ANNEX A – Hidrogenació selectiva d'olis

Detalls de procés

Química

Les reaccions químiques que tenen lloc en la hidrogenació d'oli comestible estan molt infuïdes per processos de transport normalment associats amb els sistemes de catalitzador gas-líquid-sòlid. Aquests processos han de ser identificats per tal d'entendre els resultats definitius del procés de reacció. Set categories de passos físics i químics han estat suggerides com a mitjà per a definir el sistema de reacció.

1. Transferència de reactants cap a la superfície exterior del catalitzador

- L'hidrogen es transfereix des de la fase gas a la fase líquida, dissolvent-se una part en l'oli. En la hidrogenació comercial en batch, la proporció d'hidrogen en dissolució és el pas dominant de velocitat. Aquesta transferència augmenta amb el grau d'agitació i amb l'augment de pressió de l'hidrogen.

- Les molècules en la fase de l'oli (triglicèrids) es transfereixen des del líquid a la superfície de catalitzador, com ho fa l'hidrogen dissolt. L'hidrogen, com que és una molècula petita, es transfereix ràpidament, però la transferència neta s'impedeix degut a la baixa concentració de l'hidrogen dissolt. En canvi, varies molècules de triglicèrids poden estar presents en concentracions bastant elevades, però la gran mida i la forma pot fer efecte d'inhibició.

2. Transferència als porus de catalitzador

- L'hidrogen difon fàcilment en els porus de catalitzador, però la transferència neta és impedida per la baixa concentració d'hidrogen dissolt. L'estructura dels porus i la forma juguen un paper important en la difusió de varis triglicèrids en els porus. L'efecte en la difusió de la mida i la forma molecular poden afectar a la selectivitat. Se sap que els catalitzadors de porus estrets redueixen la isomerització geomètrica, i els isòmers trans es creu que difonen més fàcilment que els isòmers cis.

3. Quimisorció i reacció en la superfície activa de catalitzador

- L'hidrogen, com en altres hidrogenacions, experimenta quimisorció dissociativa i llavors reacciona amb un doble enllaç de l'àcid gras del triglicèrid, el qual és quimisorbit en les vacants dels àtoms adjacents de níquel. La configuració del níquel és tal que la distància entre els seus àtoms és aproximadament la mateixa que la dels dos àtoms de carboni de l'entitat insaturada. La hidrogenació té lloc per la via de l'estat de semi-hidrogenació com per la majoria d'hidrogenacions.

El sistema de reacció és complicat degut al fet que els triglicèrids naturals són mescles de glicerina i èsters d'àcids grassos. La fracció més gran d'àcid gras de la molècula pot ser saturada, monoinsaturada, o poliinsaturada (conjugada o no), i una única molècula pot tenir totes les cadenes insaturades, totes saturades, o una mescla de les dos. Els èsters metil d'àcids grassos individuals han estat estudiats recentment com a mitjà per a aïllar el comportament de l'hidrogen en els àcids. Aquests estudis, juntament amb els de les mescles de triglicèrids, han aportat algunes conclusions d'utilitat:

- Les porcions poliinsaturades de triglicèrids són preferentment absorbides.
- Si la concentració d'hidrogen en la superfície de catalitzador és elevada, els grups monoinsaturats absorbits seran hidrogenats ràpidament.
- Si la concentració d'hidrogen a la superfície de catalitzador és baixa, un grup poliinsaturat pot desplaçar el monoinsaturat, i serà selectivament hidrogenat.
- Els dobles enllaços en les cadenes d'àcids grassos de triglicèrids en la posició exterior són més fàcilment hidrogenats que les cadenes en la posició interior.
- A més de la hidrogenació, té lloc la isomerització. L'estat de semi-hidrogenació pot avançar per posterior reacció a l'estat d'hidrogenació total a concentracions més elevades d'hidrogen absorbit. Però, a concentracions d'hidrogen més baixes, l'estat de semi-hidrogenació és més apte a descomposar-se de manera que produeix ambdós isòmers geomètric i posicional. A les figures 2 i 3 es representen aquestes diferents vies de reacció basades en la teoria clàssica general de Horiuti i Polanyi de l'estat de semi-hidrogenació.

- Després de la hidrogenació d'un doble enllaç, la forta atracció del triglicèrid en aquella regió de la molècula està sumament limitada i té lloc la desorció. Llavors la molècula viatja a través dels porus fins a la massa de l'oli. La forma de la molècula canvia al llarg de la hidrogenació, i és raonable concluir que les molècules saturades difonen a través dels porus més fàcilment que les molècules insaturades. Diferències de forma entre varis isòmers poden també afectar el transport en els porus.

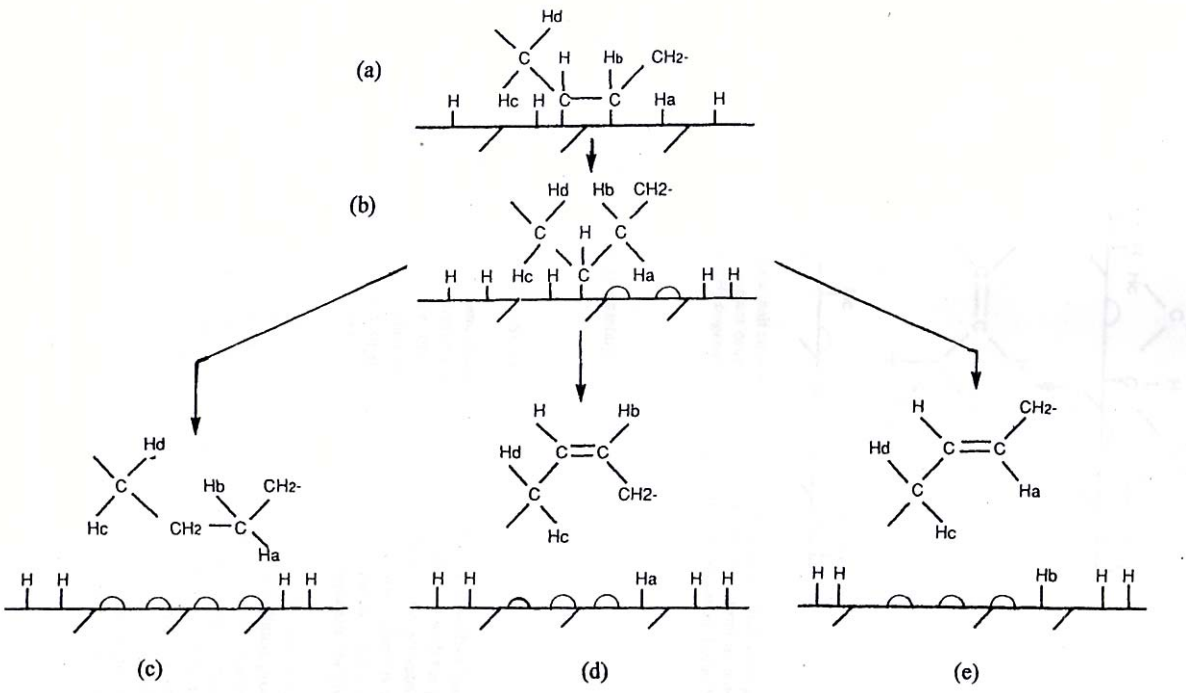

Fig 1. Isomerització Geomètrica

(a) quimisorció de l'àcid gras al doble enllaç; (b) estat de semi-hidrogenació; (c) estat d'hidrogenació completa; (d) molècula cis original; (e) isomerització cis-trans i desorció

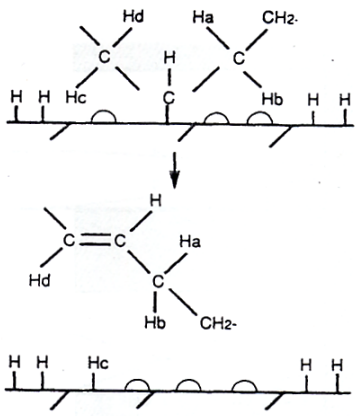

Fig 2. Isomerització Posicional

Fats and Oils Hydrogenation Manual. Engelhard Corp. 1992

Tipus de catalitzadors i proveïdors

Tot i que la hidrogenació d'olis i greixos s'ha practicat sempre en llits fixos, la majoria de les plantes utilitzen sistemes de catalitzador en suspensió (adobs semi-líquids, lodos, 'slurries') que operen continuament o en mode batch. Els reactors en batch 'slurry' són, de bon tros, els més àmpliament utilitzats.

El níquel és el catalitzador escollit per la majoria de productors degut al seu baix cost, activitat, i relativament baixa sensibilitat a molts enverinaments comparat amb els catalitzadors de coure o pal·ladi. El níquel té molt sovint un suport de Kieselgur, però també s'ofereixen suports de varis propietaris. Silica-alumina, per exemple, proporciona zones d'àcid que afavoririen les reaccions isomèriques.

Les partícules de catalitzador suportat estan en el rang de 1-50μm, amb una porció essencial en el rang de 10μm (100,000 A). Les mides de les cristal·lites de níquel distribuïdes a través del catalitzador són 50-100A de grandària, i l'àrea total de superfície de partícula és 200-600 m^2/g amb 20-30% de níquel actiu. El catalitzador ha de ser filtrat del producte, i la mida de les partícules ha d'estar dintre d'un rang que afavoreixi una filtració eficient.

Catalitzadors típics:

Contingut en níquel: 18-25%

Support: 5-25% (Kieselgur)

Oli endurit: resta

Proveïdors: United Catalysts, Engelhard, Celanese, Synetix

El catalitzador és reduït en sec pel fabricant i encapsulat en un oli endurit protector (50ºC mp). Vàries formes estan disponibles (gotetes, pastilles, flocs o boletes), totes amb el

recobriment protector. Quan són introduïdes en el reactor, el recobriment es fon i allibera les partícules de catalitzador activades. Quan es vol evitar la inclusió d'oli endurit, ni que sigui en una petita quantitat, en el producte final, es pot trobar catalitzador estabilitzat sense oli endurit protector.

Aquests catalitzadors estabilitzats només han estat oxidats superficialment després de la reducció per tal d'eliminar la propietat pirofòrica de la superfície de níquel reduïda.

Els productors de catalitzadors confeccionen els seus catalitzadors per a usos particulars i haurien de ser consultats per recomanacions. Un exemple de catalitzador amb un propòsit especial és un producte parcialment sulfurat que redueix l'activitat de la hidrogenació, per aquesta raó afavoreix la isomerització dels isòmers cis cap a trans. Un elevat contingut en l'isòmer trans és important en provisions de mescla de margarina i greixos de pastisseria on es desitja una ràpida disminució en el contingut de sòlid amb un increment en la temperatura, de manera que el producte es fon ràpidament a la boca. El catalitzador parcialment sulfurat es coneix com a "catalitzador promogut de sofre" tot i que la seva activitat per àrea de superfície unitària ha estat reduïda. Aquesta pèrdua d'activitat per àrea unitària o base màssica és fàcilment compensada per un increment en la càrrega de catalitzador al reactor. Altres promotors en quantitats tan elevades com un 2% han estat estudiats, incloent pal·ladi, coure, crom, i platí, tots ells realçant l'activitat.

La mida de porus i la distribució de níquel també són paràmetres a considerar en el disseny del catalitzador. Com es veu en la figura següent, un porus que sigui molt més gran en mida que la molècula de triglicèrid de 15-20 A de tamany produirà, com a màxim, la hidrogenació de només un doble enllaç. Com més petits siguin els porus, més gran serà la capacitat per a hidrogenar-se posteriorment. Tot i que un catalitzador típic tindrà distribucions de mida de porus en un rang des de menys de 20-200 A de mida, els fabricants poden, per mitjà dels propietaris, canviar la distribució per tal d'ajustar-se al resultat de procés desitjat.

Desactivació del catalitzador

Els contaminants de catalitzador que poden estar presents en els olis vegetals inclouen sulfurs orgànics i components fosfòrics, components halogenats, àcids grassos lliures, òxids

d'àcids grassos, sabons, i aigua. L'hidrogen cal que estigui lliure d'altres contaminants potencials com ara el H2S i el CO que resulten de funcionaments defectuosos en la unitat de producció d'hidrogen. Com és el cas en totes les hidrogenacions en base de níquel, els components sulfurosos poden interaccionar fortament amb el níquel i reduir significativament l'activitat total del níquel. Si el níquel està molt dispersat en el suport, el catalitzador serà menys sensible a la contaminació per sulfurs. Tot i que en alguns llocs serà desactivat, molts llocs romandran insensibles.

Els fosfàtids (lecitines), que són mescles de diglicèrids d'àcids esteàrics, palmítics i oleics, connectats a l'ester de colina de l'àcid fosfòric, són constituents naturals tant dels olis animals com vegetals. Aquests fosfàtids normalment s'extreuen en l'etapa de blanqueig del procés de refinament de l'oli, però de vegades poden aparèixer petites quantitats degut a una operació defectuosa. En aquests casos, les boques de porus i les superfícies exteriors del catalitzador poden ser ràpidament desactivades mentre els fosfàtids van cobrint aquestes superfícies. La desactivació de l'exterior i de les superfícies de boca de porus provoca més acció en els porus, resultant en nivells més elevats de saturació, punts de fusió més elevats, i menys isomerització.

Altres possibles constituents de l'alimentació d'oli refinat a l'hidrogenador degut a transtorns en el procés de refinat inclouen sabons, àcids grassos lliures, aigua, i sabons orgànics clorats. Àcids grassos i òxids d'àcids grassos tendeixen a ser adsorbits en les boques de porus i poden en el fons inhibir seriosament el flux de reactants i productes. El seu efecte és temporal, des que són extrets poden restaurar l'activitat perduda. Naturalment, els components de clor, nitrogen i arsènic són contaminants permanents quan es degraden i esdevenen fortament units a les superfícies de níquel. Finalment, el vapor que es forma a partir de l'aigua en l'alimentació pot destruir l'activitat per oxidació del níquel a òxid de níquel. Si el contingut en aigua es manté baix, aquesta situació no té perquè suposar un problema greu.

Regeneració del catalitzador

El catalitzador és sovint reutilitzat vàries vegades. De fet, si hi té lloc una filtració exitosa, sense fuites d'aire, l'activitat en el començament del segon ús pot ser millor que quan el catalitzador és fresc. Malgrat això, en el fons, l'ús continuat provoca una disminució en l'activitat i en la selectivitat. Tot i que l'enverinament per sulfurs sobre varis batchs podria

millorar la selectivitat mentre que redueix l'activitat, la reutilització continuada requerirà finalment un nou catalitzador. La regeneració és possible en aquest punt, però els costos extra d'instal·lació sovint no són justificables.

Tres rutines per al reemplaçament i l'addició de catalitzador han estat citades.

1. utilitza la mínima quantitat de catalitzador fresc per a cada batch i llavors descarta'l.
2. reutilitza el catalitzador un nombre de vegades i descarta el 10-20% del catalitzador utilitzat, replaçant-lo amb catalitzador fresc cada vegada.
3. utilitza un programa flexible de catalitzador nou i usat, depenent de com hagi anat cada batch anterior.

L'elecció del mode d'operar depèn del tipus de producte i del rigor de les especificacions del producte.

Índex de Iode

IV és l'índex de iode, el nombre de grams de iode que reaccionaran amb 100 grams de greix. El iode reacciona amb els dobles enllaços, i per això el IV és una mesura de la insaturació dels olis. Les mesures de l'índex refractiu dels continguts del reactor poden correlacionar-se amb l'índex de iode.

Per al nostre procés discontinu:

70g I_2 reac/100g oli · 1mol I_2/(2·126.9g I_2) · 1mol H_2/1mol I_2 · 2g H_2/1mol H_2 =

= 0.55 g H_2 / 100 g oli

Afegim només la quantitat de H_2 que reacciona, la resta d'hidrogen és recirculat.

Una altra relació útil expressa la proporció global d'hidrogenació en termes del canvi en el valor de l'índex de iode amb el temps.

$$d(IV)/dt = -k\,(IV)$$

o integrant,

$$\ln[(IV)_0/(IV)_t] = k \cdot t$$

on $(IV)_0$ és el IV inicial i $(IV)_t$ és el valor a temps t.

L'equació integrada suggereix que un gràfic semi-logarítmic de (IV) enfront el temps t és una línia recta amb un pedent de –k. De fet, l'operació a temperatures més baixes tendeix a mostrar períodes d'inducció mentre que el catalitzador fresc que entra està en procés de ser activat. A una temperatura més elevada, l'activació completa és ràpida, i els resultats de la línia recta comencen essencialment al zero. Els catalitzadors reutilitzats no mostren períodes d'inducció.

Diferents quocients de selectivitat han estat definits en termes de constants de proporció com segueix:

SI = k_2/k_3, selectivitat del linoleic (preferència del linoleic sobre la hidrogenació de l'oleic)

SII = k_1/k_2, selectivitat del linolènic (preferència del linolènic sobre la hidrogenació del linoleic)

Si = nº dobles enllaços trans formats / nº dobles enllaços hidrogenats

La proporció de selectivitat S1 i d'isomerització Si són freqüentment utilitzades per a quantificar els efectes de les característiques del catalitzador i de les condicions d'operació en les característiques del producte. A baixos valors de S1, la formació de l'esteàric comença immediatament. En canvi, a valors elevats, la formació de l'esteàric no esdevé significant fins que tot el linoleic ha reaccionat. Els catalitzadors de níquel solen tenir valors de S1 en el rang de 5-100, depenent de les característiques del catalitzador i de les condicions d'operació.