

Título de la Tesis: “Control De Isómeros Trans En La Hidrogenación De Aceites Comestibles: Aplicación De Propano Supercrítico Como Medio De Reacción”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Piqueras, Cristian Martín

Directores: Dr. Daniel E. Damiani – Dra. Susana B. Bottini

Resumen

Las reacciones de hidrogenación de aceites comestibles como de otros sustratos orgánicos, son reacciones gas-líquido que operan industrialmente en condiciones de velocidad controladas por el transporte de masa. Esto se debe a dos grandes limitaciones: la escasa solubilidad del hidrógeno y los bajos coeficientes de difusividad del gas en el sustrato orgánico. La aplicación de los fluidos supercríticos como medios de reacción supera ambos inconvenientes, obteniendo elevadas velocidades de reacción y fácil separación de los productos.

Esta tesis comprendió la aplicación de herramientas de cálculo previamente desarrolladas por investigadores de PLAPIQUI para encontrar la zona de operación en condiciones de fase homogénea. Además de la implementación de un sistema experimental y carga de una celda de volumen variable utilizada como reactor discontinuo con composiciones de los reactivos en forma reproducible. Se comprobó la validez del sistema de toma de muestra y de la técnica analítica con la cual se procesarían los resultados.

Con el sistema experimental validado, se llevaron a cabo reacciones con un catalizador de paladio en diversas condiciones de temperatura y presión que determinan distintos escenarios del equilibrio entre fases. Se encontraron relaciones entre el escenario del equilibrio entre fases en distintos tipos de reactor.

Se llevaron a cabo reacciones con catalizadores de níquel, paladio y platino que previamente fueron utilizados en reacciones en condiciones trifásicas convencionales con el fin de llevar a cabo una comparación entre ambos sistemas. Se encontraron mejoras en la actividad y selectividad para todos los casos, además de relacionar la actividad del catalizador con las limitaciones de transporte de masa interno del triglicérido como determinante de la velocidad. La diferencia de la selectividad hacia los productos de isomerización se relacionó con el cambio en el camino de reacción.

Se modificaron catalizadores de paladio con distinto tamaño de partícula metálica con un compuesto clorado como agente aceptor de electrones para observar el efecto sobre la selectividad. Se encontraron diferencias de selectividad y actividad específica de los catalizadores con distinto tamaño de partícula metálica y con modificación del compuesto clorado. Las diferencias observadas fueron analizadas por medio de la caracterización experimental y teórica de los catalizadores.

Título de la Tesis: “Control De Isómeros Trans En La Hidrogenación De Aceites Comestibles: Aplicación De Propano Supercrítico Como Medio De Reacción”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Piqueras, Cristian Martín

Directores: Dr. Daniel E. Damiani – Dra. Susana B. Bottini

Abstract

Edible oil as well as other organic substrate hydrogenations reactions are gas-liquid processes that industrially operate under mass transfer restrictions. This is due to the low solubility and diffusivity of hydrogen in the organic substrate.

This thesis deals with the application of theoretical tools previously developed by PLAPIQUI researchers in order to find the experimental operation region to secure a homogeneous phase. Besides, an experimental set up and a reproducible reactants loading procedure for the variable volume cell used as a batch reactor were implemented. The sampling and the analytical methods were proven to be valid.

Using the experimental system developed, a series of hydrogenation reactions using palladium catalysts were done under several pressure and temperature conditions that determined different phase equilibrium scenarios. Relationships between the different phase equilibrium scenarios were found in different types of reactors.

In order to compare with previously obtained data operating in multiphase conventional hydrogenation, the reaction was carried out in single-phase conditions using the same nickel, palladium and platinum catalysts. In all cases improvements in activity and selectivity were obtained. The activity of the catalyst was related to the oil mass transport limitation while the change in selectivity was related to the modification of the reaction path.

Palladium catalysts with different metallic particle size were modified by the addition of an electron acceptor in order to investigate its effect on the selectivity. Changes in selectivity were found with the metallic particle size and the presence of *trans*-2-butene as modifier. An experimental and theoretical study was performed to analyze the origin of this observation.