

ANNEX C-MODELITZACIÓ CINÈTICA

Índex

C.1-Introducció	3
C.2-Obtenció del model cinètic	3
C.3-Model 1	5
C.3.1-Resultats del model 1 a 183°C	9
C.3.2-Resultats del model 1 a 210°C	10
C.4-Model 2	12
C.4.1-Resultats del model 2 a 183°C	15
C.4.2-Resultats del model 2 a 210°C	16
C.5-Model 3	18
C.5.1-Resultats del model 3 a 183°C	23
C.5.2-Resultats del model 3 a 210°C	23
C.6-Elecció del model cinètic	25
C.7-Sensibilitat de les constants del model 3	27
C.8-Predicció dels resultats experimentals amb el model	29
C.9-Bibliografia	38





C.1- Introducció

Per a poder predir la distribució de productes que tindrem sota unes determinades condicions de funcionament és necessari fer la modelització cinètica del procés d'hidrogenació, la qual ens permetrà conèixer les equacions cinètiques que relacionen la velocitat de la reacció i els diferents paràmetres dels quals depèn. Un cop trobem el model cinètic que millor s'ajusta al nostre sistema podrem escollir les condicions òptimes de funcionament del reactor on es dugui a terme la hidrogenació.

Són molts els autors que han estudiat la cinètica de la hidrogenació d'oli de gira-sol i d'altres olis però les discrepàncies entre ells fan que quedi oberta encara la seva investigació.

C.2- Obtenció del model cinètic

Per a escollir el model cinètic que millor s'ajusta al nostre procés hem fet servir el programa Excel. S'han provat tres models diferents a dues temperatures diferents. Mitjançant la funció solver de l'excel s'estableix un sistema iteratiu en el qual la funció objectiu és la mínima diferència quadràtica entre les concentracions experimentals i les concentracions teòriques, calculades a partir de les equacions cinètiques del model a provar.

Funció objectiu = D =

$$\sum_1^n (C_L^{\text{exp}} - C_L^{\text{teòrica}})^2 + \sum_1^n (C_O^{\text{exp}} - C_O^{\text{teòrica}})^2 + \sum_1^n (C_E^{\text{exp}} - C_E^{\text{teòrica}})^2 + \sum_1^n (C_S^{\text{exp}} - C_S^{\text{teòrica}})^2 + \sum_1^n (C_H^{\text{exp}} - C_H^{\text{teòrica}})^2 \quad (\text{C.1})$$

On la lletra C majúscula es refereix a concentració en mol/m³, el superíndex "exp." es refereix a experimental, el superíndex "teòrica" es refereix a les concentracions obtingudes teòricament amb el model corresponent, i els subíndexs simbolitzen cada un



dels components. La L és per l'àcid linoleic, la O per l'oleic, la E per l'elàidic, la S per l'esteàric i la H per l'hidrogen.

Les variables del sistema són les constants que intervenen a les equacions, que seran diferents per a cada model. Per a que comenci el procés iteratiu s'ha de partir d'uns valors inicials de les constants. Aquests valors inicials s'obtenen després de linealitzar el sistema d'equacions que tinguem i resoldre'l amb l'ajuda del programa Matlab.

Per tal que els valors obtinguts siguin coherents, s'imposen certes restriccions al programa. Són les següents:

1. $K > 0,00001$
2. $C_L < C_{L0}$
3. $C_O > 0,0001$
4. $C_E > 0,0001$
5. $C_S > C_{S0}$
6. $C_H < C_{H0}$

On les "K" són les constants cinètiques o d'adsorció, les primeres expressades en $[m^{9/2}/(Kg \cdot s \cdot mol^{1/2})]$ o $[m^6/(Kg \cdot s \cdot mol)]$ i les segones expressades en (m^3/mol) . Les "C" expressen concentracions en (mol/m^3) . Les "C" que porten el subíndex 0 són inicials i les que no el porten són finals.

Tal com es pot veure, les restriccions s'imposen per tal que les concentracions teòriques siguin lògiques, és a dir, que l'àcid linoleic es consumeixi durant la reacció, que l'àcid esteàric de sortida sigui major que el d'entrada seguint la tendència de la formació d'aquest compost durant el procés d'hidrogenació, etc...

Un cop acabat el procés iteratiu, obtindrem unes constants per cada una de les temperatures que ens ajustaran el nostre sistema amb un cert error. El model cinètic amb el qual obtinguem menor diferència entre les concentracions experimentals i les teòriques



serà el que escollirem, sempre tenint en compte al mateix temps la coherència dels valors obtinguts.

Els tres models que s'han provat per tal de fer la modelització cinètica són els següents:

C.3- Model 1

Aquest model està basat en un model que publicaren Fillion i Morsi [1], els quals proposen el següent mecanisme de reacció:

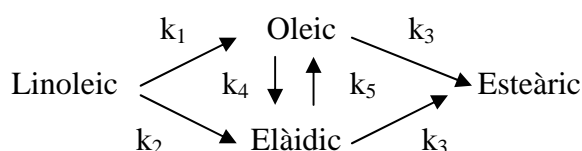


Figura (C.1)- Mecanisme de reacció del model 1

Els autors anteriorment esmentats [1] proposen aquest model per a un procés d'hidrogenació d'oli de gira-sol realitzat amb un catalitzador de Ni/Al₂O₃ (0,02-0,16 wt% Ni), i operant a un rang de temperatures entre 383 i 443 K i un rang de pressions entre 0,12 i 0,68 MPa. Per realitzar els seus experiments, els autors van fer servir nitrogen pur i hidrogen.

Tot i les diferències entre les seves condicions operatives i les que es tenien en el nostre cas s'ha considerat aquest model per tractar-se d'hidrogenació d'oli de gira-sol i per dur-se a terme amb un catalitzador amb base d'alúmina.

Les suposicions que fan Morsi i Fillion [1] són les següents:



-Adsorció no competitiva. Les molècules d'hidrogen i els dobles enllaços dels triglicèrids són adsorbits en diferents llocs actius del catalitzador.

-Les constants d'adsorció d'equilibri pel doble enllaç cis i trans són iguals.

-Es considera adsorció dissociativa de l'hidrogen. Per aquesta raó el terme d'adsorció de l'hidrogen es troba elevat a 0,5 [2].

-L'oleic i l'elàidic són hidrogenats de la mateixa manera cap a l'esteàric.

-L'ordre de reacció respecte l'hidrogen és 1.

En el nostre cas hem tingut en compte totes les suposicions anteriors menys l'última. Es considera que l'ordre de reacció és 0,5 en totes les reaccions excepte en les que porten a la formació d'esteàric. Aquesta suposició està basada en l'estudi fet per Eliana Ramírez [3] i en els resultats obtinguts a partir de les dades experimentals (annex B).

A més a més, en el nostre cas, tal com s'ha vist en els resultats de les proves experimentals (annex B), l'etapa controlant és la reacció, fet que ens porta a la introducció d'un exponent al denominador de les equacions cinètiques. Segons Froment i Bischoff [4] quan l'etapa controlant és la reacció a la superfície l'exponent del denominador és 3.

Tenint en compte totes les suposicions anteriors, es proposen les equacions diferencials següents:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = \frac{(-k_1 - k_2)C_L C_H^{1/2}}{(1 + K_L C_L + K_{oe}(C_o + C_e) + \sqrt{C_H K_H})^3} \quad (C.2)$$

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} = \frac{k_1 C_L C_H^{1/2} + k_5 C_e C_H^{1/2} - k_4 C_o C_H^{1/2} - k_3 C_o C_H}{(1 + K_L C_L + K_{oe}(C_o + C_e) + \sqrt{C_H K_H})^3} \quad (C.3)$$



$$\frac{\partial C_e}{\partial t} = \frac{k_2 C_L C_H^{1/2} + k_4 C_o C_H^{1/2} - k_5 C_e C_H^{1/2} - k_3 C_e C_H}{(1 + K_L C_L + K_{oe} (C_o + C_e) + \sqrt{C_H K_H})^3} \quad (C.4)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{k_3 C_o C_H + k_3 C_e C_H}{(1 + K_L C_L + K_{oe} (C_o + C_e) + \sqrt{C_H K_H})^3} \quad (C.5)$$

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = \frac{-3(k_1 C_L C_H^{1/2} + k_2 C_L C_H^{1/2} + k_3 (C_o + C_e) C_H)}{(1 + K_L C_L + K_{oe} (C_o + C_e) + \sqrt{C_H K_H})^3} \quad (C.6)$$

On les k minúscules són les constants cinètiques de les reaccions indicades a l'esquema (2) i les K majúscules són les constants d'adsorció. Els subíndex indiquen de quin component és la constant, sent la "L" l'indicador de linoleic, la "o" indicador d'oleic, la "e" d'elàidic, la "S" d'esteàric i la "H" d'hidrogen.

En el nostre cas estem treballant amb un reactor CSTR. El balanç de matèria per un component que es consumeix al llarg de la reacció en un reactor d'aquest tipus és el següent:

$$\begin{aligned} [\text{Acumulació}] &= [\text{Entrada}] - [\text{Sortida}] + [\text{Generació}] = \\ 0 &= C_0 Q - C_0 Q(1-x) - (-r)W \end{aligned} \quad (C.7)$$

On C_0 és la concentració inicial, x és la conversió, Q és el cabal, W és el pes del catalitzador, i r és la velocitat de reacció.

Desenvolupant el balanç anterior (C.7) arribem a l' expressió de la velocitat de reacció per un CSTR:

$$(+r) = \frac{(C - C_0)}{\frac{W}{Q}} \quad (C.8)$$



On C és la concentració final, C_0 és la concentració inicial, W és el pes del catalitzador i Q és el cabal total.

Aquesta equació de la velocitat (C.9) es pot aplicar a cada un dels components implicats en la hidrogenació de manera que igualant-la a les expressions (C.2)-(C.6) obtindríem 5 equacions en les quals podríem aïllar la concentració final (teòrica) de cada un dels components. Les expressions són les següents:

$$C_L = \frac{\frac{W}{Q} [(-k_1 - k_2)C_L C_H^{1/2}]}{(1 + K_L C_L + K_{oe}(C_o + C_e) + \sqrt{C_H K_H})^3} + C_{0L} \quad (C.9)$$

$$C_o = \frac{\frac{W}{Q} [k_1 C_L C_H^{1/2} + k_5 C_e C_H^{1/2} - k_4 C_o C_H^{1/2} - k_3 C_o C_H]}{(1 + K_L C_L + K_{oe}(C_o + C_e) + \sqrt{C_H K_H})^3} + C_{0o} \quad (C.10)$$

$$C_e = \frac{\frac{W}{Q} [k_2 C_L C_H^{1/2} + k_4 C_o C_H^{1/2} - k_5 C_e C_H^{1/2} - k_3 C_e C_H]}{(1 + K_L C_L + K_{oe}(C_o + C_e) + \sqrt{C_H K_H})^3} + C_{0e} \quad (C.11)$$

$$C_s = \frac{\frac{W}{Q} [k_3 C_o C_H + k_3 C_e C_H]}{(1 + K_L C_L + K_{oe}(C_o + C_e) + \sqrt{C_H K_H})^3} + C_{0s} \quad (C.12)$$

$$C_H = \frac{\frac{W}{Q} [-3(k_1 C_L C_H^{1/2} + k_2 C_L C_H^{1/2} + k_3(C_o + C_e)C_H)]}{(1 + K_L C_L + K_{oe}(C_o + C_e) + \sqrt{C_H K_H})^3} + C_{0H} \quad (C.13)$$

Aquestes expressions de les concentracions finals [(C.9)-(C.13)] són les que introduïm al full de càlcul de l'excel. La funció solver ens permetrà trobar unes constants que faran que la diferència entre les concentracions teòriques i les experimentals sigui la mínima possible.



C.3.1- Resultats del model 1 a 183°C

Després de tot el procés iteratiu, les constants obtingudes a 183°C són les següents:

Constant	Valor	Unitats
k_1	0,002178416	$m^{9/2}/(kg \cdot s \cdot mol^{1/2})$
k_2	0,000467318	$m^{9/2}/(kg \cdot s \cdot mol^{1/2})$
k_3	0,00176874	$m^6/(kg \cdot s \cdot mol)$
k_4	0,004022102	$m^{9/2}/(kg \cdot s \cdot mol^{1/2})$
k_5	0,026805671	$m^{9/2}/(kg \cdot s \cdot mol^{1/2})$
K_L	0,009392	m^3/mol
K_{oe}	0,00001	m^3/mol
K_H	0,000548507	m^3/mol

Taula C.1- Constants obtingudes amb el model 1 a 183°C.

La suma de les diferències quadràtiques de les concentracions D , (C.1), és 0,001895 mol^2/m^6 .

Per a fer-nos una idea més aproximada de l'error que tenim amb aquest model introduïm el concepte de desviació tipus, que s'expressa de la manera següent:

$$S = \sqrt{\frac{D}{N}} \quad (C.14)$$

On D és la funció objectiu (C.1) i N és el número de concentracions mesurades. En el nostre cas, com que tenim 5 components i 5 experiments a la temperatura de 183°C, N serà 25. La desviació tipus a aquesta temperatura serà:

$$S = 0,008705 \text{ mol}/m^3$$



C.3.2- Resultats del model 1 a 210°C

Les constants obtingudes a aquesta temperatura són:

Constant	Valor	Unitats
k_1	0,004375582	$m^{9/2}/(kg \cdot s \cdot mol^{1/2})$
k_2	0,001093923	$m^{9/2}/(kg \cdot s \cdot mol^{1/2})$
k_3	0,001918453	$m^6/(kg \cdot s \cdot mol)$
k_4	0,005616701	$m^{9/2}/(kg \cdot s \cdot mol^{1/2})$
k_5	$1,66152 \cdot 10^{-5}$	$m^{9/2}/(kg \cdot s \cdot mol^{1/2})$
K_L	0,093798035	m^3/mol
K_{oe}	0,084315512	m^3/mol
K_H	0,000248657	m^3/mol

Taula C.2- Constants obtingudes amb el model 1 a 210°C.

A aquesta temperatura també tenim 5 experiments, per tant N també serà 25.

Els valors dels paràmetres D (C.1) i S (C.14) són:

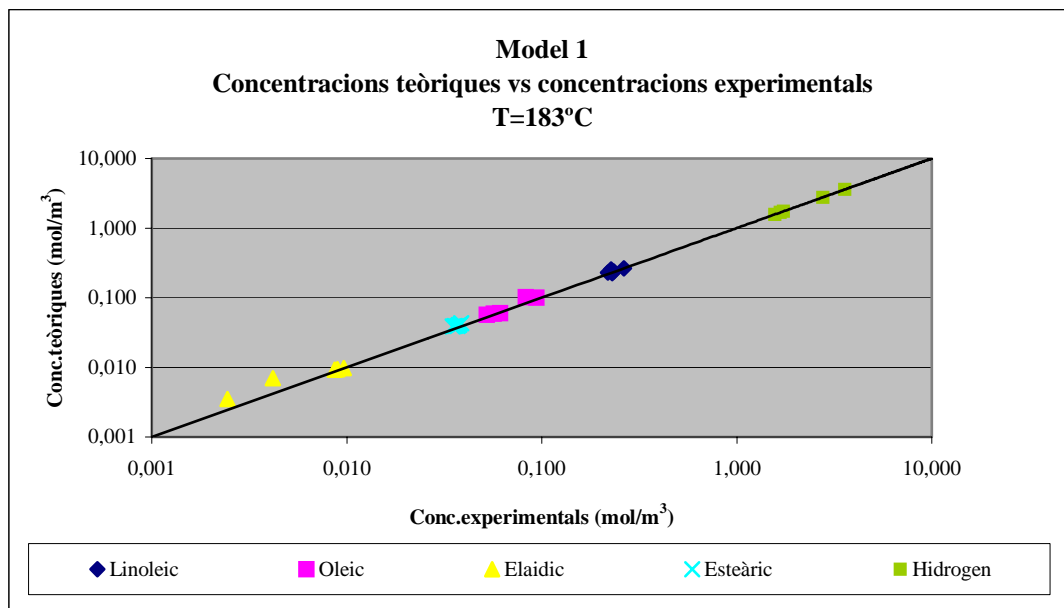
$$D = 0,003529 \text{ mol}^2/\text{m}^6$$

$$S = 0,011881 \text{ mol}/\text{m}^3$$

Observem com s'ajusta millor la temperatura de 183°C que la de 210°C.

A continuació mostrem els gràfics que relacionen les concentracions teòriques amb les concentracions experimentals per veure com s'ajusten tots els components.





Figura(C.2)- Concentracions teòriques del model 1 vs concentracions experimentals T=183°C.

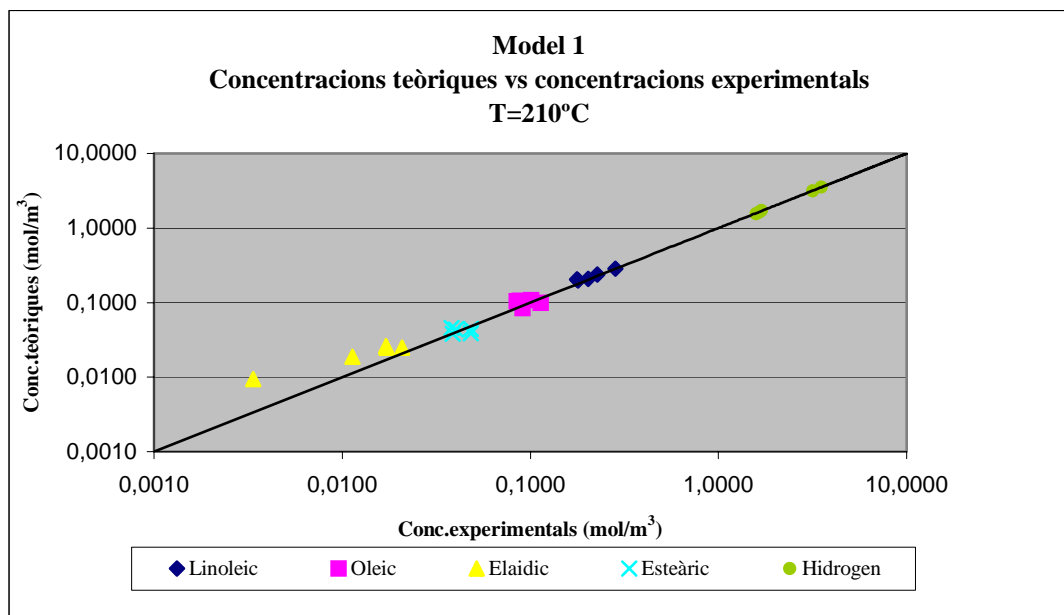


Figura (C.3)- Concentracions teòriques del model 1 vs concentracions experimentals T=210°C.



C.4- Model 2

Aquest model es basa en el model que publicaren L.Devetta i els seus col·laboradors[5]. Els autors proposen un model molt simplificat d'hidrogenació. Els seus experiments es centren en la hidrogenació d'una cetona biinsaturada i consideren que tots els isòmers es comporten d'igual manera, agrupant-los com un sol component. Com que en el nostre cas partim d'oli de gira-sol i ens interessa conèixer les concentracions de cada un dels compostos monoinsaturats, ens basarem en el següent esquema, molt semblant al de la figura (C.1) però introduint una constant diferent per a la reacció d'elàidic a esteàric:

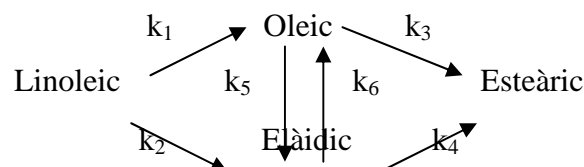


Figura (C.4)- Mecanisme de reacció del model 2.

Els autors citats [5] utilitzen pels seus experiments CO_2 supercrític com a solvent i un catalitzador de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,5 Pd wt%). El rang de temperatures al qual treballen és de 323-453K i la pressió és de 20 MPa. Pel fet de treballar amb un fluid supercrític com a solvent i utilitzar el mateix catalitzador que en el nostre cas s'han tingut en compte les equacions de velocitat que proposa el grup de Devetta [5].

Les suposicions que els autors fan per a formular les expressions de velocitat de les diferents substàncies que intervenen en el procés d'hidrogenació són les següents:

- Adsorció no competitiva. Les molècules d'hidrogen i els dobles enllaços dels triglicèrids són absorbits en diferents llocs actius del catalitzador.

- Les constants de velocitat de les reaccions elementals depenen únicament de la temperatura, seguint la llei d'Arrhenius. En el nostre cas, al tenir un reactor isotèrmic, considerarem que són constants durant tot el procés.



- Es considera adsorció dissociativa de l'hidrogen. Per aquesta raó s'introdueix una arrel quadrada al terme d'adsorció de l'hidrogen [2].

- Es considera que l'etapa controlant és la reacció a la superfície del catalitzador.

- Es considera que l'ordre de reacció respecte l'hidrogen és 1.

En el nostre cas assumirem totes les anteriors suposicions exceptuant l'última, ja que com hem dit en el model anterior s'ha comprovat que sota les condicions que treballem l'ordre de reacció respecte l'hidrogen és 0,5 per totes les reaccions menys per les que comporten la hidrogenació dels compostos monoinsaturats.

Les expressions de les velocitats de reacció que proposa Devetta [5] són semblants a les del model proposat per Fillion [1] però introduint les constants d'adsorció al numerador juntament amb l'expressió cinètica:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = \frac{(-k_1 - k_2)C_L C_H^{1/2} K_L K_H}{(1 + K_L C_L + K_{oe}(C_o + C_e) + \sqrt{C_H K_H})^3} \quad (\text{C.15})$$

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} = \frac{k_1 C_L C_H^{1/2} K_L K_H + k_6 C_e C_H^{1/2} K_e K_H - k_5 C_o C_H^{1/2} K_o K_H - k_3 C_o C_H K_o K_H}{(1 + K_L C_L + K_o C_o + K_e C_e + \sqrt{C_H K_H})^3} \quad (\text{C.16})$$

$$\frac{\partial C_e}{\partial t} = \frac{k_2 C_L C_H^{1/2} K_L K_H + k_5 C_o C_H^{1/2} K_o K_H - k_6 C_e C_H^{1/2} K_e K_H - k_4 C_e C_H K_e K_H}{(1 + K_L C_L + K_o C_o + K_e C_e + \sqrt{C_H K_H})^3} \quad (\text{C.17})$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{k_3 C_o C_H K_o K_H + k_4 C_e C_H K_e K_H}{(1 + K_L C_L + K_o C_o + K_e C_e + \sqrt{C_H K_H})^3} \quad (\text{C.18})$$



$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = \frac{-3(k_1 C_L C_H^{1/2} K_L K_H + k_2 C_L C_H^{1/2} K_L K_H + k_3 C_o C_H K_o K_H + k_4 C_e C_H K_e K_H)}{(1 + K_L C_L + K_o C_o + K_e C_e + \sqrt{C_H K_H})^3}$$

(C.19)

En aquest cas, tal com es pot observar, tenim una constant d'adsorció diferent per l'oleic i per l'elàidic.

Aplicant l'equació (C.8) a cada component, igualant-la a l'expressió de velocitat de reacció que correspongui [(C.15)-(C.19)], i aïllant la concentració final, obtenim les següents expressions de concentracions finals teòriques:

$$C_L = \frac{\frac{W}{Q} [(-k_1 - k_2) C_L C_H^{1/2} K_L K_H]}{(1 + K_L C_L + K_{oe} (C_o + C_e) + \sqrt{C_H K_H})^3} + C_{0L}$$

(C.20)

$$C_o = \frac{\frac{W}{Q} [k_1 C_L C_H^{1/2} K_L K_H + k_6 C_e C_H^{1/2} K_e K_H - k_5 C_o C_H^{1/2} K_o K_H - k_3 C_o C_H K_o K_H]}{(1 + K_L C_L + K_o C_o + K_e C_e + \sqrt{C_H K_H})^3} + C_{0o}$$

(C.21)

$$C_e = \frac{\frac{W}{Q} [k_2 C_L C_H^{1/2} K_L K_H + k_5 C_o C_H^{1/2} K_o K_H - k_6 C_e C_H^{1/2} K_e K_H - k_4 C_e C_H K_e K_H]}{(1 + K_L C_L + K_o C_o + K_e C_e + \sqrt{C_H K_H})^3} + C_{0e}$$

(C.22)

$$C_s = \frac{\frac{W}{Q} [k_3 C_o C_H K_o K_H + k_4 C_e C_H K_e K_H]}{(1 + K_L C_L + K_o C_o + K_e C_e + \sqrt{C_H K_H})^3} + C_{0s}$$

(C.23)



$$C_H = \frac{-3 \frac{W}{Q} \left[k_1 C_L C_H^{1/2} K_L K_H + k_2 C_L C_H^{1/2} K_L K_H + k_3 C_o C_H K_o K_H + k_4 C_e C_H K_e K_H \right]}{(1 + K_L C_L + K_o C_o + K_e C_e + \sqrt{C_H K_H})^3} + C_{oH} \quad (\text{C.24})$$

Aquestes expressions [(C.20)-(C.24)] són les que es calcularan teòricament a partir de les constants que resultin del mètode iteratiu resolt per l'excel.

C.4.1- Resultats del model 2 a 183°C

Després de tot el procés iteratiu, les constants obtingudes a 183°C són les següents:

Constant	Valor	Unitats
k ₁	1,424250819	m ^{9/2} /(kg·s·mol ^{1/2})
k ₂	0,356062705	m ^{9/2} /(kg·s·mol ^{1/2})
k ₃	0,632152098	m ⁶ /(kg·s·mol)
k ₄	0,306247381	m ⁶ /(kg·s·mol)
k ₅	4,025105147	m ^{9/2} /(kg·s·mol ^{1/2})
k ₆	6,509630400	m ^{9/2} /(kg·s·mol ^{1/2})
K _L	0,141335749	m ³ /mol
K _o	0,182066693	m ³ /mol
K _e	0,366830039	m ³ /mol
K _H	0,026616006	m ³ /mol

Taula C.3- Constants obtingudes amb el model 2 a 183°C.

Els valors dels paràmetres D (C.1) i S (C.14) són:

$$D = 0,001894 \text{ mol}^2/\text{m}^6$$

$$S = 0,008704 \text{ mol}/\text{m}^3$$

C.4.2- Resultats del model 2 a 210°C

Les constants obtingudes a 210°C són:



Constant	Valor	Unitats
k ₁	1,790909000	m ^{9/2} /(kg·s·mol ^{1/2})
k ₂	0,447727188	m ^{9/2} /(kg·s·mol ^{1/2})
k ₃	1,181057006	m ⁶ /(kg·s·mol)
k ₄	0,833013058	m ⁶ /(kg·s·mol)
k ₅	1,637670882	m ^{9/2} /(kg·s·mol ^{1/2})
k ₆	0,00001	m ^{9/2} /(kg·s·mol ^{1/2})
K _L	0,428862027	m ³ /mol
K _o	0,178563423	m ³ /mol
K _e	0,000348297	m ³ /mol
K _H	0,013059277	m ³ /mol

Taula C.4- Constants obtingudes amb el model 2 a 210°C.

Els valors dels paràmetres D (C.1) i S (C.14) són:

$$D=0,002645 \text{ mol}^2/\text{m}^6$$

$$S= 0,010286 \text{ mol}/\text{m}^3$$

Els gràfics que representen les concentracions teòriques obtingudes amb el model 2 en funció de les concentracions experimentals per a les dues temperatures de treball són presentats a continuació.

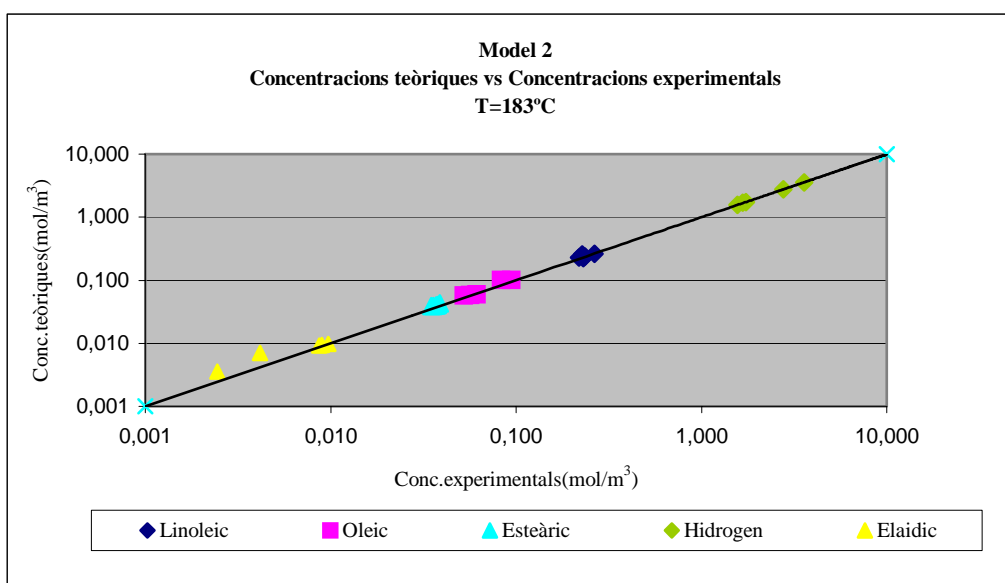


Figura C.5- Concentracions teòriques del model 2 vs concentracions experimentals a $T=183^{\circ}\text{C}$.

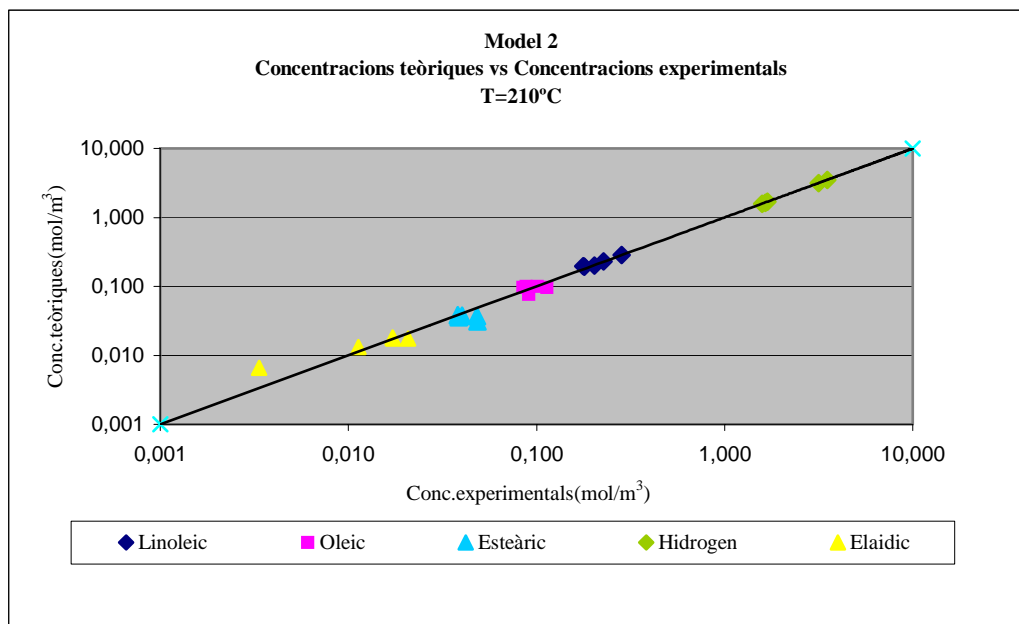


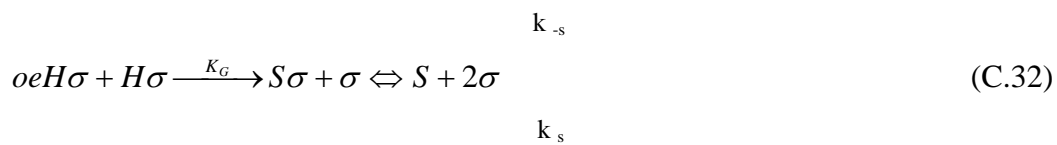
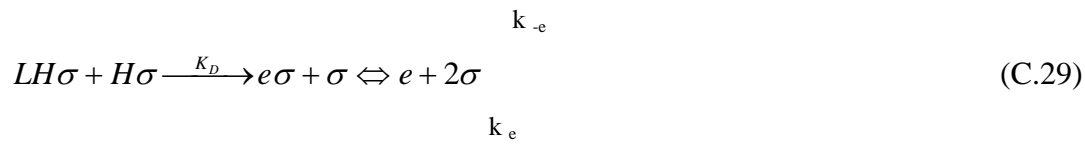
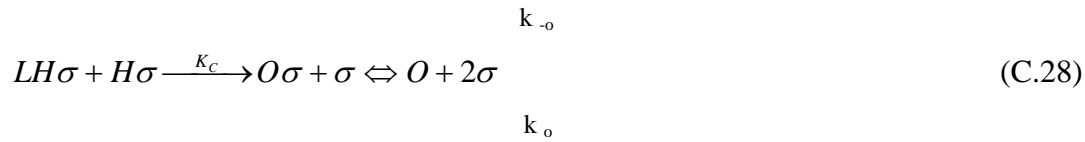
Figura C.6- Concentracions teòriques del model 2 vs concentracions experimentals a $T=210^{\circ}\text{C}$.

C.5- Model 3

Aquest model està basat en el model que proposen Hashimoto i els seus col·laboradors [6], que alhora van agafar com a referència les publicacions d' Eldib i Albright [7]. Aquests últims treballaren amb un reactor semi-batch per a hidrogenar oli de cotó a un rang de pressions entre 0,1 i 0,9 MPa i entre 125 i 412 K. El catalitzador que utilitzaren era de níquel.

Els autors [6] proposen el mateix esquema utilitzat en el model 2 (figura C.4). Les velocitats de reacció que proposen parteixen del següent mecanisme de reacció, el qual està basat en el concepte original d'Allen i Kiess [8].





On σ representa un centre actiu no ocupat a la superfície del catalitzador, $H\sigma$, $L\sigma$, $o\sigma$, $e\sigma$ i $S\sigma$ es refereixen a les formes adsorbides de l'hidrogen, del linoleic, de l'oleic, de l'elàidic i de l'esteàric. $LH\sigma$ és un complex adsorbit que es forma per l'atac d'un àtom d'hidrogen sobre un dels dos dobles enllaços del linoleic, i $oeH\sigma$ és un complex adsorbit format a partir dels àcids grassos monoinsaturats. Conté tant la configuració cis com la trans.

La restriccions aplicades a les constants de velocitat són:

$$k_{-B} \ll (k_C + k_D) \sqrt{K_A} \sqrt{C_H} \quad (C.33)$$

$$k_{-E} + k_{-F} \gg k_G \sqrt{K_A} \sqrt{C_H} \quad (C.34)$$

Les suposicions que van fer els autors alhora d'escollir la cinètica per a la hidrogenació van ser les següents:

- L'ordre de les reaccions respecte l'hidrogen és 0,5 en totes respecte en les d'hidrogenació de compostos monoinsaturats, on és 1. L'arrel quadrada de la concentració d'hidrogen indica que els àtoms d'hidrogen formats per la dissociació de les molècules d'hidrogen a la superfície del catalitzador juguen un paper important a la reacció.

- Les velocitats d'adsorció i desorció són molt ràpides comparades amb les reaccions que es donen a la superfície del catalitzador, que arriben fàcilment a l'equilibri.

- La superfície del catalitzador es cobreix uniformement pels components adsorbits. A causa d'això la concentració dels llocs d'adsorció no ocupats és pràcticament independent de la concentració dels components a la fase líquida durant la reacció.

Tenint en compte les suposicions i les restriccions [(C.33)-(C.34)] explicades s'obtenen les següents expressions de velocitat:



$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = -k_1 C_L C_H^{1/2} - k_2 C_L C_H^{1/2} \quad (\text{C.35})$$

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} = k_1 C_L C_H^{1/2} + k_6 C_e C_H^{1/2} - k_5 C_o C_H^{1/2} - k_3 C_o C_H \quad (\text{C.36})$$

$$\frac{\partial C_e}{\partial t} = k_2 C_L C_H^{1/2} + k_5 C_o C_H^{1/2} - k_6 C_e C_H^{1/2} - k_4 C_e C_H \quad (\text{C.37})$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_3 C_o C_H K_o K_H + k_4 C_e C_H K_e K_H \quad (\text{C.38})$$

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = -3(k_1 C_L C_H^{1/2} + k_2 C_L C_H^{1/2} + k_3 C_o C_H + k_4 C_e C_H) \quad (\text{C.39})$$

On :

$$k_1 = \frac{k_C k_B (\sigma_0)^2 K_L \sqrt{K_A}}{(k_C + k_D)} \quad (\text{C.40})$$

$$k_2 = \frac{k_D k_B (\sigma_0)^2 K_L \sqrt{K_A}}{(k_C + k_D)} \quad (\text{C.41})$$

$$k_3 = \frac{k_G k_E (\sigma_0)^2 K_o \sqrt{k_A}}{(k_{-E} + k_{-F})} \quad (\text{C.42})$$

$$k_4 = \frac{k_G k_F (\sigma_0)^2 K_e \sqrt{k_A}}{(k_{-E} + k_{-F})} \quad (\text{C.43})$$

$$k_5 = \frac{k_E k_{-F} (\sigma_0)^2 K_o \sqrt{K_A}}{(k_{-E} + k_{-F})} \quad (\text{C.44})$$



$$k_6 = \frac{k_{-E}k_F(\sigma_0)^2 K_e \sqrt{K_A}}{(k_{-E} + k_{-F})} \quad (\text{C.45})$$

$$K_A = \frac{k_A}{k_{-A}} \quad (\text{C.46})$$

$$K_L = \frac{k_L}{k_{-L}} \quad (\text{C.47})$$

$$K_o = \frac{k_o}{k_{-o}} \quad (\text{C.48})$$

$$K_e = \frac{k_e}{k_{-e}} \quad (\text{C.49})$$

$$K_s = \frac{k_s}{k_{-s}} \quad (\text{C.50})$$

Les K representen les constants d'equilibri de l'adsorció, k_c , k_D , k_E , k_F i k_G les constants de velocitat de les respectives reaccions elementals. La k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 , k_6 són les constants de velocitat de la reacció estequiomètrica, i finalment $(\sigma)^2$ és la concentració dels llocs actius de la superfície del catalitzador.

Aplicant l'equació (C.8) a cada component, igualant-la a l'expressió de velocitat de reacció que correspongui [(C.35)-(C.39)], i aïllant la concentració final, obtenim les següents expressions de concentracions finals teòriques:

$$C_L = \frac{W}{Q}(-k_1 C_L C_H^{1/2} - k_2 C_L C_H^{1/2}) + C_{0L} \quad (\text{C.51})$$



$$C_o = \frac{W}{Q} (k_1 C_L C_H^{1/2} + k_6 C_e C_H^{1/2} - k_5 C_o C_H^{1/2} - k_3 C_o C_H) + C_{0o} \quad (\text{C.52})$$

$$C_e = \frac{W}{Q} (k_2 C_L C_H^{1/2} + k_5 C_o C_H^{1/2} - k_6 C_e C_H^{1/2} - k_4 C_e C_H) + C_{0e} \quad (\text{C.53})$$

$$C_s = \frac{W}{Q} (k_3 C_o C_H + k_4 C_e C_H) + C_{0s} \quad (\text{C.54})$$

$$C_H = -3 \frac{W}{Q} (k_1 C_L C_H^{1/2} + k_2 C_L C_H^{1/2} + k_3 C_o C_H + k_4 C_e C_H) + C_{0H} \quad (\text{C.55})$$

Aquestes expressions [(C.51)-(C.55)] són les que es calcularan teòricament a partir de les constants que s'obtinguin després d'haver realitzat el mètode iteratiu de l'Excel.

C.5.1- Resultats del model 3 a 183°C

Després de tot el procés iteratiu, les constants obtingudes a 183°C són les següents:

Constant	Valor	Unitats
k ₁	0,002338882	m ^{9/2} /(kg·s·mol ^{1/2})
k ₂	0,000173086	m ^{9/2} /(kg·s·mol ^{1/2})
k ₃	0,002482708	m ⁶ /(kg·s·mol)
k ₄	0,001246634	m ⁶ /(kg·s·mol)
k ₅	0,006298896	m ^{9/2} /(kg·s·mol ^{1/2})
k ₆	0,032406459	m ^{9/2} /(kg·s·mol ^{1/2})



Taula C.5- Constants obtingudes amb el model 3 a T=183°C.

Els valors dels paràmetres D (C.1) i S (C.14) són:

$$D = 0,001900 \text{ mol}^2/\text{m}^6$$

$$S = 0,008726 \text{ mol}/\text{m}^3$$

C.5.2- Resultats del model 3 a 210°C

Les constants obtingudes a 210°C són:

Constant	Valor	Unitats
k ₁	0,003676512	m ^{9/2} /(kg·s·mol ^{1/2})
k ₂	0,000919128	m ^{9/2} /(kg·s·mol ^{1/2})
k ₃	0,002233435	m ⁶ /(kg·s·mol)
k ₄	0,00001	m ⁶ /(kg·s·mol)
k ₅	0,003502771	m ^{9/2} /(kg·s·mol ^{1/2})
k ₆	0,00001	m ^{9/2} /(kg·s·mol ^{1/2})

Taula C.6- Constants obtingudes amb el model 3 a 210°C.

Els valors dels paràmetres D (C.1) i S (C.14) són:

$$D = 0,004289 \text{ mol}^2/\text{m}^6$$

$$S = 0,013097 \text{ mol}/\text{m}^3$$

A continuació es presenten els gràfics que relacionen les concentracions teòriques del model 3 en funció de les concentracions experimentals.



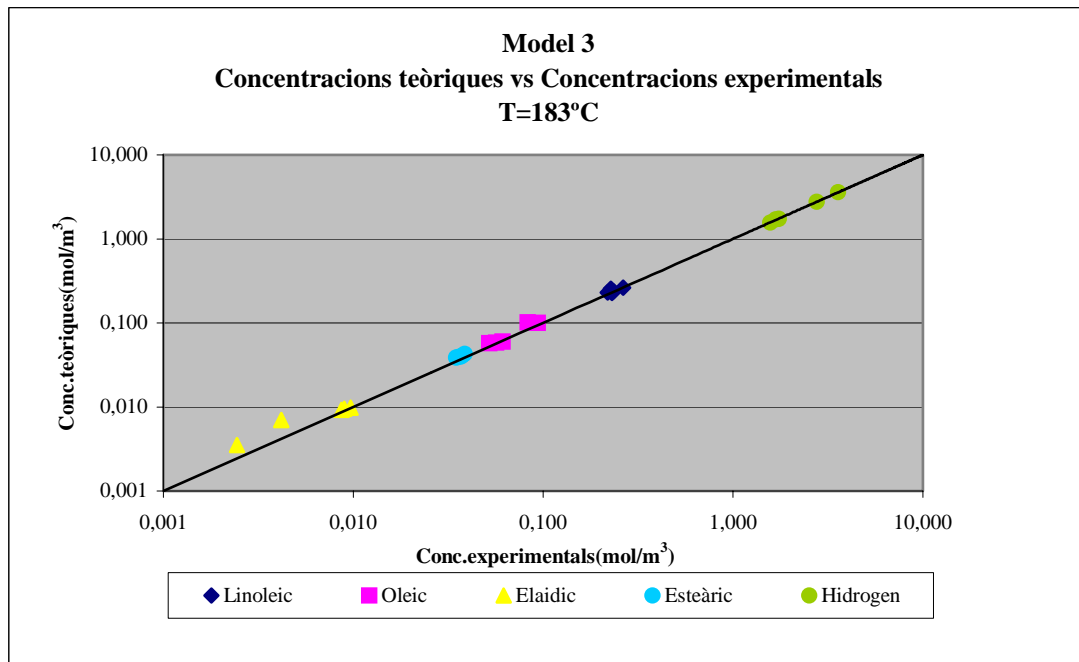


Figura C.7-Concentracions teòriques del model 3 vs concentracions experimentals a T=183°C.

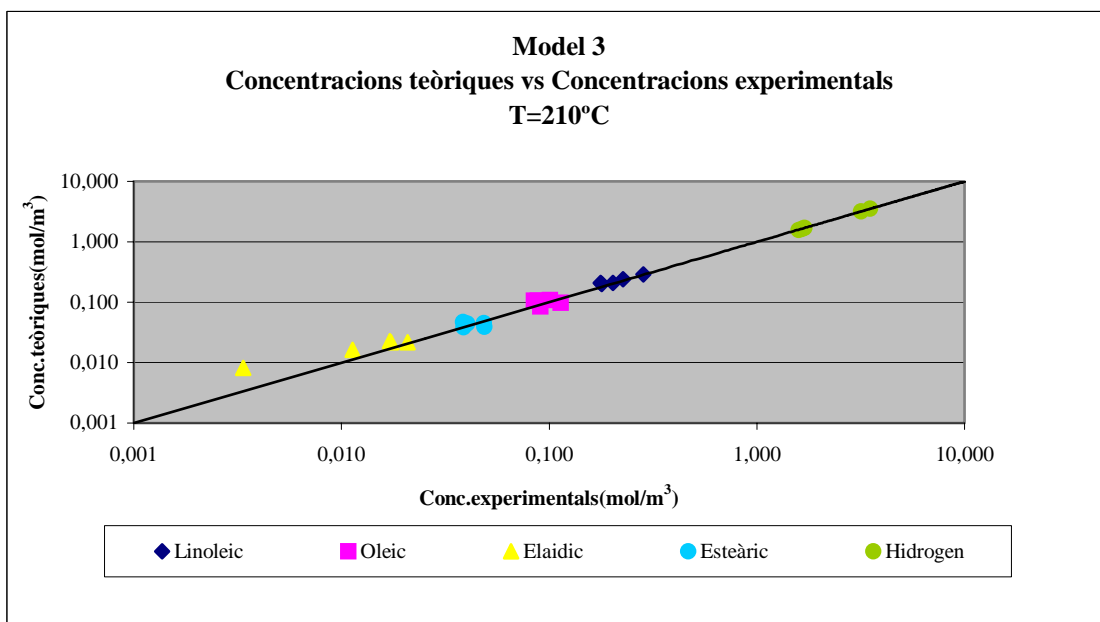


Figura C.8-Concentracions teòriques del model 3 vs concentracions experimentals a T=210°C.



C.6- Elecció del model cinètic

Tal com ja s'ha dit anteriorment l'objectiu de la modelització cinètica és trobar el model que mitjançant les seves equacions cinètiques permeti preveure d'una manera més fiable les concentracions i les condicions que es tindrien treballant d'una manera determinada amb el sistema que s'ha fet servir per a realitzar les proves experimentals.

Per a trobar el model cinètic s'han ajustat els resultats experimentals amb tres models basats en diferents articles publicats.

Un cop estudiats els tres models podem observar que l'error derivat de les diferències entre les concentracions experimentals i les teòriques és pràcticament el mateix pels tres. Podem veure com a 210°C l'error sempre és major que a 183°C tot i que és del mateix ordre. Així doncs, no podem discriminar cap dels tres models basant-nos en l'error.

Un cop vist que no podem escollir el model que més s'adequa al nostre procés tenint en compte l'error s'han analitzat els valors de les constants de cada model per a les dues temperatures estudiades.

Si comencem pel model 1 podem veure com les constants d'adsorció k_L i k_{oe} augmenten considerablement amb la temperatura. Segons Froment i Bischoff [4], que estudien la deshidrogenació de l'etanol a baixa pressió, les constants d'adsorció acostumen a seguir una tendència inversa, és a dir, disminueixen a l'augmentar la temperatura. Així ho podem veure a la figura següent [4].



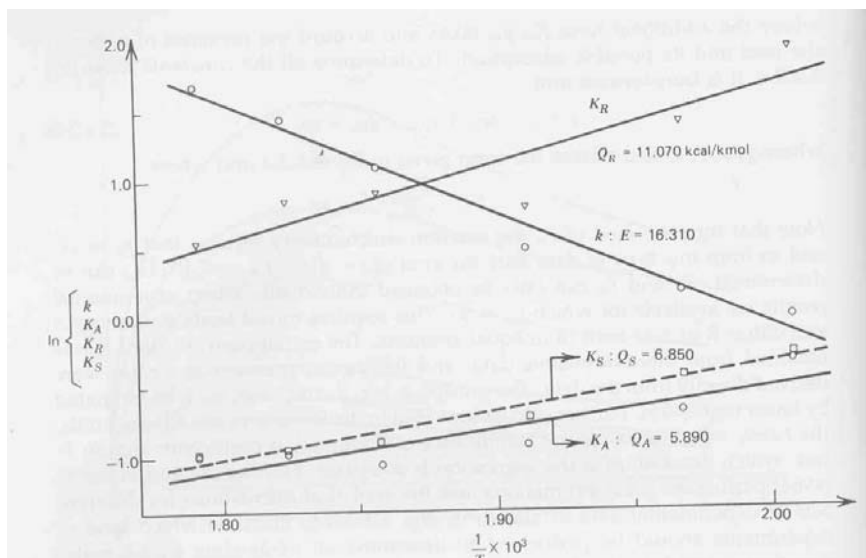


Figura : Deshidrogenació d'etanol. Evolució dels coeficients de velocitat segons Arrhenius i evolució dels coeficients d'adsorció segons Van't Hoff.

A pressions altes no es coneix encara quin és la tendència que segueixen aquestes constants. En el nostre cas es treballa a pressions supercrítiques, és a dir, a altes temperatures. Tot i que no coneixem com seria el fenomen de l'adsorció sota aquestes condicions, considerarem que el comportament és el mateix a altes i a baixes pressions. Si tenim en compte aquesta suposició el model 1 quedaria descartat perquè tal com s'ha dit abans la tendència de les constants d'adsorció de l'àcid linoleic i de l'àcid oleic i elàidic no és l'esperada.

En el model 2 la constant d'adsorció del linoleic també augmenta amb la temperatura, és a dir tindriem el mateix problema que en el model 1. A més a més les constants obtingudes amb aquest model són una mica estranyes si tenim en compte que les constants cinètiques d'isomerització són molt més grans que les altres. Aquest fet ens porta a pensar que les constants obtingudes no són del tot fiables i per tant aquest model també quedaria descartat.

En el model 3, al tenir unes constants que engloben alhora constants d'adsorció i cinètiques és possible que en alguns casos es produeixi un augment de les constants amb la temperatura i en altres casos succeeixi al revés. Com que tots els valors són coherents i el



model és senzill considerem que és el més fiable. Per tant escollirem aquest model cinètic per a caracteritzar el nostre procés.

Un cop escollit el model que millor caracteritza el nostre cas veurem les concentracions predites amb el model sota les condicions a les quals s'han realitzat els experiments. D'aquesta manera veurem la diferència que es produeix entre les dades experimentals obtingudes i les que podríem predir amb les equacions i constants del model.

C.7- Sensibilitat de les constants del model 3 respecte el mètode de càlcul

Per a poder veure la fiabilitat dels resultats trobats amb el sistema iteratiu del programa excel farem servir un mètode intuïtiu que ens permetrà saber quines constants de les trobades tenen una major sensibilitat al mètode.

El paràmetre que utilitzarem per a mesurar aquesta sensibilitat serà el següent:

$$S_k = \frac{\Delta D}{\Delta k} = \frac{D - D_0}{k - k_0} \quad (\text{C.56})$$

On D_0 és el valor de D (C.1) calculat amb les constants del model 3 que hem trobat, D és el nou valor que adquirirà al fer un canvi a k_0 (valor trobat de k amb el model 3). I finalment k és el valor nou que donarem a la constant.

Així doncs calcularem S_k fent un canvi de valor a una constant determinada del model 3 (i deixant les altres constants tal com estaven) i anotant el canvi de valor que experimenta D . D'aquesta manera, dividint el canvi experimentat per D entre el canvi imposat a la constant veurem la sensibilitat del mètode respecte la constant estudiada. Realitzarem aquest procés per a cada una de les constants.



Els valors de S_k per a cada constant i per a les dues temperatures estudiades els trobem a la següent taula:

T=183°C

Constant	k_0	k	D_0	D	S_k
k_1	0,00233888	0,02338882	0,0019	1,48333049	70,3767757
k_2	0,00017308	0,00173086	0,0019	0,00950019	4,8763226
k_3	0,00248270	0,02482708	0,0019	0,33305428	14,8203014
k_4	0,00124663	0,01246634	0,0019	0,00296370	0,09445191
k_5	0,00629889	0,06298896	0,0019	0,18974156	3,31341277
k_6	0,03240645	0,32406459	0,0019	0,05963325	0,19793472

Taula C.7- Factors de sensibilitat de les constants del model 3 a 183°C.

T=210°C

Constant	k_0	k	D_0	D	S_k
k_1	0,003676512	0,03676512	0,00428875	7,31533671	220,953601
k_2	0,000919128	0,00919128	0,00428875	0,4587433	54,9378797
k_3	0,002233435	0,02233435	0,00428875	0,86816144	42,9767924
k_4	0,00001	0,0001	0,00428875	0,00429366	0,05451483
k_5	0,003502771	0,03502771	0,00428875	0,10674065	3,2498677
k_6	0,00001	0,0001	0,00428875	0,00429151	0,03065037

Taula C.8- Factors de sensibilitat de les constants del model 3 a 210°C.

Si observem els resultats de S_k podem veure que a 183°C la constant que té menys sensibilitat és la k_4 , seguida de la k_6 . Observem com el canvi que es produeix en la D quan augmentem un ordre el valor d'aquestes constants és molt petit comparat amb el canvi que es produeix al fer-ho amb les altres constants. A continuació ordenem de major a menor sensibilitat les constants obtingudes a aquesta temperatura:

$$k_1 > k_3 > k_2 > k_5 > k_6 > k_4$$

En canvi a 210°C observem que la constant amb menys sensibilitat al mètode és la k_6 , seguida de la k_4 , al revés que a 183°C. L'ordre de major a menor sensibilitat de les constants a aquesta temperatura és el següent:



$$k_1 > k_2 > k_3 > k_5 > k_4 > k_6$$

La conclusió que podem treure d'aquest estudi és que les constants k_4 i k_6 són les menys fiables ja que no es poden calcular d'una manera més exacta amb el mètode de càlcul utilitzat. Possiblement l'estudi de la seva significació estadística donaria que no són significatives. Per tant les prediccions de les concentracions dels components afectats per aquestes constants es veuran afectades per aquesta falta d'exactitud a la zona de conversions en què es van realitzar les proves cinètiques.

C.8- Predicció dels resultats experimentals amb el model 3

Per a fer una predicció de la composició de l'oli hidrogenat que obtindríem sota unes determinades condicions farem servir el programa informàtic Polymath.

El Polymath permetrà resoldre una sèrie d'equacions implícites a partir d'altres variables que introduïrem (mètode de Newton-Raphson).

Tenint en compte que al laboratori s'ha treballat amb un reactor CSTR isotèrmic les equacions implícites que resoldrà són les següents:

$$f(C_L) = Q(C_L - C_{0L}) - r_L W \quad (\text{C.57})$$

$$f(C_o) = Q(C_o - C_{0o}) - r_o W \quad (\text{C.58})$$

$$f(C_e) = Q(C_e - C_{0e}) - r_e W \quad (\text{C.59})$$

$$f(C_s) = Q(C_s - C_{0s}) - r_s W \quad (\text{C.60})$$



$$f(C_H) = Q(C_H - C_{0H}) - r_H W \quad (C.61)$$

On Q és el cabal en m^3/s , C_L , C_o , C_e , C_S i C_H són les concentracions finals dels diferents components, C_{0L} , C_{0o} , C_{0e} , C_{0S} i C_{0H} són les concentracions inicials dels mateixos components, r_L , r_o , r_e , r_S , r_H són les velocitats de reacció dels components en $mol/kg \cdot s$ i W és el pes del catalitzador en kg .

A continuació introduiríem les equacions de les velocitats per a cada un dels components [(C.35)- (C.39)].

També és necessari introduir les concentracions inicials de cada component (C_{0L} , C_{0o} , C_{0e} , C_{0S} i C_{0H}), les constants a la temperatura de l'experiment, el cabal de la mescla en m^3/s i en Kg/h (q), i el pes del catalitzador en Kg .

A més a més d'introduir totes les variables indicades també s'han d'escriure les següents fórmules que seran resoltes pel Polymath:

$$\tau = \frac{W}{q} \cdot 3600 \quad (C.62)$$

$$C_{0oli} = C_{0L} + C_{0o} + C_{0S} + C_{0p} + C_{0Ln} \quad (C.63)$$

$$C_{oli} = C_L + C_o + C_e + C_S + C_{0p} + C_{0Ln} \quad (C.64)$$

$$X_{0L} = \frac{C_{0L}}{C_{0oli}} \quad (C.65)$$

$$X_{0o} = \frac{C_{0o}}{C_{0oli}} \quad (C.66)$$



$$X_{0e} = \frac{C_{0e}}{C_{0oli}} \quad (C.67)$$

$$X_{0s} = \frac{C_{0s}}{C_{0oli}} \quad (C.68)$$

$$X_{0p} = \frac{C_{0p}}{C_{0oli}} \quad (C.69)$$

$$X_{0Ln} = \frac{C_{0Ln}}{C_{0oli}} \quad (C.70)$$

$$X_L = \frac{C_L}{C_{oli}} \quad (C.71)$$

$$X_o = \frac{C_o}{C_{oli}} \quad (C.72)$$

$$X_e = \frac{C_e}{C_{oli}} \quad (C.73)$$

$$X_s = \frac{C_s}{C_{oli}} \quad (C.74)$$

$$PM = X_L 280,46 + X_o 282,47 + X_e 282,47 + X_s 284,48 + X_p 256,43 + X_{Ln} 278,44 \quad (C.75)$$

$$IV_0 = 273X_{0in} + 181X_{0L} + 90X_{0o} + 90X_{0e} \quad (C.76)$$

$$IV_f = IV_0 - \frac{253,81(C_{0H} - C_H)}{(C_{oli} PM)} \quad (C.77)$$

On τ és el temps espacial en segons, W el pes del catalitzador en Kg, q el cabal en Kg/h, C_{0oli} és la concentració inicial d'oli en mol/m³, C_{oli} és la concentració final d'oli en



mol/m^3 , X_{0L} , X_{0o} , X_{0e} , X_{0S} , X_{0p} , X_{0Ln} són les fraccions molars inicials dels components, X_L , X_o , X_e , X_S , X_p , X_{Ln} són les fraccions molars finals dels components, PM és el pes molecular de l'oli a la sortida del reactor, IV_0 és l'índex de iode inicial i IV_f és l'índex de iode a la sortida.

Aquestes dades les introduïrem cada cop que canviem les condicions de treball. És a dir, com que volem veure quines serien les concentracions predites pel model i comparar-les amb les experimentals, haurem d'introduir de nou aquestes dades tants cops com experiments diferents tenim.

El procés per a fer-ho serà anotant les concentracions de cada component per diferents quantitats de massa de catalitzador. D'aquesta manera podrem veure l'evolució dels components amb l'índex de iode. Un cop realitzades les corbes que relacionaran les concentracions amb l'índex de iode col·locarem els punts experimentals per veure la diferència que hi ha entre les concentracions predites teòricament segons el model 3 i les concentracions obtingudes experimentalment al laboratori.

A continuació (pàgina següent) presentem els gràfics que representen les concentracions dels components en funció de l'índex de iode. Cada experiment es representa en un gràfic diferent excepte la predicció dels experiments 3 i 5, que a l'estar realitzats sota les mateixes condicions es representen en el mateix gràfic.

Prediccions dels experiments a $T=183^\circ\text{C}$



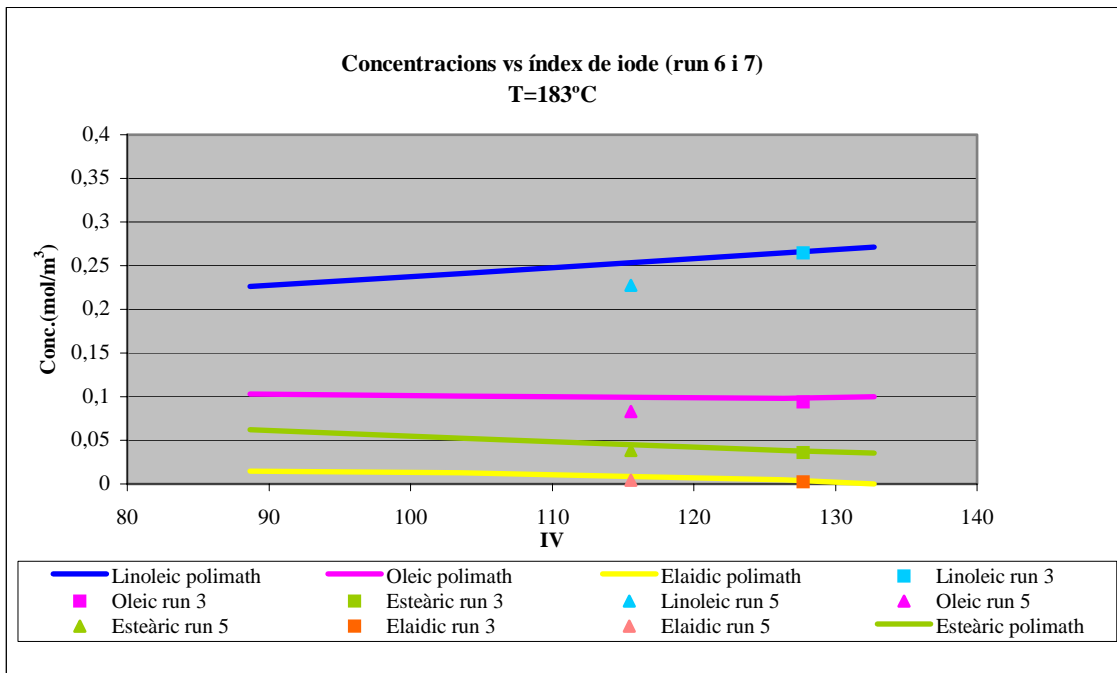


Figura C.9- Prediccions dels experiments 6 i 7.

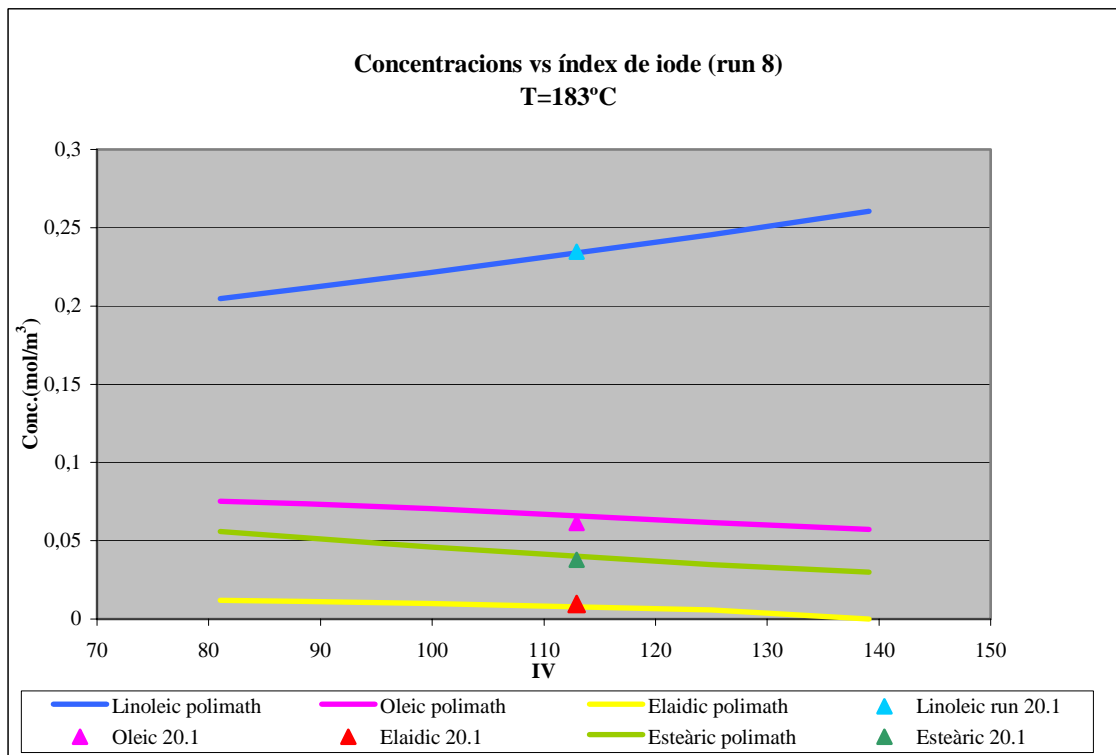


Figura C.10-Predicció de l'experiment 8.



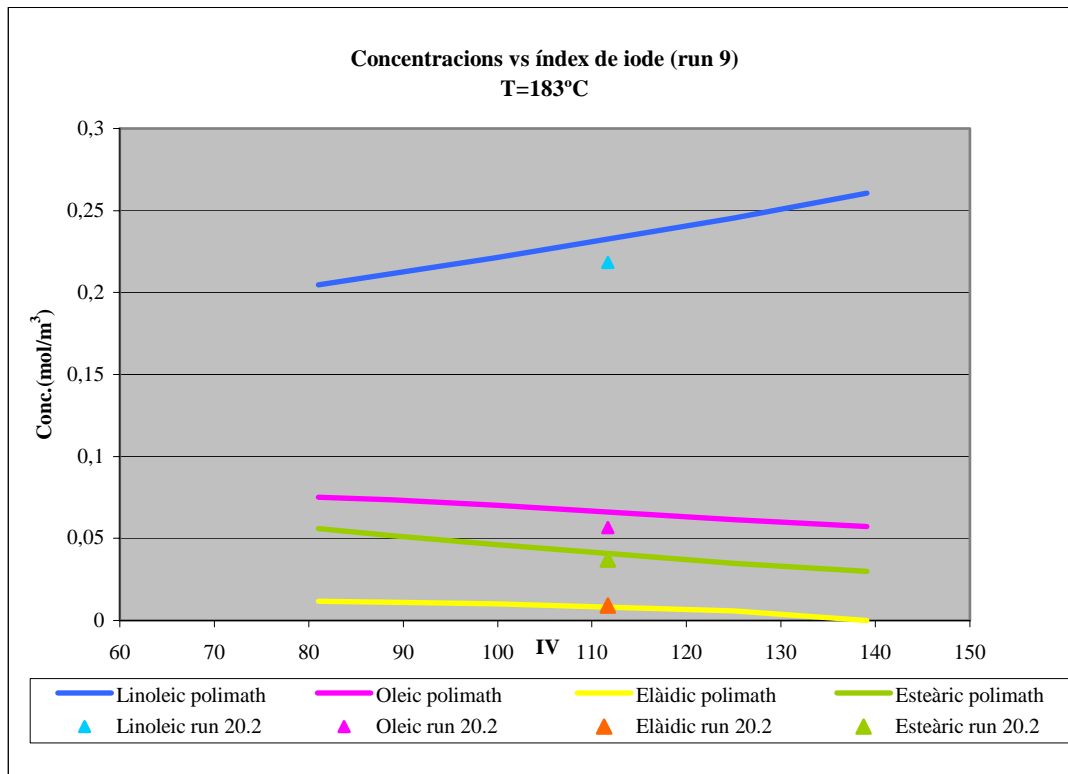


Figura C.11- Predicció de l'experiment 9.

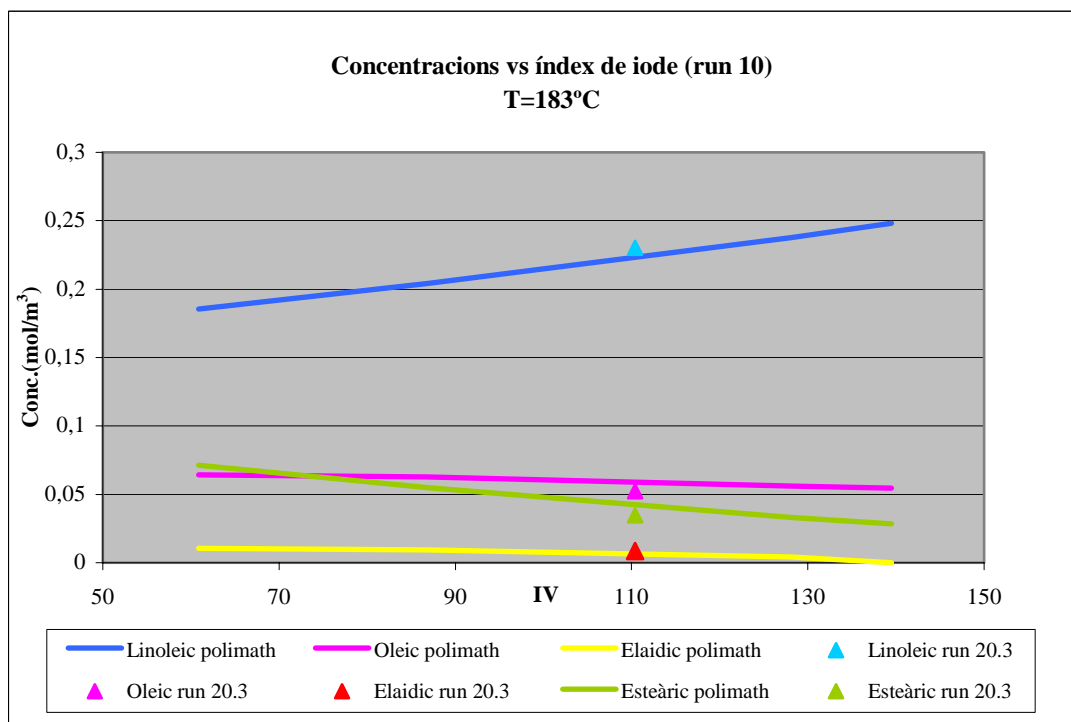


Figura C.12- Predicció de l'experiment 10.



Prediccions dels experiments a T=210°C

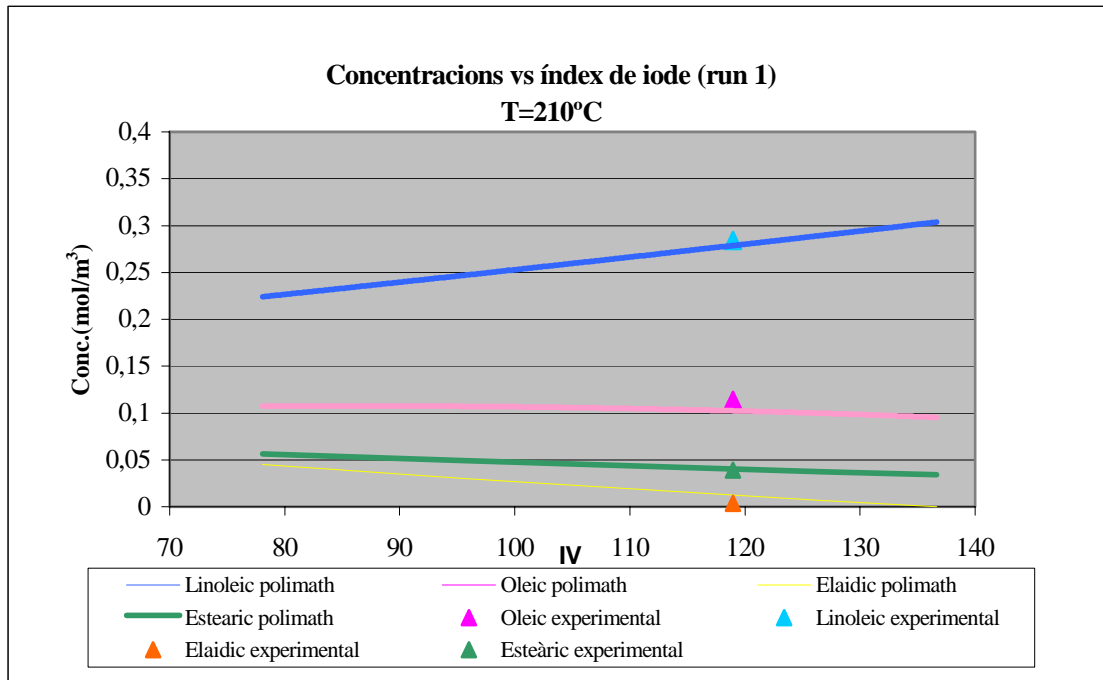


Figura C.13- Predicció de l'experiment 1.

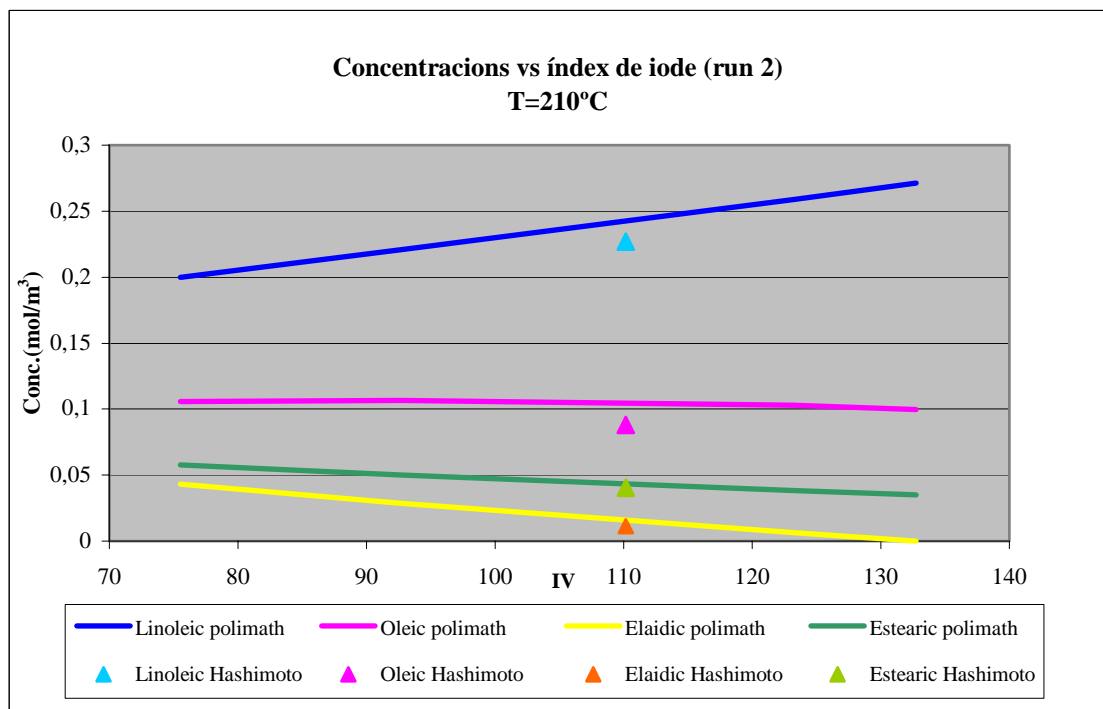


Figura C.14- Predicció de l'experiment 2.



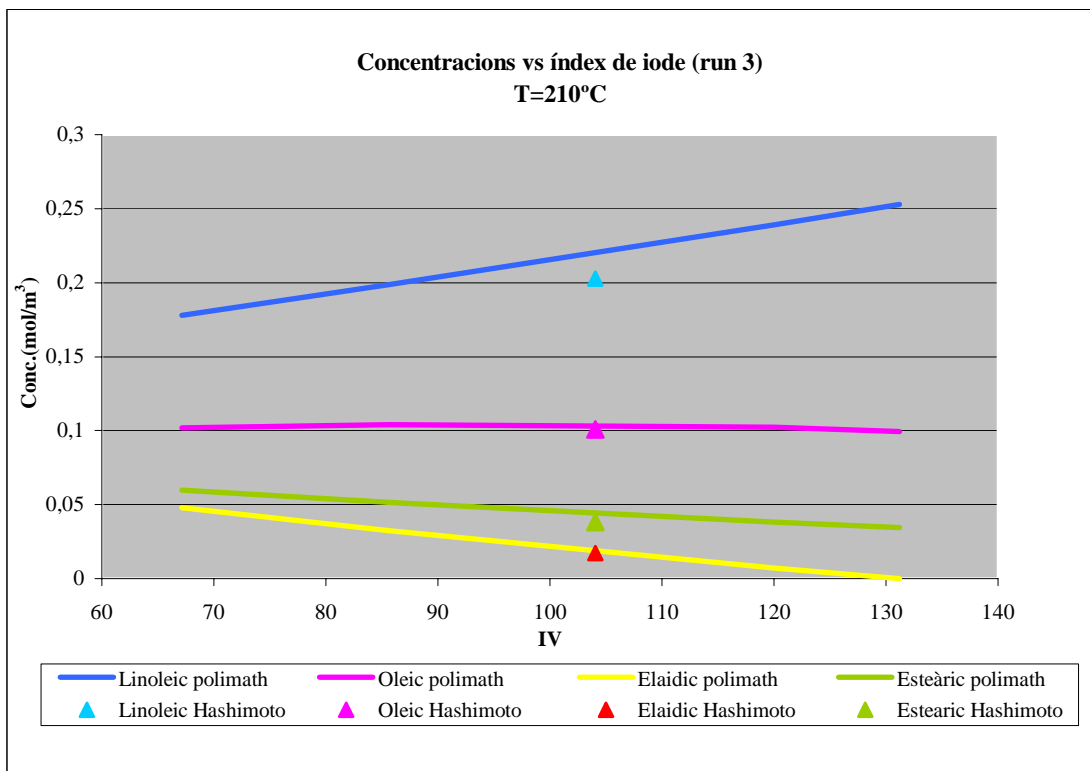


Figura C.15- Predicció de l'experiment 3.

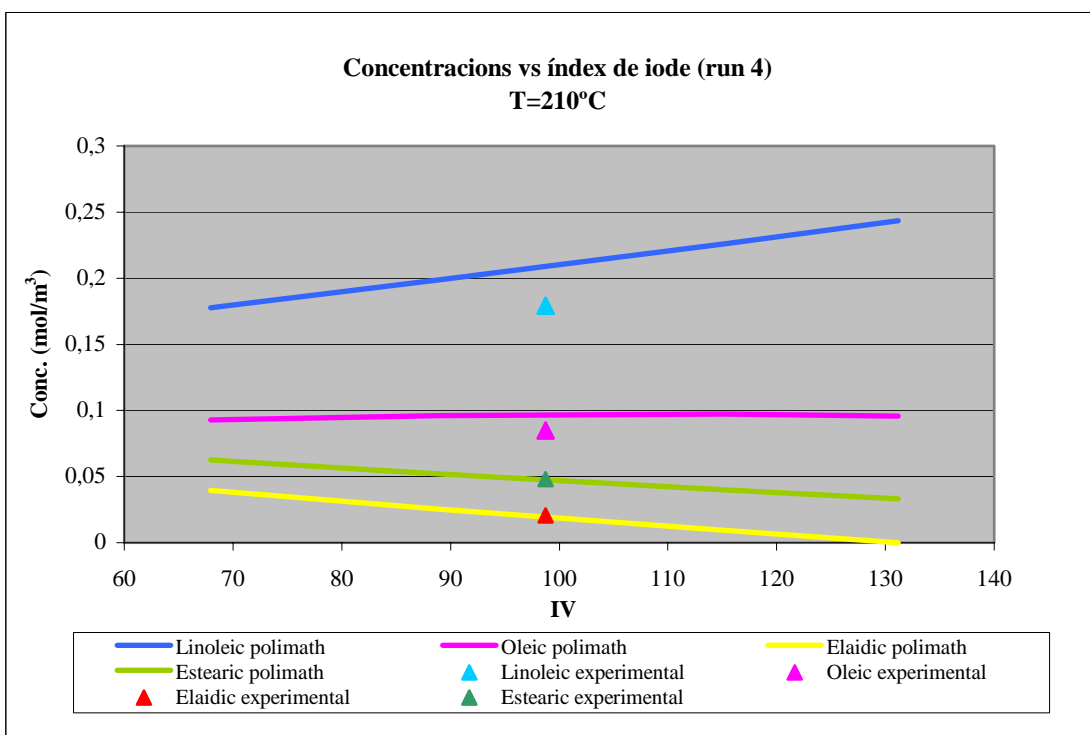


Figura C.16- Predicció de l'experiment 4.



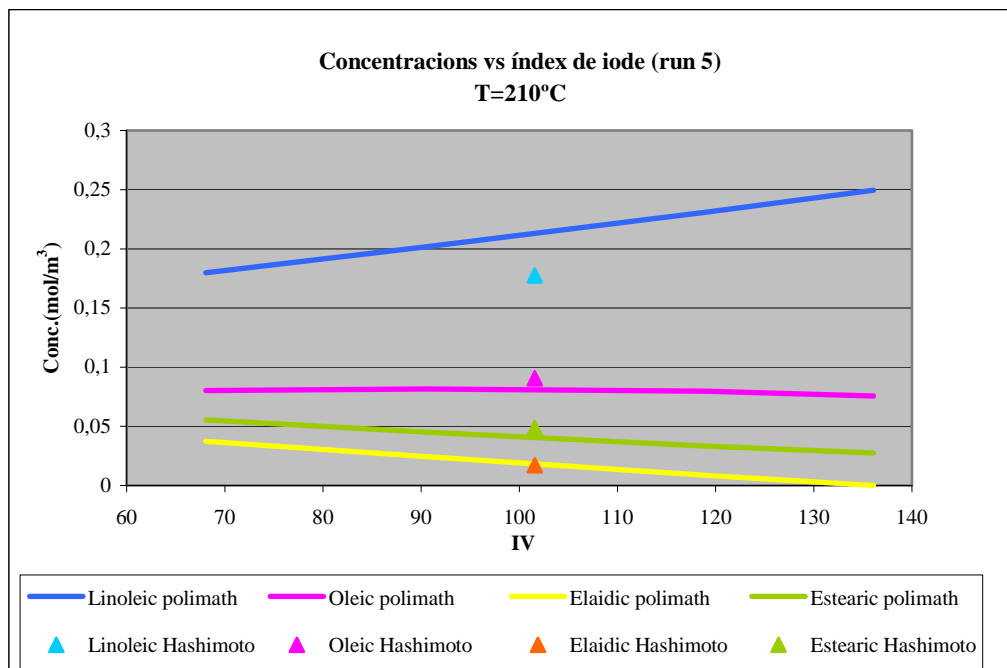


Figura C.17- Predicció de l'experiment 5.

Tal com podem observar el model 3 prediu amb força exactitud les concentracions dels experiments per un determinat índex de iode.

La temperatura de 183°C ajusta millor que la de 210°C. Aquest fet es troba lligat al major error que hem obtingut al fer la modelització cinètica a aquesta temperatura. La diferència entre els valors teòrics del model i els experimentals pot ser conseqüència d'errors experimentals que impossibiliten un millor ajust de les constants a 210°C.



C.9- Bibliografia

- [1] B.FILLION, B.I.MORSI , *Ind.Eng.Chem.*, 2001
- [2] PERRY, ROBERT H. et al., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. New York: McGraw-Hill 1984 Sixth Edition
- [3] E.RAMÍREZ, *Ph.D. Thesis, Universitat Politècnica de Catalunya in progress.*
- [4] FRANKAERTS J, FROMENT GF, *Chemical Engineering Science*, Vol 19, 807-818, (1964).
- [5] L.DEVETTA, A.GIOVANZANA, P.CANU, A.BERTUCCO, B.J.MINDER, *Catalysis Today*. 1999, 48, 337-345.
- [6] KENJI HASHIMOTO, KATSUHIKO MUROYAMA, SHINJI NAGATA, *AIChE J*. 1971, 48, 291-295.
- [7] EL DIB, I.A., L.F.ALBRIGHT, *Ind. Eng.Chem.* 1957, 49.
- [8] ALLEN, R.R., I A.A.KIESS, *Ibid.* 32:400 (1955)

