

HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DEL ACEITE DE PALMA CON SISTEMAS BIMETÁLICOS TIPO CU-NI SOPORTADOS EN ZNO

CATALYTIC HYDROGENATION OF PALM OIL BY BIMETALLIC SYSTEMS CU-NI SUPPORTED IN ZNO

JULIÁN DIEL URRESTA¹, ALFONSO ENRIQUE RAMÍREZ², MARIA PATRICIA ZULUAGA²,
CRISTINA LEDEZMA², ALBERTO BOLAÑOS¹

PALABRAS CLAVES:

Hidrogenación, Aceite de palma, Catalizadores soportados.

KEYWORDS:

Hydrogenation, Palm oil, Heterogeneous catalysts.

RESUMEN

Este trabajo muestra el estudio de la reacción de hidrogenación del aceite de palma utilizando un proceso catalítico heterogéneo con sólidos tipo Cu-Ni soportado en ZnO a 40 bar de presión y 200°C de temperatura con el fin de producir alcoholes grasos. Los sólidos resultan ser activos y se logra obtener una mezcla de alcoholes y de ácidos grasos.

ABSTRACT

This work shows the study of the hydrogenation of the palm oil using a heterogeneous catalytic process with solid type Cu-Ni supported in ZnO at 40 bar of pressure and 200°C of temperature. The aim of this study was to obtain fats alcohols from palm oil. The solids are actives and a mixture of fatty acids and alcohols was obtained.

INTRODUCCIÓN

Colombia es hoy en día el cuarto productor mundial de aceite de palma luego de Malasia, Indonesia y Nigeria, este aceite tiene dos fines específicos, en la industria alimentaria y en la producción de oleoquímicos [1]. Procesos como la hidrólisis, la esterificación y la hidrogenación de aceites y grasas forman la base de la industria oleoquímica. La hidrólisis de los triglicéridos que componen las grasas y aceites, produce ácidos grasos y glicerina. Los ácidos grasos o sus ésteres pueden ser usados como materia prima para la síntesis

Recibido para evaluación: 29 de noviembre de 2006 . Aprobado para publicación: febrero 5 de 2007

1 Laboratorio de Investigación en Catálisis y Procesos, Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali - Colombia.

2 Grupo de Investigación en Catálisis, Departamento de Química, Universidad del Cauca, Calle 5 No. 4-70, Popayán - Colombia.
aramirez@unicauca.edu.co

de alcoholes grasos y compuestos grasos de nitrógeno [2,3]. Los alcoholes grasos derivados a partir de fuentes naturales son producidos comercialmente por hidrogenación de ácidos grasos o metilesteres [4-6] en reactores de fase agitada o reactores de lecho fijo. Una hidrogenación en fase agitada de metilesteres se realiza haciendo pasar metilesteres y un catalizador de cromita de cobre en polvo en un reactor tubular bajo elevadas condiciones de presión y temperatura [7]. En la presente investigación la hidrogenación del aceite de palma fue llevada a cabo en un reactor tipo Parr empleando un catalizador bimetálico Cu-Ni soportado en ZnO bajo condiciones de reacción no-óptimas (baja presión de hidrógeno y temperatura elevada) buscando obtener la formación de alcoholes grasos.

METODOLOGÍA

Preparación de los sólidos. Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación.

Sistema catalítico Cu-Ni/ZnO (5%). Se humedece el ZnO y se le adiciona lentamente una solución 0.05M de CuSO₄ con agitación magnética constante. Luego, se calienta a 60°C y se mantiene así hasta sequedad, luego el sólido se introduce en un horno durante 12 h a 110°C, después es calcinado en un horno circular a 350°C durante 8 horas con un flujo de aire seco de 10 L/h; el sistema se estabiliza primero a 110°C por 1 h. Al producto obtenido se le adiciona una solución 0.05M de NiSO₄ con agitación magnética constante y se somete a los mismos pasos de calentamiento, secado y calcinación descritos previamente. La activación del catalizador se realiza reduciéndolo a una temperatura de 400°C pasando hidrógeno durante 4 h a una rampa de 10L/h estabilizando el sistema durante 1 h a 200°C. El anterior procedimiento también se siguió para la preparación de los siguientes sistemas catalíticos Cu-Ni/ZnO (2%), Ni/ZnO (5%) y Cu/ZnO (5%).

Caracterización de los sólidos. Las siguientes fueron las técnicas utilizadas para el análisis de los sólidos. Determinación del área superficial. Se realizó en un Micromeritic Flow Sorb II 2300. Las muestras fueron desgasificadas previamente a 200°C durante 4 h.

Determinación de la estructura por Difracción de Rayos X (DRX). Se utilizó un difractómetro de rayos X BRUKER D5005. Las condiciones para el análisis

fueron: Adquisición (2) entre 1-100 grados y un tiempo de adquisición correspondiente a 2 segundos por paso [2].

La determinación de la Temperatura Programada de Reducción (TPR) se hizo por cromatografía de pulsos. Se realizó en un cromatografo diferencial de pulsos de hidrógeno, Micromeritics AutoChem 2910. Las muestras son previamente desgasificadas al vacío a 450°C y luego la superficie del sólido se satura con hidrógeno. Se determina que a la temperatura de reducción el sólido todos los átomos metálicos estén reducidos.

Estudio de la reacción de hidrogenación. Las reacciones de hidrogenación fueron efectuadas a una temperatura de 200°C, a una presión de 40 bar durante 8 horas, en un reactor micropiloto tipo Parr empleado. El catalizador se recupera por disolución en acetona caliente a partir de la mezcla de reacción.

Análisis de los productos de reacción. Para la identificación de los productos de reacción, se emplearon las siguientes técnicas:

Análisis químico cualitativo. Los grupos funcionales analizados fueron: Enlaces insaturados (-C=C-), grupos hidroxilo (-OH) y grupos carboxilo (-CO₂H).

Cromatografía de gases. Columna HP-5 (5% Phenyl Methyl Siloxane) capilar (30.0m × 250µm × 0.25µm), inyector split (relación 1:4). En una rampa de temperatura de 50-230°C (20°C/min) - 230-300°C (10°C/min). Previo a la inyección (0.8 L), las muestras se derivatizan con una solución alcohólica de KOH.

Cromatografía líquida de alta resolución. Columna LICHROSPHER RP-18E, la fase móvil se compone de acetonitrilo (55%), isopropanol (40%) y hexano (5%) con un flujo de 0.8 mL/min y el detector se gradúa a una longitud de onda de 205 nm. El volumen de inyección es 20 L.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Influencia de la cantidad de metal sobre la reacción de hidrogenación. En estas reacciones se determinó el porcentaje de metal necesario para la obtención de sólidos activos, 2-5%. Los resultados de los ensayos catalíticos se muestran en la Tabla 1.

Para el catalizador Cu-Ni/ZnO (2%), se observa que la fase activa depositada sobre el soporte no resulta efectiva en la hidrogenación, porque no se observa transformación del aceite y no hay consumo de hidrógeno. Lo contrario sucede para el catalizador Cu-Ni/ZnO (5%) que transforma el aceite de palma en un producto sólido que por posteriores ensayos químicos, cromatográficos y espectroscópicos evidenciándose la formación de compuestos con grupos funcionales -CO₂H, -OH y la función triglicéridos -CO₂R.

La inactividad del catalizador Cu-Ni/ZnO (2%): en estas condiciones puede ser debido, entre otros factores, a: i) menor área superficial con relación al sistema Cu-Ni/ZnO (5%) (9.8 m²/g versus 39.8 m²/g); ii). formación de muy pocas especies metálicas activas. Esto puede evidenciarse con los difractogramas de rayos X que muestran que la fase cristalina del soporte, ZnO, es el principal constituyente del catalizador, Figura 1.

Influencia del Metal sobre la Reacción de Hidrogenación.

En vista del resultado obtenido con el catalizador Ni-Cu/ZnO (5%), se estudió la reacción de hidrogenación catalizadas por los sistemas Cu/ZnO y Ni/ZnO, conservando la proporción de metal presente, para tratar de identificar el papel del metal en el proceso de hidrogenación. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 2.

Según la Tabla 2, se puede determinar que el catalizador Cu/ZnO (5%) no es efectivo para la hidrogenación del aceite de palma. Lo contrario se obtiene con el catalizador Ni/ZnO (5%) quien transforma el aceite de palma, esto debido probablemente a:

- El poder hidrogenante bien conocido del metal níquel.
- La formación de especies metálicas inactivas entre el cobre y el soporte.
- La conservación de un área superficial de 31.8 m²/g para el catalizador Ni/ZnO (5%), mientras que para el sistema Cu/ZnO (5%) se reduce a 9.8 m²/g. Un valor de 40 m²/g se ha reportado para el ZnO.

Caracterización del Producto de Hidrogenación con Catalizadores Cu-Ni/ZnO (5%) y Ni/ZnO (5%). Al producto de las reacciones de hidrogenólisis en presencia de los catalizadores Cu-Ni/ZnO (5%) y Ni/ZnO (5%), se le efectuó un análisis químico cualitativo. El primer re-

sultado de este análisis que evidencia la actividad de los sólidos frente a la hidrogenación del aceite de palma fue la disminución del índice de saponificación (en g KOH/g aceite). Pasa de 127.74 para el aceite de palma a 93.46 para el producto de hidrogenación; esto nos indica el menor contenido de triglicéridos en el producto final. A partir de la solubilidad del producto en NaHCO₃ podemos deducir que en la reacción, la función éster del triglicérido se está transformando y hay una conversión hasta ácidos carboxílicos. De la solubilidad en H₂SO₄ concentrado, inferimos la presencia de grupos básicos como las funciones carboxilo (C=O) o hidroxilo (-OH) que al protonarse se tornan solubles. Lo anterior es un

Tabla 1. Influencia de la cantidad de Metal en la Hidrogenación del Aceite de Palma.

Catalizador	Resultado Final
Ni-Cu ZnO 5%	Consumo de hidrógeno: 7 bar. Se obtuvo un sólido blanco que según el análisis resulta ser una mezcla de ácidos y alcoholes grasos y de triglicéridos saturados e insaturados.
Ni-Cu ZnO 2%	No se notó consumo de hidrógeno. El producto fue un líquido amarillo cuyo análisis corresponde al aceite de palma sin reaccionar

WACEITE: 40g. Rln Molar H₂/ACEITE =6. WCATALIZADOR=1.00g.

Figura 1. Difractograma de Rayos X para el Sistema Catalítico Cu-Ni/ZnO (2%)

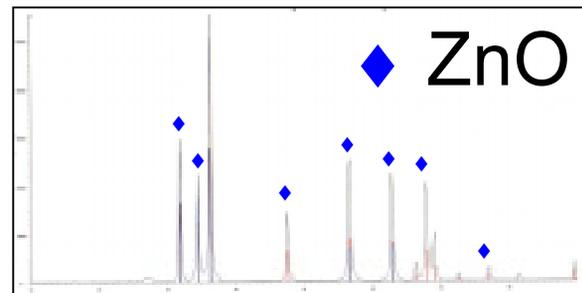


Tabla 2. Influencia de la cantidad de Metal en la Hidrogenación del Aceite de Palma.

Catalizador	Resultado Final
Ni/ZnO 5%	Consumo de hidrógeno :5 bar. Se obtuvo un sólido blanco cuyo análisis muestra una mezcla de ácidos y alcoholes grasos, de triglicéridos saturados e insaturados.
Cu/ZnO 5%	No se notó consumo de hidrógeno. El producto fue un líquido amarillo cuyo análisis correspondió al aceite de palma sin reaccionar.

WACEITE: 40g. Rln Molar H₂/ACEITE =6. WCATALIZADOR=1.00g.

indicativo de la formación de moléculas tipo ácido y/o alcohol graso. El ensayo positivo con Br₂/CCl₄ nos indica que algunos dobles enlaces entre carbonos (C=C) presentes en el ácido oleico no reaccionan y se conserva la insaturación, lo que podría deducirse igualmente de la oxidación positiva con permanganato. Se descartó la posible formación de otros grupos fácilmente oxidables como -OH y -CHO, porque la prueba con 2,4-dinitrofenilhidracina resultó negativa.

De acuerdo a los resultados anteriores, que nos muestran una posible transformación del aceite de palma en triglicéridos saturados así como en ácidos y/o alcoholes grasos, se realizó un análisis cromatográfico de gases comparando los cromatogramas de los reactivos patrones y del producto obtenido. Figura 2.

La Figura 2 nos muestra la transformación del aceite de palma, el pico correspondiente a este no aparece mas en el cromatograma pero si se nota un producto principal con tiempo de retención de 9.72 min, además de triglicérido posiblemente saturado. Esto último también se evidenció con HPLC donde se notó desaparición del contenido de triglicéridos con respecto al aceite de palma

Finalmente, el estudio por espectroscopia Infrarojo para el sólido blanco evidencia la presencia de grupos funcionales que corresponden a ácidos carboxílicos y alcoholes grasos insaturados, Tabla 3 y Figura 3.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados de este trabajo podemos afirmar que los sólidos tipo Cu-Ni y Ni soportados en ZnO son efectivos para la hidrogenación del aceite de palma transformándolo en una mezcla de alcoholes y ácidos grasos.

Figura 2. CG para el producto de Hidrogenación.

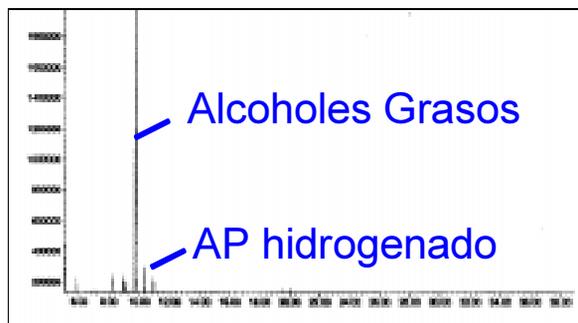
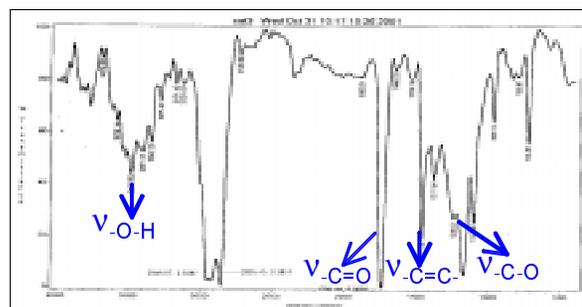


Tabla 3. Grupos funcionales presentes en el producto obtenido por hidrogenación del AP.

Grupo Funcional	Número de onda, cm ⁻¹
C=O	1741
-C-O	1102, 1239
-O-H	3580, 3476, 3342, 3275
=C-H	3171, 3121
-C=C-	1461, 966

Figura 3. IR para el producto de Hidrogenación



El análisis de los sólidos muestra entre otros aspectos que la fase cristalina del soporte no se afecta durante el procedimiento de soportar el metal y que en la mayor parte de los casos solo se logra observar la presencia de la fase cristalina del soporte y muy poco la fase metálica, esto debido a la mayor cantidad de soporte con respecto a la de metal.

Las condiciones utilizadas son las adecuadas para la activación del catalizador, la temperatura de calcinación para los catalizadores de 350°C, no afecta el área superficial del soporte y la temperatura utilizada de reducción, 400°C reduce a los metales Cu y Ni a su estado de oxidación fundamental. A futuro podrán ensayarse temperaturas de reducción menores para observar el efecto de esta en la selectividad hacia la obtención de alcoholes grasos.

AGRADECIMIENTOS

A la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad del Cauca por el soporte financiero dado al proyecto I.D. 116. Al doctor Joël Barrault del laboratorio LACCO de la Université de Poitiers (France) por su apoyo logístico en la caracterización de los sólidos. Al laboratorio de CENIPALMA por el análisis por cromatografía líquida de los productos.

REFERENCIAS

- [1] MESA, Jens. El aceite de palma. La alternativa de los aceites y grasas en América. En: Palmas 25 (Número especial), Tomo I, 2004, p. 15-28.
- [2] RIOS, Luis A.; FRANCO, Alexander y ECHEVERRI, David A. Producción de alcoholes grasos a partir de aceites de palma y de palmiste utilizando procesos de hidrogenación catalítica. En: Palmas 27 (Número 1), 2006, p. 14-33.
- [3] NOHAIRA, Bendaoud et al. Palladium supported catalysts for the selective hydrogenation of sunflower oil. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2005, (229), p.117-126.
- [4] POUILLOUX, Yannick; PICCIRILLI, Antoine y BARRAULT, Joel. Selective hydrogenation into oleyl alcohol of methyl oleate in the presence of Ru-Sn/Al₂O₃ catalysts. En: Journal of Molecular Catalysis A. Chemical, 1996, Vol. 108, p. 161-6.
- [5] MAKI-ARVELA, P. J. et al. Chemo-selective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts. En: Applied Catalysis A: General 2005, (292), p. 1-49.
- [6] CHEN, Y.Z. y CHANG C.L. Cu-B₂O₃/SiO₂ an effective catalyst for the synthesis of fatty alcohol from hydro-genolysis of fatty acid esters. En: Catalysis Letters 1997. Vol 48, p. 101-104.
- [7] BELKACEMI, K. et al. Activity and selectivity of novel structured Pd-catalysts: Kinetics modeling of vegetable oils hydrogenation. En: International Journal of Chemical Reactor Engineering 2005, volume 3: A59.