

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 sinnúmero 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/Al₂O₃/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/Al₂O₃/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.