$ ].

$PV$  = Costo del vapor, [ $\$ kg^{-1}$ ].

$$Re_a = \frac{N D_a^2 \rho_L}{\mu_L} = \text{Número de Reynolds, [Adimensional]}.$$

$T_0$  = Temperatura inicial de reacción, [K].

$T_f$  = Temperatura final de reacción, [K].

$x_A$  = Conversión del compuesto A, [Adimensional].

Letras griegas

$\Delta IV$  = Cambio en el índice de iodo, [Adimensional].

$\Delta H_r$  = Calor de reacción (Ec. VII. 9), [J g<sup>-1</sup>].

$\Delta H_r$  = Calor de reacción (Ec. VII. 10), [J g<sup>-1</sup> IV<sup>-1</sup>].

$\eta$  = Eficiencia de la caldera respecto al PCS, [%].

$\mu_L$  = Viscosidad del líquido, [kg m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>].

$\rho_L$  = Densidad del líquido, [kg m<sup>-3</sup>].

## VII.8. Referencias

1. P. Sabatier, J. Senderens, *Compt. Rend.* 128 (1899) 1173
2. W. Normann. Process for converting unsaturated fatty acids or their glycerides into saturated compounds, British patent GB 190301515 (A), 1903
3. E. Castro M. Hidrogenación y Transesterificación Química y Enzimática, SISIB, Santiago de Chile, Chile, 1995
4. M. Bockisch, *Fats and Oils Handbook*, AOCS Press, Champaign, USA, 1998
5. W. Hamm, R. Hamilton, *Edible Oil Processing*, Sheffield Academic Press, Sheffield, UK, 2000
6. M. Kellens, M. Hendrix, J. Melo, *A&G* 32 (1998) 399
7. R. Machado, R. Broekhuis, A. Nordquist, B. Roy, S. Carney, *Catal. Today* 105 (2005) 305
8. T. Boger, M. Zieverink, M. Kreutzer, F. Kapteijn, J. Moulijn, W. Addiego, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2337
9. V. Savchenko, I. Makaryan, *Platinum Met. Rev.* 43(2) (1999) 74
10. M. Kokken, *World Conference on Emerging Technologies in the Fats and Oils Industry*, Cannes, Francia, 1985
11. E. Paul, V. Atiemo-Obeng, S. Kresta, *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice*, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, USA, 2004
12. P. Ramachandran, R. Chaudhari, *Three phase Catalytic Reactors*, Gordon and Breach Science Publishers, London, UK, 1983
13. D. Boldrini, J. Sánchez M., G. Tonetto, D. Damiani, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 12222

14. A. Chen, D. McIntire, P. Gibson, J. Covey, J. Am. Oil Chem. Soc. 60(7) (1983) 1326
15. I. Hoek, Towards the catalytic application of a monolithic stirrer reactor, Ph.D. Thesis, Technische Universiteit Delft, Delft, Netherlands, 2004
16. G. Froment, K. Bischoff, Chemical Reactor Analysis and Design, Second Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 1990
17. E. Garcia R., J. Coimbra, J. Telis R., Int. J. Food Prop. 16(7) (2013) 1620
18. J. Driessen, E. Poels, J. Hindermann, V. Ponec, J. Catal. 82 (1983) 26



## **CAPÍTULO VIII**

### **CONCLUSIONES GENERALES**

#### **RESUMEN**

Se presentan los resultados obtenidos a lo largo de la tesis destacándose las principales contribuciones realizadas, los objetivos alcanzados y los trabajos planteados a futuro.

Se resumen los estudios realizados en relación a la estabilidad del catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al, operando bajo la configuración de reactor con agitador monolítico.

Así mismo se muestran las principales conclusiones derivadas del modelado matemático del reactor y sus aplicaciones.

Se distinguen los resultados obtenidos a fin de determinar la viabilidad de la tecnología alternativa propuesta, tanto desde un punto de vista técnico como económico.

Por último se presentan los trabajos propuestos a futuro en función de los resultados obtenidos y de las potenciales aplicaciones del catalizador monolítico estudiado.

### VIII.1. Conclusiones generales

Se obtuvieron monolitos de aluminio anodizado mediante un proceso electroquímico. Se generó sobre la superficie de aluminio una capa de alúmina de espesor homogéneo y con una distribución de poros constantes. Las características del óxido de aluminio sintetizado resultaron aptas a fin de utilizar los sustratos con fines catalíticos en el sistema de reacción en estudio.

Los monolitos de aluminio anodizado obtenidos fueron cargados con paladio para luego ser ensayados en la reacción de hidrogenación de aceites vegetales. El catalizador se mostró activo, disminuyendo su actividad progresivamente a través de los sucesivos ensayos (aproximadamente 90 % en 10 usos consecutivos).

Con el fin de determinar la naturaleza de la desactivación del catalizador se realizó un estudio sistemático buscando refutar o validar las hipótesis planteadas. Se consideraron las siguientes potenciales causas de desactivación: efecto térmico (la reacción es altamente exotérmica), envenenamiento del sitio activo por adsorción de componentes minoritarios contenidos en el aceite, pérdida del soporte, pérdida del metal activo, bloqueo de los poros, sinterizado de las partículas de paladio y formación de compuestos poliméricos sobre la superficie activa.

La hipótesis de pérdida del soporte catalítico pudo ser desechada luego de realizar un test de adherencia donde se comprobó que la masa de catalizador se mantiene inalterada.

En cuanto al bloqueo de poros, luego de un set de 10 reacciones consecutivas los monolitos fueron sometidos a un tratamiento de limpieza en tricloroetileno y posterior calcinación corroborándose que luego de dichos tratamientos, el área superficial original es recuperada, con lo cual el postulado fue desestimado.

Mediante la técnica de reducción a temperatura programada se pudo corroborar que no hubo pérdida del metal activo luego de someter el catalizador a un ensayo de 10 reacciones consecutivas. Las áreas obtenidas para cada uno de los picos correspondientes al catalizador nuevo y usado, las cuales se atribuyen a la reducción del metal activo, fueron prácticamente equivalentes con lo cual la hipótesis de lixiviación del metal noble pudo ser desechada.

Con el fin de determinar si la adsorción de componentes minoritarios contenidos en el aceite pudiera eventualmente ser la causante del fenómeno de desactivación observado, se realizaron 2 sets de 10 reacciones consecutivas con y sin el agregado de catalizador comercial de níquel, el cual actuaría como sumidero de impurezas. Previamente se determinó que este catalizador es prácticamente inactivo a la temperatura ensayada. La actividad resultó ser equivalente para ambos sets de reacciones, con lo cual el postulado planteado fue desestimado.

Así mismo se realizaron 3 reacciones consecutivas con trioleína de alta pureza como reactivo. Nuevamente se observó una caída progresiva en la actividad, corroborando nuevamente que la causa de desactivación no es atribuible a la presencia de venenos contenidos en el aceite.

Por otro lado, se realizaron dos diferentes sets de 10 reacciones consecutivas a 343 y 373 K respectivamente donde se pudo observar que la actividad relativa decaía en forma análoga para ambos casos. Dichos resultados experimentales permitieron descartar la hipótesis de un efecto térmico debido al alto grado de exotermicidad de la reacción.

Mediante medidas de quimisorción dinámica de hidrógeno, se pudo constatar que la cantidad de metal superficial expuesta decae notablemente para el caso de un catalizador fresco y uno ensayado en reacción.

Una primera hipótesis fue el posible sinterizado de las partículas metálicas con lo cual se procedió a caracterizar sus dimensiones mediante microscopía electrónica TEM. Las mediciones realizadas mostraron que el diámetro medio de las partículas permanecía inalterado para ambas muestras analizadas lo cual indicó que el fenómeno planteado no es la principal causa de desactivación.

Los resultados anteriores indicarían que la desactivación del catalizador está dada por el cubrimiento de la superficie metálica con cierto tipo de compuesto asociado a los reactivos utilizados.

A fin de identificar dichos compuestos, y determinar su estabilidad, se procedió a caracterizar los catalizadores nuevo y ensayado en reacción por FTIR. El catalizador usado se sometió a la limpieza con solvente y posterior calcinación mencionada anteriormente. Los espectros obtenidos mediante FTIR mostraron que, aún luego de un tratamiento severo de limpieza, se observan señales remanentes asociadas a residuos carbonosos.

Paralelamente al estudio de la estabilidad del catalizador, se desarrollaron dos modelos matemáticos del reactor, uno simplificado donde solo se consideraron las reacciones de hidrogenación y otro completo, donde se contemplaron también las reacciones de isomerización. En ambos modelos se incluyeron las limitaciones a la transferencia de masa tanto externas como internas, al igual que el fenómeno de desactivación. Los estudios experimentales se llevaron a cabo en un reactor con agitador monolítico en un amplio rango de temperaturas, presiones y cargas de catalizador.

Se obtuvieron las soluciones analíticas del factor de efectividad global, teniendo en cuenta la geometría planar del catalizador y el sistema trifásico en estudio. De este modo se obtuvieron expresiones implícitas del factor de efectividad global como función del módulo de Thiele y de los parámetros externos de transferencia de masa. Los resultados obtenidos fueron analizados para un set de valores correspondientes a los parámetros representativos, pudiéndose observar que errores de hasta un 14 % pueden ser cometidos al no considerar la geometría adecuada. La totalidad de los resultados obtenidos, se presentaron como un complemento necesario a fin de conocer las características del sistema analizado, y estudiar la cinética de la reacción bajo la configuración de reactor con agitador monolítico.

El buen ajuste de los parámetros cinéticos resaltó la bondad del modelo matemático y la adecuada determinación de los coeficientes de transporte de masa.

De este modo los modelos matemáticos desarrollados se presentan como una útil y versátil herramienta a fin de generar políticas de uso del reactor a fin de obtener un producto determinado (definido por la composición final) y predecir los costos operativos del sistema (asociados a la temperatura y tiempo de reacción en cada lote para una dada carga de catalizador).

Un análisis técnico económico preliminar determinó el costo requerido en la recuperación del metal noble y el sustrato catalítico a fin de equiparar los costos con el proceso convencional. El valor hallado es promisorio ameritando un estudio más exhaustivo de la tecnología propuesta.

#### **VIII.2. Trabajos a futuro**

Los trabajos a futuro propuestos se presentan a continuación:

- Realizar un estudio sistemático en búsqueda de un método de recuperación eficiente a fin de optimizar la economía asociada al catalizador. Visto la posible naturaleza de los compuestos adsorbidos sobre la fase activa, y teniendo en cuenta las limitaciones impuestas por el sustrato catalítico utilizado la combinación de una limpieza con un solvente adecuado y un tratamiento térmico moderado ofrecerían una alternativa viable de regeneración.

- Desarrollar una técnica a fin de recuperar el metal noble una vez que el catalizador ha cumplido su vida útil. En este

contexto se propone optimizar el uso del sustrato de aluminio anodizado. Tal como se detalló en la Sección IV.3.2 el sustrato catalítico puede ser reutilizado, con lo cual se hace necesaria la búsqueda de una política adecuada en lo referente a su reutilización.

- Realizar ensayos en un reactor escala piloto bajo una geometría y condiciones operativas similares a las industriales. En estas condiciones es posible realizar un estudio detallado de los coeficientes de transferencia de calor y masa y de los parámetros característicos en el escalado, como por ejemplo la curva de potencia del sistema en estudio. Asimismo un reactor escala piloto permitiría estudiar en detalle la estabilidad del catalizador en función de la temperatura, carga de catalizador y tiempo de operación.

- Como complemento a la propuesta anterior se plantea realizar la optimización del proceso, es decir la manipulación de variables operativas dentro de un rango técnicamente posible a fin de obtener la mayor rentabilidad.

- Continuar el estudio del sistema monolítico descrito durante la tesis en base a los promisorios resultados obtenidos. Precisamente estudiar catalizadores monolíticos de aluminio anodizado con platino como metal activo. De acuerdo a lo reportado en la bibliografía [1], la formación de compuestos carbonosos responsables de la desactivación del catalizador se vería menos favorecida por este metal.

- Incursionar en el uso de espumas de alúmina, las cuales ofrecerían mejoras en el transporte de masa y resistirían tratamientos térmicos más agresivos.

- Por último, teniendo en cuenta el nivel alcanzado en la investigación, se destaca la importancia de continuar el desarrollo de sistemas catalíticos estructurados en reacciones trifásicas. Particularmente se propone estudiar la hidrogenación de D-glucosa para la obtención de D-sorbitol, producto de alto valor agregado. Esta reacción posee complejidades similares a la hidrogenación de aceites vegetales como son las limitaciones al transporte de masa y los problemas de selectividad.

### **VIII.3. Referencias**

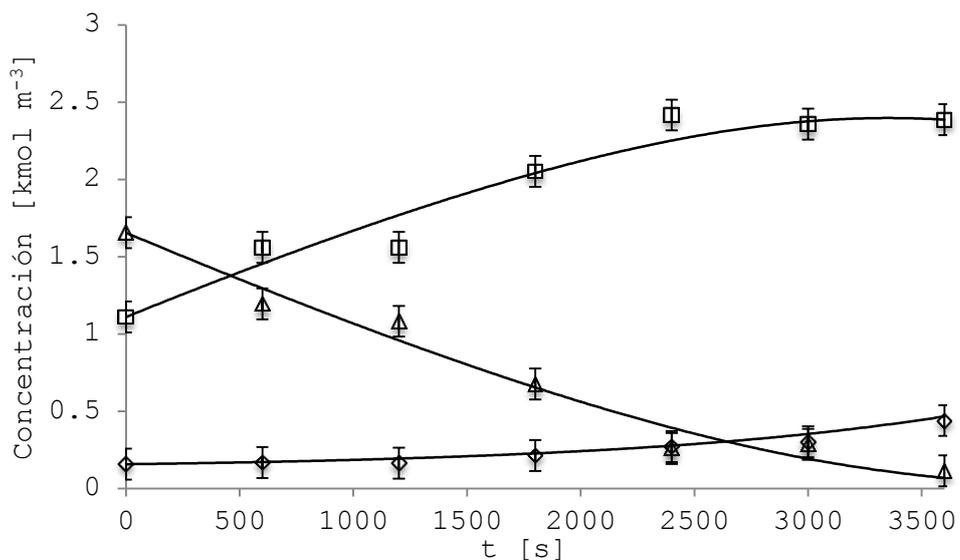
1. J. Edvardsson, P. Rautanen, A. Littorin, M. Larsson, J. Am. Oil Chem. Soc. 78(3) (2001) 319



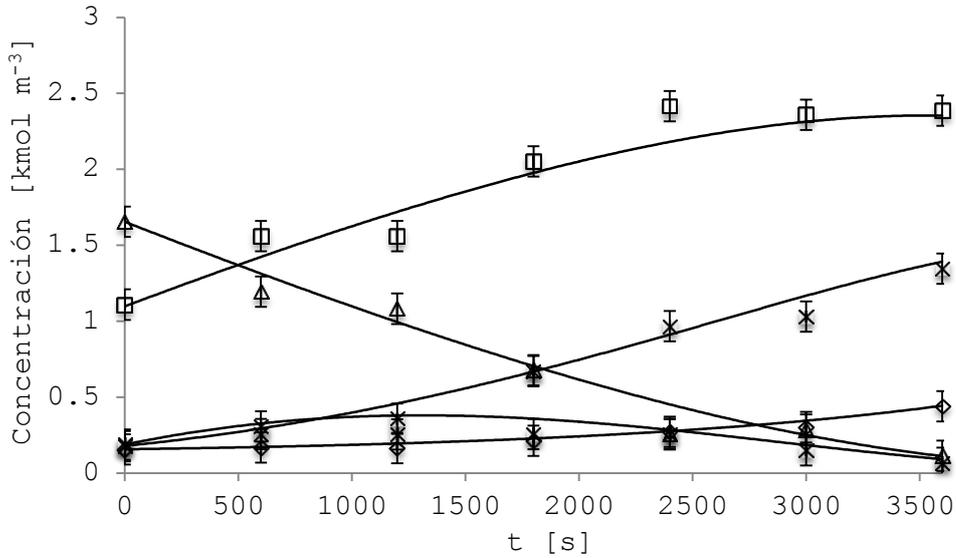
## APÉNDICE

Anexo 1

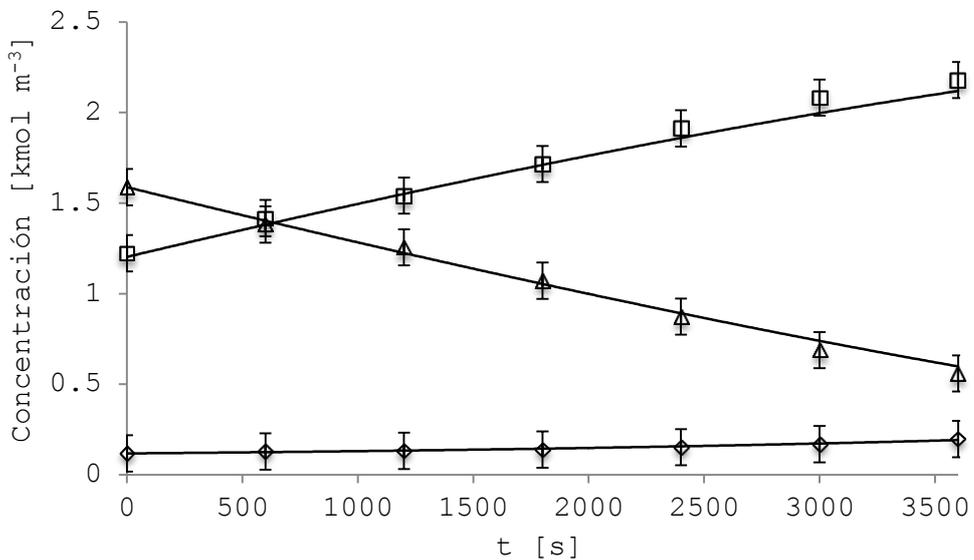
Se muestran los gráficos que no fueron presentados en el estudio cinético realizado en el Capítulo VI, tanto para el modelo completo como simplificado.



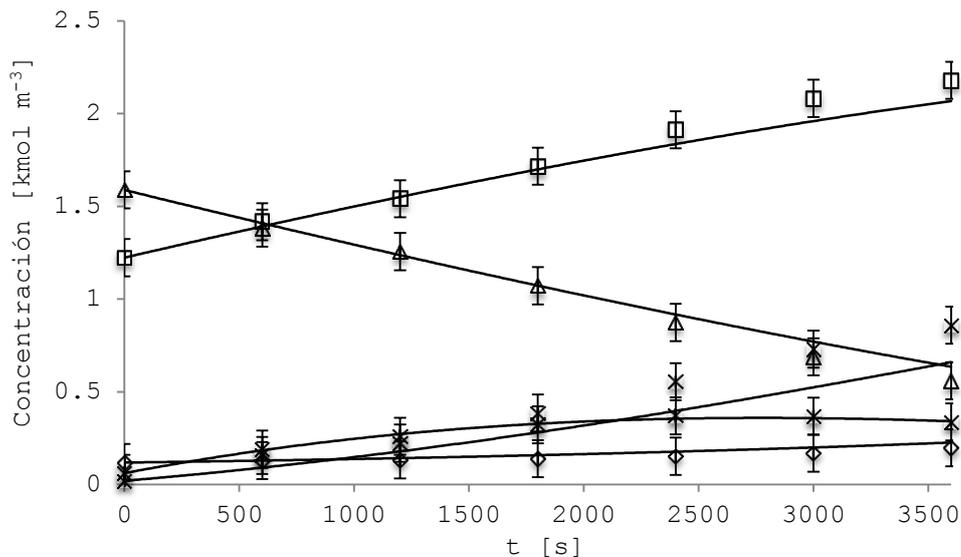
**Figura A1.1.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=373\text{ K}$ ,  $P=552\text{ kPa}$ , Carga metálica= $0,00168\text{ kg}_{\text{Pd exp.}}\text{ m}_{\text{aceite}}^{-3}$ .  
Curvas=Modelo LH-D-D3 simplificado, Puntos=datos experimentales:  
◆ C18:0; ■ C18:1; ▲ C18:2.



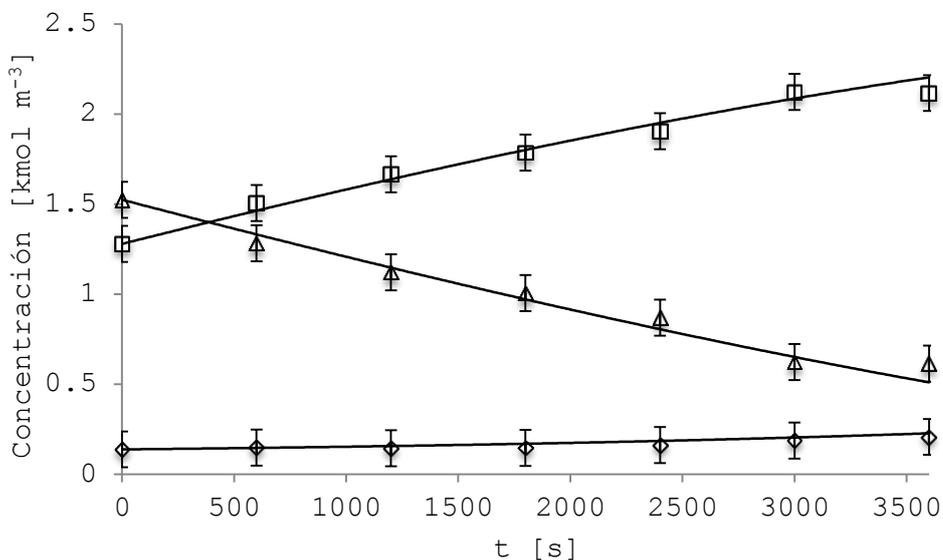
**Figura A1.2.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=373$  K,  $P=552$  kPa, Carga metálica= $0,00168$  kg<sub>Pd exp.</sub>  $m_{aceite}^{-3}$ .  
Curvas=Modelo LH-D-D3 completo, Puntos=datos experimentales:  $\blacklozenge$  C18:0;  $\blacksquare$  C18:1;  $\times$  *trans* C18:1;  $\blacktriangle$  C18:2;  $*$  *trans* C18:2.



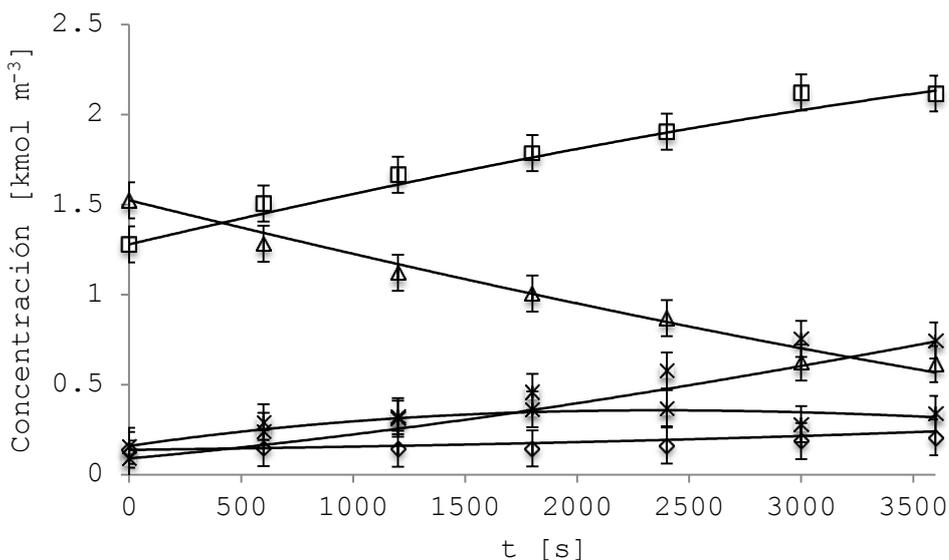
**Figura A1.3.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=353$  K,  $P=552$  kPa, Carga metálica= $0,00168$  kg<sub>Pd exp.</sub>  $m_{aceite}^{-3}$ .  
Curvas=Modelo LH-D-D3 simplificado, Puntos=datos experimentales:  $\blacklozenge$  C18:0;  $\blacksquare$  C18:1;  $\blacktriangle$  C18:2.



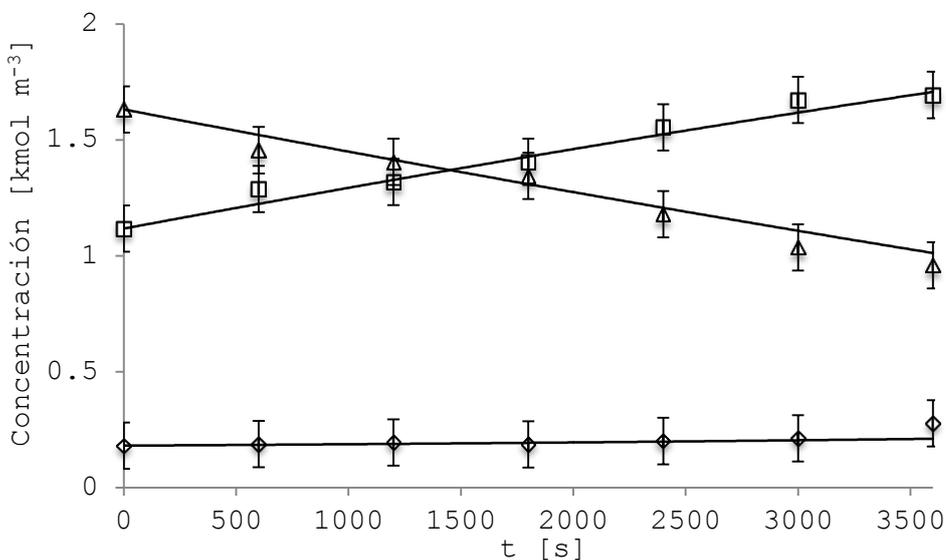
**Figura A1.4.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=353\text{ K}$ ,  $P=552\text{ kPa}$ , Carga metálica= $0,00168\text{ kg}_{\text{Pd exp.}} m_{\text{aceite}}^{-3}$ .  
Curvas=Modelo LH-D-D3 completo, Puntos=datos experimentales:  $\blacklozenge$  C18:0;  $\blacksquare$  C18:1;  $\times$  *trans* C18:1;  $\blacktriangle$  C18:2;  $*$  *trans* C18:2.



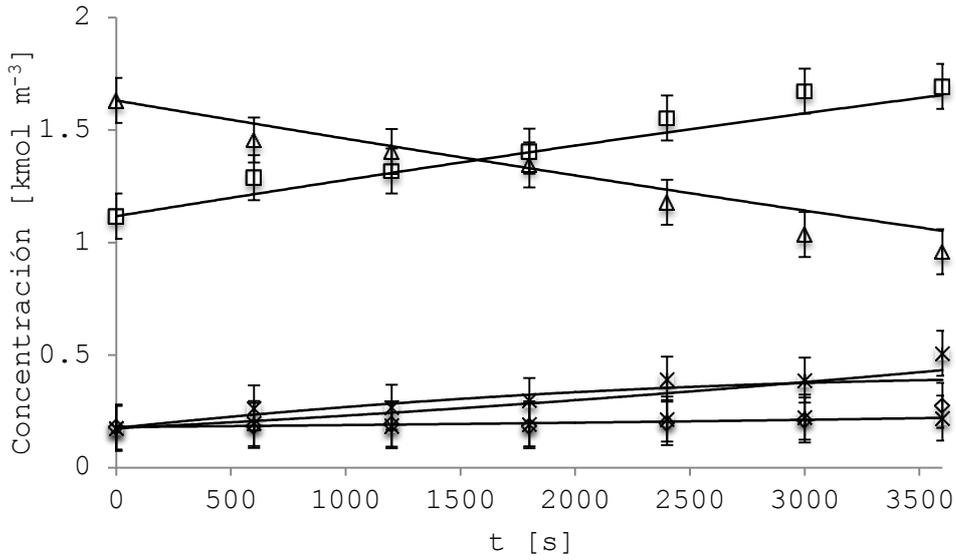
**Figura A1.5.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=363\text{ K}$ ,  $P=483\text{ kPa}$ , Carga metálica= $0,00126\text{ kg}_{\text{Pd exp.}} m_{\text{aceite}}^{-3}$ .  
Curvas=Modelo LH-D-D3 simplificado, Puntos=datos experimentales:  $\blacklozenge$  C18:0;  $\blacksquare$  C18:1;  $\blacktriangle$  C18:2.



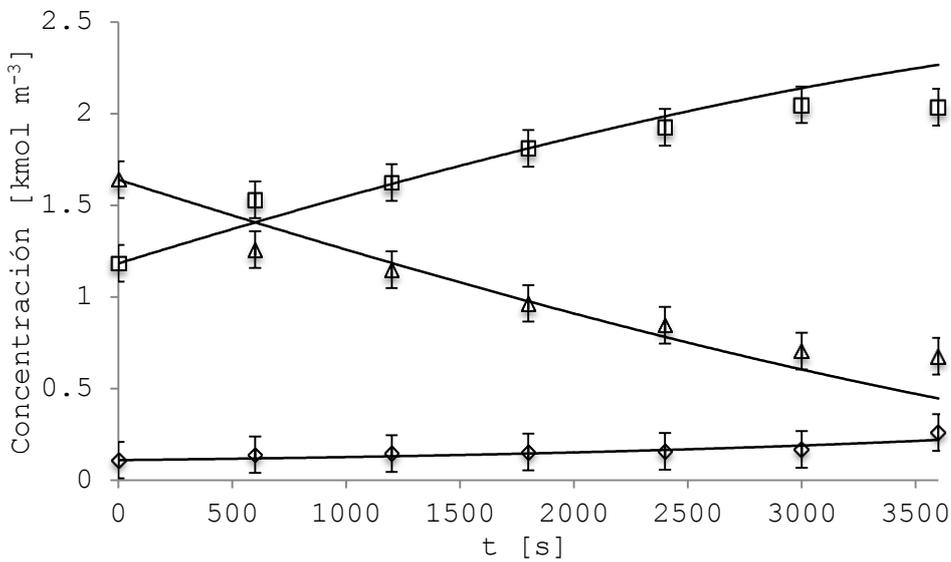
**Figura A1.6.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=363\text{ K}$ ,  $P=483\text{ kPa}$ , Carga metálica= $0,00126\text{ kg}_{\text{Pd exp.}} m_{\text{aceite}}^{-3}$ .  
Curvas=Modelo LH-D-D3 completo, Puntos=datos experimentales: ◆ C18:0; ■ C18:1; X *trans* C18:1; ▲ C18:2; \* *trans* C18:2.



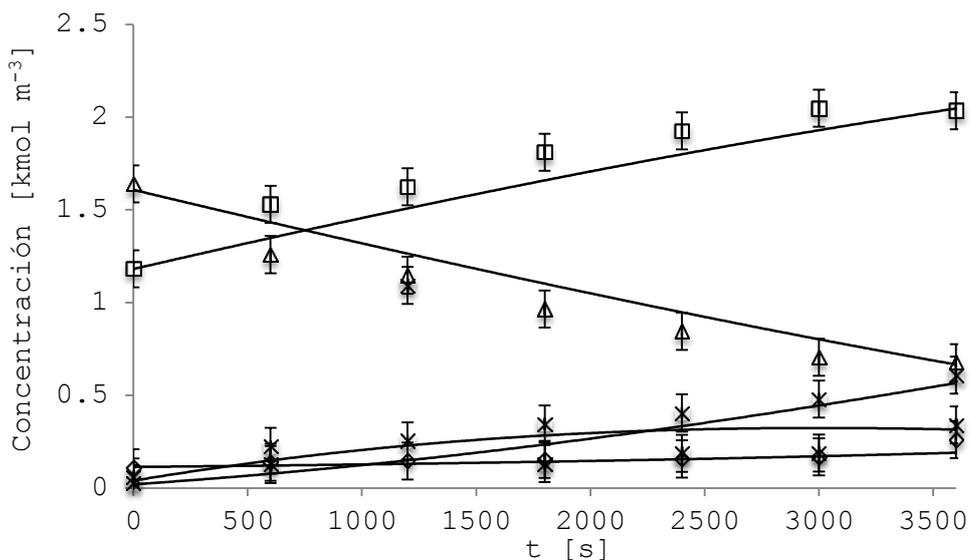
**Figura A1.7.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=353\text{ K}$ ,  $P=552\text{ kPa}$ , Carga metálica= $0,00084\text{ kg}_{\text{Pd exp.}} m_{\text{aceite}}^{-3}$ .  
Curvas=Modelo LH-D-D3 simplificado, Puntos=datos experimentales: ◆ C18:0; ■ C18:1; ▲ C18:2.



**Figura A1.8.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=353$  K,  $P=552$  kPa, Carga metálica= $0,00084$  kg<sub>Pd exp.</sub>  $m_{aceite}^{-3}$ .  
 Curvas=Modelo LH-D-D3 completo, Puntos=datos experimentales:  $\blacklozenge$  C18:0;  $\blacksquare$  C18:1; X *trans* C18:1;  $\blacktriangle$  C18:2; \* *trans* C18:2.



**Figura A1.9.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=373$  K,  $P=552$  kPa, Carga metálica= $0,00084$  kg<sub>Pd exp.</sub>  $m_{aceite}^{-3}$ .  
 Curvas=Modelo LH-D-D3 simplificado, Puntos=datos experimentales:  $\blacklozenge$  C18:0;  $\blacksquare$  C18:1;  $\blacktriangle$  C18:2.



**Figura A1.10.** Reacción de hidrogenación de aceite de girasol a  $T=373\text{ K}$ ,  $P=552\text{ kPa}$ , Carga metálica= $0,00084\text{ kg}_{\text{Pd exp.}} m_{\text{aceite}}^{-3}$ .  
 Curvas=Modelo LH-D-D3 completo, Puntos=datos experimentales:  $\blacklozenge$  C18:0;  $\blacksquare$  C18:1;  $\times$  *trans* C18:1;  $\blacktriangle$  C18:2;  $*$  *trans* C18:2.

**Anexo 2**

Se presentan los resultados obtenidos mediante las simulaciones de las diferentes políticas adoptadas en la Sección VII.5.

**Tabla A2.1.** Resultados de la simulación de la política 1.

| Batch | Carga [kg m <sup>-3</sup> ] | t [s] | T final [K] | T inicial [K] |
|-------|-----------------------------|-------|-------------|---------------|
| 0     | 0,03162                     | 1090  | 351         | 333           |
| 1     | 0,03162                     | 1310  | 351         | 333           |
| 2     | 0,03162                     | 1550  | 351         | 333           |
| 3     | 0,03162                     | 3280  | 351         | 333           |
| 4     | 0,03162                     | 3600  | 355         | 337           |
| 5     | 0,03162                     | 3600  | 355         | 337           |
| 6     | 0,03162                     | 3600  | 373         | 358           |
| 7     | 0,03162                     | 3600  | 382         | 365           |
| 8     | 0,03162                     | 3600  | 382         | 365           |
| 9     | 0,03162                     | 3600  | 400         | 383           |

**Tabla A2.2.** Resultados de la simulación de la política 2.

| Batch | Carga<br>[kg m <sup>-3</sup> ] | t [s] | T final [K] | T inicial [K] |
|-------|--------------------------------|-------|-------------|---------------|
| 0     | 0,03162                        | 820   | 360         | 343           |
| 1     | 0,03162                        | 980   | 360         | 343           |
| 2     | 0,03162                        | 1150  | 360         | 343           |
| 3     | 0,03162                        | 2440  | 360         | 343           |
| 4     | 0,03162                        | 3060  | 360         | 343           |
| 5     | 0,03162                        | 3060  | 360         | 343           |
| 6     | 0,03162                        | 3600  | 373         | 358           |
| 7     | 0,03162                        | 3600  | 382         | 365           |
| 8     | 0,03162                        | 3600  | 382         | 365           |
| 9     | 0,03162                        | 3600  | 400         | 383           |

**Tabla A2.3.** Resultados de la simulación de la política 3.

| Batch | Carga<br>[kg m <sup>-3</sup> ] | t [s] | T final [K] | T inicial [K] |
|-------|--------------------------------|-------|-------------|---------------|
| 0     | 0,03162                        | 660   | 370         | 353           |
| 1     | 0,03162                        | 790   | 370         | 353           |
| 2     | 0,03162                        | 930   | 370         | 353           |
| 3     | 0,03162                        | 1970  | 370         | 353           |
| 4     | 0,03162                        | 2470  | 370         | 353           |
| 5     | 0,03162                        | 2470  | 370         | 353           |
| 6     | 0,03162                        | 3600  | 373         | 358           |
| 7     | 0,03162                        | 3600  | 382         | 365           |
| 8     | 0,03162                        | 3600  | 382         | 365           |
| 9     | 0,03162                        | 3600  | 400         | 383           |

**Tabla A2.4.** Resultados de la simulación de la política 4.

| Batch | Carga<br>[kg m <sup>-3</sup> ] | t [s] | T final [K] | T inicial [K] |
|-------|--------------------------------|-------|-------------|---------------|
| 0     | 0,03689                        | 930   | 351         | 333           |
| 1     | 0,03689                        | 1110  | 351         | 333           |
| 2     | 0,03689                        | 1310  | 351         | 333           |
| 3     | 0,03689                        | 2780  | 351         | 333           |
| 4     | 0,03689                        | 3500  | 351         | 337           |
| 5     | 0,03689                        | 3500  | 351         | 337           |
| 6     | 0,03689                        | 3600  | 367         | 350           |
| 7     | 0,03689                        | 3600  | 371         | 354           |
| 8     | 0,03689                        | 3600  | 371         | 354           |
| 9     | 0,03689                        | 3600  | 380         | 363           |

**Tabla A2.5.** Resultados de la simulación de la política 5.

| Batch | Carga<br>[kg m <sup>-3</sup> ] | t [s] | T final [K] | T inicial [K] |
|-------|--------------------------------|-------|-------------|---------------|
| 0     | 0,03689                        | 700   | 360         | 343           |
| 1     | 0,03689                        | 840   | 360         | 343           |
| 2     | 0,03689                        | 990   | 360         | 343           |
| 3     | 0,03689                        | 2100  | 360         | 343           |
| 4     | 0,03689                        | 2630  | 360         | 343           |
| 5     | 0,03689                        | 2630  | 360         | 343           |
| 6     | 0,03689                        | 3600  | 367         | 350           |
| 7     | 0,03689                        | 3600  | 371         | 354           |
| 8     | 0,03689                        | 3600  | 371         | 354           |
| 9     | 0,03689                        | 3600  | 380         | 363           |

**Tabla A2.6.** Resultados de la simulación de la política 6.

| Batch | Carga<br>[kg m <sup>-3</sup> ] | t [s] | T final [K] | T inicial [K] |
|-------|--------------------------------|-------|-------------|---------------|
| 0     | 0,03689                        | 560   | 370         | 353           |
| 1     | 0,03689                        | 680   | 370         | 353           |
| 2     | 0,03689                        | 800   | 370         | 353           |
| 3     | 0,03689                        | 1690  | 370         | 353           |
| 4     | 0,03689                        | 2130  | 370         | 353           |
| 5     | 0,03689                        | 2130  | 370         | 353           |
| 6     | 0,03689                        | 3370  | 370         | 353           |
| 7     | 0,03689                        | 3600  | 371         | 354           |
| 8     | 0,03689                        | 3600  | 371         | 354           |
| 9     | 0,03689                        | 3600  | 380         | 363           |

**Tabla A2.7.** Resultados de la simulación de la política 7.

| Batch | Carga<br>[kg m <sup>-3</sup> ] | t [s] | T final [K] | T inicial [K] |
|-------|--------------------------------|-------|-------------|---------------|
| 0     | 0,04216                        | 820   | 351         | 333           |
| 1     | 0,04216                        | 980   | 351         | 333           |
| 2     | 0,04216                        | 1150  | 351         | 333           |
| 3     | 0,04216                        | 2440  | 351         | 333           |
| 4     | 0,04216                        | 3070  | 351         | 333           |
| 5     | 0,04216                        | 3070  | 351         | 333           |
| 6     | 0,04216                        | 3600  | 362         | 344           |
| 7     | 0,04216                        | 3600  | 365         | 347           |
| 8     | 0,04216                        | 3600  | 365         | 347           |
| 9     | 0,04216                        | 3600  | 371         | 354           |

**Tabla A2.8.** Resultados de la simulación de la política 8.

| Batch | Carga<br>[kg m <sup>-3</sup> ] | t [s] | T final [K] | T inicial [K] |
|-------|--------------------------------|-------|-------------|---------------|
| 0     | 0,04216                        | 610   | 360         | 343           |
| 1     | 0,04216                        | 730   | 360         | 343           |
| 2     | 0,04216                        | 870   | 360         | 343           |
| 3     | 0,04216                        | 1830  | 360         | 343           |
| 4     | 0,04216                        | 2300  | 360         | 343           |
| 5     | 0,04216                        | 2300  | 360         | 343           |
| 6     | 0,04216                        | 3600  | 362         | 344           |
| 7     | 0,04216                        | 3600  | 365         | 347           |
| 8     | 0,04216                        | 3600  | 365         | 347           |
| 9     | 0,04216                        | 3600  | 371         | 354           |

**Tabla A2.9.** Resultados de la simulación de la política 9.

| Batch | Carga<br>[kg m <sup>-3</sup> ] | t [s] | T final [K] | T inicial [K] |
|-------|--------------------------------|-------|-------------|---------------|
| 0     | 0,04216                        | 490   | 370         | 353           |
| 1     | 0,04216                        | 590   | 370         | 353           |
| 2     | 0,04216                        | 700   | 370         | 353           |
| 3     | 0,04216                        | 1480  | 370         | 353           |
| 4     | 0,04216                        | 1860  | 370         | 353           |
| 5     | 0,04216                        | 1860  | 370         | 353           |
| 6     | 0,04216                        | 2950  | 370         | 353           |
| 7     | 0,04216                        | 3190  | 370         | 353           |
| 8     | 0,04216                        | 3190  | 370         | 353           |
| 9     | 0,04216                        | 3600  | 371         | 354           |