

Determinación de las constantes cinéticas para la acetilación de glicerol mediante un algoritmo de optimización por enjambre de partículas

Tonutti, Lucas, Dalla Costa, Bruno, Decolatti, Hernán, Mendow, Gustavo, Querini, Carlos*.

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), CONICET-UNL. Colectora Ruta Nacional 168 s/n (3000), Santa Fe, Argentina. *querini@fiq.unl.edu.ar*

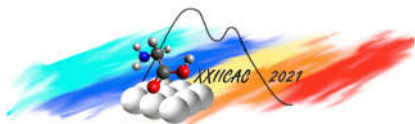
Palabras Claves: Particle swarm optimization, Esterificación, Sílice mesoporosa, Cinética

Resumen

Se estudió la esterificación de glicerol con ácido acético para producir mono-, di- y triacetilglicerol sobre varios materiales ácidos mesoporosos. Adoptando un modelo pseudohomogéneo de segundo orden, las constantes cinéticas pudieron determinarse explorando el espacio de soluciones con un algoritmo de optimización por enjambre de partículas en dos etapas. La métrica de error adoptada fue la suma de los errores cuadrados, obtenidos comparando los datos experimentales con una aproximación del grado de avance de la reacción por un método numérico. Se evaluaron diferentes sílices mesoporosas funcionalizadas con grupos sulfónicos (SBA-15, MCM-41). Los resultados catalíticos fueron altamente dependientes de la estructura. A pesar de un aumento en la actividad cuando aumenta la cantidad de sitios ácidos por gramo de catalizador, se demostró que la productividad por sitio disminuye debido a impedimentos estéricos.

Abstract

The esterification of glycerol with acetic acid to produce mono-, di- and triacetyl-glycerol was studied over several acid mesoporous materials. Adopting a pseudo-homogeneous, second-order model, the kinetic constants could be determined by exploring the solution space with a particle swarm optimization algorithm in two stages. The error metric adopted was the sum of the squared errors obtained comparing the experimental data with an approximation of the extent of the reaction by a numerical method. Different sulfonic-functionalized mesoporous silicas were evaluated (SBA-15, MCM-41). The catalytic results were highly dependent of the structure. In spite of an increase on the activity when the amount of acid sites per gram of catalyst increases, it was proved that productivity per site diminishes due to steric hindrances.



Introducción

La esterificación de glicerol con ácido acético, así como con otros ácidos carboxílicos en fase líquida implica tres pasos de reacción consecutivos. Las adiciones sucesivas de ácido acético (AA) convierten el glicerol (G) en monoacetilgliceroles (MA), luego en diacetilgliceroles (DA) y finalmente en triacetilglicerol (TA), produciendo agua (W) como subproducto en cada paso. DA y TA son compuestos valiosos, que tienen aplicaciones de interés en las industrias alimentaria, cosmética, construcción y como aditivos para combustibles [1,2].

La reacción es catalizada por ácidos en sistemas tanto homogéneos como heterogéneos, e incluso tiene lugar mezclando los reactivos debido al efecto de autocatálisis provocado por el ácido acético. La red de reacciones resulta compleja por ser todas de segundo orden, parcialmente en serie y en paralelo, y limitadas por el equilibrio; y, junto al fenómeno de la autocatálisis, plantea un escenario muy desafiante para obtener información cinética precisa, que permita comparar de manera objetiva diferentes catalizadores.

La cinética de esta reacción ha sido estudiada empleando el modelo LHHW [3], pero este resulta poco práctico para comparar varios materiales debido a la necesidad de determinar las constantes de adsorción para cada especie en el catalizador. Usualmente, estos términos se consideran insignificantes, obteniéndose un modelo pseudohomogéneo, que es ampliamente adoptado [2,4,5]. Aun así, el sistema de ecuaciones resultantes no es resoluble de manera exacta y varios autores han adoptado simplificaciones adicionales que resultan en inexactitudes, como suponer la concentración de ácido acético constante [4], o suponer insignificantes las reacciones inversas [5]. Además, varios estudios no contrastan sus resultados con una prueba en blanco [2,5].

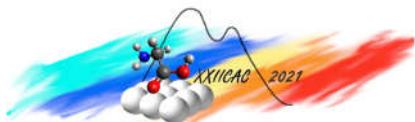
Los algoritmos de optimización del enjambre de partículas (*Particle Swarm Optimization - PSO*) son métodos metaheurísticos basados en un conjunto (llamado enjambre) de puntos móviles en el espacio de la solución (llamados partículas), para los cuales el error se evalúa usando alguna métrica. Están inspirados en la naturaleza y fueron introducidos por primera vez por Kennedy y Eberhart [6]. Se basan en operaciones simples y, por lo tanto, son computacionalmente económicos y su convergencia es más rápida que otros métodos iterativos [6,7]. Su precisión y velocidad se han mejorado mediante la incorporación de términos de inercia y términos de momento [8,9]. Estos métodos se han aplicado a problemas de optimización en varios campos de investigación, ingeniería, logística y ciencias sociales. En particular, han resultado útiles para la determinación de constantes cinéticas en redes de reacción complejas [10,11]. En este trabajo, este algoritmo se aplica a la cinética de la esterificación de glicerol con ácido acético, ante la presencia de diferentes catalizadores (sílices mesoporosas funcionalizadas sulfónicas SBA-15 y MCM-41), con el fin de para comparar sus actividades específicas, desacoplando el efecto de la autocatálisis y teniendo en cuenta la cantidad de sitios ácidos en cada uno de ellos.

Experimental

Preparación de catalizadores

SBA-15 sulfónicas fueron preparadas por co-condensación. La síntesis se realizó en medio ácido (HCl 1,9 N) y se emplearon tetraetilortosilicato (TEOS) y mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) como precursores, el copolímero Pluronic P123 como surfactante, y H_2O_2 como oxidante. La etapa de maduración se realizó a 40 °C por 5 horas bajo agitación y se prosiguió con un envejecimiento en autoclave a 130 °C durante 24 h. El sólido fue filtrado, lavado y secado, para luego realizar la extracción del surfactante con etanol en un equipo Soxhlet. Las cantidades de TEOS y MPTMS se adecuaron de modo de obtener cargas teóricas de grupos funcionales de 5, 10 y 15% moles con respecto a los moles de silicio agregados.

MCM-41 sulfónicas fueron preparadas por co-condensación en medio básico, empleando los mismos precursores y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como surfactante. Estos reactivos fueron disueltos en agua destilada, y se adicionó NH_4OH , momento desde el cual se cronometró 1 h de síntesis. Este procedimiento se realizó a temperatura ambiente bajo agitación. El sólido fue luego filtrado, lavado



y secado, el surfactante eliminado del mismo modo que con SBA-15. Finalmente se oxidaron los grupos mercaptano a sulfónico con H_2O_2 .

Los sólidos se designaron según el tipo de sílice, seguido de la carga teórica de grupos funcionales.

Caracterización de catalizadores

Las propiedades texturales de los catalizadores fueron determinadas a partir de isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. El volumen de poros se determinó a $p/p^0=0,975$; el área específica mediante el método BET y la distribución de tamaños de poros mediante el método BdB. El contenido de azufre y silicio fue determinado por ED-XRF y la concentración superficial de sitios ácidos fue determinada por titulación potenciométrica, empleando acetonitrilo como solvente, n-butilamina como titulante y determinando el punto de equivalencia mediante un método modificado de linealización de Gran [12]. Los materiales fueron también evaluados por descomposición a temperatura programada en flujo de N_2 , monitoreando los productos de la pirólisis con un detector FID, pudiendo determinarse cualitativamente la presencia de surfactante remanente, grupos mercaptano y grupos sulfónicos.

Evaluación catalítica

Se llevaron a cabo reacciones de esterificación en un reactor *batch* a presión atmosférica y 120 °C, con reflujo. Se cargó en primer lugar glicerol con el catalizador sólido (4 g sólido:100 g glicerol) y luego se adicionó ácido acético (6 mol AA: 1 mol G). Se tomaron muestras a intervalos regulares, a las que se adicionó etilenglicol como estándar interno y se las analizó por GC, empleando una columna HP-FFAP y un detector FID. La conversión y las selectividades fueron calculadas según las Ecuaciones (1) y (2):

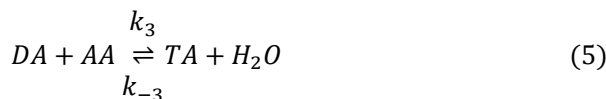
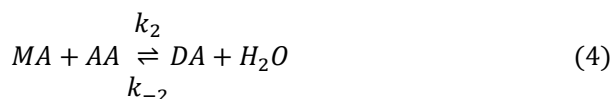
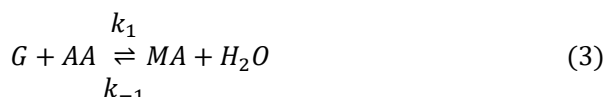
$$X = \frac{\text{moles de glicerol convertidos}}{\text{moles de glicerol iniciales}} \quad (1)$$

$$S_\alpha = \frac{\text{moles de glicerol convertidos al producto } \alpha}{\text{moles de glicerol convertidos}} \quad (2)$$

Complementariamente, se empleó ácido sulfúrico como catalizador (0,21 g ácido:100 g glicerol), de manera de emular la concentración de sitios ácidos aportados por los sólidos cuya S/Si:15%.

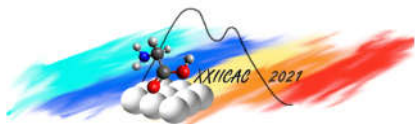
Modelado y análisis cinético

La red de reacciones puede representarse de acuerdo a las Ecuaciones (3-5), para las que se adopta una aproximación pseudohomogénea para la cinética, la cual permite desacoplar el aporte del catalizador de la contribución autocatalítica (Ec. 6).



$$k_i = k_i^{auto} + k_i^{cat} * [\text{Sitios}] \quad (6)$$

Dadas las concentraciones iniciales, el sistema de EDOs derivado posee tres grados de libertad, por lo que por simplicidad se adopta plantear el sistema en términos de los grados de avance intensivos (Ec. 7-9), donde K_i son las constantes de equilibrio inversas, características de la termodinámica del sistema e independientes del catalizador empleado. Estas ecuaciones pueden reescribirse como (10-12) con ayuda de los balances de masa.



$$\frac{d\varepsilon_1}{dt} = k_1[G][AA] - k_{-1}[MA][H_2O] = k_1([G][AA] - K_{-1}[MA][H_2O]) \quad (7)$$

$$\frac{d\varepsilon_2}{dt} = k_2[MA][AA] - k_{-2}[DA][H_2O] = k_2([MA][AA] - K_{-2}[DA][H_2O]) \quad (8)$$

$$\frac{d\varepsilon_3}{dt} = k_3[DA][AA] - k_{-3}[TA][H_2O] = k_3([DA][AA] - K_{-3}[TA][H_2O]) \quad (9)$$

$$\frac{d\varepsilon_1}{dt} = k_1 \left[(C_G^0 - \varepsilon_1) (C_{AA}^0 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)) - K_{-1}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(C_W^0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) \right] \quad (10)$$

$$\frac{d\varepsilon_2}{dt} = k_2 \left[(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) (C_{AA}^0 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)) - K_{-2}(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)(C_W^0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) \right] \quad (11)$$

$$\frac{d\varepsilon_3}{dt} = k_3 \left[(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) (C_{AA}^0 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)) - K_{-3}\varepsilon_3(C_W^0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) \right] \quad (12)$$

Resulta entonces factible, dadas las constantes de equilibrio y las de reacción, obtener las curvas de grados de avance mediante una aproximación, ya dada en forma vectorial:

$$\boldsymbol{\varepsilon}(t + \Delta t) \cong \boldsymbol{\varepsilon}(t) + \Delta t * f[\boldsymbol{\varepsilon}(t)] \quad (13)$$

Entonces, se plantea un método numérico iterativo, mediante el cual se proponen juegos de constantes de reacción, se obtienen los grados de avance en función del tiempo con la aproximación (13) y se los compare con la información experimental generando un indicador de *bondad del ajuste*.

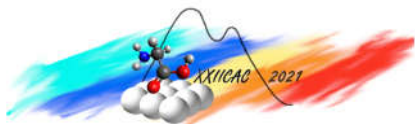
En este trabajo, se adoptó un método de Runge-Kutta de segundo orden para aproximar la solución del sistema de EDO y el error a minimizar fue cuantificado por la sumatoria de las desviaciones al cuadrado (SSD) de los datos experimentales respecto a las curvas simuladas. Para la búsqueda de soluciones se empleó un algoritmo PSO y se determinó una región de confianza para los valores de k , dada por las partículas exploradas que cumplían la condición (14), según el enfoque de Schwaab y cols. [13], donde F es la distribución de Fischer-Snedecor, α es el nivel de confianza (en este caso, 0,95), n es el número de datos disponibles y p el número de parámetros a estimar.

$$Confidence\ region = \left\{ \mathbf{k} : SSD(\mathbf{k}) \leq SSD(\mathbf{k}_{best}) * \left(1 + \frac{p}{n-p} F_{p,n-p}^{1-\alpha} \right) \right\} \quad (14)$$

El algoritmo PSO empleó 500 partículas, cada una de las cuales era un vector que contenía el logaritmo natural de las constantes que se iban a estimar. Los límites del espacio de soluciones se adoptaron para ser 1 y 5×10^{-6} para cada constante, con base en simulaciones preliminares.

En primer lugar, se generaron partículas aleatoriamente en 150 iteraciones, almacenándose la mejor solución obtenida (llamada "mejor partícula"). Luego, se exploró iterativamente el espacio de soluciones, para lo cual la trayectoria adoptada por cada partícula en cada iteración se halló regida por tres términos: un término de inercia, proporcional al desplazamiento en la iteración anterior; un término global, que apunta hacia la mejor partícula (la cual se actualiza en cada iteración); y un término local, que apunta hacia el mejor local (la terna de menor error alcanzada por cada partícula individual). La suma total se vio afectada por un "factor de suavizado", comenzando en 1 y reducido cada iteración cuando no se encontraba una nueva partícula mejor. Cuando la nueva posición de una partícula estaba fuera de los límites, se coaccionaba al límite y se multiplicaba el factor de inercia por -0,5 (dando lugar a un "rebote"). El algoritmo se detuvo después de 250 iteraciones sin cambios en la mejor partícula, que luego se consideró el conjunto de soluciones.

Los factores locales y globales están destinados a explorar todos los mínimos locales en el espacio de soluciones, mientras que el factor de inercia evita cambios bruscos de dirección cuando se encuentra una nueva mejor partícula. Finalmente, el factor de suavizado asegura una exploración exhaustiva alrededor del mínimo global cuando las partículas se concentran más cerca de él. Debido a su naturaleza metaheurística, el método no puede garantizar que el óptimo encontrado sea el mejor en general, sin embargo, la combinación de factores permite que los resultados sean confiables. Se pueden encontrar más detalles del método, así como un código de muestra, en [7].



Resultados y discusión

Los resultados de caracterización de los materiales se muestran en la Tabla 1. Partiendo de la misma cantidad de precursor del grupo sulfónico en la preparación, se logran contenidos de azufre diferentes en el material final por la influencia de los distintos medios de síntesis y surfactantes empleados. Sin embargo, MCM-41 presenta menor cantidad de sitios ácidos (mmol g^{-1}), lo que se atribuye a una oxidación incompleta de los grupos mercaptanos, según se detectó por *stripping*, y que se debe a que este paso se realiza post-síntesis, sufriendose limitaciones a la transferencia de masa. Asimismo, MCM-41 tienen un área BET que duplica los valores de SBA-15, por lo que la densidad de sitios ácidos resultó ser mucho menor en las primeras.

Tabla 1. Caracterización de los sólidos estudiados.

Catalizador	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumen de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diámetro de poros (nm)	Sitios ácidos ^a (mmol g^{-1})	Densidad de sitios (sitio nm^{-2})	S/Si (mol/mol)
SBA-15_5	498	1,07	10,0	0,34	0,41	3,8
SBA-15_10	644	1,15	10,1	0,88	0,82	8,5
SBA-15_15	659	0,78	8,90	1,24	1,13	12,1
MCM-41_5	1073	0,67	3,05	0,21	0,12	4,6
MCM-41_10	1278	0,63	2,52	0,66	0,31	13,2
MCM-41_15	1146	0,54	2,36	0,95	0,50	21,2

^a Cantidad de sitios ácidos por gramo de sólido determinado por titulación.

Dado que el análisis cinético requiere el conocimiento de las constantes de equilibrio, estas fueron obtenidas en una experiencia complementaria, con ácido metanosulfónico como catalizador en una cantidad superior a la empleada en el procedimiento habitual. Asimismo, los reactivos fueron cargados en relación estequiométrica (AA:G = 3), de modo que ninguna concentración se aproxime a cero y vuelva inciertos los cocientes. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Constantes de equilibrio.

K_1	$4,35 \pm 0,30$
K_2	$1,102 \pm 0,031$
K_3	$0,2035 \pm 0,0059$

El experimento control (blanco) arrojó valores de las constantes cinéticas observadas (k_1 ; k_2 ; k_3) de ($8,93\text{E-}4$; $3,81\text{E-}4$; $8,85\text{E-}5$) [$\text{L mol}^{-1}\text{min}^{-1}$], mientras que para las experiencias catalíticas se obtuvieron valores entre un ($2,02\text{E-}3$; $6,91\text{E-}4$; $1,28\text{E-}4$) para MCM-41_5 y ($8,47\text{E-}3$; $7,25\text{E-}3$; $6,54\text{E-}4$) para SBA-15_15, siendo los valores mayores para los catalizadores con mayor concentración de sitios ácidos. La experiencia con H_2SO_4 resultó en los valores ($3,36\text{E-}3$; $1,25\text{E-}3$; $3,25\text{E-}4$). Cuando se aplicó la Ec. (6) y se calcularon las constantes cinéticas específicas (Tabla 3 – Figura 1), se halló que, en general, las k_1^{cat} disminuyen a medida que aumenta la concentración de sitios, es decir, que estos se vuelven menos productivos. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que mayores cargas implican un empaque más ajustado de los sitios en la superficie de los sólidos, incrementándose la densidad superficial (Tabla 1). Siendo los sitios tan cercanos como el rango molecular, comienzan a interferir entre sí y ocurren impedimentos estéricos. En contraste, la carga parece no afectar tan severamente los valores de la segunda y tercera constantes de reacción. Estas reacciones son mucho más lentas y, por lo tanto, este efecto no se puede apreciar, colocando las variaciones dentro de los intervalos de confianza en la mayoría de los casos. Debido a las diferencias de

Tabla 3. Constantes cinéticas específicas ($\text{L}^2\text{mol}^{-2}\text{min}^{-1}$), según la Ecuación (6), y valores del coeficiente de correlación del ajuste (adimensional).

Catalizador	k_1^{cat}	k_2^{cat}	k_3^{cat}	R^2
Ácido sulfúrico	$2,75\text{E-}4$	$9,71\text{E-}5$	$2,64\text{E-}5$	0,9143
MCM-41_5	$5,99\text{E-}4$	$1,65\text{E-}4$	$2,08\text{E-}5$	0,9824
MCM-41_10	$1,33\text{E-}3$	$2,66\text{E-}4$	$4,17\text{E-}5$	0,9295
MCM-41_15	$8,92\text{E-}4$	$2,37\text{E-}4$	$4,15\text{E-}5$	0,8946
SBA-15_5	$2,39\text{E-}3$	$5,95\text{E-}4$	$7,55\text{E-}5$	0,9170
SBA-15_10	$1,49\text{E-}3$	$3,71\text{E-}4$	$4,58\text{E-}5$	0,9905
SBA-15_15	$6,89\text{E-}4$	$6,25\text{E-}4$	$5,14\text{E-}5$	0,9034

magnitud de las constantes, experiencias con mayor carga de catalizador permitirían obtener con mejor precisión k_3 y k_2 , a costa de incrementar la incertidumbre sobre k_1 en dicha determinación.

Conclusiones

Los algoritmos de optimización por enjambre de partículas, acoplados con aproximaciones a las ecuaciones diferenciales, son adecuados para la determinación simultánea de constantes cinéticas para matrices de reacción complejas, así como la región de confianza para estos valores. Este procedimiento se aplicó a datos experimentales obtenidos con diferentes tipos de sílice mesoporosa ácida para las reacciones de glicerol con ácido acético. Se adoptó un modelo pseudohomogéneo y las curvas ajustadas presentaron buen acuerdo con los datos experimentales. La contribución catalítica de los catalizadores a la velocidad de reacción general pudo aislarse y, en consecuencia, su rendimiento pudo compararse adecuadamente. Los sitios ácidos de los catalizadores eran tan activos como el ácido sulfúrico, pero se interfieren entre sí cuando aumenta la carga, lo que resulta en una menor actividad por sitio.

Agradecimientos

Se agradece a Hernán Tonutti la fructífera discusión sobre algoritmos de optimización.

Referencias

- [1] S. Zhu, Y. Zhu, X. Gao, T. Mo, Y. Zhu, Y. Li, *Bioresour. Technol.* 130 (2013) 45–51.
- [2] Z. Mufrodi, S. Rochmadi, A. Budiman, *Int. J. Chem.* 4 (2012) 101–107.
- [3] D. Gelosa, M. Ramaioli, G. Valente, M. Morbidelli, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 6536–6544.
- [4] S.A. Rane, *Chem. Biochem. Eng. Q. J.* 30 (2016) 33–45.
- [5] L. Zhou, T.-H.H. Nguyen, A.A. Adesina, *Fuel Process. Technol.* 104 (2012) 310–318.
- [6] J. Kennedy, R. Eberhart, in: *Proc. ICNN'95 - Int. Conf. Neural Networks*, IEEE, 1995, pp. 1942–1948.
- [7] K.E. Parsopoulos, M.N. Vrahatis, *Nat. Comput.* 1 (2002) 235–306.
- [8] Y. Shi, R.C. Eberhart, *Proc. 1999 Congr. Evol. Comput. CEC 1999 3* (1999) 1945–1950.
- [9] J.L. Liu, J.H. Lin, *Eng. Optim.* 39 (2007) 287–305.
- [10] W.-H. Chen, C.F. Eng, Y.-Y. Lin, Q.-V. Bach, *Energy Convers. Manag.* 221 (2020) 113165.
- [11] D. Galvan, H. Cremasco, A.C. Gomes Mantovani, E. Bona, M. Killner, D. Borsato, *Fuel* 267 (2020) 117221.
- [12] T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, *Talanta* 65 (2005) 1241–1253.
- [13] M. Schwaab, E.C. Biscaia, J.L. Monteiro, J.C. Pinto, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 1542–1552.

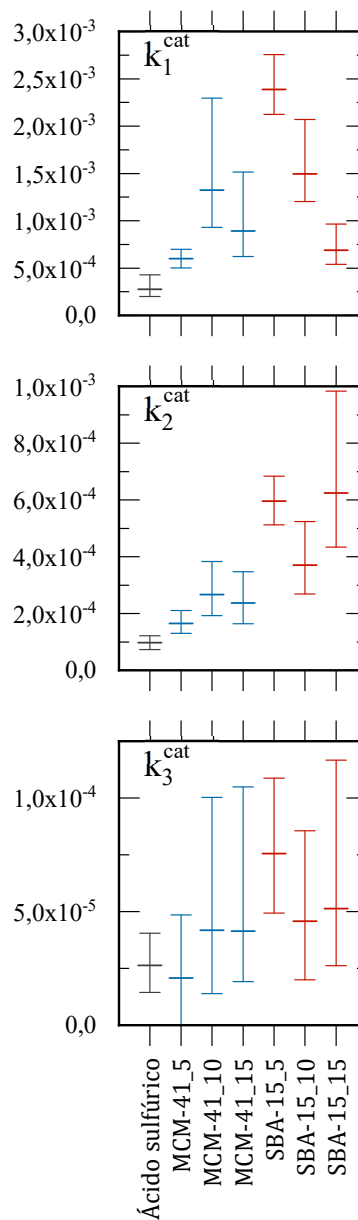


Figura 1: Constantes cinéticas específicas (L²mol⁻² min⁻¹).