



Intensificación de procesos: Uso de monolitos a base de Pt en la reacción de hidrogenación de aceite de girasol

Troncoso Franco¹, Costilla Ignacio^{1,2,4}, Tonetto Gabriela^{1,3*}.

¹PLANTA PILOTO DE INGENIERIA QUIMICA - PLAPIQUI (Universidad Nacional del Sur-CONICET), Bahía Blanca, Argentina.

²Instituto de Física del sur - IFISUR, Universidad Nacional del Sur (UNS).

³Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur.

⁴Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur.

*gtonetto@plapiqui.edu.ar

Palabras Claves: Hidrogenación, Intensificación, γ -Al₂O₃, Platino, Monolito.

Resumen

En el presente estudio se investigaron las propiedades y las performances del catalizador en polvo de Pt/ γ -Al₂O₃, usando una configuración de reactor slurry, y del monolito Pt/Al₂O₃/Al, implementando una disposición de reactor con agitador monolítico. Para el caso del monolito, el platino fue depositado sobre un sustrato de aluminio anodizado. Las condiciones de reacción fueron 180°C y 60 psi H₂. Las conversiones obtenidas fueron de 30% para Pt/ γ -Al₂O₃ y 20% para Pt/Al₂O₃/Al. Ambos catalizadores fueron activos. Dicha diferencia se atribuye a cambios en la transferencia de masa. Los rendimientos en la reacción para el catalizador monolítico de Pt/Al₂O₃/Al avalan su implementación en el proceso de hidrogenación de aceite para su intensificación.

Abstract

In the present study, the properties and performances of the Pt/ γ -Al₂O₃ powder catalyst were investigated, using a slurry reactor configuration, and the Pt/Al₂O₃/Al monolith, implementing a reactor arrangement with a monolithic agitator. For the case of the monolith the platinum was deposited on an anodized aluminum substrate. The reaction conditions were 180°C and 60 psi H₂. The conversions obtained were 30% for Pt/ γ -Al₂O₃ and 20% for Pt/Al₂O₃/Al. Both catalysts were active. This difference is attributed to changes in mass transfer. The reaction yields for the monolithic Pt/Al₂O₃/Al catalyst support its implementation in the oil hydrogenation process for its intensification.



Introducción

En la actualidad, cada vez se dedican más esfuerzos y estudios para optimizar los procesos, permitiendo obtener el mismo producto que cumpla con los requisitos establecidos haciendo un uso energético más eficiente y reduciendo el costo de producción. Una forma de lograr esto es mediante la intensificación de proceso. Este concepto consiste en reducir la cantidad de etapas del proceso.

Cuando una reacción es llevada a cabo en fase líquida en un reactor slurry, el catalizador en polvo necesita luego ser separado de los productos líquidos. Dicha separación es efectuada por diversas etapas de filtración, las cuales suelen representar un porcentaje elevado de los costos de producción [1]. Una forma de evitar la recuperación del catalizador consiste en el uso de catalizadores estructurados en lugar de catalizador en polvo [2].

Existen una gran diversidad de diseños de reactores estructurados que buscan optimizar la transferencia de masa tanto externa como interna en una cierta reacción [3]. Uno de esos diseños es el reactor con agitador monolítico en el cual los monolitos reemplazan a las aspas del agitador convencional. La ventaja de este diseño es su fácil implementación ya que los cambios estructurales que requiere un reactor slurry para adoptar dicha configuración son mínimos.

Los monolitos pueden ser cerámicos o metálicos. Los monolitos metálicos presentan ventajas importantes sobre los cerámicos. Su manufactura es más económica, tienen espesores de pared más reducidos, mejor conductividad térmica, mayor resistencia mecánica y permiten mayor flexibilidad en el diseño [4].

En la última década se han reportado varios estudios del uso de monolitos en la reacción de hidrogenación de aceite, el cual es un proceso muy valorado en la cadena productiva del aceite ya que mejora su estabilidad oxidativa, transfiriendo dicha propiedad al producto al cual sea agregado. Los monolitos más estudiados han sido usando cordierita como soporte o aluminio anodizado [5]. El metal activo investigado es paladio, el cual presenta una muy buena actividad catalítica. Sin embargo, su desactivación es rápida, lo que dificulta su uso industrial [6]. Un metal que presenta una mejor estabilidad catalítica en reacciones de hidrogenación de aceites vegetales es el platino y a su vez presenta una buena actividad catalítica [7].

El objetivo de este trabajo es el estudio del catalizador a base de platino soportado sobre γ - Al_2O_3 y sobre aluminio anodizado en la reacción de hidrogenación de aceite, a fin de evaluar la factibilidad de la intensificación del proceso mediante el uso de un reactor con agitador monolítico.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Para la preparación del catalizador en polvo se utilizó γ - Al_2O_3 comercial Puralox. El diámetro medio de las partículas del soporte es de 210 μm . Se usó el método de impregnación húmeda y como precursor solución acuosa de ácido cloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fluka). Se reguló la acidez de la solución hasta $\text{pH} = 3$ usando NaOH 1 M. El tiempo de contacto fue de 1 h y la impregnación fue llevada a cabo en ausencia de luz. Posteriormente se separó el soporte impregnado de la fase líquida y se dejó secar a temperatura ambiente durante 48 h. Finalmente el catalizador fue calcinado a 450°C por 2 h en flujo de aire cromatográfico. La rampa de calentamiento fue de 10°C/min. El catalizador sintetizado se designó como $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para la preparación de los monolitos de aluminio anodizado, se partió de una lámina de aluminio comercial A11050. Posterior a la etapa de limpieza, se llevó a cabo el proceso de anodizado. Las condiciones de anodizado fueron: intensidad de corriente de 2 A/dm^2 , 40°C, el baño electrolítico fue una solución acuosa 1.6 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 40 min de anodizado y 40 min de apertura de poros. Luego del anodizado, las muestras fueron lavadas con agua destilada, secadas y calcinadas a 450°C por 2 h en



flujo de aire cromatográfico. Los monolitos fueron conformados a partir de enrollar una lámina lisa y una corrugada hasta alcanzar las dimensiones deseadas (Diámetro = 14 mm y longitud = 15 mm). Se usó solución acuosa de ácido cloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fluka) como precursor. Se reguló el pH = 11.3 mediante una solución amoniacal. El periodo de contacto fue de una hora en presencia de luz. Las condiciones de las etapas de secado y calcinación fueron las mismas que para el catalizador de Pt/ γ - Al_2O_3 . El catalizador monolítico fue denominado como Pt/ γ - Al_2O_3 /Al.

Caracterización de los catalizadores

Las propiedades texturales de los catalizadores fueron medidas en un equipo Quantachrome Instruments NOVA 1200e utilizando N_2 a 77 K. Previo al análisis, las muestras fueron degasificadas durante 24 h a 120°C en condiciones de vacío.

Para determinar el contenido de platino en los catalizadores, se procedió a disolver los mismos en agua regia y las soluciones obtenidas fueron analizadas mediante ICP (Shimadzu 9000).

La temperatura de reducción de los catalizadores fue determinada mediante la técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR). Se utilizó una unidad integral provista de un detector de conductividad térmica (TCD) marca Gow-Mac modelo 10-952. En primer lugar, la muestra fue oxidada hasta 450°C a razón de 10°C/min en flujo de aire cromatográfico, y se mantuvo a esa temperatura durante 1 h. A continuación, se realizó la limpieza de la superficie mediante un flujo de 20 ml Ar/min a 450°C durante 1 h y posterior enfriamiento. La mezcla reductora consistió en 5% H_2 /Ar a razón de 20 ml/min.

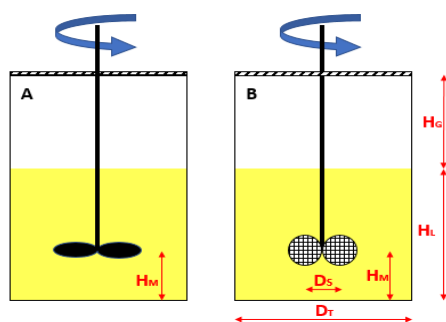
La superficie activa del platino fue determinada mediante quimisorción dinámica de H_2 . El tratamiento previo de la muestra fue el mismo que el detallado en la técnica de TPR. El gas carrier fue Ar con un flujo de 20 ml/min al cual se realizaron inyecciones de H_2 puro. Como detector se utilizó un TCD a 100°C integrado en el GC Autosystem Perkin Elmer.

Para las observaciones mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM), las muestras fueron previamente recubiertas con oro mediante el proceso de metalizado. Se utilizó el microscopio electrónico SEM – LEO -EVO 40 XVP.

Ensayos de reacción

Las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor Parr modelo 4563 de 600 ml equipado con un controlador de temperatura y agitación. El modo de operación fue semicontinuo para H_2 durante 120 min, con una velocidad de 1400 RPM. La presión de H_2 se mantuvo constante a 60 psi y la temperatura de reacción fue de 180°C. En cada ensayo de reacción se utilizaron 500 mg Pt/ γ - Al_2O_3 o dos monolitos Pt/ γ - Al_2O_3 /Al. Previo a la reacción, los catalizadores fueron reducidos a 450°C por 1 h en flujo 20 ml H_2 /min. En cada ensayo se usaron 250 ml de aceite de girasol. En la Figura 1 se exhiben las configuraciones del reactor slurry y del reactor con agitador monolítico, con sus correspondientes dimensiones (véase Tabla 1).

Los productos de reacción fueron analizados mediante cromatografía gaseosa (GC). La determinación de los ácidos grasos contenidos en un aceite por CG requiere de una previa preparación de los ésteres metílicos de dichos ácidos. Dicha preparación fue realizada según la norma IUPAC 2301 [8]. El equipo utilizado fue un cromatógrafo HP 4890D equipado con una columna Supelco SP2560 (100 m x 0.25 mm x 0.2 mm) según la norma AOCS Ce 1c-89 [9].



D_T	6.4
D_S	3.7
D_M	1.4
H_G	12.5
H_L	8
H_M	12

Figura 1. A: reactor slurry; B: reactor con agitador monolítico

Tabla 1. Dimensiones del sistema de reacción [cm].

Resultados y discusión

Propiedades texturales

En la Tabla 2 se presentan las propiedades texturales de los catalizadores. El monolito presenta una menor área superficial y un mayor diámetro de poro. El soporte de aluminio anodizado ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$) presenta un arreglo regular de poros cilíndricos (véase Figura 2). Esta distribución de poros contribuye a disminuir la resistencia a la transferencia de masa interna.

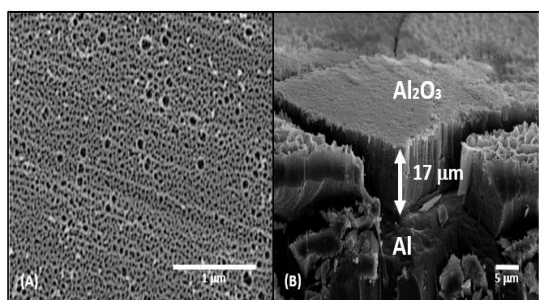


Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores.

Propiedad	Pt/ γ - Al_2O_3	Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$
Área superficial BET ($\text{m}^2/\text{g Al}_2\text{O}_3$)	148.8	23.4
Diámetro medio de Poro (Å)	97.9	349.6
Volumen de Poro ($\text{cm}^3/\text{g Al}_2\text{O}_3$)	0.425	0.122

Figura 2. SEM del catalizador Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. (A): Vista superior; (B): Vista perfil.

Contenido y dispersión de Pt

La Tabla 3 presenta el contenido de Pt y el tamaño de las partículas metálicas en los catalizadores sintetizados. El diámetro de las partículas de Pt formadas, considerando que son esféricas, se determinó en base a la dispersión según lo reportado por Al-Shareef et al. [10]

Tabla 3. Contenido y dispersión de Pt.

Catalizador	Contenido metal* (%)	Dispersión (%)	D_{Pt} (nm)**
Pt/ γ - Al_2O_3	0.76	75.1	1.5
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$	1.28	60.2	1.9

*En base a masa de Al_2O_3 . **Determinado según Ec 1.



Temperatura de reducción

La Figura 3 presenta los perfiles de reducción de ambos catalizadores estudiados. En el caso de la muestra de Pt/ γ -Al₂O₃, el primer pico tiene lugar a los 250°C, lo cual es atribuido a la reducción de partículas de PtO₂. El pequeño pico ubicado a 375°C puede ser debido a la reducción de partículas de PtO₂ que interactúan fuertemente con el carrier y se necesita una temperatura elevada para que se desorba el H₂. El perfil de reducción del catalizador Pt/ γ -Al₂O₃ es muy similar al reportado por Reyes [11], siendo las condiciones de síntesis semejantes.

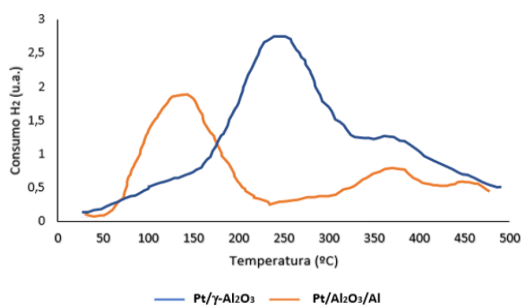


Figura 3. Perfiles de reducción de los catalizadores estudiados.

Con respecto al monolito Pt/Al₂O₃/Al, el consumo de H₂ presenta un pico principal 147°C y dos picos menores a 375 y 460°C: el primero está asociado a la reducción de Pt⁺⁴ a Pt⁺², mientras que los otros son atribuidos a la reducción de Pt⁺² a Pt⁰. El último pico situado a 460°C es mayor que la temperatura a la cual el PtO₂ deja de ser termodinámicamente estable, la cual es 450°C [12]. Este fenómeno indica que algunas partículas de platino interactúan fuertemente con el soporte aumentando su temperatura de reducción [13]. Debido a que el tercer pico presenta un bajo consumo de H₂, dicho fenómeno puede ser despreciado. Esto difiere de lo reportado por Wang, el cual sintetizó el catalizador de Pt/Al₂O₃/Al en similares condiciones, pero el pico principal de consumo de H₂ se situaba a los 500°C [14]. La diferencia puede deberse a que, en este trabajo, el catalizador se dejó secar más tiempo a temperatura ambiente teniendo como efecto una baja en la temperatura de reducción según lo estudiado por Belskaya [15] para el catalizador Pt/ γ -Al₂O₃ usando H₂PtCl₆.6H₂O como precursor.

Actividad catalítica

El índice de yodo (IV) denota el grado de insaturación del aceite. La conversión de dobles enlaces (C=C) en la reacción se calcula mediante la relación de los índices de yodo al inicio y al final de la misma (Ec. 2). El catalizador puede ser selectivo a saturar el doble enlace del dieno o del monoeno, Para calcular las selectividades se utilizan las ecuaciones

$$x = \frac{(IV^0 - IV)}{IV^0} 100\% \quad (1) \quad S_1 = \frac{C_{18:1} - C_{18:1}^0}{C_{18:2}^0 - C_{18:2}} \quad (2) \quad S_2 = \frac{C_{18:0} - C_{18:0}^0}{C_{18:1} - C_{18:1}^0} \quad (3)$$

En la Figura 4a y 4b se presentan los perfiles de conversión y selectividad para los catalizadores. Para las condiciones de reacción implementadas se calcularon los siguientes TOFs: 0.077 y 0.028 mmol H₂/mg Pt_{exp} seg, para los catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃/Al, respectivamente. Dicho comportamiento se atribuye a que, el monolito podría presentar una mayor resistencia a la transferencia de masa interna. Se ha comprobado que en monolitos y reacciones trifásicas el flujo de Taylor es el que más favorece la transferencia de masa líquido [4]. Sin embargo, por la configuración particular del reactor con agitador monolítico no resulta sencillo garantizar la permanencia de un patrón de flujo específico y es posible que se presenten transiciones a otras clases de flujo durante la operación.

Las tendencias de los perfiles de las selectividades en función de la conversión son similares para ambos catalizadores. El catalizador Pt/ γ -Al₂O₃ demuestra mayores selectividades que el de Pt/Al₂O₃/Al. Dicha diferencia puede ser atribuida a que ambos catalizadores presentan diferentes velocidades de transferencia de masa y abastecimiento de los reactivos a los sitios activos.

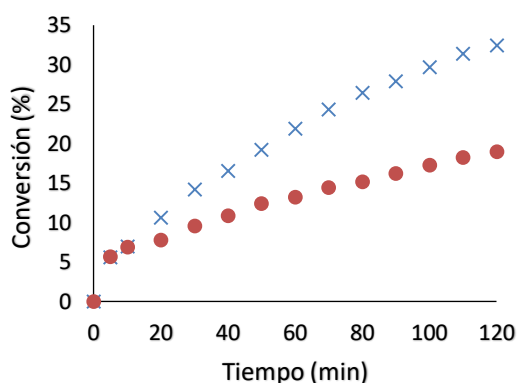


Figura 4a. Avance de conversión de C=C para los catalizadores estudiados. × Pt/γ-Al₂O₃; • Pt/Al₂O₃/Al.

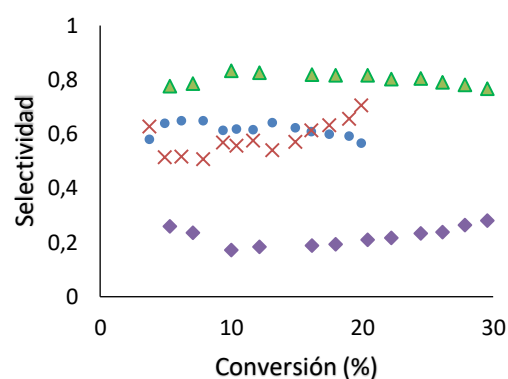


Figura 4b. Avance de selectividades. • S₁ Pt/Al₂O₃/Al; × S₂ Pt/Al₂O₃/Al; ▲ S₁ Pt/γ-Al₂O₃; ◆ S₂ Pt/γ-Al₂O₃

Conclusiones

Se sintetizaron los catalizadores de Pt/γ-Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃/Al. El catalizador en polvo presentó una mejor actividad catalítica que el monolito y los perfiles de selectividad para ambos casos son similares. Para las condiciones de reacción estudiadas es factible en primera instancia el reemplazo del reactor slurry por el reactor con agitador monolítico. Si bien la conversión alcanzada es menor, el uso de esta configuración evita la posterior etapa de filtrado y recuperación del catalizador. Esto implica una reducción en el costo de producción e intensifica el proceso.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo brindado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) y la Universidad Nacional del Sur (UNS).

Referencias

- [1] Stankiewicz, A. (2001). *Chem. Eng. Sci.*, 56(2), 359-364.
- [2] Kreutzer, M. T., Du, P., Heiszwolf, J. J., Kapteijn, F., & Moulijn, J. A. (2001). *Chem. Eng. Science*, .
- [3] Kreutzer, M. T., Kapteijn, F., & Moulijn, J. A. (2006). *Cat. today*, 111(1-2), 111-118.
- [4] M.J.F. Sánchez, Ph.D. Thesis, Universidad Nacional del Sur, Argentina, 2011 March.
- [5] Plourde, M., Belkacemi, K., & Arul, J. (2004). *I&EC Research*, 43(10), 2382-2390.
- [6] Boldrini, D. E., Tonetto, G. M., & Damiani, D. E. (2015). *Chem Eng J.*, 270, 378-384.
- [7] Edvardsson, J., Rautanen, P., Littorin, A., & Larsson, M. (2001). *JAOCS*, 78(3), 319-327.
- [8] Dieffenbacher, A., & Pocklington, W. D. (1992). (Vol. 106). Blackwell Science, Oxford, UK.
- [9] Firestone, D. (1998). *AOCS*, Vol. I-II.
- [10] Al-Shareef, R., Harb, M., Saih, Y., Ould-Chikh, S., Anjum, D. H., Candy, J. P., & Basset, J. M. (2018). *The J. Phys. Chem*, 122(41), 23451-23459.
- [11] Reyes, P., Oportus, M., Pecchi, G., Frety, R., & Moraweck, B. (1996). *Catalysis letters*, 37(3-4), 193-197.
- [12] Spronsen, M. A., Frenken, J. W., & Groot, I. M. (2017). *Nature communications*, 8(1), 429.
- [13] Subramanian, S. (1992). *Platinum Metals Review*, 36(2), 98-103.
- [14] Wang, L., Sakurai, M., & Kameyama, H. (2004). *J CHEM ENG JPN*, 37(12), 1513-1520.
- [15] Belskaya, O. B., Mironenko, R. M., Gulyaeva, T. I., Duplyakin, V. K., & Likholobov, V. A. (2012). *Kinet. Catal.*, 53(5), 585-594.