

## SINTESIS DE CATALIZADORES Ni/SOPORTE Y SU APLICACIÓN EN PROCESOS DE HIDROGENACIÓN DE ACEITES

A.Garrido-Schaeffer\*, T. Linares-Fuentes, N. Ale-Borja, J. Saavedra-Rotta

Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química  
Av Venezuela s/n Lima-Perú

**Abstract :** Nickel based catalysts were prepared by impregnation and subsequent calcination at concentration of 10% in weight on the following supports: clay,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$ . These were reduced in a current of 20% of hydrogen/nitrogen at 350°C during 2 hours and were characterized by X-ray Diffraction.

Supports influence on the yield were determined by measurement of the catalyst activity. The increasing order of the yield of the catalysts with different supports in the process of hydrogenation of oil is as follows: clay >  $TiO_2$  >  $Al_2O_3$  >  $SiO_2$ . The activity results show that clay has a good behavior in the process of hydrogenation managing to reduce the iodine index of the sunflower oil from 150.076 up to 56.77 at 280°C.

**Key words:** Hydrogenation, Nickel catalyst.

**Resumen :** Los catalizadores basados en Níquel fueron preparados por impregnación y posterior calcinación a una concentración del 10% en peso sobre los siguientes soportes: arcilla,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ . Estos se redujeron en una corriente de 20% de hidrógeno/nitrógeno a la temperatura de 350°C durante 2 horas y se caracterizaron por Difracción de rayos X.

Con las medidas de actividad se determinó que los diferentes soportes influyen sobre el rendimiento. El orden creciente del rendimiento de los catalizadores con diferentes soportes en el proceso de hidrogenación de aceite es el siguiente: arcilla >  $TiO_2$  >  $Al_2O_3$  >  $SiO_2$ .

Los resultados de actividad muestran que la arcilla tiene un buen comportamiento en el proceso de hidrogenación llegando a disminuir el índice de yodo del aceite de girasol desde 150.076 hasta el valor de 56.77 a la temperatura de 280°C.

**Palabras Clave:** Hidrogenación, catalizador de Níquel.

### INTRODUCCION

El sistema de níquel soportado sobre diferentes materiales constituye un grupo importante de catalizadores industriales usados principalmente en procesos como: la metanación del gas de síntesis, el reformado de hidrocarburos y los procesos de hidrotreamiento y la hidrogenación de grasas y aceites.

Este último proceso es una de las operaciones cruciales en la industria de grasas y aceites. El principal objetivo consiste en la saturación parcial o total de los dobles enlaces de los aceites insaturados. Esta reacción es exotérmica y parte del calor es usado en la desorción de los productos de reacción desde la superficie del catalizador.

Los aceites hidrogenados de consistencia blanda son requeridos para la elaboración de productos comestibles. El níquel soportado sobre Kieselghur es el catalizador más difundido industrialmente. Este soporte está constituido

principalmente de sílice y tiene características térmicas, química y texturales adecuadas. El uso de otros soportes con propiedades similares o mejores y de origen nacional puede lograr una economía en este tipo de procesos.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Se prepararon por el método de impregnación catalizadores de níquel soportados en diferentes compuestos, con un porcentaje de 10% en peso de Níquel sobre cada soporte.

La impregnación se lleva a cabo a 80°C hasta obtener una pasta homogénea que luego se seca por 2 horas a la temperatura de 100°C. El precursor obtenido se calcina luego por 4 horas a una temperatura de 400°C.

Los catalizadores preparados se redujeron en una corriente de hidrógeno/nitrógeno a la temperatura de 350°C durante 2 horas.

\* E-mail : d160031@unmsm.edu.pe

Los soportes utilizados para los catalizadores

1.  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$
2.  $\text{SiO}_2$  (amorfo nombre comercial Aerosil)
3.  $\text{TiO}_2$ , tipo anatasa
4. Bentonita Cálcica Mortmorillonita:  
 $(\text{OH})_4\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
 Origen: Mina Mercedes - Huancayo - Junín  
 Humedad: 24,14%  
 Composición:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.731	SiO <sub>2</sub> 60.769
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15.373	Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O 0.843
CaO 8.093	H <sub>2</sub> O 8.531
	MgO 2.660

## ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN

### Difracción de Rayos X

Yodo, que reporta en forma indirecta la presencia de enlaces saturados

### Análisis de actividad

La actividad de estos catalizadores se estudió mediante la saturación de los dobles enlaces sometiendo los catalizadores a una reacción test para la hidrogenación de aceite de girasol. Esta reacción se llevó a cabo en un reactor Batch de 250 ml. a una temperatura de 120°C y a presión atmosférica. Los productos obtenidos se analizaron determinando el índice de Yodo, que reporta en forma indirecta la presencia de enlaces saturados.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

### Caracterización de catalizadores

En los difractogramas de la **figura 1** se puede apreciar que se obtuvo níquel metálico por reducción del óxido de níquel obtenido sobre los soportes luego de la calcinación.

### Análisis de Actividad

El análisis volumétrico del índice de iodo, para los diferentes catalizadores dieron los siguientes resultados de las siguientes muestras:

MUESTRA	INDICE DE YODO(WIJS)
1.-Aceite vegetal (Girasol)	150.076
2.-Ni/TiO <sub>2</sub>	125.610
3.-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	129.914
4.-Ni/SiO <sub>2</sub>	145.700
5.-Ni/Arcilla	113.540

Se puede ver que se obtienen mejores resultados con el catalizador de Ni/Arcilla, resultando ser la arcilla el soporte mas adecuado, por lo que se realizaron tres pruebas adicionales a diferentes temperaturas que dieron los siguientes resultados:

MUESTRA	T(°C)	INDICE DE YODO(WIJS)
Ni/Arcilla	180	93.780
	210	92.560
	280	54.620

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En los difractogramas (**fig. 1**), se observa la presencia del pico correspondiente al níquel metálico y no las del óxido de níquel, lo que evidencia que la reducción de éste ha sido producida en su gran mayoría. Se identifica además, la presencia del aluminato de níquel en la muestra soportada en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y que se formaría durante la calcinación del catalizador. Junto a los picos del níquel metálico se observan las fases presentes características de los soportes utilizados en cada uno de los catalizadores.

El aceite de girasol utilizado en las pruebas es un aceite de procedencia argentina cuyas especificaciones comerciales indican que posee un 85,3 % de compuestos poliinsaturados y cuyo índice de Yodo medido en el laboratorio fue de 150.076.

Si bien la hidrogenación se realiza sobre los átomos metálicos de Níquel, para la hidrogenación de ácidos grasos poliinsaturados la influencia de centros ácidos de Lewis es de gran importancia ya que en ellos se adsorberían estas moléculas por medio de sus enlaces insaturados, esto explicaría la mayor actividad de la arcilla frente a los otros soportes ya que su carácter ácido es mayor que de los otros[4], lo que puede observarse con mayor claridad en la **fig. 2**. Esto mismo explicaría la mayor actividad del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto al soportado en SiO<sub>2</sub>.

Es interesante el comportamiento del TiO<sub>2</sub> tipo anatasa, ya que es uno de los de mejor rendimiento y por literatura y experiencias realizadas por nuestro grupo [5], es uno de los soportes que se comporta mejor en cuanto a la desactivación por sinterización.

Las pruebas con el catalizador de Ni/arcilla a diferentes temperaturas (**fig. 3**) muestran una clara tendencia a una mayor actividad del catalizador al aumentar ésta, lo que está de acuerdo con lo esperado.

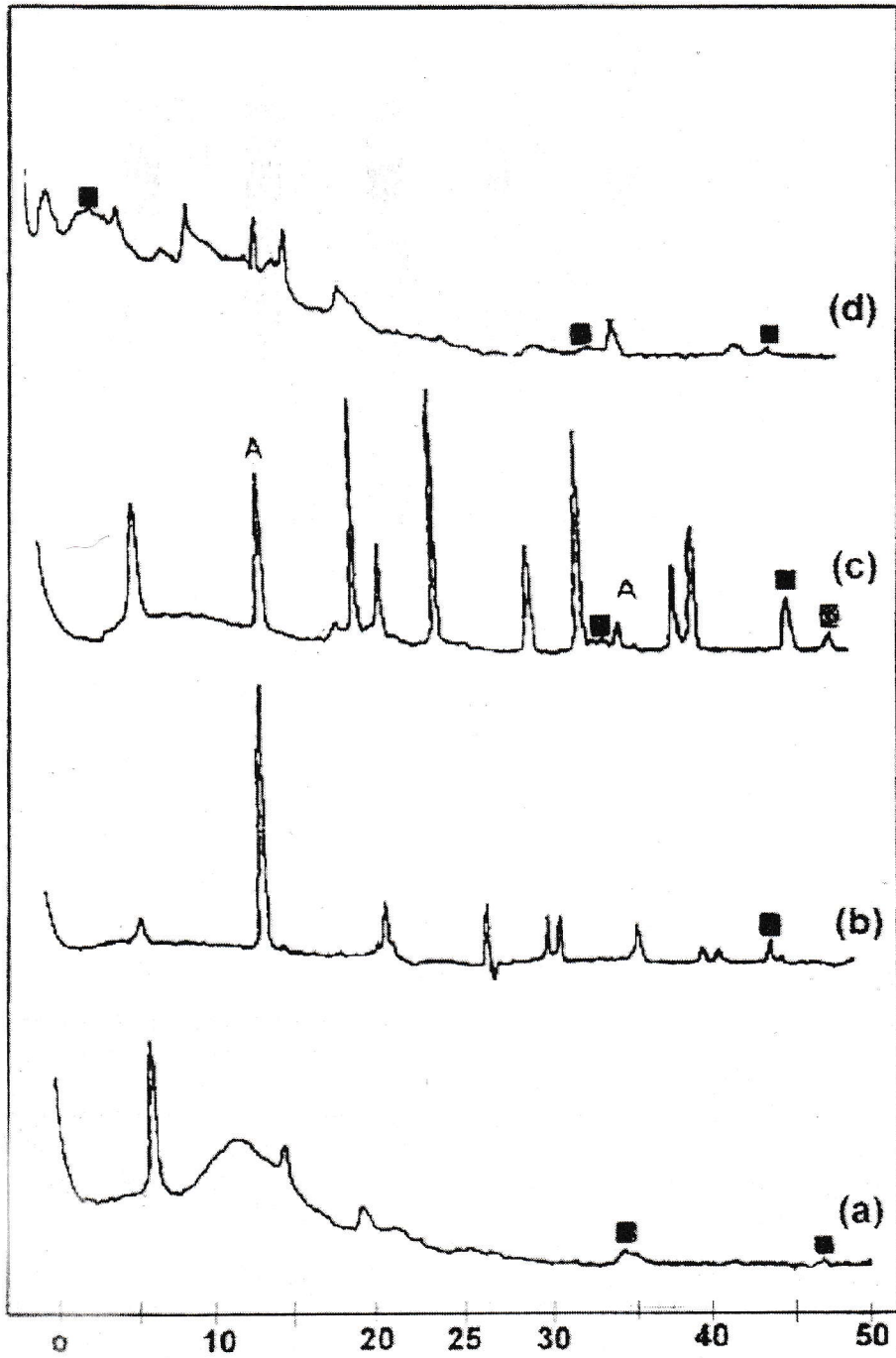


Fig. 1. Difractogramas de Rayos X para los catalizadores reducidos de níquel en diferentes soportes. a)  $\text{SiO}_2$  b)  $\text{TiO}_2$  c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  d) arcilla. (■) Níquel (A) aluminato de níquel



Fig. 2. Resultados de actividad

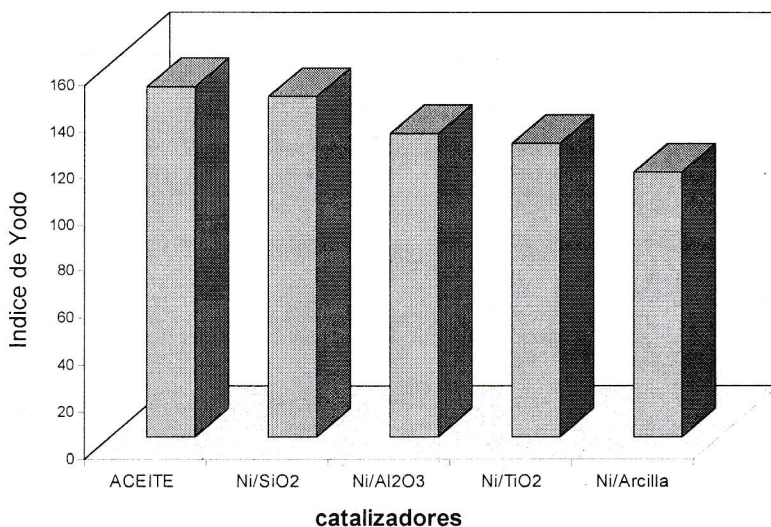
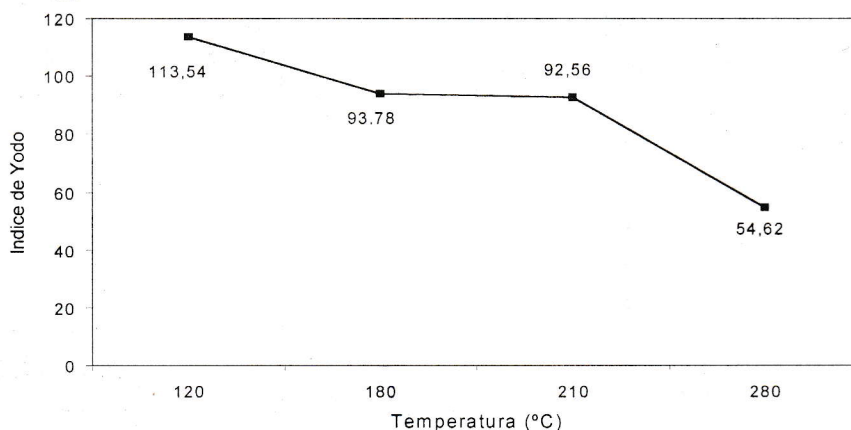


Fig. 3. Actividad de Ni/Arcilla vs. temperatura



## CONCLUSIONES

Se determinó que los diferentes soportes influyen sobre el rendimiento del componente activo, el Níquel de los catalizadores. El orden creciente del rendimiento de los soportes en el proceso de hidrogenación de aceite es el siguiente: arcilla > TiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub>. Los resultados de actividad en el catalizador Ni/arcilla muestran que éste tiene un mejor comportamiento en el proceso de hidrogenación conforme aumenta la temperatura, llegando a disminuir el índice de yodo del aceite de girasol desde 150.076 hasta el valor de 54.620 a la temperatura de 280°C.

Los resultados obtenidos son bastante halagadores ya que se logró buenos porcentajes de conversión trabajando en condiciones bastante moderadas (presión atmosférica), lo que mostraría que la arcilla utilizada puede ser

usada como soporte para este tipo de catalizadores con bastante éxito.

**Agradecimiento.** Se agradece al Consejo Superior de Investigaciones de la UNMSM por el apoyo prestado a través del proyecto de investigación N° 80701021.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.T. Rodrigo, L.Daza y S. Mendioroz. *Appl.Catal. A:General*, **88**, 101(1992)
- [2] J.A. Anderson, L.Daza, J.L.G.Fierro y M.T.Rodrigo *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **89** (19), 3651 (1993)
- [3] J. Fernandez-F. et al. *React.Kinet.Catal.Lett.*, **53**(1),1(1994).
- [4] J. A.Anderson, M.T.Rodrigo, L.Daza y S. Mendioroz *Langmuir*, **9**,2485 (1993)
- [5] T. Linares, Tesis de Maestría. UNMSM-Mayo 2000.