

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DEL SISTEMA Ni-Cu SOPORTADOS SOBRE ARCILLA Y ALÚMINA Y SU APLICACIÓN EN LA HIDROGENACIÓN DE ACEITES

Luis Paredes*, Ismael Saavedra**, Thais Linares*, Alberto Garrido*

* Facultad de Química e Ingeniería Química, ** Facultad de Ciencias Físicas
UNMSM, Av. Venezuela s/n., Ciudad Universitaria, Lima - Perú.

Abstract: In the present work the catalytic behavior of the system Ni-Cu/supported on clay and alumina has been studied. The catalysts were prepared at a concentration of 10% W of metallic content. The method used in the preparation was impregnation, starting from the corresponding nitrates followed by a subsequent drying and calcination. The elemental quantitative analysis was accomplished by Atomic Absorption. The presence of the phases NiO and CuO was confirmed by DRX. The activity of the catalysts were tested in a batch reactor at 455 K and 500 r.p.m. for 200 ml/min of hydrogen during 2 and 4 hours. The greater activity was observed in the catalyst with a theoretical molar fraction of 0.75 with respect to the nickel, in which is observed a decrease of the iodine index of the sunflower oil from 84.28 to 56.95 in a period of 4 hours.

Key words: Catalysis, vegetable oil hydrogenation, triglyceride hydrogenation, Lewis acidic centers.

Resumen- En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento de catalizadores del sistema Ni-Cu soportado sobre arcilla y alúmina. Los catalizadores fueron preparados al 9,1 %W (10% Wmet./Wsop.) de contenido metálico. El método usado en la preparación, fue el de impregnación a partir de las sales de los nitratos respectivos, seguido de un posterior secado y calcinado. Por absorción atómica, se realizó el análisis cuantitativo elemental. La presencia de las fases NiO y CuO se confirmó por DRX. El análisis de actividad de los catalizadores se realizó en un reactor batch, a 455 K, 500 r.p.m. y 200 ml/min de hidrógeno durante 2 y 4 horas. Se observa mayor actividad en el catalizador soportado sobre arcilla con una fracción molar teórica de 0,75 con respecto al níquel, en el cual se observa una disminución del índice de yodo del aceite de girasol desde 84,28 hasta 56,95 en un período de 4 horas.

Palabras claves: Catálisis, hidrogenación de aceite vegetal, hidrogenación de triglicérido, centros de ácido Lewis.

INTRODUCCIÓN

La hidrogenación de aceites y grasas es un importante proceso de catálisis heterogénea gas-sólido-líquido, en el cual se reduce el grado de insaturación de los triglicéridos naturales con el fin de convertir los aceites líquidos en grasas sólidas de aplicación en la industria de la alimentación, confitería, cosmética, plastificantes, etc.

Cabe destacar los estudios de Coenen [1] y Coenen y Linsen [2] referidos principalmente a catalizadores Ni-sílice y Ni-kieselguhr, en los cuales se indica la influencia de las variables del proceso, presión, temperatura y concentración del catalizador. Se ha estudiado la influencia del soporte en la reacción de hidrogenación de aceites vegetales tomando en cuenta la morfología del soporte y los centros activos del catalizador, para lo cual se utilizó silicatos naturales (sepiolita, palygorskita, bentonita y diatomita) [3,4].

Una forma de incrementar el rendimiento de la reacción es modificando el catalizador, para lo cual se usan promotores que incrementen la actividad y la selectividad hacia los productos de interés. Así Linares [5] estudia la promoción de metales del grupo VIII con metales del grupo IB observando un efecto sinérgico en la relación metálica con un 75% de Fe y 25% de Ag en la hidrogenación de dextrosa a sorbitol y una disminución en la temperatura de reducción del metal activo (Fe) al promoverlo con plata. Trabajos realizados por Garrido [6] para catalizadores de níquel soportados sobre arcilla, TiO₂, Al₂O₃ y SiO₂ muestran mayor actividad en el catalizador soportado sobre arcilla en la hidrogenación de aceite.

El presente trabajo estudia el efecto promotor del Cobre sobre el Níquel en catalizadores soportados sobre alúmina y sobre arcilla tipo Bentonita.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de catalizadores

En este trabajo, se prepararon por el método de impregnación 10 catalizadores del sistema Ni-Cu, soportados en arcilla y α - Al_2O_3 , con un porcentaje teórico de 10% en peso de carga metálica (metal/soporte). La preparación de los catalizadores se realizó utilizando soluciones de nitrato de cobre y nitrato de níquel en cantidades adecuadas para lograr las fracciones molares entre 0 y 1 con respecto al níquel.

Los catalizadores se prepararon por impregnaciones sucesivas de nitrato de cobre y nitrato de níquel sobre los soportes (arcilla y alúmina). La impregnación de nitrato de cobre se realizó a una temperatura de 343 K, secando luego a 373 K durante una hora; posteriormente se impregnó el nitrato de Níquel a 343 K. El producto obtenido se seca a 373 K durante 2 horas y se calcina a 723 K durante 4 horas obteniendo los catalizadores NiO-CuO soportados.

Caracterización de catalizadores

El análisis cuantitativo para la obtención experimental del níquel y cobre en cada uno de los catalizadores preparados, se realizó por la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica. Este análisis se llevó a cabo en el Laboratorio Central de la Refinería de Zinc de Cajamarquilla. El equipo utilizado fue un UNICAN ATOMIC ABSORCION, modelo 919.

La identificación de las fases presentes en los catalizadores se realizó por difracción de rayos X. El análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Rayos X de la Facultad de Física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. El equipo utilizado fue un RIGAKU, modelo MINIFLEX. Las condiciones de operación que se usaron fueron 30 Kv y 15 mA, con una velocidad de barrido de 2 grados/minuto y un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) de 30 a 120 grados.

Actividad catalítica

La actividad de estos catalizadores se estudió mediante la reacción de hidrogenación del aceite de girasol. Se trabajó con 200 g de aceite, en un reactor batch de 250 ml a una temperatura de 455 K, 200 ml/min de hidrógeno y 500 r.p.m. Las medidas de actividad se determinaron por el Índice de Yodo, que

reporta en forma indirecta el grado de insaturación de la muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Caracterización

En términos de fracción molar, los resultados dados por absorción atómica son similares a los valores teóricos (tabla 1).

Catalizador	Fracción Molar Teórica	Fracción Molar Exp.
1. (Ni/(Ni+Cu))/arcilla	1.00	1.00
2. (Ni/(Ni+Cu))/arcilla	0.75	0.75
3. (Ni/(Ni+Cu))/arcilla	0.50	0.50
4. (Ni/(Ni+Cu))/arcilla	0.25	0.25
5. (Ni/(Ni+Cu))/arcilla	0.00	0.00
1. Ni/(Ni+Cu)/alúmina	1.00	1.00
2. Ni/(Ni+Cu)/alúmina	0.75	0.75
3. Ni/(Ni+Cu)/alúmina	0.50	0.53
4. Ni/(Ni+Cu)/alúmina	0.25	0.25
5. Ni/(Ni+Cu)/alúmina	0.00	0.00

Tabla 1. Comparación de valores teóricos y experimentales en los catalizadores en términos de % metálico y fracción molar

La fig. 1 muestra los difractogramas del soporte y de los catalizadores soportados sobre arcilla. Se puede observar la presencia de las fases de óxido de níquel y cobre esperadas en la superficie de los catalizadores.

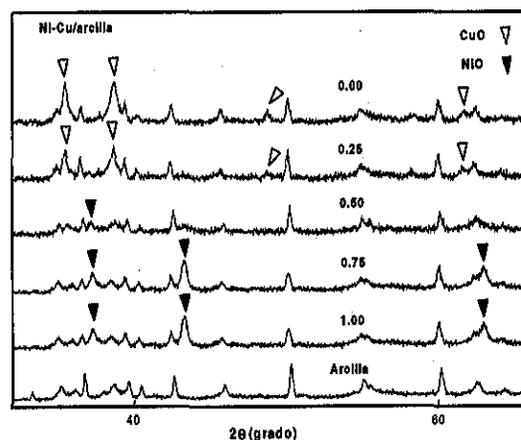
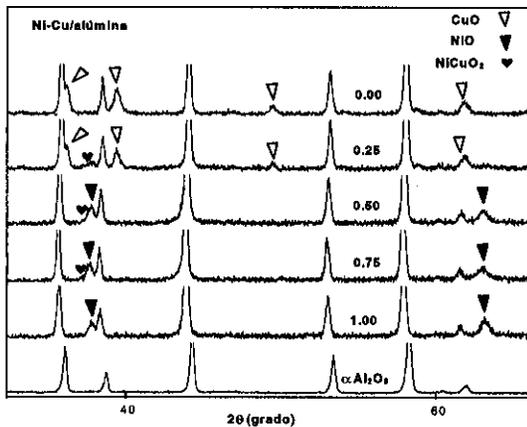


Fig. 1. Difractogramas de arcilla y catalizadores soportados sobre arcilla.

En la fig. 2 se presenta los difractogramas para los catalizadores soportados en alúmina. Se observa los picos de los óxidos de níquel y cobre, esperados en la superficie de los

catalizadores y también se tiene un pico el cual se atribuye a la presencia del óxido mixto (NiCuO_2) en los bimetálicos de 0,25, 0,5 y 0,75.



Actividad catalítica

En la fig. 3 se tiene la actividad de los catalizadores soportados en arcilla: Se observa una mayor actividad en el catalizador con fracción molar 0,75, la cual se atribuye al efecto promotor del cobre. Este resultado guarda relación con el trabajo de Linares [5] para catalizadores óxidos de Ag-Fe soportado en SiO_2 , en la cual se observó un efecto sinérgico en la relación metálica con un 75% de Fe y 25% de Ag, en la reacción de dextrosa a sorbitol. La disminución de la actividad a medida que aumenta la cantidad de cobre en los catalizadores soportados sobre arcilla (fig. 3) con fracción molar de 0,00, 0,25 y 0,50 con respecto al níquel, tiene concordancia con lo reportado por Pinna [7], el cual informa como resultado general, que la actividad catalítica del grupo VIII decrece a medida

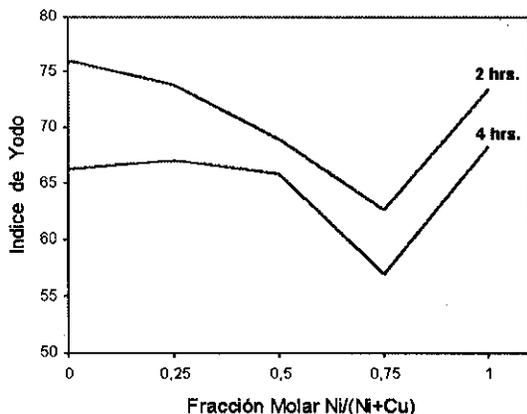


Fig. 3. Actividad de catalizadores soportados sobre arcilla a 2 y 4 horas de hidrogenación

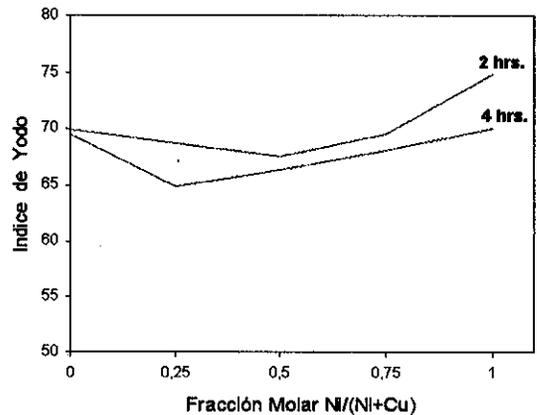


Fig. 4. Actividad de catalizadores soportados sobre alúmina a 2 y 4 horas de hidrogenación.

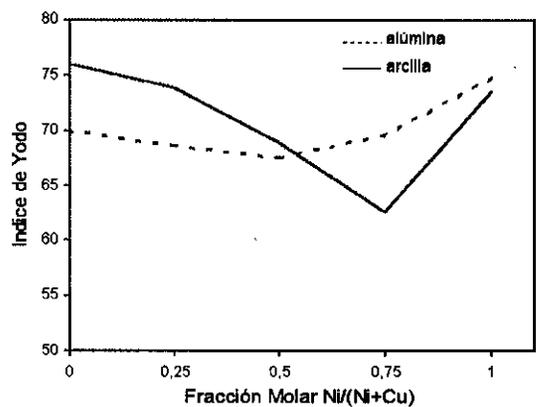


Fig. 5. Actividad catalítica del sistema Ni-Cu soportado sobre arcilla y alúmina a 2 horas de hidrogenación

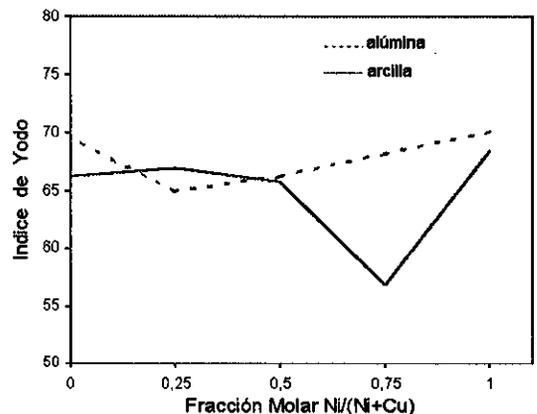


Fig. 6. Actividad catalítica del sistema Ni-Cu soportado sobre arcilla y alúmina a 4 horas de hidrogenación

que se incrementa la concentración del metal del grupo IB. De igual manera, no podemos dejar de mencionar la importancia de los orbitales libres en un metal de transición como el níquel, el cual es disminuido al formar una aleación con un metal del grupo IB, como el cobre, que tiene orbitales «d» completos. A medida que aumenta la cantidad

de cobre, disminuye la actividad catalítica de níquel [8].

Caso contrario ocurre en los catalizadores soportados sobre alúmina (fig. 4), con una tendencia a tener mayor actividad los catalizadores con menor contenido de níquel, lo cual puede deberse a la menor temperatura de reducción del cobre con respecto al níquel y a la posible formación de la fase NiCuO₂.

La adsorción de enlaces insaturados es el primer requerimiento para el efecto de hidrogenación del doble enlace; los centros ácidos han sido relacionados con esa función [3,4].

Si bien la hidrogenación se realiza sobre los átomos metálicos de níquel, para la hidrogenación de grasas poliinsaturadas, la influencia de los centros ácidos de Lewis es de gran importancia, ya que ellos absorberían estas moléculas por medio de sus enlaces insaturados; esto explicaría en forma general la mayor actividad de los catalizadores soportados sobre arcilla frente a los soportados sobre alúmina, ya que el carácter ácido del primero es mayor (fig. 5 y 6).

CONCLUSIONES

Mediante el análisis de Difracción de Rayos X, se confirmó la presencia de las fases óxido de cobre y óxido de níquel en los catalizadores soportados sobre arcilla y alúmina.

Se determinó que el tipo de soporte influye en el rendimiento del catalizador. El orden creciente del rendimiento de los soportes en forma general en el proceso de hidrogenación del aceite es el siguiente: arcilla > alúmina, la cual se debe a la mayor cantidad de centros ácidos tipo Lewis en la arcilla.

Se observa mayor actividad en el catalizador con fracción molar de 0,75 con respecto al níquel comparado con el resto de catalizadores soportados sobre arcilla.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Coenen, J. W. E., Catalytic Hydrogenation of Fatty Oils, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, **25**, 43 (1986).
- [2] Coenen, J. W. E. y Linsén, B. G., *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Academic Press: Nueva York, 472 (1970).
- [3] Anderson, J. A. M., Rodrigo, T., Daza, L. and Mendioroz, S., Influence of the Support in the Selectivity of Ni/Clay Catalysts for Vegetable Oil Hydrogenation, *Langmuir*, **9**, 2485-2490 (1993).
- [4] Rodrigo, M. T., Daza, L., and Mendioroz, S., Nickel supported on natural silicates. Activity and selectivity in sunflower seed oil hydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, **88**, 101 - 114 (1992).
- [5] Linares, T., Hermosa, E., Garrido, A., *Actas XVI simposium Iberoamericano de Catálisis*, Colombia, Agosto 1998.
- [6] Garrido, A., Linares, T., Ale, N. y Saavedra, J., Síntesis de Catalizadores Ni/soporte y su Aplicación en el Proceso de Hidrogenación de aceites, *Rev. Per. Quim. e Ing Quim.*, **2**, 2, 97 - 100 (1999).
- [7] Pinna, F., et al, *J. Catal.*, **150**, 356-367, (1994).
- [8] Droguett, S. E., *Elementos de Catálisis Heterogénea*, Universidad de Chile, agosto 184, (1983).