

SIMULACIÓN DEL PROCESO DE HIDROGENACIÓN DE ACEITE DE MANÍ

Maria del C. Pramparo*, Silvia Damario* y Miriam A. Martinello*

* Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Río Cuarto
Ruta 36 Km. 601, 5800 Río Cuarto, Argentina. TE: 54-(0358)-4676585
e-mail: mmartinello@ing.unrc.edu.ar, web page: <http://www.unrc.edu.ar>

Palabras clave: Hidrogenación, Aceites Vegetales, Maní, Regresión, Modelo Matemático.

Resumen. *La hidrogenación de aceites vegetales tiene como objetivos el incremento de su estabilidad oxidativa o la obtención de productos con características específicas. En este último caso resulta de particular importancia, una vez establecidas las condiciones operativas óptimas, la determinación del punto final, es decir del tiempo de reacción. Industrialmente la hidrogenación se lleva a cabo en un reactor tanque agitado semicontinuo, en el cual coexisten tres fases: líquida (aceite), sólida (catalizador) y gaseosa (hidrógeno). La reacción química que tiene lugar es, además, compleja.*

Se ha desarrollado un modelo matemático que permite predecir el comportamiento del reactor, a través de la variación con el tiempo de la composición de los ácidos grasos principales que intervienen en la reacción (linoleico, oleico y esteárico), resultando un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias. Se realizaron determinaciones experimentales en un reactor Parr para determinados valores de las variables operativas (cantidad de catalizador, temperatura y presión de operación). Los datos experimentales se utilizaron para el cálculo de los parámetros del modelo, empleando el método de Marquardt. Se empleó para la programación el software Matlab 5.3.

El modelo permite predecir la composición de ácidos grasos que puede obtenerse a distintos tiempos de reacción para condiciones operativas dadas.

1 INTRODUCCIÓN

Mediante el *análisis de procesos* se estudian los procesos químicos complejos. El *modelo matemático* obtenido a partir de los conocimientos teóricos o empíricos del proceso permite predecir su comportamiento. En general existen algunas variables que resultan difíciles de determinar a partir de la teoría, se trata de los *parámetros* desconocidos del modelo. Usando métodos estadísticos y matemáticos pueden analizarse los datos experimentales para ajustar el modelo obtenido y estimar así dichos parámetros. En todo proceso deben distinguirse las *variables de control* de las *variables de estado*, siendo las primeras aquellas que pueden ser modificadas por el experimentador y que influyen en la evolución del sistema, mientras que las variables de estado son las que describen el estado del sistema y no están bajo control directo¹.

Existen distintos métodos para el análisis de regresión, empleado en la obtención de los parámetros del modelo usando datos experimentales. Una gran mayoría de los modelos matemáticos incluyen ecuaciones no lineales con respecto a los parámetros. En estos casos se emplean técnicas de regresión no lineal, siendo uno de las técnicas existentes el método de Marquardt, desarrollado como una técnica de interpolación entre el método de Gauss-Newton y el método de Descenso Rápido¹.

La hidrogenación es el proceso por el cual se adiciona hidrógeno a los dobles enlaces de los ácidos grasos. Este proceso se ha desarrollado como consecuencia de la necesidad de incrementar la estabilidad a la rancidez oxidativa de grasas y aceites, y además para convertir aceites líquidos en grasas semisólidas o sólidas².

La composición del aceite hidrogenado depende de muchas variables, las cuales influyen en la evolución de la reacción de hidrogenación. Entre los principales variables se encuentran las características del aceite (estructura de los triglicéridos y la composición de ácidos grasos) y las condiciones a las cuales se lleva a cabo el proceso (temperatura, presión, velocidad y tipo de agitación, calidad del hidrógeno, tipo y cantidad de catalizador)³.

En general todas estas variables pueden fijarse en el proceso, por lo cual pueden incluirse en el grupo de *variables de control*.

La reacción de hidrogenación de las grasas y aceites es muy compleja, debido fundamentalmente a la gran variedad de triglicéridos que se encuentran en los aceites y al hecho de que muchos ácidos grasos contienen más de un doble enlace, lo que significa que el hidrógeno puede ser agregado en cualquier punto de la cadena. Los ácidos grasos mayoritarios en un grupo de aceites vegetales (soja, girasol, maní), que intervienen en la reacción, son de 18 átomos de carbono, con distinto grado de insaturación: ac. linoleico (18:2), ac. oleico (18:1) y ac. esteárico (18:0)⁴.

La hidrogenación se puede llevar a cabo mediante un proceso continuo o discontinuo, siendo este último el más frecuente en el caso de aceites vegetales, fundamentalmente en la industria de elaboración de grasas hidrogenadas, debido a la diversidad de productos que se preparan y la consecuente contaminación que usualmente ocurre cuando se cambia de un producto a otro⁴.

El reactor que se emplea es del tipo suspensión o 'slurry', que se caracteriza por la presencia de tres fases: un reactivo gaseoso, (hidrógeno), un reactivo líquido (aceite) y el

catalizador (sólido). Esto implica que en los mecanismos de reacción intervienen, además de la reacción química intrínseca, que ocurre en la superficie del catalizador, fenómenos de transferencia de masa en las fases líquida y gaseosa⁵.

Como consecuencia de la reacción de hidrogenación se produce un cambio en la composición del aceite: Se produce además una isomerización, dando lugar a formación de isómeros trans. La concentración de los ácidos grasos constituye, entonces, la principal *variable de estado* del sistema. La composición del producto obtenido está directamente relacionada con sus características funcionales.

Dadas las características propias de la operación discontinua y la complejidad de la reacción de hidrogenación, la obtención de un producto final de calidad uniforme es un problema aun en estudio. Diferentes condiciones operativas, es decir valores de las variables de control, y diferentes tiempos de reacción conducen a distintas composiciones finales del producto y por consiguiente, con características diferentes⁴.

Es usual la interrupción de la reacción cerca del valor final y el chequeo de la consistencia de la grasa obtenida antes de terminar la operación. Esto trae aparejado un enfriamiento del aceite, las pérdidas de hidrógeno ocasionadas por el venteo para detener la reacción, además del aumento del tiempo de operación⁴.

Un modelo matemático que permita predecir el comportamiento del sistema ante variaciones en las condiciones operativas a través del cálculo de la composición de ácidos para distintos tiempos de reacción, resulta entonces de mucha utilidad para esta operación. En la medida en que en el modelo se tengan en cuenta los fenómenos involucrados en el proceso, resulta posible realizar un análisis de los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar y explicar los resultados experimentales con relación a dichos fenómenos.

En la bibliografía se han presentado trabajos relacionados con el modelado de este tipo de reactores^{7,8,9,10}. En este trabajo se han considerado los modelos propuestos y se han adaptado a los resultados experimentales obtenidos para aceite de maní.

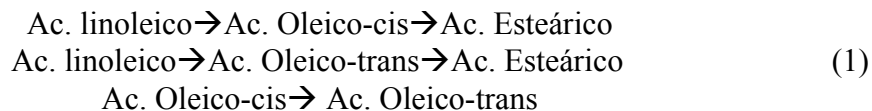
2 MATERIALES Y METODOS

2.1 Modelo Matemático

La reacción de hidrogenación se lleva a cabo mediante una serie de etapas de reacción y difusión, siendo posible que una o más sean las controlantes de la velocidad global.

Pueden identificarse la absorción del hidrógeno en la fase líquida y su difusión hacia el seno de la misma y hacia la superficie del catalizador y la reacción química en el catalizador⁵.

El esquema generalmente aceptado para la reacción química es:



El mecanismo real es mucho más complejo, y pueden sugerirse diferentes esquemas de reacción, en términos de las etapas intermedias que incluyen absorción de los componentes en

la superficie del catalizador y la reacción química intrínseca.

Según el mecanismo propuesto en la bibliografía⁸, tanto el hidrógeno como el aceite se adsorben, las reacciones de hidrogenación son irreversibles, los productos quedan adsorbidos luego de la reacción y deben desorberse. Se considera que las etapas controlantes son las de hidrogenación.

Se considera que el proceso es isotérmico, ya que si bien la reacción es exotérmica, se realiza un intercambio de calor, de modo de mantener la temperatura constante durante la operación. De este modo el sistema puede representarse solamente con los balances de masa.

Según estas consideraciones para la cinética, los balances de masa para cada uno de los ácidos grasos que intervienen en la reacción son:

$$\frac{dC_L}{dt} = -(k_1 + k_2) \sqrt{C_{H_s}} C_L \quad (2)$$

$$\frac{dC_{c-O}}{dt} = k_1 \sqrt{C_{H_s}} C_L - k_3 \sqrt{C_{H_s}} C_{c-O} + k_4 \sqrt{C_{H_s}} C_{t-O} - k_5 C_{H_s} C_{c-O} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{t-O}}{dt} = k_2 \sqrt{C_{H_s}} C_L + k_3 \sqrt{C_{H_s}} C_{c-O} - k_4 \sqrt{C_{H_s}} C_{t-O} - k_6 C_{H_s} C_{c-O} \quad (4)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = k_5 C_{H_s} C_{c-O} + k_6 C_{H_s} C_{t-O} \quad (5)$$

En estas ecuaciones C_L es la concentración del ácido linoleico, C_{H_s} la concentración del hidrógeno en la superficie del catalizador, C_{c-O} la concentración del ácido cis-oleico, C_{t-O} la concentración del ácido trans-oleico y C_E es la concentración del ácido esteárico.

El hidrógeno se encuentra en fase gaseosa a una concentración que depende de la presión y de la temperatura. La concentración en la fase líquida, C_{H_i} , se calcula a partir de la concentración en la fase gaseosa, C_{H_g} , mediante una relación de equilibrio:

$$C_{H_i} = K_e C_{H_g} \quad (6)$$

El siguiente paso para el hidrógeno es su difusión hacia la superficie del catalizador para participar en la reacción química.

La ecuación de balance de masa para el hidrógeno en la fase líquida responde a:

$$\frac{dC_{H_s}}{dt} = K_L a_v (C_{H_i} - C_{H_s}) - k_1 \sqrt{C_{H_s}} C_L - k_3 \sqrt{C_{H_s}} C_{c-O} - k_4 \sqrt{C_{H_s}} C_{t-O} - k_5 C_{H_s} C_{c-O} \quad (7)$$

Donde $K_L a_v$ es el coeficiente global de transferencia de masa para el hidrógeno por el área interfacial.

Este sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias se ha resuelto usando el software Matlab 5.3.

Se utilizaron como condiciones iniciales las concentraciones de ácidos grasos del aceite empleado en las determinaciones experimentales.

Se han considerado parámetros del modelo a las constantes de velocidad de reacción, k_1 a k_6 , que dependen de la temperatura y del catalizador; el coeficiente global de transferencia de masa, $K_L a_v$, que es función de la temperatura, de la agitación y del catalizador; y la constante

de equilibrio para la absorción del hidrogeno, K_e , que depende de la temperatura. La concentración de hidrógeno en la fase gaseosa, C_{Hg} , depende de la presión y de la temperatura.

El efecto de las variables de control (temperatura, catalizador, agitación) en las variables de estado (concentraciones de los ácidos grasos) se refleja así en los parámetros del modelo matemático y en la concentración de hidrógeno en la fase gaseosa.

Mediante el método de Marquardt se realizó el ajuste del modelo a los datos experimentales, para la obtención de los parámetros a determinadas variables operativas.

2.2 Procedimiento Experimental

Las determinaciones experimentales se llevaron a cabo en un reactor tanque agitado *Parr* de 600 ml, provisto de camisa calefactora eléctrica y control automático de temperatura. El agitador consiste en dos rotores de tipo turbina inclinadas, cuya velocidad de agitación es de 1425 rpm.

Se utilizó aceite de maní refinado proveniente de una oleaginosa de la región y el catalizador comercial Pricat 9920 (20% níquel). Este último en una proporción másica de 0,1%.

Las experiencias se realizaron a una presión manométrica de 1 atm y a dos temperaturas: 150°C y 200°C.

Se cargó el aceite en el reactor (ocupando $\frac{3}{4}$ partes del volumen del reactor) junto al catalizador. Se extrae el aire del sistema mediante una bomba de diafragma y se precalienta el aceite hasta la temperatura de reacción. Una vez que se alcanzó la temperatura, se admitió hidrógeno al sistema, y se comenzó a registrar el tiempo de reacción. En todos los casos se fijó un tiempo total de 90 minutos. Se tomaron muestras de aceite cada 15 minutos.

Las muestras así obtenidas se filtraron para separar el catalizador y se analizaron mediante cromatografía gaseosa para la determinación de la composición de ácidos grasos según la técnica AOCS Ce 1-62¹¹, usando una columna capilar Innowax y un patrón de ácidos grasos de Sigma-Aldrich.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el aceite de maní utilizado en las experiencias, los porcentajes de ácidos grasos obtenidos para los componentes mayoritarios fueron de 7,84% para el ácido Palmítico (C16:0); 45,15% para el ácido Oleico (C18:1,cis) y 37,98% para el ácido Linoleico (C18:2). En la Figura 1 se muestran las concentraciones de los ácidos grasos que intervienen en la reacción en función del tiempo, a las dos temperaturas de operación empleadas. Se presentan los valores obtenidos en forma experimental y las curvas del modelo ajustado.

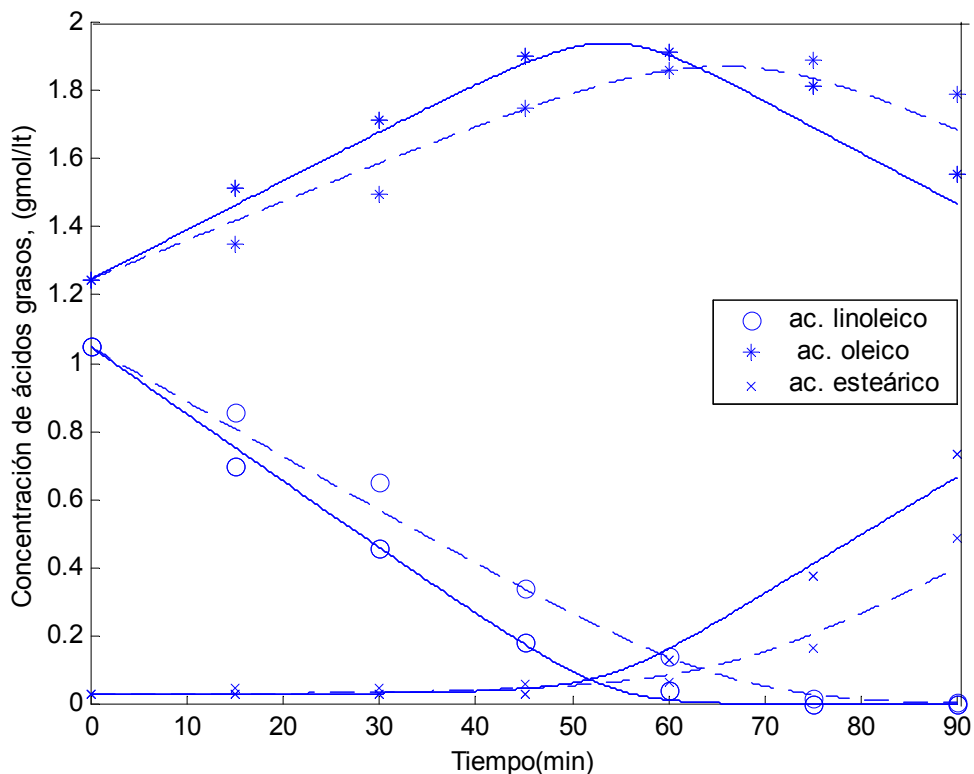


Figura 1: Resultados de la regresión de datos experimentales de concentración de ácidos grasos a distintas temperaturas de operación: 200°C — 150°C - - -

Los valores de los parámetros obtenidos a estas dos temperaturas se muestran en la Tabla 1. Se muestran además los valores de la desviación estándar resultantes del análisis estadístico de los datos.

El modelo matemático se utilizó para predecir la influencia de la presión de operación en la composición de ácidos grasos. Se usaron los parámetros correspondientes a 200°C.

En la Figura 2 se muestra la concentración del ácido linoleico. En las Figuras 3 y 4 pueden verse las concentraciones de ácido oleico cis y trans, respectivamente. En la Figura 5 se observa la concentración de ácido esteárico.

La disminución de la concentración de ácido linoleico con el tiempo es lo esperado para un reactivo de la reacción, siendo mayor la variación a mayor presión, ya que un aumento de presión lleva a un aumento de la velocidad de reacción.

Tabla 1: Parámetros del modelo

	T= 150°C		T= 200°C	
	Valor estimado	Desviación estándar	Valor estimado	Desviación estándar
k_1 (lt ^{0.5} /gmol ^{0.5} min)	3,0234	0,2345	7,1237	0,3456
k_2 (lt ^{0.5} /gmol ^{0.5} min)	1,0238	0,0325	1,1239	0,2389
k_3 (lt ^{0.5} /gmol ^{0.5} min)	0,1098	0,0235	0,8967	0,0541
k_4 (lt ^{0.5} /gmol ^{0.5} min)	0,8502	0,0995	6,989	0,7321
k_5 (lt/gmol min)	5,8970	0,1345	7,1407	0,2352
k_6 (lt/gmol min)	1,8976	0,2034	6,0238	0,1548
$K_L a_v$ (min ⁻¹)	1,3021	0,0129	2,1464	0,0097
Ke	4,6128	0,0987	5,1516	0,1002

En lo que respecta al ácido oleico, tanto el isómero cis como el trans, siendo intermediarios de la reacción, presentan un máximo, dado que la concentración aumenta al comienzo, cuando prevalece la velocidad de formación frente a la de descomposición.

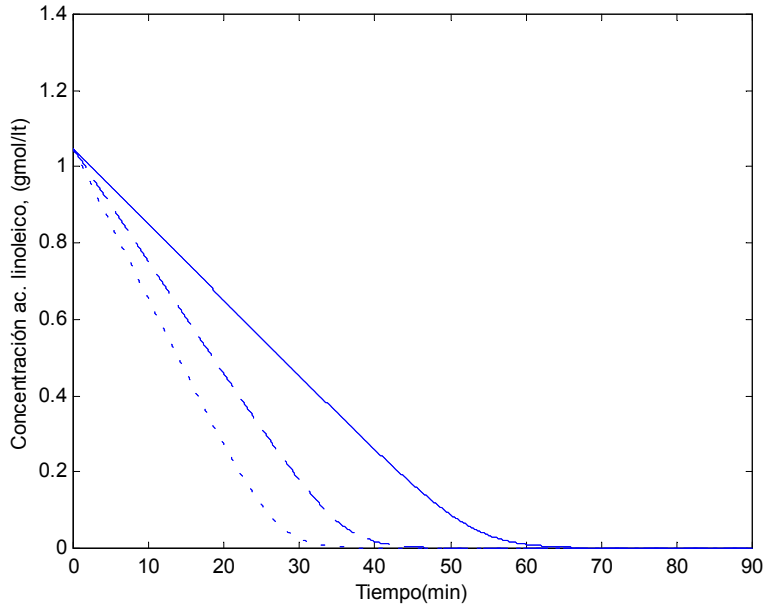


Figura 2: Influencia de la presión de operación: Concentración de ácido linoleico en función del tiempo de reacción. P=1 atm — P= 2 atm - - - P= 3 atm

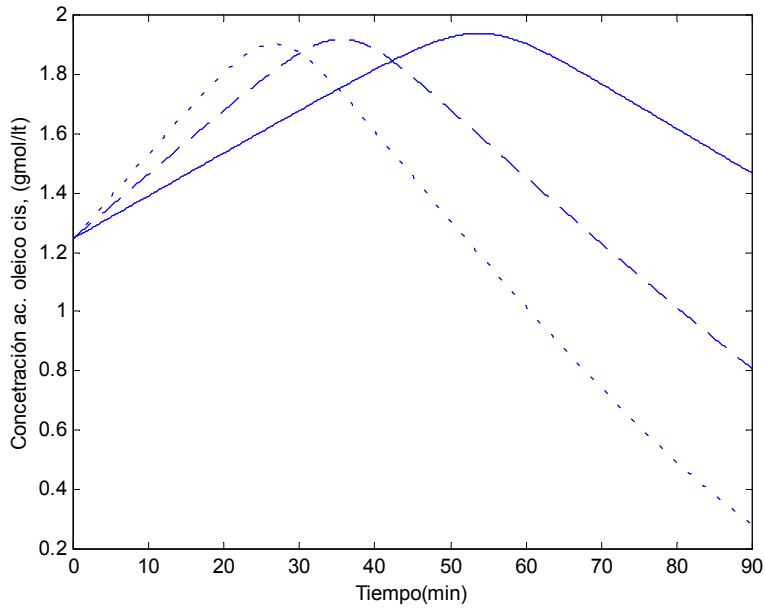


Figura 3: Influencia de la presión de operación: Concentración de ácido oleico cis en función del tiempo de reacción. P=1 atm — P= 2 atm - - - P= 3 atm

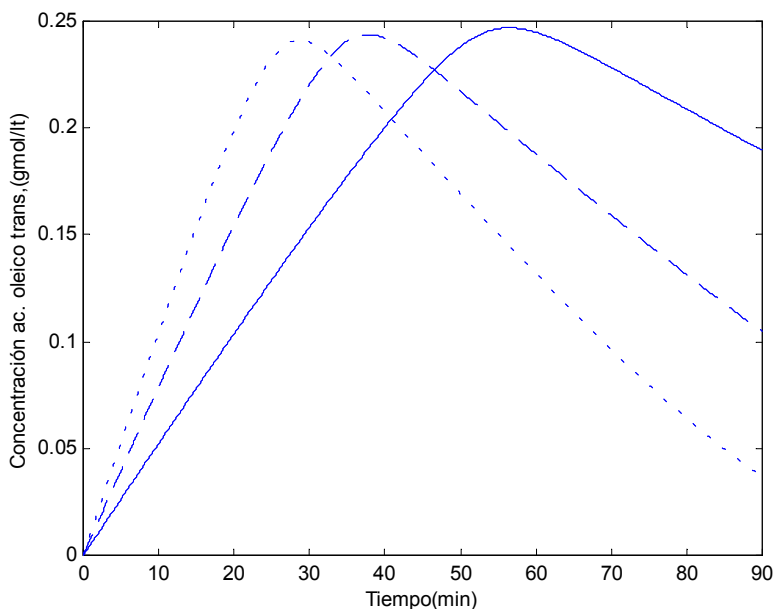


Figura 4: Influencia de la presión de operación: Concentración de ácido oleico trans en función del tiempo de reacción. P=1 atm — P= 2 atm - - - P= 3 atm

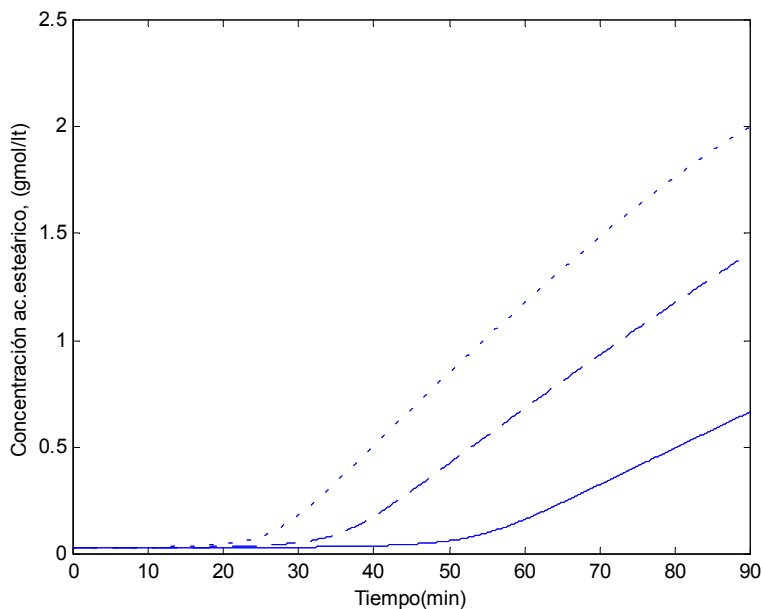


Figura 5: Influencia de la presión de operación: Concentración de ácido esteárico en función del tiempo de reacción. P=1 atm — P= 2 atm - - - P= 3 atm

El análisis de la variación de la composición del ácido esteárico muestra que aumenta con el tiempo, ya que es el producto final de la reacción. El aumento es mayor a mayores presiones, en concordancia con un aumento de la velocidad de reacción.

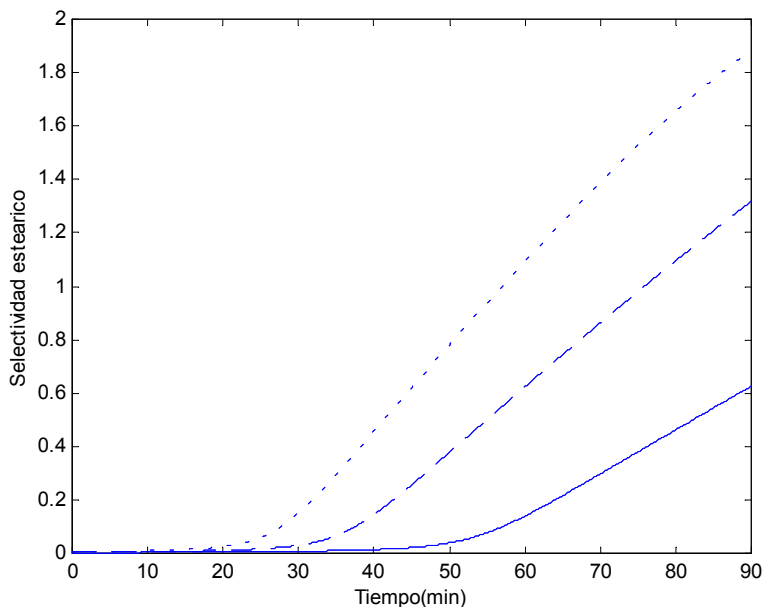


Figura 6: Influencia de la presión de operación: Selectividad ácido esteárico en función del tiempo de reacción.

P=1 atm — P=2 atm - - - P=3 atm ·····

Se ha comprobado que una concentración baja de hidrógeno favorece la isomerización frente a la hidrogenación. La concentración de hidrógeno es menor a temperaturas altas, bajas presiones, alta concentración de catalizador y baja velocidad de agitación. Las mismas condiciones aumentan la selectividad del oleico frente al esteárico⁶.

A partir de las concentraciones predichas por el modelo se calcularon las selectividades, según la definición dada en la bibliografía¹²:

$$SP = \frac{\text{moles de P formados} / \nu_P}{\text{moles de reactivo consumidos} / \nu_{A1}} = \frac{(C_P - C_{P0}) / \nu_P}{(C_{A0} - C_A) / \nu_{A1}} \quad (8)$$

donde SP es la selectividad global del producto P, A es el reactivo y ν los coeficientes estequiométricos. Cabe aclarar que la definición escrita en términos de concentración es válida para el caso de densidad constante, lo cual se ha considerado válido en este trabajo.

En las Figuras 6, 7 y 8 se muestran los valores de selectividad calculados a partir de las concentraciones, considerando como productos a los ácidos esteárico, oleico trans y oleico cis, respectivamente.

Puede deducirse que las tendencias previstas están en concordancia con lo mencionado en la bibliografía: un aumento de presión, que implica un aumento de la concentración de hidrógeno produce un aumento de la selectividad del esteárico y la disminución de las selectividades del oleico cis y del oleico trans.

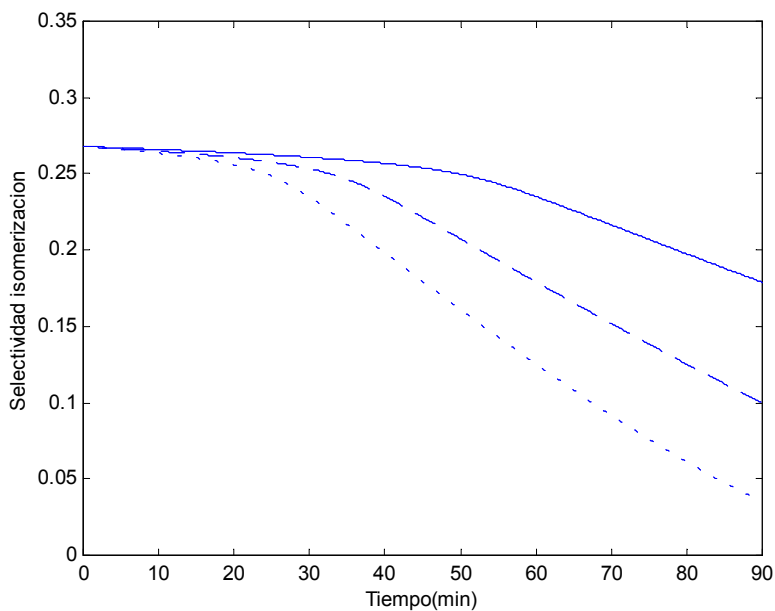


Figura 7: Influencia de la presión de operación: Selectividad isomerización en función del tiempo de reacción. P=1 atm _____ P= 2 atm - - - - P= 3 atm

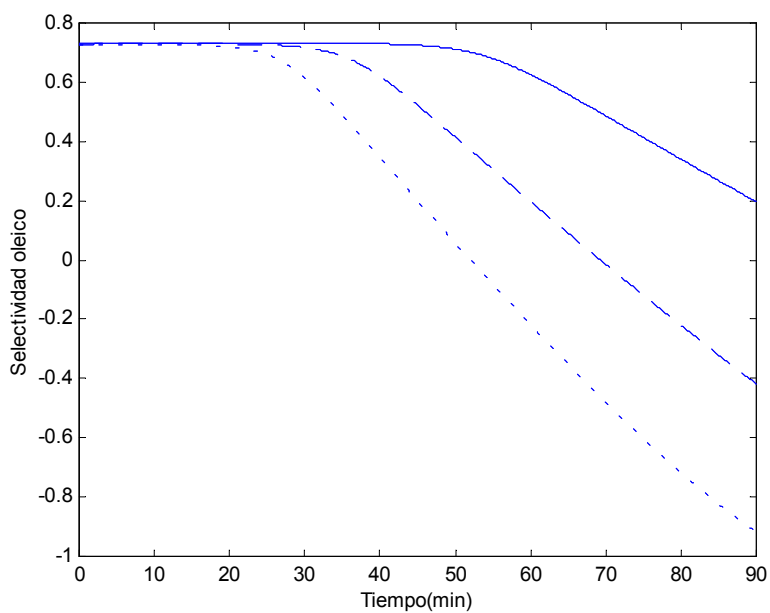


Figura 8: Influencia de la presión de operación: Concentración de ácido oleico trans en función del tiempo de reacción. P=1 atm _____ P= 2 atm - - - - P= 3 atm

4 CONCLUSIONES

Se ha obtenido un modelo matemático que permite predecir el comportamiento de la reacción de hidrogenación para el aceite de maní. Mediante un análisis de regresión de datos experimentales a dos temperaturas diferentes se han obtenido los parámetros del modelo para las condiciones operativas dadas: tipo y dosificación de catalizador, velocidad de agitación, temperatura. Los parámetros calculados presentan una desviación estándar algo elevada, lo cual debería mejorarse obteniendo una mayor cantidad de datos a cada temperatura. El modelo obtenido permite analizar la influencia de la presión de operación en la composición del aceite hidrogenado, lo que se relaciona con la velocidad y selectividad de la reacción.

5 REFERENCIAS

- [1] A. Constantinides y N. Mostoufi, *Numerical Methods for Chemical Engineers with Matlab Applications*, Prentice Hal PTR , (1999).
- [2] R.Hastert, "Hidrogenación: Principios e Historial", *Aceites y Grasas*, Septiembre 1998, 359-361, (1998).
- [3] R. Ariaansz, "Teoría de la hidrogenación", *Aceites y Grasas*, Septiembre 1998, 383-396, (1998).
- [4] Y. Hui, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Vol. II, John Wiley & Sons, (1996).
- [5] J. M. Winterbottom, *Reactor Design for Chemical Engineers*, T.J. International Ltd, (1999).
- [6] Y. Hui, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Vol. IV, John Wiley & Sons, (1996).
- [7] T. Kravarty, S. Bhatia y D. N. Saraf, "Simulation Study of Industrial Vegetable Oil Hydrogenation Reactors", *JAOCS*, **59**, 4, 157-161, (1982).
- [8] H. F. Rase, *Chemical Reactor Design for Process Plants*, John Wiley&Sons, (1977).
- [9] S. A. Moharir, S. Bhatia y D. N. Saraf. "An improved model for industrial vegetable oil hydrogenation", *JAOCS*, **60**, 4, 785-788, (1983).
- [10] V. G. Papagelakis y G. P. Demopoulos, "Reactor Models for a Series of Continuous Stirred Tank Reactors with a Gas-Liquid_Solid Leaching System". Part I, Part II , part III. *Metallurgical Transactions*, **23B**, 847-864, (1992).
- [11] *A.O.C.S. Official Methods & Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*,. 4th Edition, AOCS Press, (1994).
- [12] W. P. M. Westerterp, *Chemical Reactor Design and Operation*, John Wiley&Sons, (1987).