

SIMULACIÓN MATEMÁTICA DE LA REACCIÓN DE OBTENCIÓN DE MONOGLICÉRIDOS, A PARTIR DE GLICEROL

Dolores M. Álvarez, Matías Contreras, Nancy F. Bálsamo, Mario R. Modesti, Mónica E. Crivello

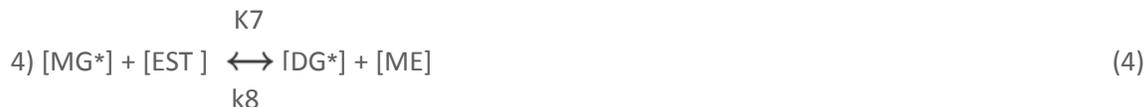
Centro de Investigación y Tecnología Química/Facultad Regional Córdoba/Universidad Tecnológica Nacional. Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria. Córdoba, Argentina. CP. 5016ZAA. E-mail: dalvarez@frc.utn.edu.ar

Introducción: Debido a la producción creciente del biodiesel, existe un excedente de glicerol [1]. Una posible alternativa para su revalorización es la transesterificación para producir monoglicéridos, empleando óxidos derivados de Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) modificados con Li, como catalizadores. En la reacción también se obtienen diglicéridos, en ocasiones triglicéridos, y metanol como productos. En este sentido, resulta de interés la generación de modelos del proceso, a los fines de disponer de herramientas para estimar resultados, disminuyendo tiempos y costos de ensayos. Así, el objetivo del trabajo fue simular matemáticamente el proceso de obtención de monoglicéridos, a partir de los reactivos glicerol y estearato de metilo, en base a estudios experimentales.

Experimental: Los datos para la simulación se obtuvieron mediante la reacción de transesterificación catalizada entre el estearato de metilo y el glicerol, en un reactor batch. A éste se acopló una corriente de nitrógeno para desplazar al metanol producido. La temperatura de reacción fue 220 °C, con una relación molar de reactivos (glicerol: estearato de metilo) de 6:1 y 3% de catalizador, con respecto a la masa de reactivos. Si bien el tiempo de reacción fue de 7 horas, se tomaron muestras parciales en tiempos intermedios (13 muestras) y se interpolaron los valores comprendidos entre recolección de muestras sucesiva mediante la aplicación Matlab R2016b. Luego del estudio del mecanismo de la reacción de interés, como así también de la cinética de reacciones similares al proceso investigado [2], se adoptó el mecanismo de Hinshelwood- Langmuir abocado a Catálisis Heterogénea [3] para la generación del modelo. Las ecuaciones diferenciales obtenidas se adaptaron simultáneamente a los valores experimentales por medio de un ajuste múltiple no lineal para la convergencia de los parámetros, empleando la herramienta informática Micromath Scientist 3.0. Contando con los parámetros cinéticos de reacción, se simuló el proceso a través de la aplicación PTC Mathcad 15.0.

Resultados: Inicialmente se plantearon las reacciones elementales del mecanismo de reacción:





Donde [GLI] representa la especie glicerol; [*] los sitios catalíticos disponibles; [GLI*] las especies intermedias formadas por la adsorción del glicerol sobre el catalizador (especie catalíticamente activa); [EST] estearato; [MG] los monoglicéridos; [MG*] especie intermedia formada por la adsorción del MG sobre el catalizador; [DG] diglicéridos; [DG*] especies intermedia formada por la adsorción de DG sobre el catalizador y [ME] el metanol. Las hipótesis y suposiciones que sustentan el modelo fueron: a) MG, DG: únicos productos de reacción; b) MG son productos primarios de la reacción y DG son secundarios; c) El glicerol interacciona fuertemente sobre los sitios básicos del tipo O⁻² de la superficie del catalizador, simbolizado por (*). El estearato interactúa sobre el sitio ácido de Lewis de los metales del catalizador; d) Las etapas elementales de adsorción del glicerol y desorción de productos están en equilibrio; e) Las etapas elementales correspondientes a las reacciones químicas superficiales de formación de MG y DG, son las limitantes de la velocidad de reacción; f) La concentración de metanol es despreciable; g) El Glicerol se adsorbe sobre la superficie del MgO con mayor intensidad que los productos [2]. Las constantes K₁; K₃ y K₄ representan las constantes de equilibrio de adsorción del GLI, MG y DG, respectivamente. Suponiendo que la etapa de reacción 2 y 4 son las controlantes de reacción (ecuaciones 2 y 4), se obtienen las expresiones de la velocidad de reacción derivadas del mecanismo Langmuir- Hinshelwood (ecuaciones 6 y 7);

$$r_2 = \frac{k_3 K_1 [GLI][EST]}{1 + K_1 [GLI]} \quad (6)$$

$$r_4 = \frac{k_7 K_3 [MG][EST]}{1 + K_1 [GLI]} \quad (7)$$

Para expresar las velocidades de aparición y desaparición de los componentes, se establecen una serie de ecuaciones diferenciales (8 a 11) relacionadas con las velocidades de cada reacción (ecuaciones 6 y 7). El parámetro 5,962 (ecuación 8) surge del balance de masa de las especies involucradas en el sistema de reacción.

$$\frac{d[GLI]}{dt} = - 5.962 r_2 \quad (8)$$

$$\frac{d[EST]}{dt} = - r_2 - r_4 \quad (9)$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = r_2 - r_4 \quad (10)$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = r_4 \quad (11)$$

Los valores de los parámetros cinéticos determinados mediante el ajuste del modelo propuesto, fueron: $K_1=0,015034$ L/mol, $K_3=5,9328 \times 10^{-6}$ L/mol; $k_3=0,019868$ L.(g catalizador.)⁻¹ min y $k_7=50$ L.(g catalizador.)⁻¹ min. En la figura 1 se representa la evolución de la reacción en función del tiempo obtenida en la simulación. Se puede observar el consumo del estearato de metilo (rojo) la generación de monoglicéridos (azul) como producto principal y de diglicéridos (verde) como producto secundario. La gráfica obtenida es la característica a una cinética de segundo orden.

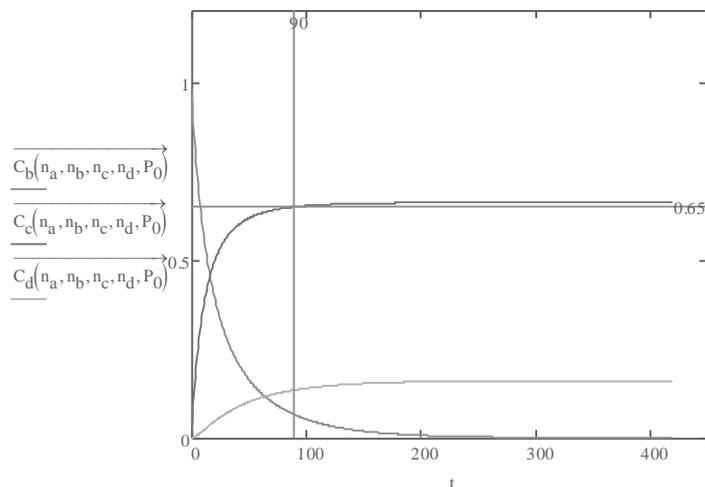


Figura 1: Simulación de reacción de glicerol en reactor batch.

Conclusiones: El estudio sobre la reacción de obtención de monoglicéridos y diglicéridos, a partir de estearato de metilo y glicerol y catalizada por óxidos mixtos modificados con Li, permitió la simulación matemática y el desarrollo del modelo cinético, mediante el uso de programas computacionales específicos. La cinética de la reacción fue descrita mediante un modelo del tipo Langmuir- Hinshelwood, evidenciándose curvas características de reacciones de segundo orden.

Referencias

- [1] Bálsamo, N., Mendieta, S., Oliva, M., Eimer, G. Crivello, M. (2012) *Procedia Mat. Sci.*, 1, 506-513
- [2] Ferretti, C.A., Fuente, S., Ferullo, R., Castellani, N., Aspetegua, C.R., Di Cosimo J.I. (2012) *Appl, Cat. A: Gen.* 413-414: 322-331.
- [3] Caballero, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea.* Universidad Nacional de Colombia, Colombia, 133-139.