

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
METROPOLITANA AZCAPOTZALCO**

Coordinación de Estudios de Posgrado

Maestría en Ingeniería de Procesos

TESIS DE MAESTRÍA:  
**MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO  
DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A  
PARTIR DEL GLICEROL**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN INGENIERÍA DE PROCESOS

---

Presenta:

**I.Q.P. Tyreese Humberto Flores Gutiérrez**

Directora de tesis  
Dra. Virginia González Vélez  
Co-directora de tesis  
Dra. Julia Aguilar Pliego

Azcapotzalco, México D.F. 2016

*“Con todo lo que adquirieras, adquiere entendimiento”  
-Salomón, Proverbios 4:7*

*“Pero bueno es ser instruido, si hacen caso de los consejos de Dios”  
-2 Nefi 9:29*

*“El secreto de la libertad radica en educar a las personas,  
mientras que el secreto de la tiranía está en mantenerlos ignorantes”  
-Robespierre*

# DEDICATORIA

*Dedico esta tesis de Maestría  
a mis Padres, a mis hermanos,  
amigos y a todas aquellas personas  
que estuvieron presentes durante  
estos dos prosperos años, confiando  
y apoyándome en esta etapa de mi vida.*

A tí mamá, a tí papá, a ustedes queridos hermanos. Escribo un poema para estrechar vuestras manos mil pensamientos de cariño cruzan mi cabeza pero hay uno que se define grande y con certeza: los amo.

La familia es aquel sitio donde uno deja de ser solitario fugitivo. La familia es el eterno retorno a uno mismo, el pasado y el destino. Es la piedra fundamental de quienes somos, lo que queremos. Es el fuerte que siempre resiste los dolores, lo que tememos.



# AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente a Dios que es mi Padre Celestial por bendecirme, guiarme, iluminarme y ofrecerme el entendimiento necesario para comprender cómo es que se lleva a cabo su obra aquí en la tierra. Que todo conocimiento se revelará al hombre en el tiempo y momento indicado. Por conocer su evangelio, vivirlo y tener un testimonio del mismo, que en todo momento es un faro que ilumina mi camino. *“Y existen los hombres para que tengan gozo (2 Nefi 2:25)”*.

Agradezco a mis padres María del Socorro y Humberto Felipe por haber confiado una vez más en mí y en este proyecto, así como en todo lo que he emprendido, por darme el cariño que un hijo necesita en todo momento. Por su paciencia y apoyo a lo largo de estos años, por alentarme en todos los momentos difíciles por los que he pasado. Por darme los mejores ejemplos que pueden existir, el de trabajo, esfuerzo, dedicación y el principio más grande siempre luchar por lo que quiero. A mi hermano Esdras Jafet por estar presente, por tu ayuda a la hora que necesite pedirte un favor y lo realizaste sin duda alguna, por tener tiempo durante las vacaciones para jugar Halo Reach, por haber cuidado a Ronin.

Te agradezco a ti Lic. Erika Nallely Flores Pérez escribiendote estas pequeñas líneas, cuando entraste a mi vida este proyecto ya llevaba un curso, sin embargo no estaba terminado. Para esta etapa final le diste ese toque especial a mi vida y por lo tanto a mi trabajo, me enseñaste a crecer no solo en lo temporal también en lo espiritual. Me gustaría que pasara lo mejor entre tú y yo. Sé que la vida es estocástica y que una serie de pequeñas coincidencias (milagros anónimos) me hicieron conocerte. En estas cuantas palabras quiero immortalizar lo que siento por ti, siempre ocuparás un espacio en mi corazón, me has marcado y es algo que nunca olvidare.

Agradezco a mi Directora de Tesis la Dra. Virginia González Vélez por su valiosa aportación en conocimiento, tiempo y paciencia durante estos dos años. Por mostrarme que siempre hay que confiar en los trabajos que desarrollamos como investigadores. Por darme la oportunidad de expandir mis conocimientos matemáticos y de modelado. Por apoyarme para dar a conocer mi trabajo en el extranjero.

Agradezco a mi Co-Directora de Tesis la Dra. Julia Aguilar Pliego por haberme abierto las puertas del laboratorio del Área de Química Aplicada de la U.A.M.-A. y darme la confianza de poder trabajar nuevamente en un laboratorio después de mucho tiempo. Por aportar ideas para realizar la parte experimental de mi trabajo. Por compartir su conocimiento y experiencia en la rama de catálisis.

Agradezco las aportaciones científicas, bibliográficas y la confianza del Dr. Victor Daniel Domínguez Soria para el desarrollo de mi trabajo, el tener tiempo para debatir ideas y resolver dudas, así como sugerencias y correcciones a la hora de exponer mi proyecto.

Agradezco a la I.Q. Guadalupe Paulina Gijón Pedraza, por todo su apoyo durante la parte del desarrollo experimental de este trabajo, sin su valiosa experiencia, paciencia y ayuda no hubiera podido recobrar la pericia para estar en el laboratorio. Gracias por tu ayuda Pau.

Agradezco el apoyo brindado en mi estancia durante el desarrollo experimental de este trabajo de tesis a los compañeros del laboratorio de catálisis de la U.A.M.-A los Ingenieros Eder Avelar, Edgar Velazquez, Areli De los Angeles, las M. en C. Jecika Gúzman, Mayra Martínez y al Dr. Rodolfo Angulo.

Agradezco a las Doctoras Margarita Viniegra Ramírez, Nancy Coromoto Martín Guaregua, Nelly Alba Ardila Arias y al Dr. Francisco Javier García Delgado de la U.A.M.-I. por su apoyo otorgado en el estudio de la técnica de Cromatografía de gases, así como su ayuda a la hora de interpretar los resultados y de operar el equipo cromatográfico.

Agradezco el apoyo y las facilidades prestadas así como parte del material para el desarrollo de la prueba *in situ* de la reacción de deshidratación de

glicerol, realizada en el espectrómetro FT-IR, por parte del Dr. Juan Carlos Fierro y su valioso equipo de colaboradores en el Instituto Tecnológico de Celaya, México.

Agradezco los valiosos consejos a la hora de trabajar y convivir de mis colegas, compañeros y amigos de la maestría los Ingenieros Eduardo Emilio Barrios Velázquez, Victor Hugo Cantú Medrano, Jose Hugo Carmona Carmona, Edmundo Martín Granillo Méndez, Raúl Juárez Mata, Cesar Manuel Morales Reyes, Leonardo Martín Navarrete Camarena y Luis Gustavo Sanabria Sánchez, Lukas Hoffmann. Gracias por esos momentos de estudio, risa, fiesta, locura y sobre todo de Texas Hold'em.

Agradezco al Comité del Posgrado en Ingeniería de Procesos que es dirigido por el Dr. Héctor Puebla Nuñez por haberme dado la oportunidad de formar parte de las filas de este posgrado en la U.A.M.-Azcapotzalco.

Agradezco el apoyo económico otorgado por la Universidad Autónoma Metropolitana para poder asistir a la Summer School en la Universidad de Liverpool, UK.

Agradezco el apoyo económico otorgado durante mi periodo como alumno de tiempo de completo de la maestría en Ingeniería de Procesos, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, sin este valioso apoyo el presente trabajo no se podría haber realizado.



# RESUMEN

La alta demanda y la preocupación ambiental que han causado los combustibles fósiles por su consumo, ha estimulado la oferta de combustibles renovables y sustentables como el biodiesel. Actualmente la producción de biodiesel tiene una rápida tasa de expansión anual del 28 % en Europa y del 50-80 % en Estados Unidos. Sin embargo el fuerte incremento en la producción de biodiesel a llevado a la abundancia del glicerol de bajo costo como el principal producto del proceso de transesterificación. Investigaciones recientes indican que la producción de glicerol en el año 2020 excederá seis veces la demanda industrial actual (Talebian-Kiakalaieh *et al*, 2015), por lo que uno de los principales retos que encara el sector industrial es el poder promover el desarrollo de la industria química para la producción de productos químicos de alto valor agregado a partir del glicerol, con el fin de disminuir la dependencia económica hacia el petróleo, al mismo tiempo que fomente el uso de recursos renovables y amigables con el medio ambiente.

Este estudio está enfocado a investigar una de las diferentes aplicaciones útiles que se le pueden dar al glicerol. Uno de los principales productos que se obtienen de la deshidratación de glicerol en presencia de catalizadores ácidos es la acroleína. El estudio cinético de la deshidratación selectiva del glicerol en fase gas, se plantea bajo la necesidad de conocer el comportamiento y el mecanismo de reacción de este proceso, que se lleva a cabo en el régimen de catálisis heterogénea, hay que resaltar que este estudio se centra principalmente en el efecto que produce el catalizador bifuncional  $Pt/\gamma - Al_2O_3$  (concentración vs tiempo) en la obtención de acroleína en términos de reactivos, intermediarios y productos.

El modelado que se desarrolla para este proceso, se simula mediante el uso del software MATLAB® y siguió la metodología de ajuste de parámetros por mínimos cuadrados e interpolación cuadrática.

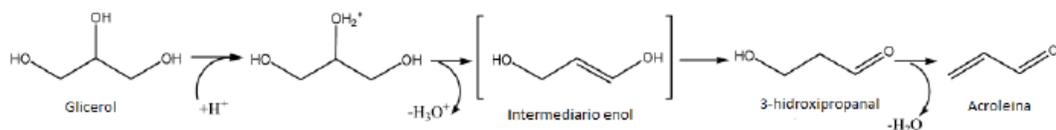


Figura 1: Ruta de Reacción de la Síntesis de Acroleína a partir de Glicerol

Los modelos simulados son de tres pasos (reacción irreversible) y cuatro pasos (reversibilidad en el equilibrio tautomérico, compuestos intermedios), ambos coincidiendo con lo visto por otros estudios, ya que consideran una deshidratación selectiva en el grupo hidroxilo ( $OH^-$ ) secundario, un equilibrio tautomérico donde está presente el principal precursor de la acroleína que es el 3-Hidroxiopropanal y finalmente una segunda deshidratación. Mediante ambas técnicas se obtuvieron las constantes cinéticas para el proceso.

**Palabras Clave:** Cinética, Modelado, Glicerol, Acroleína, Deshidratación.

# Índice general

<b>1. Marco Teórico</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivo de la investigación . . . . .	2
1.1.1. Objetivo General . . . . .	2
1.1.2. Objetivos Particulares . . . . .	2
1.1.3. Justificación . . . . .	2
1.2. Antecedentes Históricos . . . . .	3
1.2.1. El Glicerol como materia prima . . . . .	3
1.2.2. Características y valor como materia prima de la Acro- leína . . . . .	4
1.2.3. Deshidratación de Glicerol en fase gas . . . . .	6
1.2.4. Estado del Arte . . . . .	7
1.3. 3-Hidroxipropanaldehído (3-HPA) . . . . .	11
<b>2. Métodos Experimentales</b>	<b>13</b>
2.1. Síntesis de Catalizador $Pt/Al_2O_3$ . . . . .	13
2.1.1. Características de la $Al_2O_3$ . . . . .	14
2.1.2. Soporte de Óxido de Aluminio . . . . .	15
2.1.3. Impregnación de Pt sobre soporte de $Al_2O_3$ . . . . .	16
2.2. Reacción de Deshidratación de Glicerol . . . . .	18
2.2.1. Antecedentes Experimentales . . . . .	18
2.2.2. Montaje del tren de Reacción . . . . .	21
2.2.3. Condiciones de Operación . . . . .	21
2.2.4. Diagramas de la Reacción de Deshidratación de Glice- rol en fase gas . . . . .	23
2.3. Análisis Cromatográfico . . . . .	26
2.3.1. Cromatografía de Gases . . . . .	26
2.3.2. Descripción del Equipo . . . . .	26
2.3.3. Identificación de las muestras . . . . .	28

<b>3. Modelado Cinético</b>	<b>31</b>
3.1. Antecedentes del Mecanismo de Reacción . . . . .	31
3.1.1. Catálisis con $Pt/Al_2O_3$ . . . . .	36
3.1.2. Antecedentes de las Energías de Activación en el Pro- ceso de Deshidratación de Glicerol . . . . .	37
3.2. Modelos Cinéticos estudiados . . . . .	40
3.2.1. Modelo I . . . . .	41
3.2.2. Modelo II . . . . .	42
3.2.3. Modelo II reversible . . . . .	43
3.2.4. Modelos III y IV . . . . .	44
3.3. Metodología para la estimación de parámetros . . . . .	46
<b>4. Resultados Experimentales</b>	<b>49</b>
<b>5. Validación de modelos cinéticos</b>	<b>53</b>
5.1. Validación de modelos Cinéticos . . . . .	53
5.1.1. Resultados del Modelo I . . . . .	54
5.1.2. Resultados del modelo II . . . . .	56
5.1.3. Resultados Modelo II reversible . . . . .	59
5.1.4. Resultados Modelo III . . . . .	61
5.1.5. Resultados Modelo III con estimación de parámetros por mínimos cuadrados . . . . .	63
5.1.6. Resultados Modelo III con estimación de parámetros por interpolación cuadrática . . . . .	68
5.1.7. Resultados Modelo III para el ajuste de parámetros de factor pre-exponencial . . . . .	71
5.1.8. Resultados Modelo IV con estimación de parámetros por mínimos cuadrados . . . . .	77
5.1.9. Resultados Modelo IV con estimación de parámetros por interpolación cuadrática . . . . .	78
5.1.10. Resultados Modelo IV para el ajuste de parámetros de factor pre-exponencial . . . . .	80
<b>6. Conclusiones</b>	<b>85</b>
<b>Apéndices</b>	<b>88</b>
<b>A. Curvas de calibración</b>	<b>91</b>

<b>B. Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier</b>	<b>97</b>
B.1. Espectrometría Infrarroja . . . . .	98
B.1.1. Espectrofotómetros FT-IR . . . . .	99
B.2. Análisis de Pruebas en el Espectrómetro FT-IR . . . . .	101
<b>C. Teoría de la estimación de parámetros</b>	<b>105</b>
C.1. Modelos que no son lineales en los parámetros . . . . .	105
C.2. Ajuste de curvas por mínimos cuadrados . . . . .	106
C.3. Ajuste de curvas por interpolación cuadrática . . . . .	107
<b>D. Programas en MATLAB®</b>	<b>109</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>123</b>



# Índice de figuras

1.	Ruta de Reacción de la Síntesis de Acroleína a partir de Glicerol	x
1.1.	Países productores de Biodiesel [19]	4
1.2.	Derivados Químicos producidos de la acroleína [52].	6
1.3.	Obtención de Poliacrilato de Sodio, principal uso de la acroleína.	6
1.4.	Métodos de Conversión del glicerol para la producción de sustancias químicas de mayor valor agregado [52].	7
1.5.	Estructura de las Moléculas de Glicerol y Acroleína.	8
2.1.	Diagrama de flujo para la síntesis del soporte de $\gamma - Al_2O_3$ .	16
2.2.	Diagrama de flujo para la síntesis del catalizador $Pt/Al_2O_3$ .	17
2.3.	Porcentajes de selectividad de los productos de reacción para el catalizador $Pt/Al_2O_3$ propuestos por Martínez, [31].	18
2.4.	Porcentaje de Conversión de Glicerol con $Pt/Al_2O_3$ a diferentes tiempos de contacto propuestos por Martínez, [31].	19
2.5.	Datos de Concentración de Acroleína vs tiempo para la deshidratación de glicerol en fase gas, prueba piloto, recreación experimento de Martínez [31].	19
2.6.	Tren de Reacción en el laboratorio de Química Aplicada U.A.M.-Azcapotzalco.	23
2.7.	Diagrama de Flujo de Proceso de la Deshidratación de Glicerol en Fase Gas.	24
2.8.	Sistema de reacción para la deshidratación de glicerol. Propiedad intelectual de Martínez, [31].	25
2.9.	Esquema de un cromatógrafo de gases.	27
2.10.	Cromatógrafo de Gases Clarus 580, U.A.M.-Iztapalapa.	28
2.11.	Muestras preparadas para la inyección en el cromatógrafo de gases.	28
2.12.	Jeringa para la inyección de muestras.	29

3.1.	Mecanismo propuesto por Nimlos [36] . . . . .	32
3.2.	Mecanismo propuesto por Tsukuda [55] . . . . .	32
3.3.	Mecanismo propuesto por Akizuki [4] . . . . .	33
3.4.	Cambio de la energía potencial a medida que los reactivos A y B se convierten en productos C y D. El complejo activado es una especie altamente inestable con una elevada energía potencial. La energía de activación está definida para la reacción directa tanto en 3.4a como en 3.4b. Nótese que los productos C y D tienen menor energía potencial que los reactivos en 3.4a y más energía potencial en 3.4b. . . . .	35
3.5.	Geometrías del complejo de glicerol-ácido acético (COM), primer estado de transición (TS1) e intermediario enólico (I1). propiedad intelectual de Domínguez <i>et al.</i> , [17]. . . . .	37
3.6.	Geometrías del complejo después de la primera deshidratación, segundo estado de transición (TS2) y segundo intermediario (I2). Propiedad intelectual de Domínguez <i>et al.</i> , [17]. . . . .	38
3.7.	Geometrías del segundo intermediario, tercer estado de transición (TS3) y moléculas de acroleína y ácido acético regenerado. Propiedad intelectual de Domínguez <i>et al.</i> , [17]. . . . .	38
3.8.	Energética del proceso de Deshidratación de Glicerol para la obtención de Acroleína. Propiedad intelectual de Domínguez <i>et al.</i> , [17]. . . . .	39
3.9.	Energética del proceso de Pirólisis de Glicerol para la obtención de Acroleína [52]. . . . .	40
4.1.	Comparativa de concentración de acroleína con diferente peso de catalizador y temperatura, 325°C y 0.05gcat (Carmesi), 280°C y 0.025gcat (Azul) . . . . .	52
5.1.	Simulación del modelo I. Resultados obtenidos para constante cinética propuesta por Akizuki y estimada por Flores para el modelo 3.4, Glicerol(Rojo), Acroleína (Azul). . . . .	55
5.2.	Simulación del modelo II. Resultados obtenidos para constantes cinética propuestas por Akizuki y estimadas por Flores para el modelo 3.8, Glicerol(Rojo), 3HPA(Azul) , Acroleína (Rosa) . . . . .	57

5.3.	Simulación del modelo II reversible. Resultados obtenidos para constantes cinéticas propuestas por Akizuki y estimadas por Flores para el modelo 3.13, Glicerol(Rojo), 3HPA(Azul) , Acroleína (Rosa) . . . . .	60
5.4.	Simulación del modelo III. Resultados obtenidos para constantes cinéticas propuestas por Flores para el modelo 3.17, Glicerol(Azul), 1EP-Diol (Verde), 3HPA(Rojo), Acroleína (Cian) . . . . .	62
5.5.	Simulación del modelo III. Resultados obtenidos para datos experimentales de la prueba piloto. Glicerol (Azul), Propenodiol (Verde), 3-HPA (Rojo), Acroleína (Cian), simulados con el método de mínimos cuadrados . . . . .	65
5.6.	Resultados Modelo III para la reacción a $T=280^{\circ}C$ (a) y $T=325^{\circ}C$ (b). Nótese la escala de tiempo, se muestran solo los primeros 14 minutos de la reacción. Glicerol(Azul), Propenodiol(Verde), 3-HPA(Rojo), Acroleína(Cian), simulados con el método de mínimos cuadrados. . . . .	67
5.7.	Estimación de productos de la reacción a $P_{atm}=0.7697$ atm. Glicerol(Azul), Propenodiol(Verde), 3-HPA(Rojo), Acroleína(Cian), simulados con el método de interpolación cuadrática. . . . .	70
5.8.	Simulación del Modelo III con método de mínimos cuadrados usando $E_a$ de Domínguez [17] para los productos de reacción a $P_{atm}=0.7697$ atm. Glicerol(Azul), Propenodiol(Verde), 3-HPA(Rojo), Acroleína(Cian), simulados . . . . .	75
A.1.	Curva de calibración para el glicerol . . . . .	92
A.2.	Curva de calibración para la acroleína . . . . .	92
A.3.	Curva de calibración para el n-Propanol . . . . .	93
A.4.	Curva de calibración para el alcohol alílico . . . . .	93
A.5.	Curva de calibración para el acetol . . . . .	94
B.1.	Patrones XRD de $\gamma - Al_2O_3$ y $Pt/\gamma - Al_2O_3$ . . . . .	98
B.2.	Esquema de un espectrómetro de FT-IR . . . . .	99
B.3.	Espectrómetro FT-IR Nicolet 6700, Instituto Tecnológico de Celaya . . . . .	100
B.4.	Resultados del FT-IR realizados en el Intituto Tecnológico de Celaya . . . . .	102
B.5.	FT-IR de 1000 a 2000 $cm^{-1}$ . . . . .	103



# Índice de cuadros

2.1. Propiedades de la Alúmina [31]. . . . .	14
2.2. Datos de concentración vs tiempo obtenidos prueba piloto, (recreación experimento de Martínez). . . . .	20
4.1. Cuadro de productos obtenidos de la corrida experimental a $325^{\circ}\text{C}$ y 0.025 g de $\text{Pt}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	51
4.2. Comparativa de resultados experimentales a $325^{\circ}\text{C}$ y $280^{\circ}\text{C}$ . . . . .	52
5.1. Constantes de Velocidad de Reacción obtenidas por Akizuki <i>et al</i> , 2012 [4]. . . . .	53
5.2. Constantes Cinéticas para comparar la cinética del glicerol y la acroleína, resultados de concentración vs tiempo de la simulación del ‘modelo I’ . . . . .	56
5.3. Constantes Cinéticas y resultados de conversión de la simulación de modelo II . . . . .	58
5.4. Constantes Cinéticas y resultados de conversión para la simulación del modelo 3.13 en MATLAB® . . . . .	59
5.5. Constantes Cinéticas y resultados de conversión para la simulación del modelo 3.17 en MATLAB® . . . . .	61
5.6. Constantes Cinéticas de mínimo error de la simulación del modelo III con datos experimentales de la prueba piloto. . . . .	64
5.7. Comparativa de resultados experimentales (cuadro 2.2) vs estimados con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados, Figura 5.5. . . . .	64
5.8. Constantes Cinéticas de mínimo error de la simulación del modelo III . . . . .	66
5.9. Comparativa de resultados experimentales a $280^{\circ}\text{C}$ vs estimados con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados, (Figura 5.6a). . . . .	66

5.10. Comparativa de resultados experimentales a 325°C vs estimados con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados, (Figura 5.6b) . . . . .	66
5.11. Constantes cinéticas de mínimo error del Modelo III para resultados experimentales prueba piloto ,simulado con el programa INTCUAD en MATLAB . . . . .	68
5.12. Comparativa de resultados experimentales prueba piloto vs estimados con MATLAB utilizando metodología de interpolación cuadrática. . . . .	68
5.13. Constantes Cinéticas de mínimo error de la simulación del modelo III con método de interpolación cuadrática. . . . .	69
5.14. Comparativa de resultados experimentales a 280 °C vs estimados con MATLAB utilizando metodología de interpolación cuadrática, Figura 5.7b . . . . .	69
5.15. Comparativa de resultados experimentales a 325 °C vs estimados con MATLAB utilizando metodología de interpolación cuadrática, Figura 5.7c. . . . .	71
5.16. Factores pre-exponenciales obtenidos a partir del uso de las energías de Activación de Domínguez [17], y mediante la aplicación de estimación de parámetros por mínimos cuadrados con los datos experimentales prueba piloto. . . . .	72
5.17. Constantes Cinéticas de mínimo error de la simulación del modelo III realizada con los datos experimentales prueba piloto.	72
5.18. Comparativa de resultados experimentales prueba piloto vs estimados con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados, basandose en los datos teoricos de Domínguez [17], (Figura 5.8a) . . . . .	73
5.19. Factores pre-exponenciales obtenidos a partir del uso de las energías de Activación de Domínguez [17], y mediante la aplicación de estimación de parámetros por mínimos cuadrados con los datos experimentales del cuadro 4.2 del capitulo 4. . . . .	73
5.20. Constantes Cinéticas de mínimo error de la simulación del modelo III en MATLAB con las Energías de Activación de Domínguez [17] para los experimentos a 280°C y 325°C y 0.025 gramos de $Pt/Al_2O_3$ . . . . .	74
5.21. Comparativa de resultados experimentales a 280 °C vs estimados con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados, Figura 5.8b. . . . .	74

5.22. Comparativa de resultados experimentales a 325 °C vs estimados con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados, Figura 5.8c. . . . .	74
5.23. Constantes Cinéticas de mínimo error de la simulación del modelo IV . . . . .	77
5.24. Comparativa de resultados estimados a 280 °C en modelos III y IV con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados. . . . .	77
5.25. Comparativa de resultados estimados a 325 °C en modelos III y IV con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados. . . . .	78
5.26. Constantes Cinéticas de mínimo error de la simulación con método de interpolación cuadrática. . . . .	79
5.27. Comparativa de resultados estimados a 280 °C en modelos III y IV con MATLAB utilizando metodología de interpolación cuadrática. . . . .	79
5.28. Comparativa de resultados estimados a 325 °C en modelos III y IV con MATLAB utilizando metodología de interpolación cuadrática. . . . .	80
5.29. Factores pre-exponenciales obtenidos a partir del uso de las energías de Activación de Domínguez [17], y mediante la aplicación de estimación de parámetros por mínimos cuadrados con los datos experimentales del cuadro 4.2 del capítulo 4. . .	81
5.30. Constantes Cinéticas de mínimo error de la simulación del modelo IV en MATLAB con las Energías de Activación de Domínguez [17] para los experimentos a 280°C y 325°C y 0.025 gramos de $Pt/Al_2O_3$ . . . . .	81
5.31. Comparativa de resultados estimados a 280 °C en modelos III y IV con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados. . . . .	82
5.32. Comparativa de resultados estimados a 325 °C en modelos III y IV con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados. . . . .	82



# Capítulo 1

## Marco Teórico

Actualmente el incremento de las emisiones contaminantes y el alza de los productos derivados de los hidrocarburos (gasolinas, diesel, gas LP, Jet fuel o turbosina, combustóleo, etc.) han llevado al ser humano a un nuevo campo de investigación, el de las llamadas energías verdes, amigables y lo más importante, renovables; ejemplo de esto es la conversión de la biomasa en calor y electricidad. Los biocombustibles y productos químicos de base biológica han atraído mucha atención en gran parte debido a los problemas ambientales y socio-económicos asociados al uso de combustibles fósiles. [30].

Entre los mejores productos de estas energías renovables podemos encontrar al biodiesel. De hecho hay que hacer mención que el biodiesel disminuye significativamente las emisiones de los motores, como lo son los óxidos de azufres (100 %), hidrocarburos no quemados (68 %), así como los hidrocarburos poli cíclicos aromáticos (80 %-90 %) [47].

El glicerol es uno de los principales productos derivados de la producción de biodiesel; aproximadamente se produce 1 kilogramo de glicerol por cada 9 kilos de biodiesel [30]. Dada esta situación, una de las aplicaciones más importantes que se le pueden dar a este subproducto es el de la producción de acroleína, ya que es un intermediario común en varias reacciones dándole así un valor mucho mayor como materia prima en comparación al glicerol.

Por lo anterior, se propone el estudio cinético de la reacción de deshidratación de glicerol en fase gas, ya que el modelo cinético juega un rol muy importante que nos permite analizar y cuantificar los efectos que tiene el catalizador en la reacción.

## 1.1. Objetivo de la investigación

### 1.1.1. Objetivo General

- Determinar la ruta de reacción y las constantes cinéticas de velocidad para la reacción de deshidratación de glicerol en fase gas para la obtención de acroleína.

### 1.1.2. Objetivos Particulares

- Estudiar el comportamiento de la reacción de deshidratación de glicerol en fase gas.
- Determinar una ruta de reacción que explica el comportamiento de la reacción de deshidratación de glicerol para la obtención de acroleína.
- Estimar las constantes cinéticas asociadas a la reacción empleando Energías de Activación teóricas.
- Proponer y validar un modelo cinético para la reacción de deshidratación de glicerol en fase gas.

### 1.1.3. Justificación

Convencionalmente la acroleína se produce por la oxidación selectiva del propileno (derivado del petróleo); el petróleo es un recurso no renovable, por lo que la síntesis de acroleína a partir de recursos renovables como lo es el glicerol, esta empezando a tener un auge notable en los últimos años. En promedio el número de artículos científicos que investigan la deshidratación de glicerol para la obtención de acroleína ha sido de 26 artículos por año, durante los últimos cinco años. Este hecho confirma la importancia que tiene la producción de acroleína mediante un bioproceso. Sin embargo, en la literatura existen pocos trabajos que hablen de la optimización y determinación de los parámetros cinéticos para la reacción de deshidratación de glicerol en fase gas para la obtención de acroleína. De ellos, gran parte se desarrollan en el campo de condiciones de agua supercrítica sin catalizador o con una ligera aplicación de algún catalizador [4], lo que limita el potencial de industrialización del proceso. El presente trabajo, muestra un estudio cinético del proceso de deshidratación de glicerol en fase gas, es uno de los pocos estudios

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

que no trabajan con el esquema de condiciones en agua supercrítica, y que aporta los datos que explican a detalle el carácter selectivo de la reacción. Esta tesis se basó en datos experimentales originales previos, y posteriormente se realizaron nuevos experimentos orientados al estudio cinético, así como herramientas de modelado y simulación para investigar la cinética de la reacción.

### 1.2. Antecedentes Históricos

#### 1.2.1. El Glicerol como materia prima

Glicerol proviene del vocablo griego *Glykos* que significa dulce. Sus características son las siguientes:

- Líquido viscoso incoloro, con un olor característico.
- Compuesto higroscópico, lo que quiere decir que tiene la capacidad de ceder o absorber la humedad presente en el medio ambiente que lo rodea.
- Fácilmente soluble en agua
- A condiciones normales de temperatura se encuentra en estado líquido y se descompone en ebullición a una temperatura de  $290^{\circ}C$

El glicerol se puede encontrar en todos los tipos de aceite, así como en grasas animales y vegetales, siempre y cuando estén asociadas a otros ácidos grasos como el oleico o el esteárico. Ejemplo de esto son los aceites de palma o el de coco, que poseen una gran cantidad de glicerol (alrededor de un 70-80 % de ácidos grasos).

El glicerol utilizado a nivel mundial hasta el año de 1949 provenía de la industria jabonera. Actualmente el 70 % de la producción mundial de glicerol le pertenece a Estados Unidos y en su mayoría proviene de los gliceridos (grasas y aceites naturales); la parte restante se divide entre la producción del tipo sintético (como subproducto del propileno), la producción de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos (producción de Biodiesel).

Actualmente existe una tendencia a buscar fuentes de energía ecológicas, renovables y sustentables; ejemplo de esto es la producción de biodiesel, que se ha incrementado exponencialmente en Estados Unidos y la Unión Europea

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

(ver Figura 1.1). Entre las principales razones de este incremento, destaca el aumento en los precios del petróleo. Por consecuencia ésto también ha llevado a un incremento en la producción de glicerol que se obtiene como subproducto del Biodiesel. Se ha detectado que el glicerol está entre los doce productos más importantes derivados de la bio-producción de químicos [52]. Estudios recientes estiman una producción aproximada de 37 billones de galones de glicerol para el año 2016.

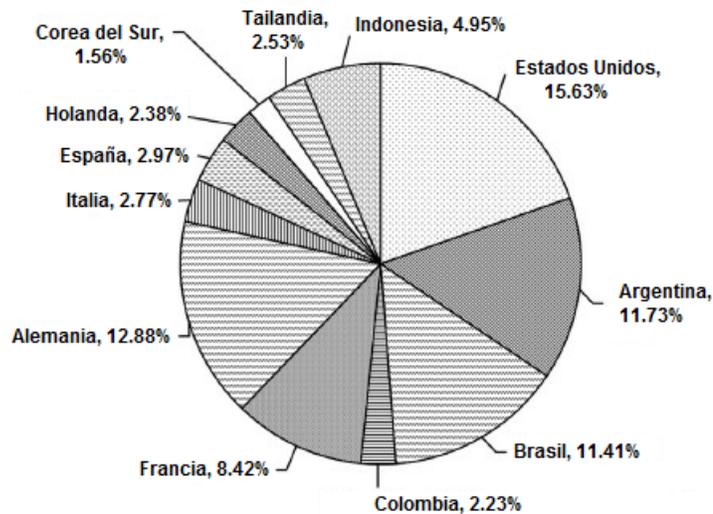


Figura 1.1: Países productores de Biodiesel [19]

Como respuesta al inmediato crecimiento de la producción de glicerol a nivel mundial, la comunidad científica ha hecho que sea un tema altamente discutido, que lleva a la búsqueda de crear procesos en los que el glicerol se pueda convertir en productos de mayor valor químico.

### 1.2.2. Características y valor como materia prima de la Acroleína

- Líquido incoloro, transparente, inflamable y volátil a temperatura ambiente.
- Miscible en agua y disolventes orgánicos.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

- Tiene un olor picante y sofocante.
- Es altamente tóxica
- Punto de ebullición de  $52.5^{\circ}C$
- Es un poderoso lacrimógeno.

La acroleína es también conocida como 2-propenal o aldehído acrílico, y es un químico intermediario importante para la industria química y de la agricultura, ya que es utilizado para la producción de polímeros súper absorbentes (como el poliacrilato de sodio), detergentes y esteres ácidos acrílicos, en la producción de D,L-metionina (aminoácido esencial que se usa como complemento en la alimentación animal), medicinas, como biocida acuático de amplio espectro y muy efectivo para desinfección de aguas residuales, y para el tratamiento de fibras [55]. Debido a su bajo umbral de olor e irritación se adiciona, como agente de advertencia, a otras sustancias químicas altamente tóxicas. Ésta se puede producir por la oxidación catalizada del propileno (que es un derivado del petróleo) en su fase gaseosa o bien a partir de una doble deshidratación selectiva del glicerol

La acroleína se emplea como materia prima de amplio uso en la industria para obtener productos de alto valor agregado, (Figura 1.2). En la actualidad, la producción mundial de acroleína refinada es de aproximadamente 250,000.00 Ton/año [31]. La mayor parte de la acroleína se utiliza para la síntesis del *ácido acrílico*, que a su vez se utiliza para sintetizar el poliacrilato de sodio (Figura 1.3), que es un polímero superabsorbente, usado en productos higiénicos como los pañales. El mercado anual para este polímero superabsorbente (SAP), estaba estimado en 1.9 millones de toneladas en el año 2010 [25].

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

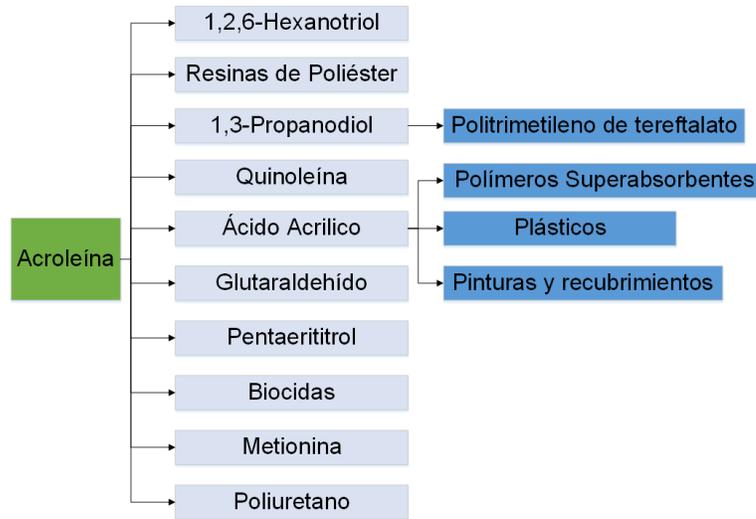


Figura 1.2: Derivados Químicos producidos de la acroleína [52].

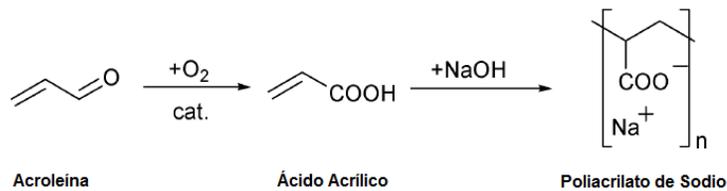


Figura 1.3: Obtención de Poliacrilato de Sodio, principal uso de la acroleína.

### 1.2.3. Deshidratación de Glicerol en fase gas

El glicerol se puede procesar de diferentes formas para obtener una amplia variedad de productos (Fig. 1.4), de ellos destaca la deshidratación, que es el proceso por el que se obtiene acroleína, dicho proceso se conoce desde el siglo XIX. En 1933 Schering-Kahlbaum AG patentaron la primera deshidratación catalítica (usando Fosfatos de Cu y Li) de glicerol en fase gas en un intervalo de temperaturas que oscilaba entre los 300 y 600°C, obteniendo una conversión de 80 % mol de acroleína. Sin embargo, el alto costo del glicerol en el pasado fue la causa por la cual este proceso no se desarrolló, sino hasta apenas hace 20 años cuando el precio del glicerol bajó con la llegada al mercado del biodiesel como bioproducto [52].

La deshidratación de glicerol se puede realizar tanto en fase líquida como

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL



Figura 1.4: Métodos de Conversión del glicerol para la producción de sustancias químicas de mayor valor agregado [52].

gaseosa. Algunos factores que intervienen fuertemente en el proceso de deshidratación, son la presión y temperatura de operación del sistema, el tipo de reactor, la composición del catalizador (heteropoliácidos, zeolitas, óxidos metálicos entre otros), la desactivación y la regeneración del mismo.

La deshidratación de glicerol en fase gas con catalizadores ácidos, da como productos de formación 3-hidroxiopropanaldehído (3-HPA) y 1-hidroxiacetona (Acetol) [50]. La selectividad del catalizador hacia la síntesis de acroleína se incrementa con la acidez del catalizador.

### 1.2.4. Estado del Arte

En los siguientes renglones se citan algunos trabajos con temas relacionados a la cinética, catálisis, deshidratación e hidrogenólisis del glicerol, que aportaron información y sustento al estudio que se presenta en esta tesis.

Akizuki *et al* [4] realizó la reacción de deshidratación de glicerol usando como catalizador el  $WO_3/TiO_2$  y como solvente agua supercrítica (agua a temperatura de  $400^\circ C$  y presión de 25 MPa). Realizaron dos pruebas, en la primera decidieron utilizar exclusivamente  $TiO_2$  como catalizador y como solvente agua supercrítica; en esta reacción la formación de acroleína fue superada por la formación de acetaldehído. La segunda prueba consistió en utilizar  $WO_3/TiO_2$  como catalizador y nuevamente agua supercrítica como solvente, al hacer esto se provocó que la producción de acroleína se viera favorecida, al tiempo que disminuye la formación de acetaldehído y otros

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

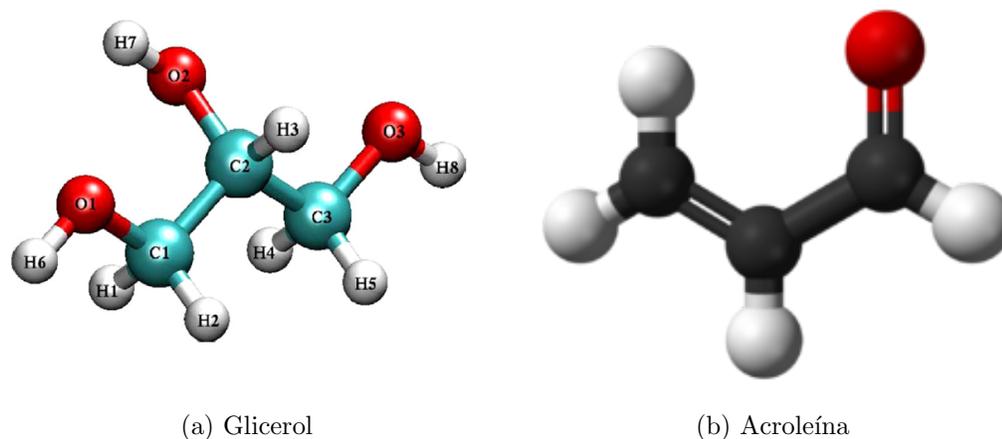


Figura 1.5: Estructura de las Moléculas de Glicerol y Acroleína.

subproductos tales como la hidroxiacetona, ácido láctico y ácido propanoico. Al aumentar la cantidad de  $WO_3$ , la producción de acroleína se favorece; esto se debe a que el  $TiO_2$  tiene sitios ácidos débiles, además de que el  $WO_3$  tiene sitios ácidos muy fuertes. Como resultado al añadir en mayor cantidad al  $WO_3$  incrementaron la cantidad de sitios ácidos fuertes, y los sitios ácidos débiles disminuyeron. Su reacción de deshidratación dio como producto inicial 3-Hidroxiopropanal (3-HPA); esta reacción se sometió nuevamente a una deshidratación en la cual como producto principal obtuvieron la acroleína y otros productos en menor cantidad. Hay que destacar que el estudio cinético realizado por Akizuki *et al*, reconoce la presencia del 3-HPA como intermediario en su mecanismo de reacción propuesto, aunque no lo verifican en la parte experimental.

Ulgén *et al* [56], utilizan como catalizador  $WO_3/TiO_2$ , en dos experimentos: en el primero no utilizaron solvente y el segundo se utilizó como solvente el  $O_2$ . Los resultados que obtuvieron fueron los siguientes:

- El primer experimento, al no utilizar un solvente y al incrementar en intervalos de tiempo la temperatura, hasta alcanzar su temperatura óptima de reacción, ( $280^\circ C$ ), favorece la formación de  $CO$  y  $CO_2$ , lo que hizo que la selectividad hacia la formación de acroleína bajara. Además, al aumentar la temperatura se incrementó la producción de otros productos como son el acetaldehído, acetona y propanal.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

- En el segundo experimento al utilizar el  $O_2$  como solvente y aumentando la cantidad de  $WO_3$ , se incrementó la selectividad de la reacción para la formación de acroleína.

La selectividad de la acroleína muestra un comportamiento asintótico en función del incremento de  $WO_3$  y la selectividad de la hidroxiacetona disminuye en función del incremento de  $WO_3$ .

Suprun *et al* [50], estudiaron la deshidratación de glicerol utilizando catalizadores con soporte de fosfato ( $PO_4$ ) entre los que destacan  $Al_2O_3/PO_4$  y  $TiO_2/PO_4$ , además de las Silicoaluminofosfatos (SAPO) SAPO-34 y SAPO-11.

Estos autores hacen énfasis en que una gran desventaja en esta reacción es la formación de otros productos así como la desactivación progresiva del catalizador. El paso que siguió su reacción fue a través del 3-HPA, que es un compuesto hidroxilo carbonilo reactivo, esto favorece a la reacción para que alcance una segunda deshidratación que nos lleva a la producción de acroleína. Al reportar los perfiles de acidez de los catalizadores  $Al_2O_3/PO_4$  y  $TiO_2/PO_4$  podemos observar que, tienen sitios ácidos de Brønsted y Lewis, que están en intervalos considerados como débiles, moderados y fuertes, mientras que al estudiar los perfiles de acidez de los SAPO 34 y SAPO 11 se reportó que estos solo tienen sitios ácidos de Brønsted fuertes. Hacemos mención de esto porque la mayor selectividad hacia la acroleína se incrementa con la acidez total del catalizador, en este caso la mayor selectividad se obtuvo con las muestras de los catalizadores SAPO.

Recordemos también algo muy importante, el fenómeno de desactivación se puede explicar por la formación de coque, que a su vez va relacionado con la acidez y tamaño de poro del catalizador, esto explica que entre más ácido el catalizador y pequeño o estrecho sea el tamaño de poro, favorece la producción de depósitos de coque.

Massa *et al* [32], mencionan que la selectividad a acroleína para la reacción de deshidratación de glicerol se puede optimizar encontrando la mejor combinación entre temperatura de reacción, velocidad de reacción y alimentación de glicerol/agua y desactivación del catalizador. Se ha visto que la desactivación se puede reducir teniendo oxígeno en la alimentación. Nuevamente como en las otras fuentes antes mencionadas, nos dice que los sitios ácidos de Brønsted están involucrados en el camino de la reacción hacia la conversión a acroleína.

Hasta el momento sólo hemos mencionado la importancia que juega el

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

catalizador para la obtención de acroleína, pero no olvidemos que también son importantes las metodologías para desarrollar el modelo cinético de la reacción. Entre ellas podemos mencionar los trabajos de Lahr *et al* [26], que desarrolló un modelo tipo Langmuir-Hinshelwood para describir la hidrogenólisis del glicerol; Vasiliadou *et al* [58], que estudió la cinética de la hidrogenólisis del glicerol, estableciendo un modelo de aproximación Langmuir-Hinshelwood, ya que el mecanismo representa un solo sitio de adsorción; Xi *et al.* [61] que igualmente propuso un modelo Langmuir-Hinshelwood para la hidrogenólisis del glicerol y que se resolvió el modelo con el método de Euler en MATLAB®; Zhou *et al* [62], que basó su trabajo de cinética de la hidrogenólisis de glicerol en un mecanismo de dos pasos, basado en un modelo cinético tipo Langmuir-Hinshelwood que resuelve con la ayuda del método Runge-Kutta de cuarto orden y con el algoritmo de Rosenbrock; Torres *et al* [54], que utilizó un modelo cinético del tipo Langmuir-Hinshelwood y simuló el modelo utilizando el algoritmo modificado de Rosenbrock acoplado con el método Levenberg-Marquardt en MATLAB®; y Akizuki *et al* [4], que trabajó con la deshidratación de glicerol utilizando un modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood y lo resolvió utilizando el programa THERGAS. En cuanto a trabajos teóricos sobre la reacción, destacamos el trabajo de Domínguez porque fue hecho en nuestro grupo de trabajo, y para el catalizador específico. Domínguez *et al* [17] plantean el mecanismo para la obtención de acroleína a partir de la deshidratación selectiva catalizada con ácido acético, realizando el estudio en base a la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Este trabajo da como resultado las energías de activación del proceso y confirma la presencia de productos intermediarios en la reacción; Nimlos *et al* [36], trabajaron la deshidratación ‘teórica’, neutra y protonada del glicerol, mediante cálculos mecánicos cuánticos, proponiendo un mecanismo en el que se involucran dos intermediarios precursores de la acroleína, y obteniendo como resultado de este estudio, las Energías de Activación del proceso; Talebian-Kiakalaieh *et al* [51], realizan un estudio cinético de la reacción de deshidratación de glicerol en fase gas, que se basa en las condiciones de reacción óptimas de la metodología de respuesta de superficie; la velocidad de reacción que estudia es de primer orden y los datos obtenidos en la parte experimental se modelaron con ajuste lineal, cuadrático y cúbico. Park *et al* [40], estudian la cinética de la desactivación de los catalizadores tipo zeolita y silicoaluminofosfatos en la deshidratación del glicerol, mediante un modelo integral.

### 1.3. 3-Hidroxiopropanaldehído (3-HPA)

El 3-HPA juega un rol muy importante tanto del lado experimental como del desarrollo del modelo cinético-matemático, es por eso que antes de partir a la parte del modelado se explicará el porque su importancia en la parte experimental y su repercusión en el modelado.

El 3-HPA se considera un producto intermediario clave, ya que gracias a su formación, y a sus reacciones adicionales, se da paso a la formación de: acroleína, formaldehído, acetaldehído *y/o* ácido acético. No hay que olvidar que la formación de cada uno de estos productos, también depende de las condiciones de operación a las que se lleve acabo la reacción.

Hemings *et al.*[23] realizó la deshidratación del glicerol vía pirólisis, en los resultados de su modelo cinético, reportando la presencia de acroleína, acetol, 3-HPA y acetaldehído. Pero en la parte experimental, destacó una peculiar observación, aunque considera la presencia del 3-HPA en su modelo cinético, no hay evidencia experimental de la reacción intermediaria del 3-HPA, dando la siguiente explicación:

*Estudios recientes sugieren que la segunda deshidratación del glicerol es fuertemente favorecida respecto a la primera, que lleva a la respectiva formación del 3-HPA*

Tsukuda *et al.*[55], menciona que el 3-HPA es altamente reactivo, provocando que rápidamente se deshidrate para dar paso a la acroleína. Un autor que coincide con lo anteriormente mencionado es Talebian-Kiakalaieh *et al.*[52], citando que el 3-HPA es altamente reactivo a una temperatura de reacción de 558 K (314.85°C), proporcionando así un dato importante para esta investigación.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

# Capítulo 2

## Métodos Experimentales

El trabajo contempla el estudio de la reacción de deshidratación de glicerol en fase gas. El contenido de esta sección se abocará a explicar la parte experimental de este trabajo, que va desde cómo elaborar el soporte de Alúmina, sus características, la síntesis del catalizador óxido metálico de  $Pt/\gamma-Al_2O_3$ , cómo se caracterizó, antecedentes experimentales, el montaje del tren de reacción, la puesta en arranque del proceso, así como el análisis de las muestras mediante la técnica de Cromatografía de Gases, con el fin de poder establecer un puente entre el proceso experimental y el cómo se ve reflejado en el establecimiento del modelo cinético que explique el comportamiento de la reacción.

### 2.1. Síntesis de Catalizador $Pt/Al_2O_3$

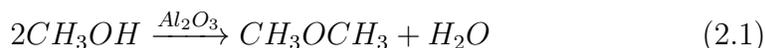
Para la reacción de deshidratación de glicerol se utilizó el catalizador  $Pt/\gamma-Al_2O_3$ ; la elaboración de éste, se realizó en el área de Química Aplicada de la Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco. Como parte del trabajo de esta tesis se ha realizado la síntesis y posterior caracterización del catalizador. Para el proceso de producción se tienen dos etapas:

1. La producción de Soporte de Óxido de Aluminio ( $Al_2O_3$ ).
2. La impregnación de Pt sobre soporte de  $Al_2O_3$ .

En los siguientes párrafos se describen estas etapas, no sin antes mencionar las características y la importancia de la alúmina.

### 2.1.1. Características de la $Al_2O_3$

Existen pocas aplicaciones insdutrales para la alúmina como catalizador, sin embargo las pocas que hay son muy importates dentro de la industria, tales como: la deshidratación de alcoholes, isomerización de olefinas y la alquilación de fenoles. Como catalizador, la alumina es muy activa y selectiva para la deshidratación de alcoholes a olefinas o a éteres. Un ejemplo particular en los procesos industriales dónde el catalizador base alumina se aplica, es en la producción de Dimetiléter (DME por sus siglas en inglés) que proviene del metanol, como se puede ver en la ecuación 2.1.



Otra gran ventaja de la alumina es que no se reduce con hidrógeno. Igualmente su acidez máxima se obtiene a temperaturas de 400 - 700°C, en este intervalo de temperaturas existe un balance entre los sitios de Brønsted y los de Lewis [31]. En la siguiente cuadro se encuentran las principales características de la Alumina:

Propiedades	Magnitud
Área superficial	230 - 350 $m^2/g$
Volumen de Poro	0.45 - 1.0 $cm^3/g$
Radio promedio de Poro	34 - 56 $\text{Å}$

Cuadro 2.1: Propiedades de la Alúmina [31].

De acuerdo a la literatura la alúmina como soporte para la catálisis da excelentes resultados. Una de estas razones es que al estar soportando metales preciosos, es posible reducir la cantidad de estos para obtener el mismo efecto catalítico, ya que el metal se mantiene en estado de fase dispersa. También hay beneficios adicionales al estar soportando una fase catalítica activa, como la mejora en la actividad y selectividad como resultado de la interacción con el soporte de alúmina. Las alúminas son buenos soportes de catalizadores, por su alta estabilidad térmica y por el bajo costo de producción que tiene. Su habilidad para dispersarse esta asociada con el caracter ácido-base de la superficie de la  $Al_2O_3$ . La impregnación o la deposición de la fase activa, o de su precursor, sobre la superficie del soporte es una verdadera reacción química [11].

### 2.1.2. Soporte de Óxido de Aluminio

Para realizar la síntesis de óxido aluminio se siguió el procedimiento realizado por Martínez [31], el cual consiste, en preparar una solución de Nitrato de Aluminio  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  con una composición de 0.066M, para lo cual se disuelven 6.1875 gramos de Nitrato de Aluminio en 250 ml de agua desionizada. Paralelamente a esto se tiene que producir una solución de Bicarbonato de Amonio  $NH_4HCO_3$  con una composición de 0.0125M, la cual obtuvo disolviendo 0.246 gramos de Bicarbonato de Amonio en 250 ml de agua desionizada. Para ambas soluciones se hace lo siguiente:

1. Se vierten en embudos de decantación.
2. Ambas soluciones se añaden constantemente gota a gota en un vaso de precipitados en el que previamente se han vertido 66 ml de agua desionizada,
3. Esto debe de realizarse con una agitación constante y una temperatura de  $70^\circ C$  durante el tiempo que tarde la precipitación.

Paralelo a la precipitación se debe de tener un control del pH de la solución en un intervalo de 7.5 y 8.5. Para esto se realizo lo siguiente:

1. Se preparó una solución de Hidróxido de Sodio NaOH con una composición de 1M, disolviendo 4 gramos en 100 ml de agua desionizada.
2. Esta solución al igual que las otras se añade gota a gota, con la ayuda de un pipeta Pasteur, cuando se observa que el pH de la solución ha cambiado en el intervalo establecido.
- 3.

Una vez terminada la precipitación se da un tiempo de digestión a una temperatura de  $70^\circ C$  durante un tiempo de 3 horas, en este lapso se observa la precipitación de los cationes de Aluminio en forma de hidróxidos. Una vez pasado este tiempo, el precipitado se filtra, para después lavarse varias veces con agua desionizada caliente, posteriormente se repitió la operación anterior pero ahora se lavó con etanol y finalmente con acetona, esto con el fin de evitar que se contamine. Finalmente el precipitado se deja secar a temperatura ambiente, el tiempo de secado es de aproximadamente 12 hrs.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

Una vez seca la muestra, esta se calcina a una temperatura de  $550^{\circ}\text{C}$  durante 5 horas con aire con una rampa de calentamiento de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , en un lapso de aproximadamente 8 horas, se produzcan polvos de  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

En el siguiente diagrama de flujo se puede resumir el proceso para la síntesis del soporte de Aluminio:

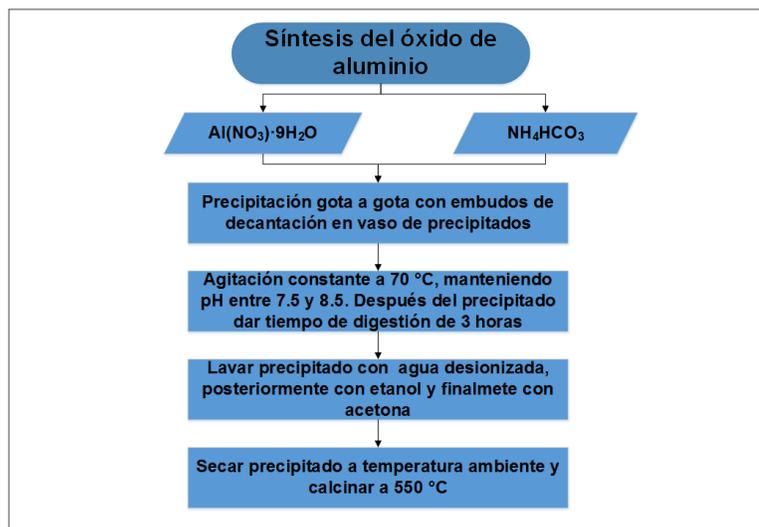


Figura 2.1: Diagrama de flujo para la síntesis del soporte de  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.1.3. Impregnación de Pt sobre soporte de $\text{Al}_2\text{O}_3$

La  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  se impregna con platino al 1%W mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente. Para llevar a cabo esto primeramente se necesita contar con una sal precursora que es Nitrato de Tetramina de Platino (II),  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ .

La técnica de impregnación por humedad incipiente, consiste en que el volumen de disolución es igual al volumen de poros del soporte y se lleva a cabo mojando totalmente el soporte, en este caso la  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Para impregnar 0.5 gramos se hizo lo siguiente:

1. La  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  se moja con ayuda de un pipeta Pasteur gota a gota, con 1.71 gramos de agua desionizada.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

2. Se deja secar el soporte a temperatura ambiente (aproximadamente 8 horas).
3. La misma cantidad en peso de agua que se utiliza para mojar el soporte se disuelve en el peso de platino que se desea impregnar, en este caso 1%W, en este caso el 1%W equivale a 0.000956 gramos de  $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ .
4. Esta cantidad se diluye nuevamente en 1.71 gramos de agua desionizada, nuevamente se ocupa la pipeta Pasteur para mojar gota a gota el soporte.
5. Terminada esta operación, se deja secar a temperatura ambiente por un período de 8 horas, con el fin de eliminar el agua retenida en los poros, permitiendo así que se deposite la sal precursora sobre el soporte.

Concluida la etapa anterior el catalizador debe someterse a un tratamiento de calcinación con Aire, esta debe de llevarse a condiciones de  $400^\circ C$  con una rampa de calentamiento de  $2^\circ C/min$  durante un tiempo de 4 horas.

Para finalizar el catalizador se debe de reducir mediante una calcinación con un tratamiento de gases de  $H_2/N_2$  a una temperatura de  $400^\circ C$  y con una rampa de calentamiento de  $3^\circ C/min$  por un tiempo de 1 hora.

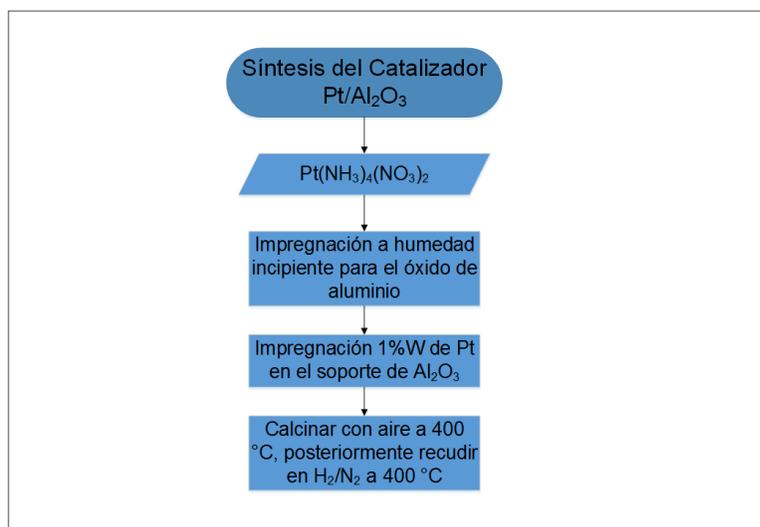


Figura 2.2: Diagrama de flujo para la síntesis del catalizador  $Pt/Al_2O_3$ .

## 2.2. Reacción de Deshidratación de Glicerol

### 2.2.1. Antecedentes Experimentales

El presente estudio tiene sustento en datos experimentales originales realizados previamente en el Área de Química Aplicada de la U.A.M.-A. por Mayra Martínez, en 2013 [31]. Estos resultados muestran la naturaleza selectiva del catalizador  $Pt/Al_2O_3$  que, tiene una alta selectividad hacia la acroleína y en menor tendencia para el alcohol alílico, como se puede observar en la Fig. 2.3. El comportamiento de la reacción de deshidratación de glicerol se llevó a cabo a una  $T=325^{\circ}C$  y  $P_{atm}$ , y tuvo una alta selectividad hacia la acroleína, debido a la presencia de sitios ácidos que favorecen la actividad catalítica en la reacción de deshidratación de glicerol.

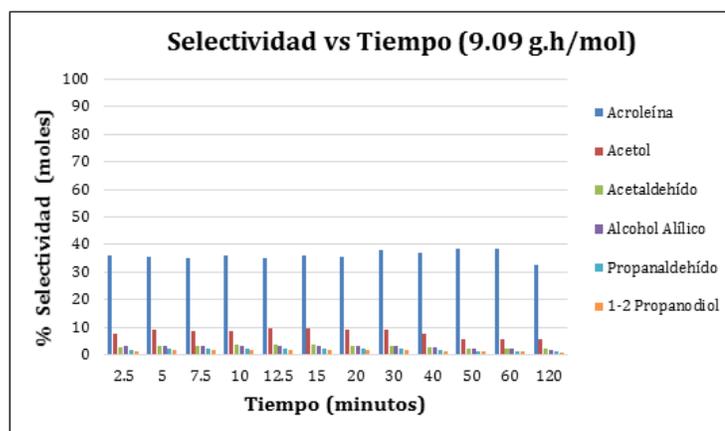


Figura 2.3: Porcentajes de selectividad de los productos de reacción para el catalizador  $Pt/Al_2O_3$  propuestos por Martínez, [31].

Otro punto clave que hay que mencionar, es que a medida que se disminuye el peso del catalizador en la reacción, se ve afectada, ya que la relación de Tiempo de Contacto ( $W/F$ ) disminuye, provocando que la conversión de glicerol disminuya, (Figura 2.4). Como punto final hay que acotar que la máxima conversión en todas las pruebas se alcanza en el minuto 15 de empezada la reacción.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

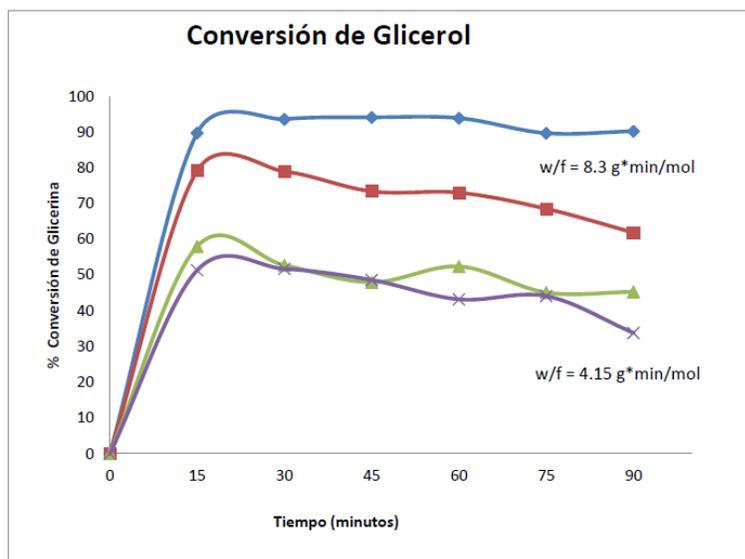


Figura 2.4: Porcentaje de Conversión de Glicerol con  $Pt/Al_2O_3$  a diferentes tiempos de contacto propuestos por Martínez, [31].

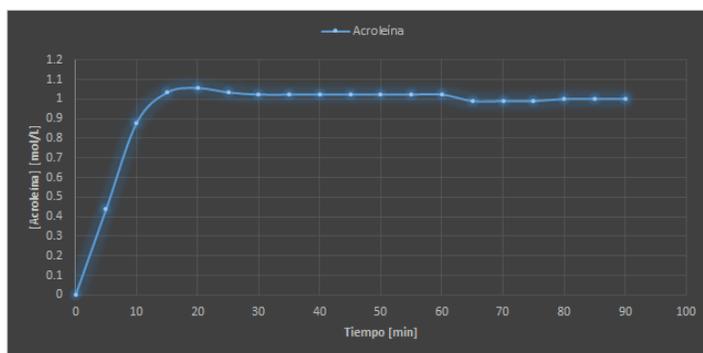


Figura 2.5: Datos de Concentración de Acroleína vs tiempo para la deshidratación de glicerol en fase gas, prueba piloto, recreación experimento de Martínez [31].

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

Tiempo	Conversión
0	0
5	0.44
10	0.88
15	1.034
20	1.056
25	1.034
30	1.023
35	1.023
40	1.023
45	1.023
50	1.023
55	1.023
60	1.023
65	0.99
70	0.99
75	0.99
80	1.001
85	1.001
90	1.001

Cuadro 2.2: Datos de concentración vs tiempo obtenidos prueba piloto, (recreación experimento de Martínez).

### 2.2.2. Montaje del tren de Reacción

Una vez elaborado, sintetizado y caracterizado el catalizador, se procedió a realizar la experimentación correspondiente para explorar la región que va desde el minuto 0 hasta el 15 de la reacción, y de la cual no se cuenta con datos experimentales, (Figura 2.4). Para esto es necesario montar un tren de reacción siguiendo los siguientes pasos:

1. La alimentación tiene lugar en un evaporador de vidrio pyrex que tiene una longitud de 11 cm y un diámetro de 3 cm.
2. Por la parte superior del evaporador se hace pasar una mezcla de  $N_2$  como gas de arrastre e  $H_2$  como solvente.
3. La alimentación de glicerol entra por un costado de la parte superior del evaporador, la cual es una mezcla de 10 %W glicerol-agua, es inyectada al evaporador mediante el uso de una bomba pistón con una relación de flujo de  $4 \frac{mL}{h}$ .
4. El evaporador es calentado mediante el uso de un controlador conectado a un termopar que registra la temperatura.

La reacción se lleva a cabo en un reactor de cuarzo diferencial de lecho fijo y flujo continuo con dimensiones de 25 cm de longitud y un diámetro de 0.5 cm, este reactor es muy utilizado para la obtención de parámetros cinéticos. El reactor tiene una pequeña cama porosa en su interior, dónde se empaqueta el catalizador, a través del cuál se hacen circular los reactivos. En la parte central se encuentra un termopozo, donde se coloca un termopar que indicará la temperatura bajo la cual se está llevando a cabo la reacción. El calentamiento del reactor se logra con la ayuda de un horno cerámico eléctrico de forma cilíndrica.

Para la obtención de productos se emplea un condensador de vidrio pyrex con una longitud de 15 cm y un diámetro de 2.6 cm ya que los productos salen en estado gaseoso del reactor, la temperatura del agua de enfriamiento de este sistema de condensación oscila entre los 2 y 5 °C. El condensado es recolectado en un matraz de bola de 5 mL.

### 2.2.3. Condiciones de Operación

Dado que que el área de interés de estudio se encuentra dentro de los primeros 15 minutos, las tomas de muestra empiezan a ser tomadas al verse

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

primera gota de condensado, empezando en el minuto 2. Esto debido a que en un tiempo menor a 2 minutos, la muestra es demasiado pequeña como para poder someterse a un análisis.

Las condiciones de operación del reactor en el laboratorio cambiaron según las necesidades de estudio de la reacción, siendo variables libres la temperatura (T) y el peso de catalizador (W), ya que ambas son las que permiten variar el tiempo de contacto ( $W/F$ ) y por lo tanto otorgan un nuevo panorama para ver el comportamiento de la reacción. Las condiciones fijas son las siguientes:

- Presión Atmosférica (0.7697 atm).
- Alimentación de 10ml de una solución  $\frac{10\%W_{\text{glicerol}}}{W_{\text{agua}}}$  a una relación de  $4\frac{mL}{h}$ .
- Flujo de Nitrógeno a una relación de  $15\frac{ml}{min}$ .

En cuanto a las condiciones de temperatura y peso de catalizador, ambas variaron según la prueba, en la primera etapa experimental el peso de catalizador (W) se estableció en 0.05 gramos, en la siguiente etapa fue de 0.025 gramos. en el caso de la temperatura los experimentos empezaron con una temperatura de  $325^{\circ}C$ , para después quedar en  $280^{\circ}C$ . El fin de que estas condiciones fueran variables, es para poder disminuir el tiempo de contacto de la reacción, para así percibir el comportamiento de los compuestos intermedios, que se proponen en los mecanismos de la sección de modelado del presente trabajo.

Para la toma de muestras se consideró lo siguiente:

- El tiempo empieza a correr cuando se aprecia la primera gota de condensado en el matraz de bola.
- Toma de muestra a partir del minuto 2, con intervalos de dos minutos, hasta el minuto 16.
- Del minuto 16 en adelante las muestras se tomaron cada 15 minutos.
- El tiempo total en el que se lleva a cabo la reacción es de 1 hora 30 min (90 min).

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

### 2.2.4. Diagramas de la Reacción de Deshidratación de Glicerol en fase gas

Los diagramas de la parte experimental así como una foto del laboratorio donde se montó el tren de reacción se pueden apreciar en las Figuras 2.6, 2.7 y 2.8.

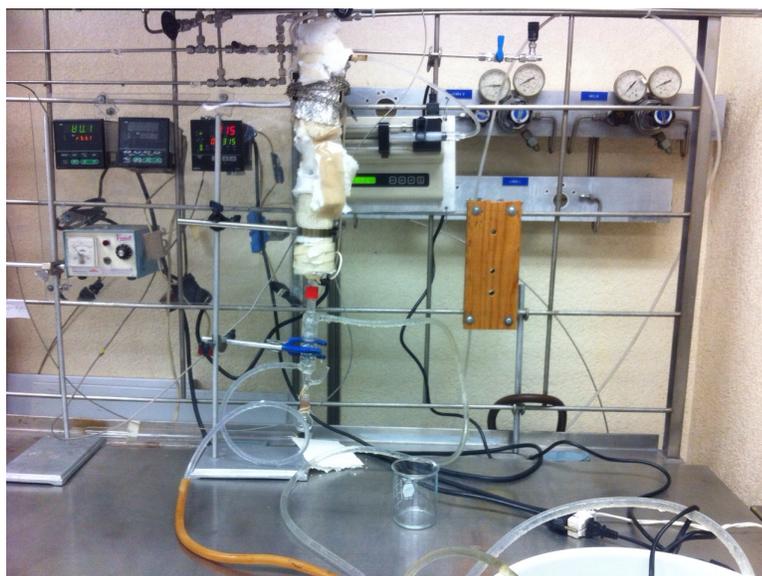


Figura 2.6: Tren de Reacción en el laboratorio de Química Aplicada U.A.M.-Azcapotzalco.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

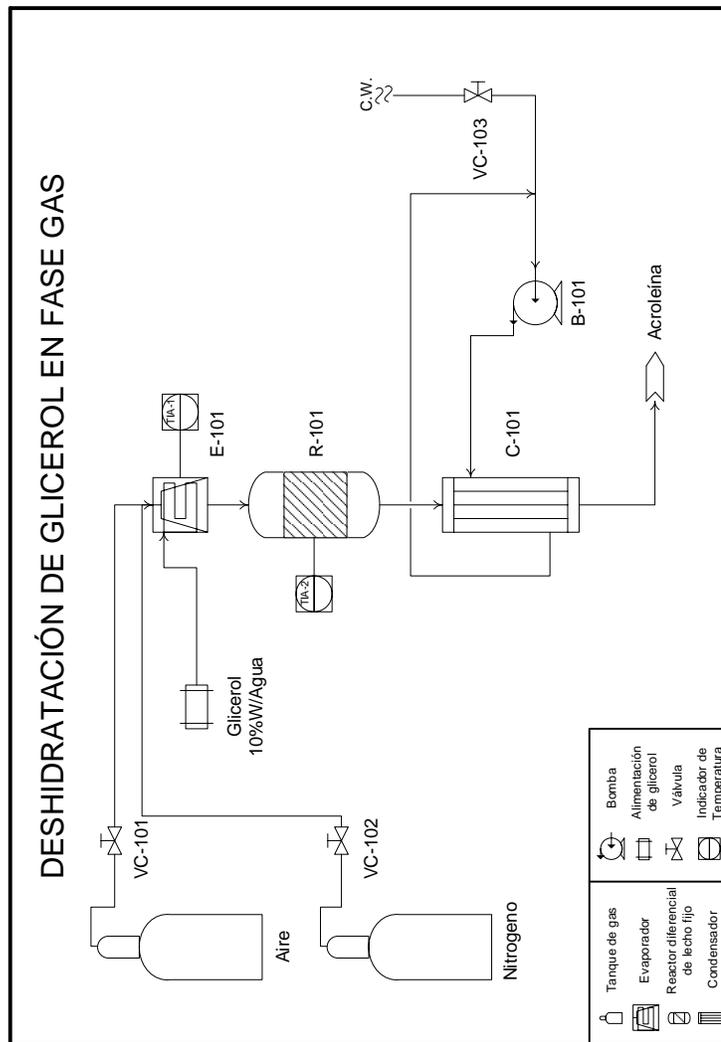


Figura 2.7: Diagrama de Flujo de Proceso de la Deshidratación de Glicerol en Fase Gas.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

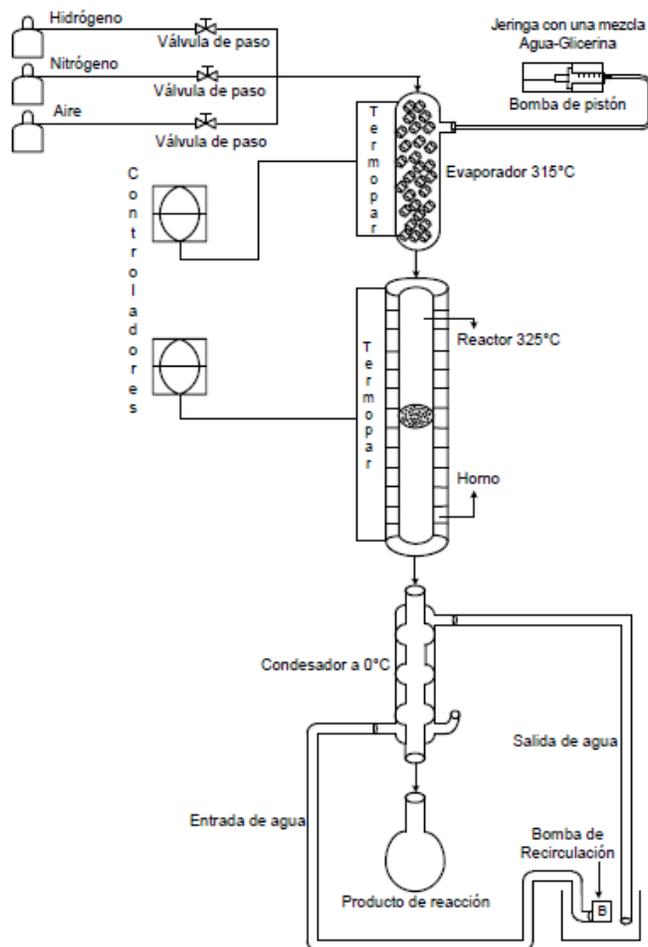


Figura 2.8: Sistema de reacción para la deshidratación de glicerol. Propiedad intelectual de Martínez, [31].

## 2.3. Análisis Cromatográfico

Cada una de las muestras se sometió a un análisis via cromatografía de gases para poder indentificar los productos obtenidos en la reacción.

### 2.3.1. Cromatografía de Gases

La cromatografía es un método de separación de mezclas moleculares. Esta técnica se basa en el intercambio de los solutos entre dos fases. Para hacer esto la muestra se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica para volatilizarse. La elución se produce por el flujo de una fase móvil que es un gas inerte, y a diferencia de la mayoría de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de trasportar el analito a través de la columna.

Por otra parte, el hecho de que con esta técnica las mezclas sean separadas en fase gaseosa, establece los límites de su utilización, que estarán marcados fundamentalmente por la estabilidad térmica de los compuestos a separar. Por lo general, la utilización de la cromatografía de gases, está restringida a la separación de compuestos con peso molecular menor 1000 a una temperatura máxima de trabajo de aproximadamente 400°C.

### 2.3.2. Descripción del Equipo

Los componentes fundamentales de un cromatógrafo de gases, son:

- Fuente de gas.
- Sistema de inyección.
- Horno y Columna Cromatográfica.
- Sistema de Detección.
- Sistema de Registro.

El esquema general de un cromatógrafo de gases se puede ver en la Fig. 2.9.

Para ejecutar el estudio cromatográfico, las muestras se guardaron en un contenedor de unicel que las mantenía a temperaturas por debajo de los 0°C, para poder ser llevadas a la unidad Iztapalapa de la U.A.M., donde el equipo ocupado para poder realizar el estudio, es un cromatógrafo de gases Modelo

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

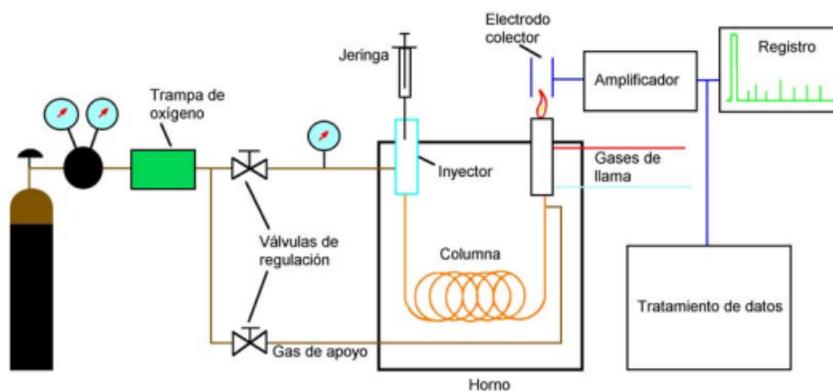


Figura 2.9: Esquema de un cromatógrafo de gases.

Clarus 580, ver Fig. 2.10, de la marca Perkin Elmer®. Este equipo posee un detector FID (Detector de ionización de flama), con un flujo de  $N_2$  como gas acarreador, además de una columna del tipo Elite-Wax de 30 metros de longitud y 0.25 mm de diámetro interno, el intervalo de temperatura de operación de esta columna es de 20 a 250°C.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---



Figura 2.10: Cromatógrafo de Gases Clarus 580, U.A.M.-Iztapalapa.

### 2.3.3. Identificación de las muestras

El cromatógrafo utiliza el método acroleina-glicerinal para la detección de los productos de acroleína, acetaldehído, propanal, acetol, alcohol alílico, butanol y glicerol.

Para indentificar plenamente los componentes se elaboró una curva de calibración inyectando muestras puras de los compuestos antes mencionados, se utilizó como patrón interno al butanol. Esta curva tuvo como fin calcular cuantitativamente las concentraciones de los productos obtenidos en la reacción.



Figura 2.11: Muestras preparadas para la inyección en el cromatógrafo de gases.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

Las muestras recolectadas del proceso experimental se colocaron en viales, posteriormente se refrigeraron para su traslado a U.A.M.-I. donde se realizó su análisis. Una vez en U.A.M.-I. y ya listas para llevar el estudio cromatográfico, las muestras se debían de conservar a bajas temperaturas (menores a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en un recipiente con hielo. Para su estudio se prepararon de la siguiente forma para ser inyectados en el cromatógrafo de gases:

- $1000\ \mu\text{l}$  de Isopropanol (solvente).
- $10\ \mu\text{l}$  de producto proveniente de la reacción.
- $1\ \mu\text{l}$  de 1-butanol (patrón interno).

De la solución preparada se inyectó  $1\ \mu\text{L}$  al cromatógrafo, para lo cual se utilizó una jeringa de vidrio, ver Fig. 2.12. Como se menciona al principio de esta sección esta dinámica se hizo con cada una de las muestras para cada experimento realizado.



Figura 2.12: Jeringa para la inyección de muestras.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

# Capítulo 3

## Modelado Cinético

El tener un modelo cinético químico para la reacción de deshidratación de glicerol en fase gas, ayuda a comprender a detalle el proceso, en otras palabras saber, qué es lo que ocurre durante el tiempo transcurrido en el proceso de cambio químico [21]. El uso del catalizador  $Pt/Al_2O_3$  para el proceso de deshidratación de glicerol, tiene un fundamento experimental fuerte, ya que los resultados experimentales previos y las características del catalizador (el área superficial, la distribución de tamaño de poro, volumen de poro, tamaño de grano, estructura) dieron sustento y seguridad de que la reacción presenta alta selectividad para la obtención de Acroleína [31].

Este capítulo expone 4 diferentes mecanismos de reacción para la reacción de Deshidratación de Glicerol, desde la ruta más simple hasta la más compleja. Esto con el fin de mostrar cuál es la que define el carácter selectivo de la reacción orientado hacia la acroleína, cuando se emplea un catalizador bifuncional como los es el  $Pt/Al_2O_3$ , teniendo en cuenta un estudio teórico de DFT[17].

### 3.1. Antecedentes del Mecanismo de Reacción

Existe una limitada cantidad de trabajos que hablen respecto al mecanismo de la reacción de deshidratación de glicerol, entre estos, destacan los trabajos realizados por Nimlos *et al.*, Tsukuda *et al.*, Akizuki *et al.* y Domínguez *et al.*

Nimlos *et al.* [36], explora teóricamente la deshidratación del glicerol neu-

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

tro, usando *Cálculos Mecánicos Cuánticos*, y propone utilizar un protón de  $H^+$  como medio ácido, además de que considera que las reacciones son endotérmicas. En este modelo de trabajo, se ven cinco estados de transición y se establecen dos deshidrataciones, (figura 3.1), partiendo del glicerol, pasando por la formación del (1E)-propenol-1,3,diol en la primera deshidratación, y posteriormente, por otra deshidratación se obtiene como producto la acroleína.

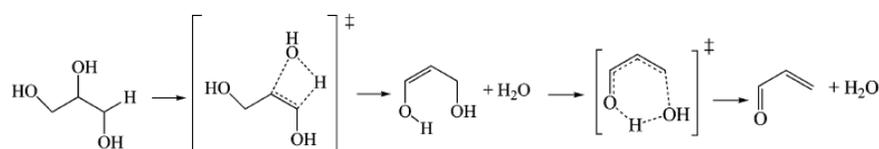


Figura 3.1: Mecanismo propuesto por Nimlos [36]

El trabajo realizado por Tsukuda *et al.* [55], propone una ruta para la reacción de deshidratación de glicerol utilizando catalizadores solidos ácidos, como se ve en la Fig. 3.2, que comienza con una deshidratación en el grupo hidroxilo ( $-OH$ ) secundario del glicerol. Esto da paso a la formación de un doble enlace que produce 3-Hidroxiopropanal por un tautomerismo y que finalmente desencadena una segunda deshidratación; aunque en la parte experimental de la reacción, no detectaron el 3-Hidroxiopropanal. El 3-hidroxiopropanal es compuesto reactivo, rápidamente se deshidrata dando paso a la formación de acroleína. En contraste cuando la protonación procede de un grupo hidroxilo primario, se produce Hidroxiacetona (Acetol), el cual se obtiene mediante una sola deshidratación [55].

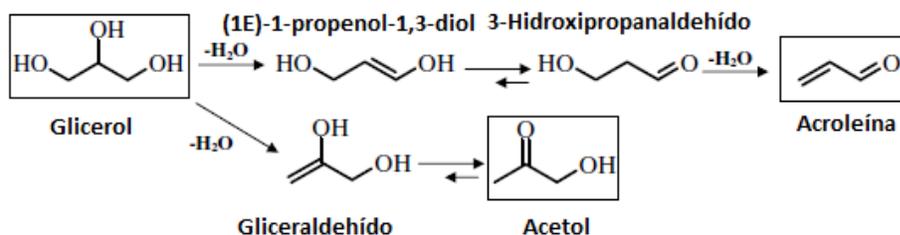


Figura 3.2: Mecanismo propuesto por Tsukuda [55]

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

El mecanismo propuesto por Akizuki *et al.* [4], es una doble deshidratación en presencia de un catalizador óxido metálico de  $WO_3/TiO_2$  para la obtención de acroleína en agua supercrítica, (Fig. 3.3), en una primera etapa directa se deshidrata el glicerol y da paso a la formación de 3-hidroxiopropanal, a diferencia de Nimlos y Tsukuda que ven un tautomerismo, Akizuki reporta como segunda etapa que el 3-hidroxiopropanal se deshidrata rápidamente y como consecuencia se da la obtención de Acroleína como producto final.

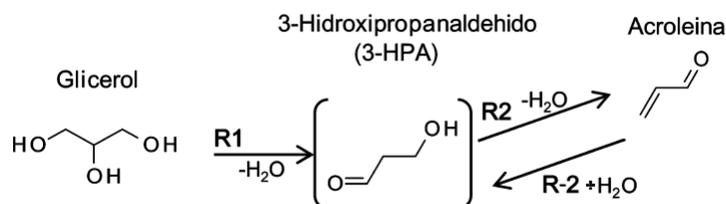


Figura 3.3: Mecanismo propuesto por Akizuki [4]

Finalmente Domínguez *et al.* [17], plantea un mecanismo a partir de la *Teoría de Funcionales de la Densidad* (DFT por sus siglas en inglés), considerando una doble deshidratación en presencia de un medio ácido, en particular ácido acético ( $CH_3COOH$ ). Al igual que Nimlos y Tsukuda confirma la presencia de un compuesto intermediario enólico, que da paso a la formación del 3-hidroxiopropanal, todo esto antes de que ocurra la segunda deshidratación. Concluye que el paso determinante para la formación de acroleína, se encuentra en la primera deshidratación de la reacción.

La palabra cinética proviene del griego *kinesis* que significa movimiento o acto de mover. Estudiar la cinética de un proceso implica estudiar su evolución en función del tiempo (Concentración vs Tiempo). La cinética química se encarga de estudiar la velocidad de las reacciones químicas, así como los mecanismos a través de los cuales ocurren. La velocidad de reacción puede definirse matemáticamente a partir de la concentración del reactivo como la diferencial de ésta en función del tiempo, con signo negativo. Por lo tanto, las dimensiones de la velocidad de reacción ' $v$ ' son: [concentración·tiempo<sup>-1</sup>].

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad (3.1)$$

Para cada reacción química, la ecuación cinética describe el modo en

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

que la velocidad depende de las concentraciones de las especies presentes. Para muchas reacciones, la expresión para la velocidad de reacción puede escribirse como un producto de la *constante de velocidad*  $k$  y una función de las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción:

$$v = [k(T)][f([A], [B], \dots)] \quad (3.2)$$

La ecuación 3.2 suele denominarse *expresión cinética o ecuación de velocidad* [22][8].

El parámetro  $k$  que aparece en la ecuación cinética recibe el nombre de constante cinética o coeficiente de velocidad. Puesto que la  $k$  es la constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción (que siempre es positiva) y la concentración elevada a  $n$  (que es el orden de la reacción y también es positiva), es imposible que  $k$  tome valores negativos. Las dimensiones de  $k$  dependen del valor de  $n$  y se pueden deducir fácilmente a partir de la ecuación cinética [8].

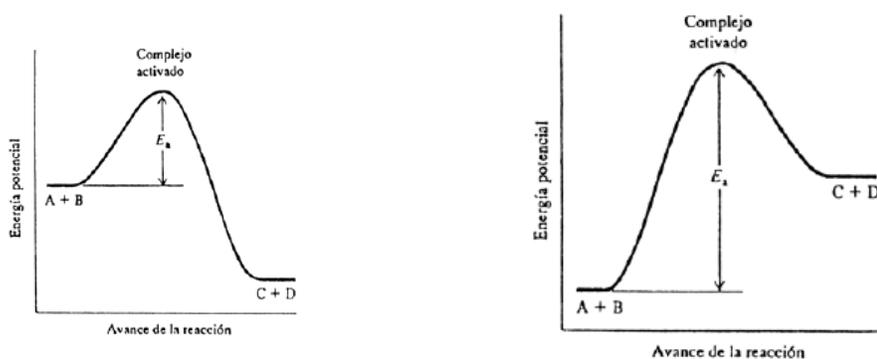
Las constantes cinéticas ( $k$ ) dependen sustancialmente de la temperatura, aumentando normalmente con ella. En 1889 Arrhenius demostró que la constante cinética es función de la temperatura

$$k = Ae^{(-E_a/RT)}, \quad (3.3)$$

donde ‘A’ y ‘ $E_a$ ’ son parámetros característicos de cada reacción, es decir,  $E_a$  es la llamada energía de activación de Arrhenius y A el factor pre-exponencial (factor de Arrhenius o factor de frecuencia). Las unidades de A son las mismas que de  $k$ . Las de  $E_a$  son las mismas que las de  $RT$ , es decir energía por mol;  $E_a$  generalmente se expresa en  $kJ \cdot mol^{-1}$ . La ecuación 3.3, ha demostrado ser válida para representar el comportamiento de la constante de velocidad en función de la temperatura para la mayoría de las reacciones químicas y en un amplio intervalo de temperaturas. Una energía de activación pequeña significa que la reacción es tan rápida que poca aceleración o activación se logra elevando la temperatura. Por el contrario una energía de activación grande significa una reacción lenta y que por lo tanto se activará sustancialmente al elevar la temperatura [21]. Los niveles energéticos correspondientes a los reactivos o productos están fijados termodinámicamente, pudiendo transcurrir la reacción a través de diversas trayectorias que se corresponden con el nivel energético de los compuestos intermedios. La velocidad del proceso, es fuertemente dependiente de la energía de activación de la reacción y dependerá del complejo intermedio formado; por ejemplo, la

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

intervención de un catalizador suele generar complejos intermedios con menor contenido energético, lo que permite acelerar las reacciones, al disminuir las energías de activación. No existen valores típicos para el factor de frecuencia y la energía de activación, si bien para cada familia de reacciones existen correlaciones que permiten el cálculo de la energía de activación [22]. La ecuación  $A + B \rightarrow C + D$  muestra dos perfiles de energía potencial diferentes para la reacción (figura 3.4).



(a) Perfil Energetico Potencial Exotérmico

(b) Perfil Energetico Potencial Endotérmico

Figura 3.4: Cambio de la energía potencial a medida que los reactivos A y B se convierten en productos C y D. El complejo activado es una especie altamente inestable con una elevada energía potencial. La energía de activación está definida para la reacción directa tanto en 3.4a como en 3.4b. Nótese que los productos C y D tienen menor energía potencial que los reactivos en 3.4a y más energía potencial en 3.4b.

En función del avance de la reacción (la abscisa se suele denominar también coordenada de reacción). Si los productos tienen menor energía potencial que los reactivos, la reacción está acompañada por liberación de calor, esto es, la reacción será exotérmica, ver figura 3.4a. En el caso contrario la mezcla reaccionante absorberá calor del entorno y la reacción será endotérmica, ver figura 3.4b. Dado que el número de moléculas de reactivo en una reacción ordinaria es muy alto, las velocidades (y por lo tanto las energías cinéticas) pueden tomar distintos valores de una molécula a otra. Normalmente solo una pequeña fracción de éstas tiene energía cinética suficiente para superar la energía de activación. Solo en ese caso estas moléculas de reactivo

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

podrán transformarse en productos. Los gráficos muestran cualitativamente los cambios de energía potencial a medida que los reactivos se convierten en productos. Puede pensarse en la energía de activación como la barrera que evita que las moléculas menos energéticas reaccionen.

La energía de activación y el factor pre-exponencial son independientes de la temperatura y de las concentraciones de reactivos y productos. Por lo general la energía de activación es positiva; esto indica que cuando sube la temperatura las reacciones se hacen más rápidas. Cuanto mayor es  $E_a$  más pronunciado es el efecto de la temperatura sobre la velocidad [5].

### 3.1.1. Catálisis con $Pt/Al_2O_3$

Los catalizadores son sustancias que no aparecen en la ecuación estequiométrica y sin embargo alteran el camino por el cual se llega de reactivos a productos, es decir modifican el mecanismo de reacción [5]. En el caso de la reacción de deshidratación de glicerol en fase gas, estudiada previamente por Martínez, se conoce experimentalmente que el catalizador  $Pt/Al_2O_3$  es altamente selectivo y esta orientado a la producción de acroleína. Las simulaciones de los modelos cinéticos que se presentan más adelante en este estudio, contemplan el comportamiento respecto a la concentración contra tiempo de reacción. Existe evidencia teórica del comportamiento de la reacción de deshidratación de glicerol, la cual se encuentra en las energías de activación, y es un trabajo realizado por Domínguez *et al*, en donde para poder llegar al producto (Acroleína), la energía de activación que juega un rol importante es la del intermediario. Las características ácidas del soporte de  $Al_2O_3$ , dadas a conocer por Busca *et al* [11], coinciden en que la acidez de la alumina junto con el Pt, favorecen a que se de paso a la producción de algún compuesto intermediario entre ambas deshidrataciones del proceso. La velocidad de reacción depende de la energía de activación y de la temperatura, Domínguez propone las energías de activación de la reacción, en la que las energías involucradas en el equilibrio tautomérico son muy parecidas ( $E_{a_2} = 47.3 \frac{KJ}{mol}$  y  $E_{a_{-2}} = 50.2 \frac{KJ}{mol}$ ). Esto da paso a suponer que el equilibrio tautomérico puede considerarse como un solo paso, ya que el catalizador aumenta la velocidad de reacción para cada compuesto en la reacción[5][17][52].

### 3.1.2. Antecedentes de las Energías de Activación en el Proceso de Deshidratación de Glicerol

Las energías de activación juegan un rol muy importante dentro del campo de la cinética. Dos antecedentes que sustentan la propuesta del modelo cinético de este trabajo son los estudios realizados por Domínguez *et al.* [17] y Talebian-Kiakalaieh *et al.* [52], que estudian la deshidratación del glicerol, con diferentes metodologías. Por un lado Domínguez centra su investigación en la deshidratación de glicerol, utilizando como catalizador ácido acético, por otro lado A. Talebian-Kiakalaieh estudia la pirólisis del glicerol y utiliza como catalizador una Zeolita-MFI. Domínguez marca una pauta importante para esta investigación, que es el estudio de las energías de activación de cada una de las etapas del proceso de deshidratación de glicerol para la obtención de acroleína, describiendo las siguientes geometrías de la reacción (COM, TS1, I1 en figura 3.5):

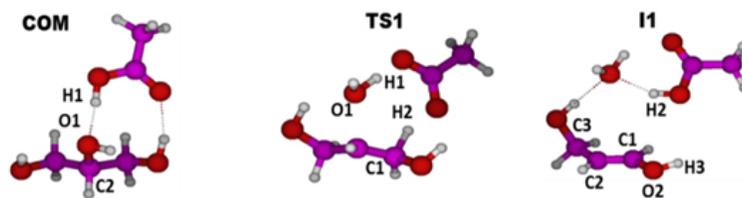


Figura 3.5: Geometrías del complejo de glicerol-ácido acético (COM), primer estado de transición (TS1) e intermediario enólico (I1). propiedad intelectual de Domínguez *et al.*, [17].

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

EL COM obedece al nombre de complejo glicerol-ácido acético, en este punto se reafirma el carácter de deshidratación selectiva de la reacción ya que hay una interacción entre el átomo de oxígeno del grupo hidróxilo secundario del glicerol con el átomo de hidrógeno del grupo hidróxilo del ácido acético; esta etapa es conocida como TS1 y da paso a la formación de un intermediario ('I1') enólico.

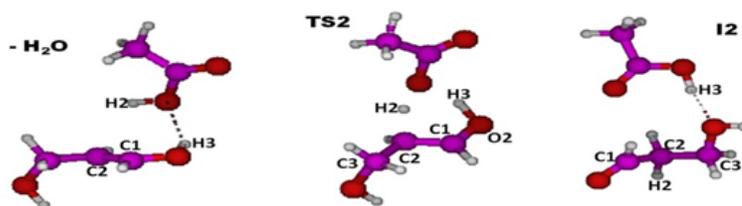


Figura 3.6: Geometrías del complejo después de la primera deshidratación, segundo estado de transición (TS2) y segundo intermediario (I2).  
Propiedad intelectual de Domínguez *et al.*, [17].

Posterior a la deshidratación, la molécula formada sigue interactuando con el ácido acético, dando paso a un segundo estado de transición 'TS2', en particular este estado, provoca la formación de un segundo compuesto intermediario ('I2') (Figura 3.6).

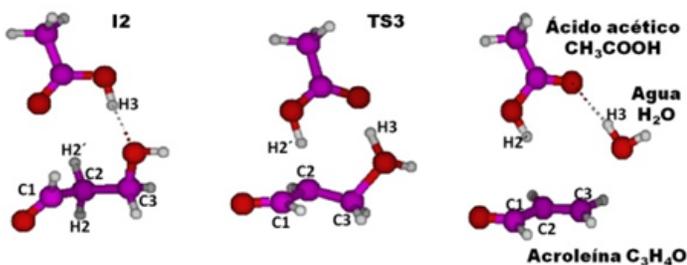


Figura 3.7: Geometrías del segundo intermediario, tercer estado de transición (TS3) y moléculas de acroleína y ácido acético regenerado.  
Propiedad intelectual de Domínguez *et al.*, [17].

Finalmente como último paso, el I2 pasa por una segunda deshidratación, esta etapa es el tercer estado de transición de la reacción, que da como resultado final la obtención de acroleína. Para tener una idea más clara de los costos energéticos que requiere el proceso, se puede observar la figura 3.8, en ambas deshidrataciones de la reacción, se aprecia con claridad la barrera

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

energética que debe alcanzar la reacción para lograrlas, ver los puntos TS1 y TS2. De igual manera, la presencia de los productos intermedios juega un rol importante, como se ve en los puntos I1 e I2 de la Fig. 3.8; ahí se observa que la transición entre el compuesto enólico y el 3-HPA tiene un costo energético muy parecido, lo que concuerda con los trabajos realizados por Tsukuda *et al.*, ya que se marca la posibilidad de una reversibilidad en este punto de la reacción, donde se da un equilibrio tautomérico, lo que recalca la importancia de estos compuestos, que son precursores para la generación de acroleína.

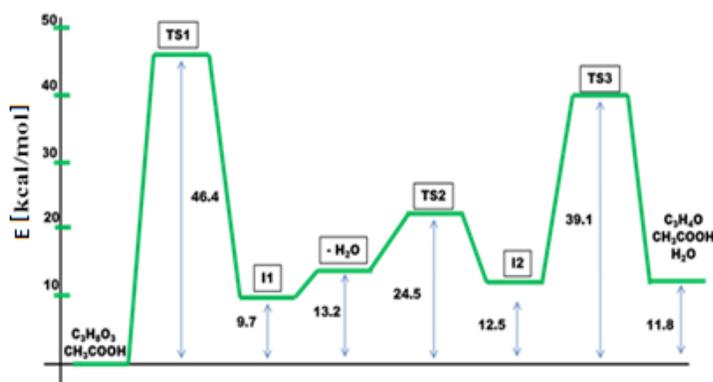


Figura 3.8: Energética del proceso de Deshidratación de Glicerol para la obtención de Acroleína.

Propiedad intelectual de Domínguez *et al.*, [17].

Energías de Activación Teóricas propuestas por Domínguez *et al*

- $E_{a1} = 46.4 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} = 194.3 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$
- $E_{a2} = 11.3 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} = 47.3 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$
- $E_{a-2} = 12.0 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} = 50.2 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$
- $E_{a3} = 26.6 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} = 111.4 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$

Talebian-Kiakalaieh, al estudiar las pirólisis del glicerol, obtiene costos energéticos diferentes a los de Domínguez, (Fig. 3.9). Sin embargo, pese a que la reacción ocurre a temperaturas elevadas, la presencia del intermediario enólico y el 3-HPA, como se ve en punto ‘TS keto-enol’ del gráfico, desempeña un equilibrio tautomérico, importante para el proceso en el cual se obtiene acroleína.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

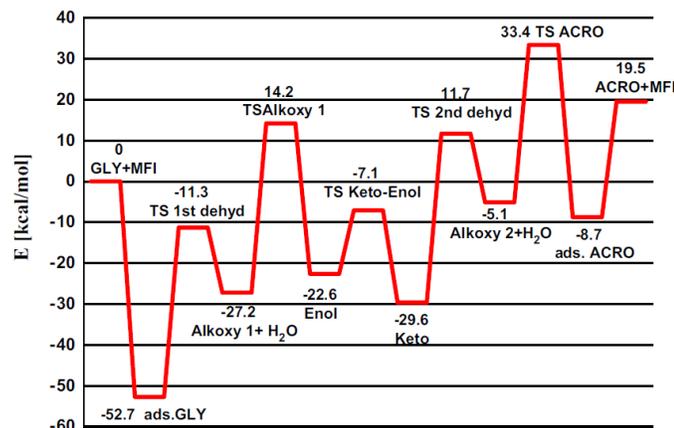


Figura 3.9: Energética del proceso de Pirólisis de Glicerol para la obtención de Acroleína [52].

Al final ambos trabajos coinciden con el trabajo de Nimlos *et al.* y concluyen que la deshidratación del glicerol, paso a paso, encierra una etapa intermedia entre las dos deshidrataciones, que es el de la formación de un compuesto enólico y que a través de un equilibrio tautomérico forma el 3-HPA, que a su vez, da paso a la obtención de la acroleína por una deshidratación.

### 3.2. Modelos Cinéticos estudiados

Desde un punto de vista ingenieril, el objetivo es determinar una ecuación cinética válida, que pueda ser aplicada como herramienta en el diseño del reactor y en los estudios de optimización, simulación y estabilidad [22].

En los últimos años el estudio de procesos de la denominada Green Chemistry, se ha incrementado, entre estos estudios se encuentra el modelado cinético del proceso de deshidratación de glicerol ([43], [47], [62], [54], [59]). Sin embargo, estos estudios en su mayoría se enfocan en fluidos supercríticos o en estudios teóricos, dejando a un lado la deshidratación en fase gas, que es el proceso por el cual se obtiene un mayor beneficio en la producción de

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

acroleína ([31]). Hay que mencionar también que la cinética propuesta en este trabajo, no es la única vía por la cual se pueda obtener acroleína partiendo del glicerol como materia prima. El presente estudio parte de un esquema experimental para realizar un estudio cinético de un proceso de deshidratación en fase gas, y que aporta las constantes cinéticas ( $k$ ) y un mecanismo que predice el comportamiento esperado de la reacción. El desarrollo del modelo se hicieron propuestas, partiendo del modelo más simple al más complejo, utilizando la siguiente nomenclatura para todos ellos:

**G** Glicerol.

**1EP** (1E)-1-propeno-1,3-diol.

**3HPA** 3-Hidroxipropanaldehído.

**A** Acroleína.

$C_{Go}$  Concentración inicial de Glicerol.

$C_G$  Concentración de Glicerol.

$C_P$  Concentración de (1E)-1-propeno-1,3-diol.

$C_H$  Concentración de 3-Hidroxipropanaldehído.

$C_A$  Concentración de Acroleína.

### 3.2.1. Modelo I



El modelo I es el más simple, pero no el menos importante, ya que es el que establece en primera instancia, el comportamiento de sistema, y que se basa por completo en los antecedentes experimentales obtenidos por Martínez en los cuales sólo se observó la cantidad de glicerol y acroleína presente al inicio del experimento y pasados 15 minutos o más [31]. A continuación se muestra la ecuación que resuelve el ‘modelo I’.

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_G \quad (3.5)$$

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

Resolviendo tenemos que:

$$C_G = C_{G_o} e^{-k_1(t_2-t_1)} \quad (3.6)$$

Por definición de balance de materia obtenemos el valor de  $C_A$ :

$$C_A = C_{G_o} - C_G \quad (3.7)$$

### 3.2.2. Modelo II



El modelo II considera ya un compuesto intermediario (3-HPA), en el mecanismo de la reacción, siendo éste un paso clave, que promueve la formación de acroleína como ya se discutió antes [4]. Para resolver el ‘modelo II’ se plantearon las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_G, \quad (3.9a)$$

$$\frac{dC_H}{dt} = k_1 C_G - k_2 C_H, \quad (3.9b)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_H \quad (3.9c)$$

Resolviendo el sistema se tiene lo siguiente:

$$C_G = C_{G_o} e^{-k_1 t} \quad (3.10)$$

$$C_H = \left[ \frac{k_1 C_{G_o}}{(k_2 - k_1)} \right] [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad (3.11)$$

Por definición de balance de materia obtenemos el valor de  $C_A$ :

$$C_A = C_{G_o} - C_G - C_H \quad (3.12)$$

### 3.2.3. Modelo II reversible

Como se mencionó en el capítulo 1 apartado 1.3, el 3-HPA es un compuesto reactivo, por lo que también para el ‘modelo II’ se consideró, la siguiente variante que se aprecia a continuación:



El fin de introducir una reversibilidad es comparar los estudios realizados en fase gas (Martínez) y agua supercrítica (Akizuki) que demuestra la importancia del 3-HPA como compuesto intermediario. Un punto importante es que la reacción puede tomar otra dirección o ruta dependiendo el medio en que se lleva la reacción, llegando a otros productos [4][3], desviando el objetivo principal que es la obtención de acroleína.

Para resolver el ‘modelo II reversible’ se plantearon las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_G, \quad (3.14a)$$

$$\frac{dC_H}{dt} = k_1 C_G - k_2 C_H + k_{-2} C_A, \quad (3.14b)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_H - k_{-2} C_A \quad (3.14c)$$

Resolviendo el sistema se tiene lo siguiente:

$$C_G = C_{Go} e^{-k_1 t}, \quad (3.15a)$$

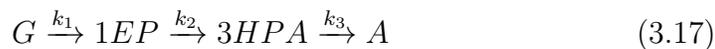
$$C_A = C_{Go} - C_G - C_H \quad (3.15b)$$

$$C_H = \left[ \frac{k_1 C_{Go}}{k_2 + k_{-2} - k_1} \right] [e^{(-k_1)t} - e^{(-k_2 - k_{-2})t}] + \left[ \frac{k_{-2} C_{Go}}{k_2 + k_{-2}} \right] [1 - e^{(-k_2 - k_{-2})t}] - \left[ \frac{k_3 C_{Go}}{k_2 + k_{-2} - k_1} \right] [e^{(-k_1)t} - e^{(-k_2 - k_{-2})t}] \quad (3.16)$$

### 3.2.4. Modelos III y IV

Los modelos III y IV son los más completos, ya que muestran un mecanismo considerando a los compuestos intermediarios (1E)-1-propeno-1,3-diol y 3-Hidroxiopropanaldehído, que intervienen en el *Tautomerismo*. Este mecanismo se basan en las propuestas de Nimlos *et al.*, Tsukuda *et al.* y Domínguez *et al.*. Por un lado, el ‘modelo III’ indica que todo el mecanismo es irreversible, caso contrario al ‘modelo IV’ que considera un equilibrio entre las deshidrataciones, y por lo tanto una reversibilidad en el tautomerismo. La importancia de estos dos modelos radica en el hecho de que, estudios cinéticos [51] y experimentales [55] de la reacción de deshidratación de glicerol, incluyen los dos compuestos intermedios. Hemings *et al.*[23] y Stein *et al.* [49] tienen una estrecha relación ya que, Hemings compara su trabajo teórico contra los resultados experimentales de Stein. Hemings considera al 3-HPA dentro de su mecanismo cinético y obtiene resultados teóricos para el 3-HPA, pero en los resultados experimentales de Stein no fue posible detectar la presencia del 3-HPA. Esto se sustenta en el hecho de que el compuesto enólico, en este caso el (1E)-1-propeno-1,3-diol, se convierte fácilmente en su forma tautomérica que es el 3-Hidroxiopropanaldehído y dado que es muy reactivo rápidamente se deshidrata y se obtiene la acroleína.

Ahora bien, los modelos III y IV son mecanismos formados por varias etapas en serie. Cuando un mecanismo lo forman reacciones en serie, existe una **etapa controlante**, de esta manera la ecuación cinética global corresponde con la cinética de esa etapa elemental y, por consiguiente, responderá a una ecuación cinética potencial y las concentraciones cambiarán con el tiempo como si se tratase de una reacción elemental.



Se plantearon las siguientes ecuaciones para el ‘modelo III’

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_G, \quad (3.18a)$$

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_G - k_2 C_P, \quad (3.18b)$$

$$\frac{dC_H}{dt} = k_2 C_P - k_3 C_H, \quad (3.18c)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_H, \quad (3.18d)$$

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

Resolviendo tenemos que:

$$C_G = C_{Go}e^{-k_1t} \quad (3.19)$$

$$C_P = \left[ \frac{k_1 C_{Go}}{(k_2 - k_1)} \right] [e^{-k_1t} - e^{-k_2t}] \quad (3.20)$$

Para  $C_H$  se tiene que:

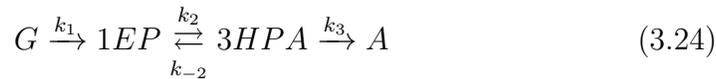
$$C_H = \left[ \frac{k_1 k_2 C_{Go}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} \right] e^{-k_1t} + \left[ \frac{k_1 k_2 C_{Go}}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} \right] e^{-k_2t} + \quad (3.21)$$

$$\left[ \frac{k_1 k_2 C_{Go}}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \right] e^{-k_3t} \quad (3.22)$$

Por definición de balance de materia obtenemos el valor de  $C_A$ :

$$C_A = C_{Go} - C_G - C_P - C_H \quad (3.23)$$

El siguiente modelo incluye una reversibilidad entre los compuestos intermedios, se denomina ‘modelo IV’



Se plantearon las siguientes ecuaciones para el ‘modelo IV’

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_G, \quad (3.25a)$$

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_G - k_2 C_P + k_{-2} C_H, \quad (3.25b)$$

$$\frac{dC_H}{dt} = k_2 C_P - k_3 C_H - k_{-2} C_H, \quad (3.25c)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_H, \quad (3.25d)$$

Resolviendo:

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

$$C_G = C_{Go}e^{-k_1t} \quad (3.26)$$

$$C_P = \left[ \frac{k_1 C_{Go}}{k_2 - k_1} \right] [e^{-k_1t} - e^{k_2t}] + \left[ \frac{k_{-2} C_H}{k_2} \right] [e^{k_2t} - e^{-k_2t}] \quad (3.27)$$

$$C_H = \left[ \frac{k_2 C_P}{k_{-2} + k_3} \right] [e^{(k_{-2}+k_4)t} - e^{(-k_{-2}-k_4)t}] \quad (3.28)$$

Por definición de balance de materia obtenemos el valor de  $C_A$ :

$$C_A = C_{Go} - C_G - C_P - C_H \quad (3.29)$$

La solución de cada uno de los modelos, quedó en función de las concentraciones y estas a su vez dependen del tiempo. El método empleado para resolver los modelos matemáticos es el de las ‘concentraciones iniciales’ también conocido como ‘Método Diferencial’, para lo cual se desarrollaron una serie de programas en MATLAB que simularon y aproximaron el valor de las concentraciones generando una serie de valores aleatorios de constantes cinéticas comparandose contra los datos experimentales que se encuentran el capítulo 4.

Para realizar las simulaciones se utilizó como herramienta computacional el software MATLAB® R2014a. El fin de utilizar una herramienta como lo es el software MATLAB®, es el poder aplicar las bibliotecas precargadas y referentes a la estimación de parámetros y métodos numéricos para la solución de EDO, en particular, se utilizó la función ODE45 que implementa el método de Runge-Kutta y que resuelve sistemas de la forma  $y' = f(t, y)$  considerando un  $t_o$  y un  $t_f$ , incluyendo las condiciones iniciales que considere el programa. Esto para poder dar una predicción rápida y clara de lo que se espera pase en la escala temporal a la que se esta llevando a cabo la reacción. Cada simulación tiene un tiempo de computo aproximado de 20 a 25 minutos.

### 3.3. Metodología para la estimación de parámetros

Definición: *Estimación* es la acción de tasar el valor de un parámetro a través de estadísticos con un nivel de incertidumbre determinado. El término

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

estimación también suele utilizarse para denotar el valor de un estimador. Puesto que el objetivo de la inferencia estadística es estimar características y realizar predicciones acerca de los fenómenos aleatorios, la estimación de parámetros o valores poblacionales ocupa un lugar fundamental en el estudio de la misma. Estimar es tratar de acercarse al verdadero valor de un parámetro. Por supuesto, este acercamiento tendrá que partir de la información que se pueda obtener de la experiencia, en particular a partir de muestras, y en el caso de la inferencia estadística, a partir de muestras aleatorias, en este caso de los datos de concentración contra tiempo. De estas últimas se construyen estadísticos, y la pretensión de la estimación es encontrar el “mejor” estadístico para estimar un parámetro dado [7].

La inferencia estadística puede dividirse en dos áreas principales:

- Estimación de Parámetros.
- Prueba de Hipótesis.

No hay un criterio general que diga que existe un método único para la solución de problemas, por lo que para el presente caso de estudio, las técnicas de estimación de parámetros y de interpolación cuadrática fueron seleccionadas. El modelado de sistemas posee un conjunto de muestras de uno o varios experimentos aleatorios, donde se desea obtener un valor estimado de los parámetros del sistema (valores con respecto de la población total). Al procedimiento usado para obtener los parámetros de la población total se le llama ‘estimación de parámetros’. En este procedimiento se requiere determinar la cercanía de la estimación con la realidad. Para hacer un muestreo aleatorio, se requiere tomar unas muestras de una población para obtener un modelo estadístico. Por lo que hay que recordar los siguientes cosas:

- Población: Totalidad de observaciones que son motivo de interés.
- Tamaño de Población: Número de observaciones que hay en la población. Esta puede ser finita y discreta (Ejemplo: Medición de la concentración de uno o varios compuestos de la reacción a determinado tiempo) o infinita y continua (Ejemplo: Mediciones posibles del porcentaje de monóxido de carbono en un día en una calle).
- A toda población se le puede modelar mediante una distribución de probabilidad.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

Una de las principales razones para muestrear, es que en la mayoría de las ocasiones es imposible o poco práctico observar la población completa ya que esto requiere una gran cantidad de tiempo, en la mayoría de los casos es extremadamente costoso y finalmente al momento de tomar una decisión podría no existir toda la población [38].

Para realizar la estimación de parámetros por mínimos cuadrados se considero la siguiente ecuación:

$$\min = \sum (C_{exp} - C_{calc})^2 \quad (3.30)$$

Para realizar la estimación de parámetros por interpolación cuadrática se considero la siguiente ecuación:

$$\min = \frac{1}{2} \left[ \frac{(C_{exp} - C_{calc})^2}{(C_{exp} - C_{calc})} \right] \quad (3.31)$$

Una vez hecha la estimación de parámetros, con las ecuaciones 3.30 y 3.31, se tiene como resultado un conjunto de datos aleatorios, para seleccionar el mejor, que en el caso de la solución del problema es el valor de la constante cinética ( $k$ ) que mejor se ajusta a lo visto en la parte experimental. Para conocer el valor se utilizó una de las funciones que viene integrada en la biblioteca de MATLAB, la cual es “min”, esta función como lo dice su nombre es la función del mínimo, esta se puede aplicar a un vector o a una matriz. Para obtener los mínimos se ocupa de la siguiente forma:

$$[C, E] = \min(A) \quad (3.32)$$

Así se encuentran los índices de los valores mínimos de ‘A’ (en este caso A es una matriz o vector) y los devuelve el el vector de salida ‘E’.

Ver apéndice D.

# Capítulo 4

## Resultados Experimentales

La parte experimental constó del desarrollo de diferentes pruebas para conocer el comportamiento de la reacción en un tiempo menor a quince minutos, debido a que el estudio previo, elaborado por Martínez[31], tiene como punto de referencia y de partida, que la máxima conversión se alcanza en un tiempo de quince minutos.

Primeramente se realizó una prueba piloto, en la que se recreó el experimento de Martínez, las condiciones experimentales fueron las siguientes: presión atmosférica,  $325^{\circ}C$  y  $0.05 g_{cat}$ . Se hizo un primer reconocimiento visual, esto para estimar la cantidad de muestra que se podía obtener en el menor tiempo posible, de este punto se estableció que a un tiempo menor a dos minutos la cantidad de muestra no era suficiente para poder ser analizada vía cromatografía de gases. Por lo tanto las tomas se hicieron cada dos minutos hasta antes de llegar al minuto quince ( $t = 14$  min.), posteriormente la toma de muestra se hizo cada quince minutos hasta llegar al final de la reacción (aproximadamente  $t = 90$  min.), ya que de la experimentación reportada por Martínez se conoce que a un tiempo de quince minutos el sistema se ha estabilizado. Se obtuvieron diez viales, que posteriormente fueron analizados vía técnica de cromatografía de gases. De este primer experimento se tomó nota de lo siguiente:

- La toma de muestra no se puede realizar en un tiempo menor a dos minutos, debido a que no hay cantidad suficiente de muestra a menor intervalo de tiempo.
- La cantidad de muestra, en intervalos de dos minutos, que se obtiene es limitada, pero suficiente para ser analizada.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

Considerando esto se realizaron más pruebas experimentales. Una de estas pruebas, consistió en reducir el tiempo de contacto de la reacción, para ello la variable del peso de catalizador fue seleccionada, esta pasó de 0.05 a 0.025 gramos de catalizador de  $Pt/Al_2O_3$ , a condiciones de  $325^\circ C$  de temperatura y presión atmosférica. Se obtuvieron un total de trece viales, ocho de ellos con muestra tomada cada dos minutos y los cinco restantes con muestras tomadas cada cinco minutos. De este experimento hay que destacar las siguientes observaciones:

- Al tomar la primera muestra se nota el olor característico de la acroleína.
- La apariencia de las primeras muestras es de un líquido incoloro. Las muestras posteriores al minuto 30 tienen un color amarillento.

La conversión de acroleína en la reacción es muy alta desde el minuto dos (Figura 4.1), esto comprueba que empieza mucho antes del minuto seis y no en el quince como se había visto originalmente en el trabajo de Martínez. La naturaleza de la reacción es que involucra velocidades de reacción muy rápidas. Por otro lado en el estudio cromatográfico, fue nula la detección del compuesto intermediario clave (3-HPA).

Los resultados de esta corrida experimental fueron reveladores, al mostrar que aún habiendo disminuido el tiempo de contacto de la reacción, la conversión de acroleína es notoria desde los primeros dos minutos de comenzada la reacción, como mención especial, el alentar la reacción beneficia la producción de acroleína, ya que evita la rápida formación de otros compuestos como lo son el Acetol, n-Propanol y Alcohol Alílico, apareciendo evidencia del n-Propanol en la muestra con un tiempo de reacción de 60 minutos y por último del alcohol alílico en compañía del n-Propanol hasta la última muestra ( $t = 90$  minutos).

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

	Productos obtenidos			
	Acroleína	n-Propanol	Alcohol Alílico	Glicerol
Cromatograma t = 2 min	X	—	—	X
Cromatograma t = 14 min	X	—	—	X
Cromatograma t = 30 min	X	—	—	X
Cromatograma t = 60 min	X	X	—	X
Cromatograma t = 90 min	X	X	X	X

Cuadro 4.1: Cuadro de productos obtenidos de la corrida experimental a  $325^{\circ}C$  y 0.025 g de  $Pt/\gamma - Al_2O_3$

Como siguiente prueba, la variable a tratar fue la temperatura, el experimento se llevó en condiciones de temperatura de  $280^{\circ}C$ , presión atmosférica y 0.025  $g_{cat}$ . Se tomó nota de las siguientes observaciones durante la experimentación:

- Antes de caer la primera gota de muestra, se puede apreciar el olor característico de la acroleína, siendo este no tan fuerte como en experimentos previos.
- Después de la octava muestra (16 min.), el olor a acroleína empezó a ser más notorio.
- El color en la muestra número 9 (30 min) sigue siendo transparente.

De este experimento se obtuvieron un total de trece viales. Nuevamente se recurrió a la técnica de cromatografía de gases para su análisis.

A diferencia del experimento anterior se aprecia que la conversión de la reacción es ligeramente menor, no obstante la conversión de acroleína sigue apreciándose desde el minuto dos. Nuevamente no se encontró evidencia de la presencia del intermedio 3-HPA durante los 90 minutos que dura la reacción. En la última toma de muestra existe una ligera presencia de n-Propanol y Alcohol Alílico.

Las observaciones mencionadas por Tsukuda *et al.* y Talebian-Kiakalaieh *et al.* en el capítulo anterior, remarcan la alta inestabilidad del 3-HPA, lo que dificulta que pueda ser detectado en el proceso de deshidratación de glicerol.

Las muestras de ambos experimentos se analizaron vía cromatografía de gases en la unidad U.A.M.-I., los datos obtenidos de concentración vs tiempo en las corridas experimentales de 280 y 325, fueron los siguientes:

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

Experimento a 280°C		Experimento a 325°C	
Tiempo [min]	Concentración [ $\frac{mol}{l}$ ]	Tiempo [min]	Concentración [ $\frac{mol}{l}$ ]
0	0	0	0
2	0.946	2	0.968
6	0.946	6	0.957
8	0.946	8	0.946
10	0.946	10	0.946
12	0.946	12	0.946
14	0.946	14	0.946

Cuadro 4.2: Comparativa de resultados experimentales a 325 °C y 280°C.

En la figura 4.1, se observan una comparativa de los comportamientos experimentales que se han obtenido de la reacción, al variar el tiempo de contacto y la temperatura.

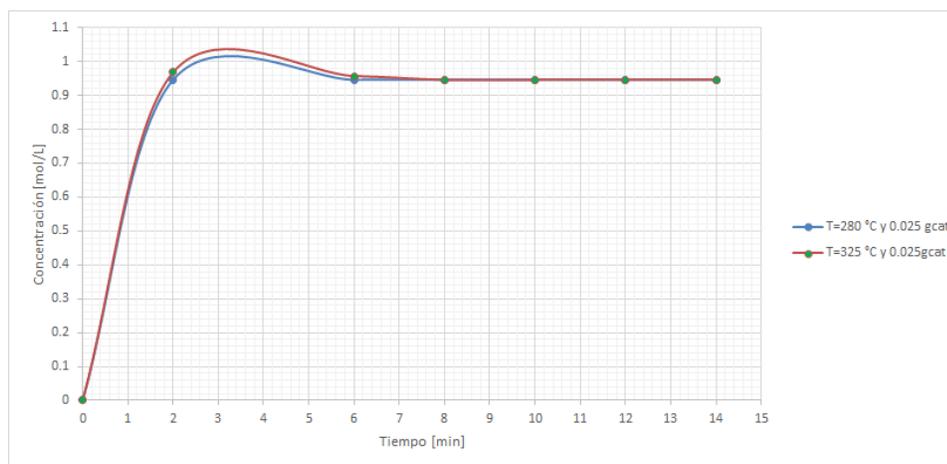


Figura 4.1: Comparativa de concentración de acroleína con diferente peso de catalizador y temperatura, 325°C y 0.05gcat (Carmesi), 280°C y 0.025gcat (Azul)

Para complementar el estudio de la parte experimental, se realizaron pruebas de IR (pruebas realizadas en el Tecnológico de Celeya), esto para ver si a través de otra técnica se puede encontrar un rastro de los compuestos intermedarios. Esto se explica a detalle en el apéndice B.

# Capítulo 5

## Validación de modelos cinéticos

### 5.1. Validación de modelos Cinéticos

Como se hace mención en el capítulo tres, se estudiaron cuatro mecanismos de reacción diferentes, se plantearon las ecuaciones correspondientes, aplicando el método diferencial en cada uno de ellos y se estimaron sus parámetros con base en datos experimentales.

Las simulaciones de los modelos I y II tomaron como base lo reportado en la prueba piloto, dado que se conoce que después de 15 minutos alcanza el equilibrio con este experimento. Para tener una idea del orden probable de las constantes cinéticas y como primer ejercicio se utilizaron las constantes propuestas en el modelo de Akizuki (figura 3.3 y cuadro 5.1) para tener un comparativo contra la parte experimental.

Constante	Valor [ $s^{-1}$ ]
$k_1$	0.0010
$k_2$	2.5
$k_{-2}$	0.0085

Cuadro 5.1: Constantes de Velocidad de Reacción obtenidas por Akizuki *et al*, 2012 [4].

Posteriormente se trabajaron los modelos III y IV. En dichos modelos se aplicó la metodología de estimación de parámetros que se encuentra al final del capítulo 3, los resultados se compararon con los experimentales medidos que se encuentran en la capítulo 4 en el cuadro 4.2. En ambos modelos

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

las constantes cinéticas ( $k$ ) y los factores pre-exponenciales ( $A$ ) fueron las variables a estimar.

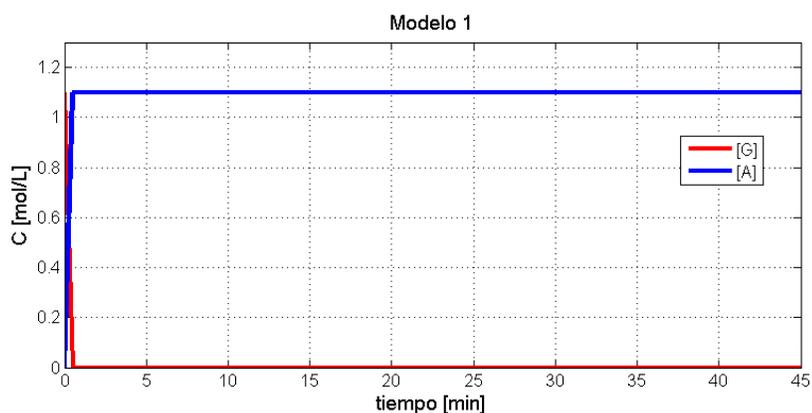
### 5.1.1. Resultados del Modelo I

Como se menciona en el inicio de este capítulo, la primera etapa del modelado fue el elaborar una metodología para resolver el ‘modelo I’, y poder comparar los resultados obtenidos con lo visto en la parte experimental de Martínez. Primeramente se emplearon las ecuaciones que se presentaron en el capítulo 3 apartado 3.2.1 y se diseñó el programa ‘modCin1’ en MATLAB (Apéndice D). Para resolver este modelo, se emplearon las ecuaciones 3.6 y 3.7, dichas ecuaciones requieren de los siguientes datos: concentración inicial ( $C_{Go}$ ), tiempo final de reacción ( $t_f$ ) y constante cinética ( $k$ ). El programa ‘modCin1’ está estructurado para funcionar de la siguiente forma:

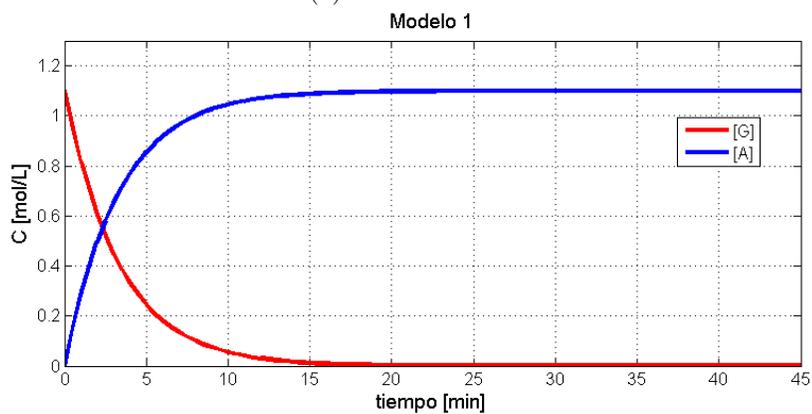
1. La concentración inicial es de  $1.1 \frac{mol}{L}$  y es una constante en el programa.
2. Como variable aleatoria, el usuario deberá proporcionar una constante cinética  $k$  (arbitraria). Esto con el fin de estimar por tanteo si la  $k$  propuesta está en el orden de lo visto en la parte experimental, este paso puede ser repetido cuantas veces considere necesario el usuario.
3. Proporcionar el tiempo final de la reacción ( $t_f$ ), este puede variar según lo que el usuario determine.
4. Tiempo total de reacción. Este dato es utilizado en una variable dentro del programa que se denomina ‘tr’ (tiempo de reacción). Esta variable es un vector que considera desde un tiempo inicial igual a cero hasta el tiempo final proporcionado por el usuario.
5. El programa funciona con ecuaciones 3.6 y 3.7.
6. Los datos de concentración inicial, constante cinética, y tiempo final servirán para dar solución a las ecuaciones 3.6 y 3.7 en el programa.
7. La solución de estas ecuaciones es un gráfico, en el que cada 0.5 min se genera un punto, que se va plasmando para formar una gráfica de concentración vs tiempo.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---



(a)  $k = 2.493 \text{ s}^{-1}$



(b)  $k = 0.005 \text{ s}^{-1}$

Figura 5.1: Simulación del modelo I. Resultados obtenidos para constante cinética propuesta por Akizuki y estimada por Flores para el modelo 3.4, Glicerol(Rojo), Acroleína (Azul).

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

	Resultados				
	Propuesta	$k_1$ [ $s^{-1}$ ]	% Conv.	t [min]	Figura
Modelo I	Akizuki	2.493	100	0.5	5.1a
	Flores	0.005	99	15.5	5.1b

Cuadro 5.2: Constantes Cinéticas para comparar la cinética del glicerol y la acroleína, resultados de concentración vs tiempo de la simulación del ‘modelo I’

Los resultados referentes al ‘modelo I’ se encuentran en el cuadro 5.2 así como los gráficos correspondientes (figuras 5.1 y 5.2).

En la figura 5.1 se encuentra el gráfico 5.1a, este es el resultado que se obtiene al aplicar la constante cinética de Akizuki como referencia, para esto se utilizó una  $k = 2.493 s^{-1}$ , este valor viene de la suma de las constantes  $k_1$  y  $k_2$  menos la  $k_{-2}$ . Se aprecia claramente que la reacción llega rápidamente al equilibrio. Caso contrario del gráfico 5.1b, en donde se asignó un valor arbitrario de  $0.005 s^{-1}$ , acercandose a lo visto en la prueba piloto.

El ‘modelo I’ da una idea aproximada del orden de las constantes cinéticas para la reacción de deshidratación de glicerol considerando una reacción en la que solo se considere al glicerol como reactivo y a la acroleína como reactivo.

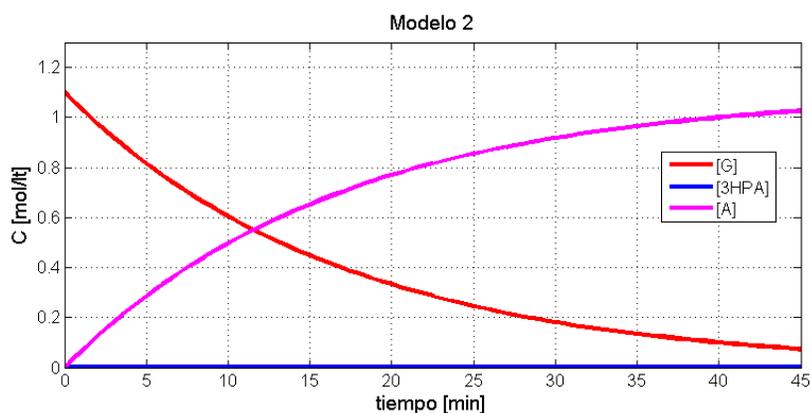
### 5.1.2. Resultados del modelo II

El ‘modelo II’ considera ya la presencia de un intermediario (dos pasos), que es el 3-HPA y para lo cual se desarrolló el programa ‘modCin2’ (Apéndice D), dicho programa sigue la misma metodología que se empleó en el programa ‘modCin1’ y que resolvió el modelo anterior. Para este nuevo programa se emplearon las ecuaciones 3.11a, 3.14b y 3.15. La información requerida para correr estos programas es la siguiente: concentración inicial ( $C_{G_0}$ ), tiempo final de reacción ( $t_f$ ), constante cinética 1 y 2 ( $k$ ). Los resultados fueron los siguientes:

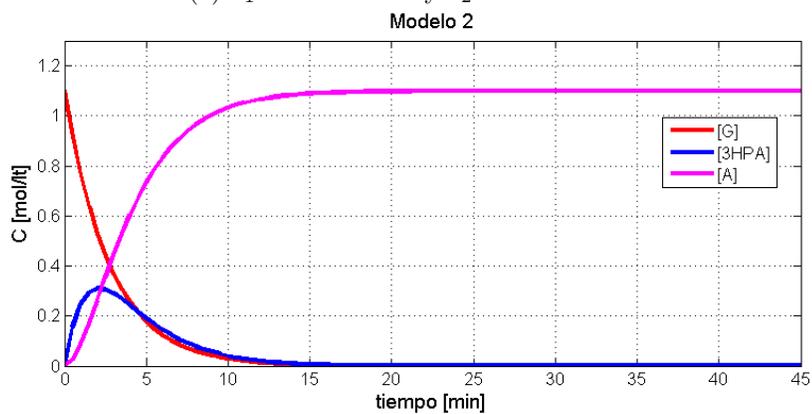
Para este modelo la  $k_1 = 2.4915 s^{-1}$ , que es el resultado de la resta de  $k_1$  y  $k_{-2}$ . En la figura 5.2, gráfica 5.2a, es claro que la tendencia al equilibrio de la acroleína, con las constantes cinéticas de Akizuki, está lejos de un tiempo de 15 minutos reportado experimentalmente por Martínez, en este gráfico la presencia del 3-HPA es nula en la simulación de este mecanismo.

Finalmente la gráfica 5.2b está dentro de la expectativa experimental vista en la prueba piloto, donde la reacción alcanza el equilibrio en un tiempo

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL



(a)  $k_1 = 0.0010 \text{ s}^{-1}$  y  $k_2 = 2.4915 \text{ s}^{-1}$



(b)  $k_1 = 0.0061 \text{ s}^{-1}$  y  $k_2 = 0.0100 \text{ s}^{-1}$

Figura 5.2: Simulación del modelo II. Resultados obtenidos para constantes cinética propuestas por Akizuki y estimadas por Flores para el modelo 3.8, Glicerol(Rojo), 3HPA(Azul) , Acroleína (Rosa)

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

	Resultados					
	Propuesta	$k_1 [s^{-1}]$	$k_2 [s^{-1}]$	% Conv.	t [min]	Figura
Modelo II	Akizuki	2.4915	0.0010	83	30	5.2a
	Flores	0.0061	0.0100	99	14.5	5.2b

Cuadro 5.3: Constantes Cinéticas y resultados de conversión de la simulación de modelo II

de 15 minutos. Como caso especial, nótese que la presencia del 3-HPA en la reacción, disminuye proporcionalmente a la producción de la acroleína, cuando esta alcanza el equilibrio, el 3-HPA se consume casi en su totalidad.

### 5.1.3. Resultados Modelo II reversible

Siguiendo la misma metodología que se planteó en los modelos anteriores, se utilizaron las ecuaciones 3.18a, 3.18b y 3.30. Para este modelo se aplicaron las constantes de Akizuki del cuadro 5.1. Se desarrolló el programa ‘modCin2r’ (Apéndice D), dicho programa sigue el mismo procedimiento que sus antecesores. Los resultados de la simulación del ‘modelo II reversible’ con el programa ‘modCin2r’ fueron los siguientes:

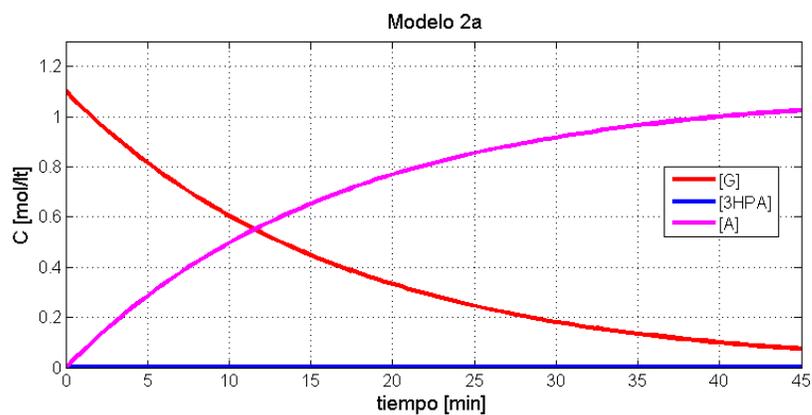
Propuesta	$k_1 [s^{-1}]$	$k_2 [s^{-1}]$	$k_{-2} [s^{-1}]$	% Conv.	t [min]	Figura
Akizuki	0.0010	2.5000	0.0085	83	23.5	5.3a
Flores	0.0040	0.0250	0.8500	99	22	5.3b

Cuadro 5.4: Constantes Cinéticas y resultados de conversión para la simulación del modelo 3.13 en MATLAB ®

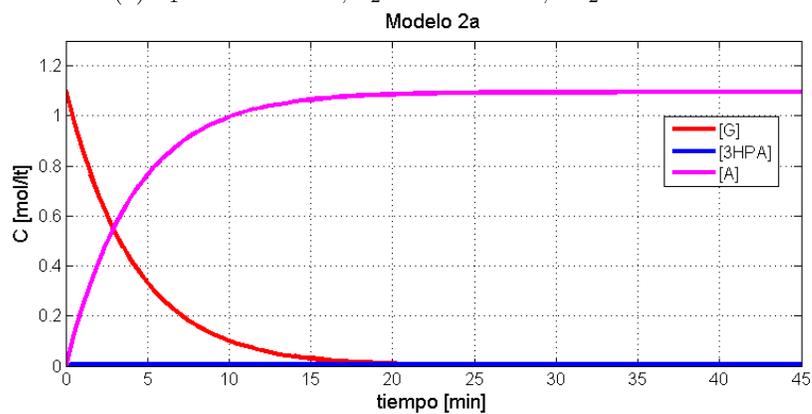
Como se se observa en la gráfica 5.3a, utilizando las constantes cinéticas de Akizuki, la reacción no esta en equilibrio despues 45 minutos. Además de que inclusive en este periodo de tiempo la producción de 3-HPA es casi nula. Por otro lado la gráfica 5.3b se acerca al comportamiento experimental visto en la prueba piloto. A diferencia del gráfico anterior la presencia de 3-HPA es apenas detectable.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---



(a)  $k_1 = 0.0010 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 2.5000 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-2} = 0.0085$



(b)  $k_1 = 0.0040 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.0250 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-2} = 0.8500$

Figura 5.3: Simulación del modelo II reversible. Resultados obtenidos para constantes cinéticas propuestas por Akizuki y estimadas por Flores para el modelo 3.13, Glicerol(Rojo), 3HPA(Azul) , Acroleína (Rosa)

### 5.1.4. Resultados Modelo III

El modelo III es de tres pasos, considera un reactivo, dos intermedios y un producto. La solución de este modelo se planteó partiendo de las ecuaciones 3.18a, 3.18b, 3.18c y 3.18d, para lo cual se elaboró el programa ‘modCin3’ (Apéndice D). El modo de programación es diferente al de sus antecesores. Ya que las ecuaciones mencionadas se resuelven mediante la función ODE45 de MATLAB. El programa funciona de la siguiente forma:

1. Como en los programas anteriores el usuario proporciona tres constantes cinéticas arbitrarias ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ) y el tiempo total de reacción (en minutos). La concentración inicial es una variable constante dentro del programa.
2. Se resuelve el sistema de ecuaciones mediante la función ODE45 con los datos previamente introducidos.
3. Se genera un punto cada 0.5 minutos que posteriormente será graficado.
4. Se obtiene un gráfico de concentración vs tiempo.

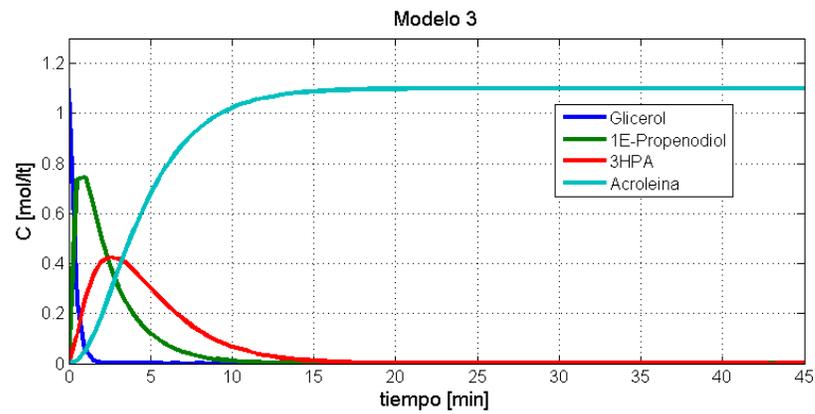
Resultados de la simulación del ‘modelo III’ con el programa ‘modCin3’

Propuesta	$k_1$ [ $s^{-1}$ ]	$k_2$ [ $s^{-1}$ ]	$k_3$ [ $s^{-1}$ ]	% Conv.	t [min]	Figura
Flores	0.0500	0.0080	0.0070	99	28.5	5.4a
Flores	0.0050	0.0100	0.0700	99	35	5.4b

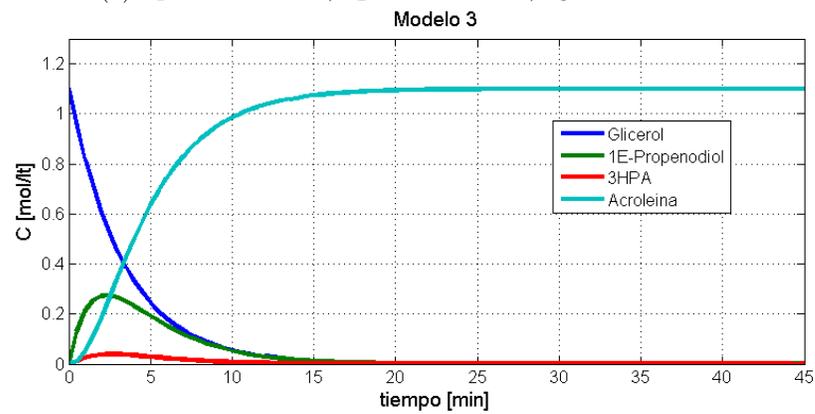
Cuadro 5.5: Constantes Cinéticas y resultados de conversión para la simulación del modelo 3.17 en MATLAB®

El modelo III, muestra claramente en ambas figuras 5.4a y 5.4b, que los compuestos intermedios (1EP-diol y 3HPA) pueden ser claramente detectados y cuantificados por el modelo cinético propuesto, en el intervalo de 0 a 15 minutos, y que coincide con la parte de la prueba piloto, sin embargo no se reportó evidencia experimental de estos compuestos. En ambos gráficos se observa que la primera deshidratación es predominante ya que el compuesto enólico se obtiene en mayor proporción que el 3HPA, sin embargo la inestabilidad del enólico se hace presente al ver el agotamiento de este para dar paso al 3HPA, por último el 3HPA también al ser un compuesto altamente inestable se reduce y finalmente da paso a la obtención de acroleína en

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL



(a)  $k_1 = 0.0500 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.0080 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_3 = 0.0070 \text{ s}^{-1}$



(b)  $k_1 = 0.0050 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.0100 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_3 = 0.0700 \text{ s}^{-1}$

Figura 5.4: Simulación del modelo III. Resultados obtenidos para constantes cinéticas propuestas por Flores para el modelo 3.17, Glicerol(Azul), 1EP-Diol (Verde), 3HPA(Rojo), Acroleína (Cian)

un tiempo de reacción de entre 28 a 35 minutos. Estos comportamientos se asemejan con lo reportado por Nimlos *et al* y Domínguez *et al*.

### 5.1.5. Resultados Modelo III con estimación de parámetros por mínimos cuadrados

El siguiente paso para el modelo III fue aplicar la metodología de estimación de parámetros, que se menciona en la parte final del capítulo 3, para encontrar los valores de las constantes cinéticas. Por lo que el programa ‘modCin3’ sirvió de base para dar paso al programa ‘MinCuad’ (Apéndice D). A diferencia de los programas previamente vistos en este capítulo, al correr el programa no se solicita dato alguno al usuario, siendo el tiempo final y la concentración inicial de glicerol variables constantes dentro de la estructura de los programas. El programa sigue la siguiente secuencia:

1. Genera una serie de 100,000 vectores de (1 x 3) con valores aleatorios entre 0.0000 y 0.9999  $\text{min}^{-1}$ , ocupando la función rand, los vectores representan los valores de  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$ . Esto con el fin de comprobar cual de todas las combinaciones es la que da los valores óptimos y que se ajusten al comportamiento experimental que proponga en el programa.
2. Para esta prueba se establece un tiempo total de reacción de 45 min.
3. Resuelve las ecuaciones 3.18a, 3.18b, 3.18c y 3.18d con el comando ODE45, en función de la concentración inicial proporcionada, el tiempo total de reacción y los valores aleatorios generados previamente.
4. Mediante una estimación de parámetros por mínimos cuadrados, y tomando de referencia el resultado de la parte experimental, se obtiene un valor para cada  $k$ .
5. La  $k$  óptima que se ajusta al comportamiento de la reacción se obtiene aplicando la función ‘min()’ que encuentra el valor con el menor error.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

Los resultados son los siguientes:

$k_1 [s^{-1}]$	$k_2 [s^{-1}]$	$k_3 [s^{-1}]$	% Conv.	t [min]	Figura
0.0135	0.0139	0.0035	92	45	5.5

Cuadro 5.6: Constantes Cinéticas de mínimo error de la simulación del modelo III con datos experimentales de la prueba piloto.

Experimentales		Estimado	
Tiempo	Concentración	Tiempo	Concentración
0	0	0	0
5	0.44	5	0.4488
10	0.88	10	0.8620
15	1.034	15	1.0174
20	1.056	20	1.0715
25	1.034	25	1.0901
30	1.023	30	1.0966
35	1.023	35	1.0988
40	1.023	40	1.0996
45	1.023	45	1.0999

Cuadro 5.7: Comparativa de resultados experimentales (cuadro 2.2) vs estimados con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados, Figura 5.5.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

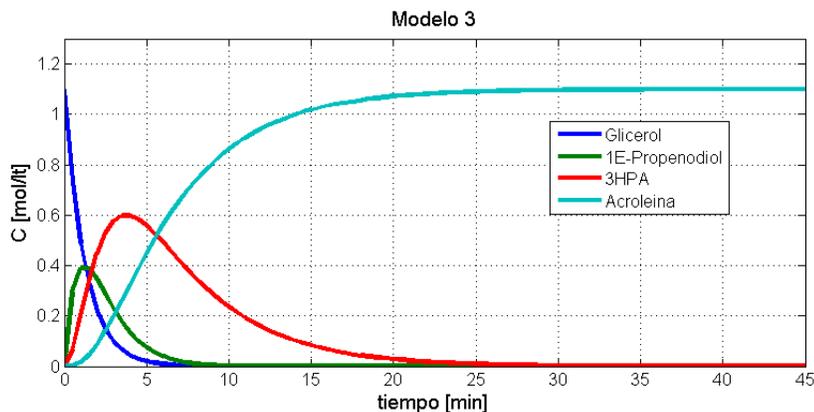


Figura 5.5: Simulación del modelo III. Resultados obtenidos para datos experimentales de la prueba piloto. Glicerol (Azul), Propenodiol (Verde), 3-HPA (Rojo), Acroleína (Cian), simulados con el método de mínimos cuadrados

La simulación del modelo III ya aplicando la estimación de parámetros, expone la presencia de los compuestos intermediarios precursores de la acroleína en la experimentación empleando los datos experimentales de la prueba piloto (figura 5.5). Por primera vez se tienen los valores de las constantes cinéticas ( $k$ ) para el proceso.

Los resultados experimentales presentados en el capítulo 4 en el cuadro 4.2, se realizaron para comprender mejor el comportamiento de la reacción a un menor tiempo de contacto y durante los primeros quince minutos, del análisis de los resultados experimentales, se conoce que ninguno de los intermediarios estuvo presente en la reacción durante el experimento.

Para estimar las constantes cinéticas de estos nuevos resultados experimentales se desarrollaron los programas ‘PruebaExp280C’ y ‘PruebaExp325C’ (Apéndice D).

La secuencia que siguen ambos programas es la misma que el programa ‘MinCuad’, las variables que cambian dentro del programa son:

- Tiempo final de reacción pasando de 45 a 15 minutos.
- Intervalo de estimación de las constantes cinéticas ( $k$ ).

Resultados de la simulación con los programas ‘PruebaExp280C’ y ‘PruebaExp325C’:

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

	Resultados			
	$k_1 [s^{-1}]$	$k_2 [s^{-1}]$	$k_3 [s^{-1}]$	Figura
Prueba a 280	0.0499	0.0498	0.0494	5.6a
Prueba a 325	0.0496	0.0492	0.0497	5.6b

Cuadro 5.8: Constantes Cinéticas de mínimo error de la simulación del modelo III

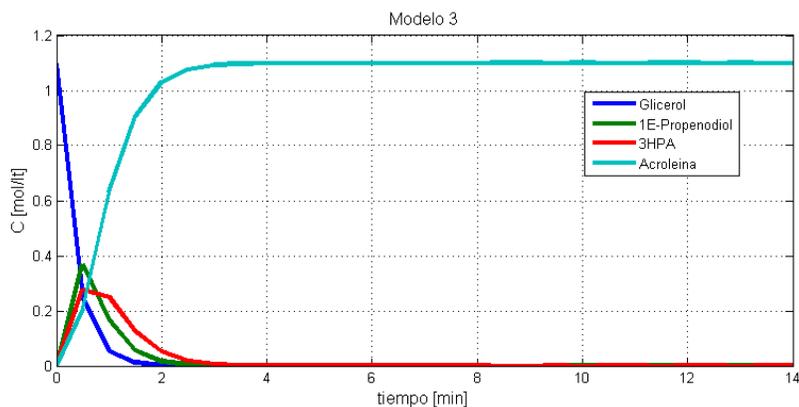
Experimentales		Estimado	
Tiempo	Concentración	Tiempo	Concentración
0	0	0	0
2	0.946	2	1.0301
6	0.946	6	1.1
8	0.946	8	1.1
10	0.946	10	1.1
12	0.946	12	1.1
14	0.946	14	1.1

Cuadro 5.9: Comparativa de resultados experimentales a 280°C vs estimados con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados, (Figura 5.6a).

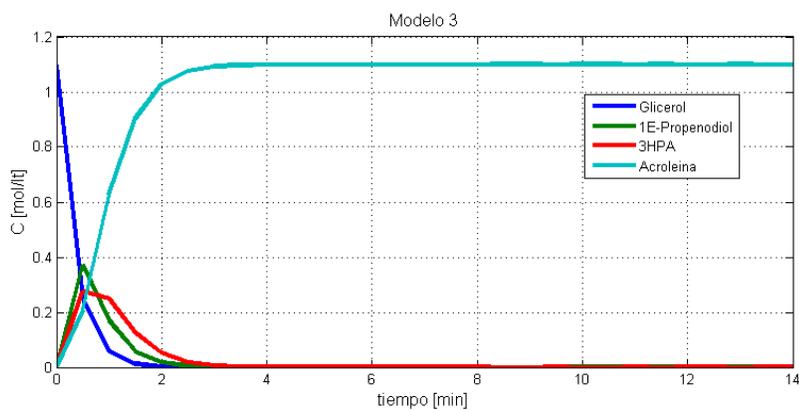
Experimentales		Estimado	
Tiempo	Concentración	Tiempo	Concentración
0	0	0	0
2	0.968	2	1.0288
6	0.957	6	1.1
8	0.946	8	1.1
10	0.946	10	1.1
12	0.946	12	1.1
14	0.946	14	1.1

Cuadro 5.10: Comparativa de resultados experimentales a 325°C vs estimados con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados, (Figura 5.6b)

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL



(a) Modelo III 280



(b) Modelo III 325

Figura 5.6: Resultados Modelo III para la reacción a  $T=280^{\circ}C$  (a) y  $T=325^{\circ}C$  (b). Nótese la escala de tiempo, se muestran solo los primeros 14 minutos de la reacción. Glicerol(Azul), Propanodiol(Verde), 3-HPA(Rojo), Acroleína(Cian), simulados con el método de mínimos cuadrados.

### 5.1.6. Resultados Modelo III con estimación de parámetros por interpolación cuadrática

El modelo III también fue simulado bajo el esquema de la metodología de interpolación cuadrática. Esto obedece al planteamiento de comprobar por otro método el comportamiento de la reacción. A partir del mismo modelo cinético se desarrolló el programa **INTCUAD** con el cual primeramente se simularon a modo de prueba los datos experimentales de la prueba piloto y posteriormente los resultados experimentales del capítulo 4 (cuadro 4.2). El programa sigue la misma metodología que los programas ‘PruebaExp280C’ y ‘PruebaExp325C’, la única modificación se da en la metodología para la estimación de parámetros. Los resultados son los siguientes:

$k_1 [s^{-1}]$	$k_2 [s^{-1}]$	$k_3 [s^{-1}]$	Figura
0.0137	0.0134	0.0036	5.7a

Cuadro 5.11: Constantes cinéticas de mínimo error del Modelo III para resultados experimentales prueba piloto ,simulado con el programa INTCUAD en MATLAB

Experimentales		Estimado	
Tiempo	Concentración	Tiempo	Concentración
0	0	0	0
5	0.44	5	0.4480
10	0.88	10	0.8627
15	1.034	15	1.0182
20	1.056	20	1.0719
25	1.034	25	1.0904
30	1.023	30	1.0967
35	1.023	35	1.0989
40	1.023	40	1.0996
45	1.023	45	1.0999

Cuadro 5.12: Comparativa de resultados experimentales prueba piloto vs estimados con MATLAB utilizando metodología de interpolación cuadrática.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

El siguiente criterio fue aplicar la metodología de interpolación cuadrática para los resultados experimentales del capítulo 4 a 280 y 325°C y con un peso de catalizador de 0.025  $g_{cat}$ . Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

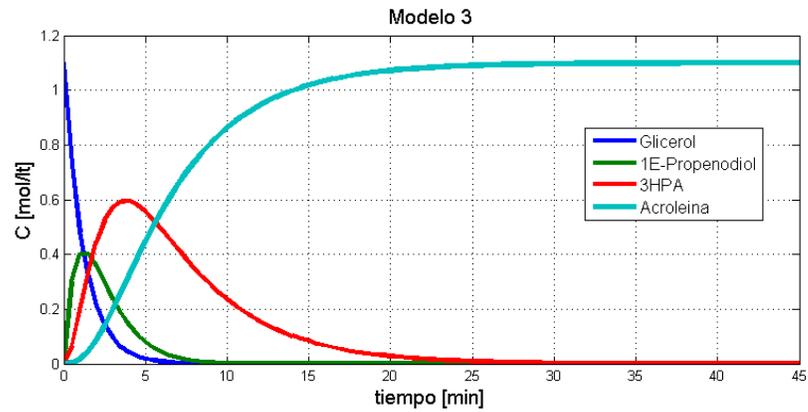
	Resultados			
	$k_1 [s^{-1}]$	$k_2 [s^{-1}]$	$k_3 [s^{-1}]$	Figura
Prueba a 280	0.0462	0.0308	0.0256	5.7b
Prueba a 325	0.0487	0.0440	0.0266	5.7c

Cuadro 5.13: Constantes Cinéticas de mínimo error de la simulación del modelo III con método de interpolación cuadrática.

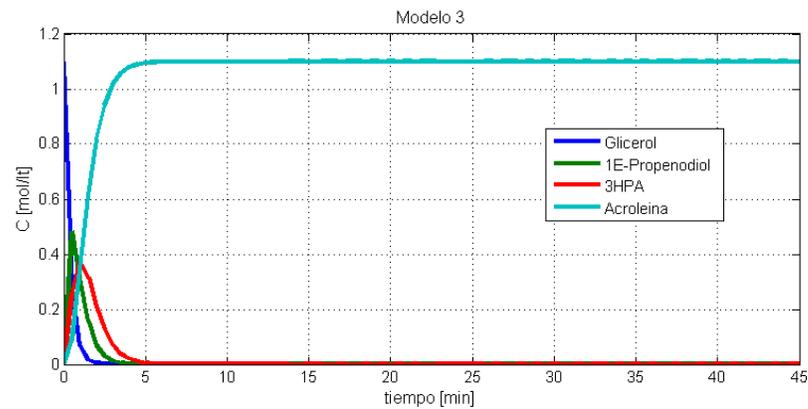
Experimentales		Estimado	
Tiempo	Concentración	Tiempo	Concentración
0	0	0	0
2	0.946	2	0.8156
6	0.946	6	1.0988
8	0.946	8	1.0199
10	0.946	10	1.1
12	0.946	12	1.1
14	0.946	14	1.1

Cuadro 5.14: Comparativa de resultados experimentales a 280 °C vs estimados con MATLAB utilizando metodología de interpolación cuadrática, Figura 5.7b

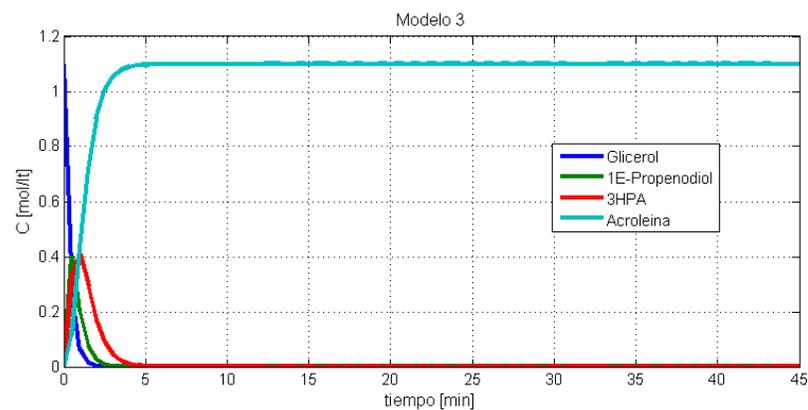
## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL



(a)  $T = 325^{\circ}\text{C}$ ,  $0.05\text{ g}$  de catalizador



(b)  $T = 280^{\circ}\text{C}$ ,  $0.025\text{ g}$  de catalizador



(c)  $T = 325^{\circ}\text{C}$ ,  $0.025\text{ g}$  de catalizador

Figura 5.7: Estimación de productos de la reacción a  $P_{atm}=0.7697\text{ atm}$ . Glicerol(Azul), Propenodiol(Verde), 3-HPA(Rojo), Acroleína(Cian), simulados con el método de interpolación cuadrática.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

Experimentales		Estimado	
Tiempo	Concentración	Tiempo	Concentración
0	0	0	0
2	0.968	2	0.9007
6	0.957	6	1.0996
8	0.946	8	1.1
10	0.946	10	1.1
12	0.946	12	1.1
14	0.946	14	1.1

Cuadro 5.15: Comparativa de resultados experimentales a 325 °C vs estimados con MATLAB utilizando metodología de interpolación cuadrática, Figura 5.7c.

Al igual que en el la prueba con los datos de la prueba piloto, no se obtienen estimaciones claras hasta después de varias corridas computacionales. El comportamiento de las pruebas a 280 y 325°C no se predice de manera adecuada, alcanzando un estado de equilibrio después de 4 minutos (figura 5.7), dejando claro que esta técnica de estimación no ajusta correctamente los valores experimentales. No se obtiene un resultado claro hasta después de varias corridas computacionales.

### 5.1.7. Resultados Modelo III para el ajuste de parámetros de factor pre-exponencial

Como siguiente paso se utilizaron tanto los resultados experimentales del capítulo 4 como los datos teóricos obtenidos por *Domínguez* en el capítulo 3.1.4. Dando paso a un nuevo programa denominado ‘CtsCinCuad’, que calcula las constantes cinéticas a partir del uso de la ecuación de Arrhenius y que se menciona en el capítulo 3, utilizando el ajuste de parámetros para calcular el factor pre-exponencial. El funcionamiento del programa es el siguiente:

1. El programa genera 1,000,000 de valores aleatorios para ‘a’ (factor pre-exponencial) que es la variable a estimar.
2. El modelo se resuelve por estimación de parámetros por mínimos cuadrados, utilizando la ecuación de Arrhenius (3.3) en función de las

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

energías de activación de Dominguez *et al*, la temperatura (T) como valor fijo (dependiendo el caso puede ser 280 o 325) y la constante de los gases ideales (R) en unidades de  $\frac{KJ}{mol}$ .

3. Posteriormente el ajuste de parámetros parte de la comparación de las constantes cinéticas previamente obtenidas (ver cuadros 5.6 y 5.8).
4. Como resultado final se obtienen los factores pre-exponenciales de mínimo error que enlazan la parte teórica con la experimental.

Como en las secciones anteriores, la primera prueba se realiza con los datos experimentales de la prueba piloto. Los factores pre-exponenciales obtenidos y las constantes cinéticas de la simulación de dicho ejercicio son los siguientes:

$A_1 [s^{-1}]$	$A_2 [s^{-1}]$	$A_3 [s^{-1}]$
$1.2698 \times 10^{15}$	166.2167	$19.44 \times 10^6$

Cuadro 5.16: Factores pre-exponenciales obtenidos a partir del uso de las energías de Activación de Domínguez [17], y mediante la aplicación de estimación de parámetros por mínimos cuadrados con los datos experimentales prueba piloto.

$k_1 [s^{-1}]$	$k_2 [s^{-1}]$	$k_3 [s^{-1}]$
0.0138	0.0123	0.0037

Cuadro 5.17: Constantes Cinéticas de mínimo error de la simulación del modelo III realizada con los datos experimentales prueba piloto.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

Experimentales		Estimado	
Tiempo	Concentración	Tiempo	Concentración
0	0	0	0
5	0.44	5	0.4477
10	0.88	10	0.8684
15	1.034	15	1.0231
20	1.056	20	1.0746
25	1.034	25	1.0916
30	1.023	30	1.0972
35	1.023	35	1.0991
40	1.023	40	1.0997
45	1.023	45	1.0999

Cuadro 5.18: Comparativa de resultados experimentales prueba piloto vs estimados con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados, basándose en los datos teóricos de Domínguez [17], (Figura 5.8a)

Hay que recordar que solamente en el modelado de la reacción se incluyen los compuestos intermediarios, aunque claramente se aprecia como los resultados experimentales de la prueba piloto (Acroleína) empataron con las energías teóricas de Domínguez. Además de que las constantes cinéticas calculadas con los factores pre-exponenciales resultantes del ajuste de parámetros están en el mismo orden. Para corroborar la viabilidad del uso de estas energías de activación, se repitió el ejercicio con los datos experimentales del capítulo 4. Obteniendo los siguientes resultados:

	Resultados			Figura
	$A_1 [s^{-1}]$	$A_2 [s^{-1}]$	$A_3 [s^{-1}]$	
Prueba a 280 °C	$1.1053 \times 10^{17}$	1456	$1.6370 \times 10^{09}$	5.8b
Prueba a 325 °C	$4.5833 \times 10^{15}$	653	$2.6272 \times 10^{08}$	5.8c

Cuadro 5.19: Factores pre-exponenciales obtenidos a partir del uso de las energías de Activación de Domínguez [17], y mediante la aplicación de estimación de parámetros por mínimos cuadrados con los datos experimentales del cuadro 4.2 del capítulo 4.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

	Resultados			
	$k_1 [s^{-1}]$	$k_2 [s^{-1}]$	$k_3 [s^{-1}]$	Figura
Prueba a 280 °C	0.0499	0.0496	0.0498	5.8b
Prueba a 325 °C	0.0496	0.0482	0.0500	5.8c

Cuadro 5.20: Constantes Cinéticas de mínimo error de la simulación del modelo III en MATLAB con las Energías de Activación de Domínguez [17] para los experimentos a 280°C y 325°C y 0.025 gramos de  $Pt/Al_2O_3$ .

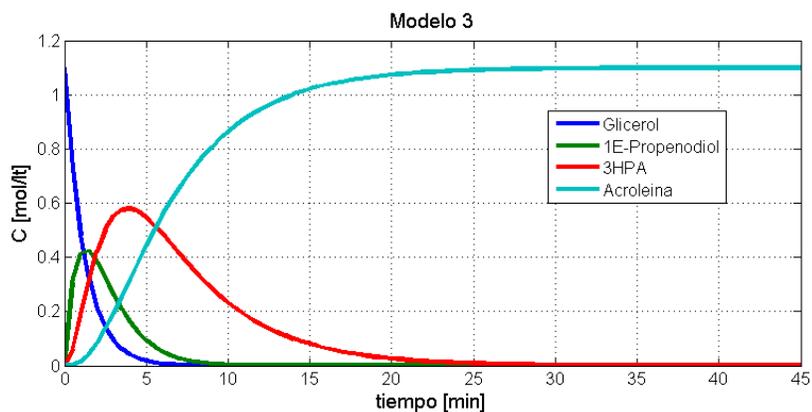
Experimentales		Estimado	
Tiempo	Concentración	Tiempo	Concentración
0	0	0	0
2	0.946	2	1.0303
6	0.946	6	1.1
8	0.946	8	1.1
10	0.946	10	1.1
12	0.946	12	1.1
14	0.946	14	1.1

Cuadro 5.21: Comparativa de resultados experimentales a 280 °C vs estimados con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados, Figura 5.8b.

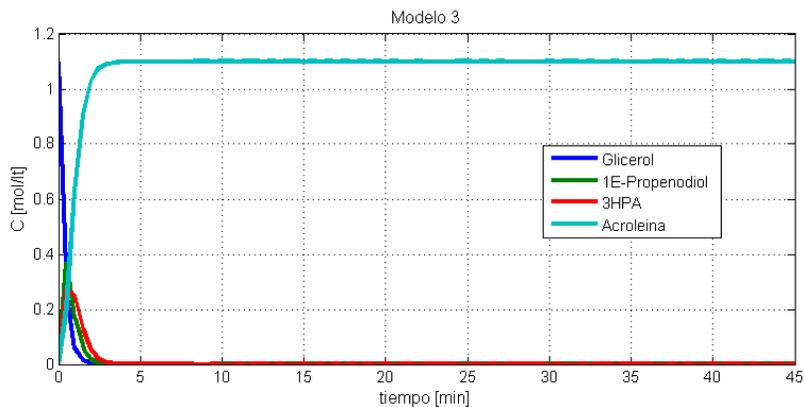
Experimentales		Estimado	
Tiempo	Concentración	Tiempo	Concentración
0	0	0	0
2	0.968	2	1.0273
6	0.957	6	1.1
8	0.946	8	1.1
10	0.946	10	1.1
12	0.946	12	1.1
14	0.946	14	1.1

Cuadro 5.22: Comparativa de resultados experimentales a 325 °C vs estimados con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados, Figura 5.8c.

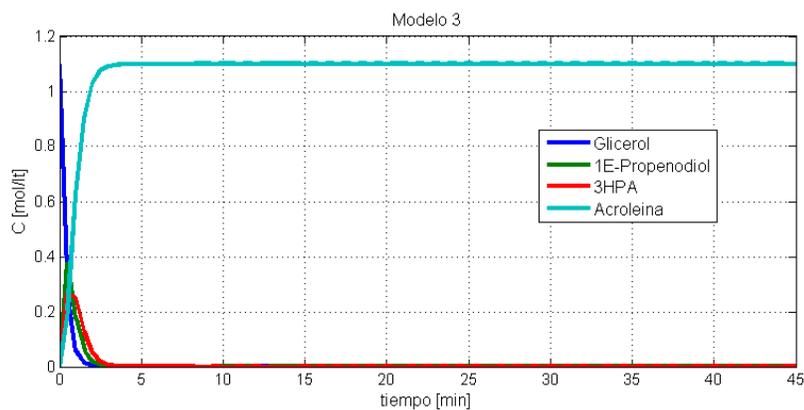
## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL



(a) Datos experimentales de prueba piloto



(b) Datos Experimentales 280°C



(c) Datos Experimentales 325°C

Figura 5.8: Simulación del Modelo III con método de mínimos cuadrados usando  $E_a$  de Domínguez [17] para los productos de reacción a  $P_{atm}=0.7697$  atm. Glicerol(Azul), Propanodiol(Verde), 3-HPA(Rojo), Acroleína(Cian), simulados .

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

Hay que recordar que tanto el factor pre-exponencial ( $A$ ) y las Energías de activación ( $E_a$ ) son característicos de cada reacción. Las figuras 5.8b y 5.8c, muestran claramente como la energías de activación teóricas empatan nuevamente con la parte experimental en este caso presentada en el capítulo 4. Nuevamente la presencia de los intermediarios es apenas notoria antes del minuto 2. Las constantes cinéticas estan en el mismo orden que sus homólogas calculadas vía estimación de parámetros por mínimos cuadrados.

### 5.1.8. Resultados Modelo IV con estimación de parámetros por mínimos cuadrados

El modelo IV es una variante del modelo III, en el cual se plantea una reversibilidad entre los compuestos intermediarios. El fin de presentar este modelo es conocer el efecto que puede causar dicha reversibilidad y que tanto puede afectar a la producción de acroleína. Para resolver este modelo se ocuparon las ecuaciones 3.45a, 3.45b, 3.45c y 3.45d. Se realizaron las mismas pruebas y metodología para la solución del problema que en el modelo anterior.

Se hizo una estimación de parámetros para la obtención de valores óptimos de  $k$  para los resultados experimentales del capítulo 4 (Cuadro 4.2). Se desarrollaron los programas 'PruebaExp280Cr' y 'PruebaExp325Cr' y se obtuvieron los siguientes resultados:

	Resultados			
	$k_1 [s^{-1}]$	$k_2 [s^{-1}]$	$k_{-2} [s^{-1}]$	$k_3 [s^{-1}]$
Prueba a 280	0.0496	0.0496	0.0013	0.0481
Prueba a 325	0.0493	0.0489	0.0034	0.0496

Cuadro 5.23: Constantes Cinéticas de mínimo error de la simulación del modelo IV

Estimado III		Estimado IV	
t[min]	C [ $\frac{mol}{L}$ ]	t[min]	C [ $\frac{mol}{L}$ ]
0	0	0	0
2	1.0301	2	1.0222
6	1.1	6	1.1
8	1.1	8	1.1
10	1.1	10	1.1
12	1.1	12	1.1
14	1.1	14	1.1

Cuadro 5.24: Comparativa de resultados estimados a 280 °C en modelos III y IV con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

Estimado III		Estimado IV	
t[ <i>min</i> ]	C [ $\frac{mol}{L}$ ]	t[ <i>min</i> ]	C [ $\frac{mol}{L}$ ]
0	0	0	0
2	1.0288	2	1.0169
6	1.1	6	1.1
8	1.1	8	1.1
10	1.1	10	1.1
12	1.1	12	1.1
14	1.1	14	1.1

Cuadro 5.25: Comparativa de resultados estimados a 325 °C en modelos III y IV con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados.

La estimación de parámetros, da un mejor panorama del comportamiento de la reacción. Se esperaba que la reacción tomara un comportamiento diferente por incluir la reversibilidad entre intermediarios, disminuyendo un poco la producción de acroleína.

### 5.1.9. Resultados Modelo IV con estimación de parámetros por interpolación cuadrática

De igual forma que en el caso anterior (Modelo III), se probó la metodología de estimación de parámetros por interpolación cuadrática, desarrollándose el programa 'INTCUADr'.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

Los resultados obtenidos por esta metodología son parcidos a los estimados por mínimos cuadrados, ya que representaron el comportamiento visto en la parte experimental. Se hizo la misma prueba con los datos experimentales del capítulo 4 a 280 y 325°C, obteniéndose los siguientes resultados:

	Resultados			
	$k_1$ [ $s^{-1}$ ]	$k_2$ [ $s^{-1}$ ]	$k_{-2}$ [ $s^{-1}$ ]	$k_3$ [ $s^{-1}$ ]
Prueba a 280 °C	0.0407	0.0453	0.0064	0.0457
Prueba a 325 °C	0.0478	0.0184	0.0026	0.0351

Cuadro 5.26: Constantes Cinéticas de mínimo error de la simulación con método de interpolación cuadrática.

Estimado III		Estimado IV	
t[ $\text{min}$ ]	C [ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ]	t[ $\text{min}$ ]	C [ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ]
0	0	0	0
2	0.8156	2	0.9605
6	1.0988	6	1.0999
8	1.0199	8	1.1
10	1.1	10	1.1
12	1.1	12	1.1
14	1.1	14	1.1

Cuadro 5.27: Comparativa de resultados estimados a 280 °C en modelos III y IV con MATLAB utilizando metodología de interpolación cuadrática.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

Estimado III		Estimado IV	
t[ <i>min</i> ]	C [ $\frac{mol}{L}$ ]	t[ <i>min</i> ]	C [ $\frac{mol}{L}$ ]
0	0	0	0
2	0.9007	2	0.7282
6	1.0996	6	1.0919
8	1.1	8	1.0988
10	1.1	10	1.0998
12	1.1	12	1.1
14	1.1	14	1.1

Cuadro 5.28: Comparativa de resultados estimados a 325 °C en modelos III y IV con MATLAB utilizando metodología de interpolación cuadrática.

#### 5.1.10. Resultados Modelo IV para el ajuste de parámetros de factor pre-exponencial

Lo siguiente fue empatar el modelo IV con los datos de energía teóricos de Domínguez presentados en el capítulo 3.1.4, el programa ‘CtsCinCuadr’ se encarga de hacer los cálculos correspondientes.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

El modelo IV predice correctamente el comportamiento de la reacción utilizando los datos experimentales. La reversibilidad en el tautomerismo es tan espontánea y de un costo energético similar ( $Ea_2 = 11.3$  y  $Ea_{-2} = 12$  [17]), que esta puede fungir como un sólo paso. La presencia de los productos intermediarios se aprecia de forma clara en un tiempo menos a quince minutos. Esto da a replicar el mismo procedimiento con los datos experimentales del capítulo 4, para poder validar el modelo. Los resultados de estas simulaciones se aprecian a continuación:

	Resultados			
	$A_1 [s^{-1}]$	$A_2 [s^{-1}]$	$A_{-2} [s^{-1}]$	$A_3 [s^{-1}]$
Prueba a 280 °C	$1.0888 \times 10^{17}$	1463	194	$1.5864 \times 10^{09}$
Prueba a 325 °C	$4.5233 \times 10^{15}$	708	172	$2.5328 \times 10^{08}$

Cuadro 5.29: Factores pre-exponenciales obtenidos a partir del uso de las energías de Activación de Domínguez [17], y mediante la aplicación de estimación de parámetros por mínimos cuadrados con los datos experimentales del cuadro 4.2 del capítulo 4.

	Resultados			
	$k_1 [s^{-1}]$	$k_2 [s^{-1}]$	$k_{-2} [s^{-1}]$	$k_3 [s^{-1}]$
Prueba a 280 °C	0.0491	0.0498	0.0035	0.0482
Prueba a 325 °C	0.0490	0.0523	0.0071	0.0476

Cuadro 5.30: Constantes Cinéticas de mínimo error de la simulación del modelo IV en MATLAB con las Energías de Activación de Domínguez [17] para los experimentos a 280°C y 325°C y 0.025 gramos de  $Pt/Al_2O_3$ .

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

Estimado III		Estimado IV	
t[ <i>min</i> ]	C [ $\frac{mol}{L}$ ]	t[ <i>min</i> ]	C [ $\frac{mol}{L}$ ]
0	0	0	0
2	1.0303	2	1.0152
6	1.1	6	1.1
8	1.1	8	1.1
10	1.1	10	1.1
12	1.1	12	1.1
14	1.1	14	1.1

Cuadro 5.31: Comparativa de resultados estimados a 280 °C en modelos III y IV con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados.

Estimado III		Estimado IV	
t[ <i>min</i> ]	C [ $\frac{mol}{L}$ ]	t[ <i>min</i> ]	C [ $\frac{mol}{L}$ ]
0	0	0	0
2	1.0273	2	1.0081
6	1.1	6	1.1
8	1.1	8	1.1
10	1.1	10	1.1
12	1.1	12	1.1
14	1.1	14	1.1

Cuadro 5.32: Comparativa de resultados estimados a 325 °C en modelos III y IV con MATLAB utilizando metodología de mínimos cuadrados.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

La variación en el tiempo de contacto de la reacción afecta la frecuencia con que se dan las colisiones entre las moléculas de reactivos. Haciendo que esto se vea reflejado en las constantes de velocidad al disminuir la velocidad de estas. Cada una de las simulaciones realizadas con la energías de activación de Domínguez arroja excelentes resultados replicando lo visto en la parte experimental.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

# Capítulo 6

## Conclusiones

Las observaciones, en conjunto con las pruebas experimentales y de simulado del presente estudio, pueden decir que la reacción de deshidratación de glicerol llevada en fase gas es una reacción con un alto potencial para futuros estudios energéticos y de experimentación *in situ*. Tras realizar un minucioso estudio del mecanismo de reacción, se estableció lo siguiente:

- La selectividad de la reacción utilizando un catalizador de  $Pt/Al_2O_3$  esta orientada hacia la obtención de acroleína.
- La deshidratación en fase gas es selectiva, esto quiere decir que la reacción de deshidratación de glicerol empezará deshidratándose en el grupo  $OH^-$  secundario. Para el modelado de este trabajo se consideró esto, ya que si la deshidratación se lleva en un grupo  $OH^-$  primario se obtendrían otro productos.
- Con base en los resultados experimentales y de modelado cinético, se observa que la reacción debe darse en 3 o 4 pasos, ambos mecanismos involucran dos compuestos intermediarios altamente reactivos, para finalmente obtener acroleína. La principal diferencia entre estos mecanismos es que el de cuatro pasos considera una reversibilidad entre los compuestos intermediarios.
- Simulados ambos modelos arrojan resultados que empatan con los comportamientos vistos en la parte experimental mencionados en el capítulo 4. Computacionalmente el modelo de cuatro pasos consume un mayor tiempo para su solución.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

- Las energías de activación obtenidas por *Domínguez et al.* [17] nos han permitido explicar las observaciones experimentales a diferentes temperaturas concluyendo que la primera deshidratación es quien controla la velocidad de reacción.

El trabajo está centrado en que el mecanismo de reacción para la deshidratación de glicerol en fase gas comienza con una deshidratación selectiva en el grupo  $\text{OH}^-$  secundario. Con esto no se asevera que sea la única ruta posible para la obtención de acroleína. Ya que hay trabajos en los que se reporta que se obtiene acroleína empezando la deshidratación por el grupo  $\text{OH}^-$  primario.

La técnica de Cromatografía de gases comprueba el carácter selectivo y de alta conversión que tiene el catalizador de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  aún en tiempos de contacto menores a los reportados por Martínez, sin embargo al ser muy reactivos los compuestos intermediarios hizo que su detección fuera nula por esta técnica.

Las metodologías para la estimación de parámetros utilizadas en este trabajo representan con claridad y con un error mínimo los resultados del ajuste hecho sobre los datos experimentales, hay que destacar que en particular la técnica de mínimos cuadrados es la que se lleva en un menor tiempo de computo, por lo que es más rápido obtener resultados por esta metodología. En cambio las estimaciones hechas con interpolación cuadrática, aumentan el tiempo hasta en un 25 %. Ambas técnicas son recomendables para futuros trabajos en los que se tenga que realizar una estimación de parámetros.

Hay que destacar que los resultados obtenidos en la simulación, muestran claramente la naturaleza de la rapidez con la que se lleva la reacción. Para la experimentación vista en el capítulo 4 los valores oscilan entre 0.0013 y  $0.0499 \text{ s}^{-1}$ . Siendo las constantes de velocidad de los compuestos intermediarios las más veloces, indicando la alta inestabilidad que existe en estos compuestos y por lo cual no pueden ser detectados en la parte experimental del proceso. Los resultados obtenidos al utilizar las energías de activación teóricas de Domínguez, indican que es poco probable que la reacción sea reversible, justificado en el alto costo energético que implica el pasar por dos deshidrataciones (Figura 3.8). Las constantes cinéticas que se obtienen al utilizar dichas energías reproducen con claridad los comportamientos experimentales, lo que permite explicar las observaciones experimentales.

En el caso de esta reacción se sugiere hacer un estudio más a fondo, esto con el fin de establecer las propiedades termodinámicas tales como  $\Delta H$ ,  $\Delta G$

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

y  $\Delta S$  de cada componente involucrado en la reacción, para aplicar la Teoría de las colisiones de Eyring empleando los modelos III y IV, de modo que desde un punto de vista molecular y energético se confirme la presencia de los productos intermedarios.

Para futuros casos se estudio en la parte experimental se sugiere tener el tren de reacción y el equipo de caracterización funcionando a la par, esto para que la muestra sea analizada al instante inmediato de ser obtenida y así no perder detalle de los cambios que puedan suceder en la reacción, teniendo así datos más exactos. Entre las técnicas que pueden ayudar a la detección de los compuestos intermedarios estan la espectroscopía IR y la espectroscopía Raman (a temperaturas menores a 280 °C).

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

# Apéndices



# Apéndice A

## Curvas de calibración

Para poder calcular cuantitativamente las concentraciones de los productos involucrados en la reacción (especialmente acroleí) y cuantificar mediante gráficos la conversión, se elaboraron una serie de curvas de calibración. Para realizar las curvas de calibración, experimentalmente se empleó una solución disolvente, en este caso, esta función la desempeñó el isopropanol. Como solución patrón se empleó al 1-Butanol. Las curvas se elaboraron para los siguientes compuestos: 1-butanol, acroleína, n-propanol, alcohol alílico y acetol. Ya que estos compuestos fueron los que se reportaron previamente en el trabajo de Martínez.

A continuación se muestran las curvas de calibración para cada uno de los compuestos antes mencionados:

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

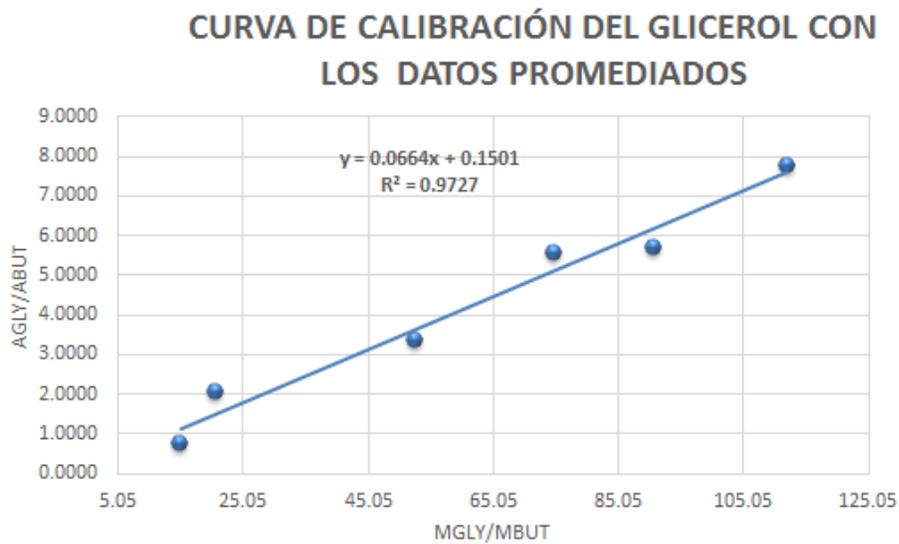


Figura A.1: Curva de calibración para el glicerol

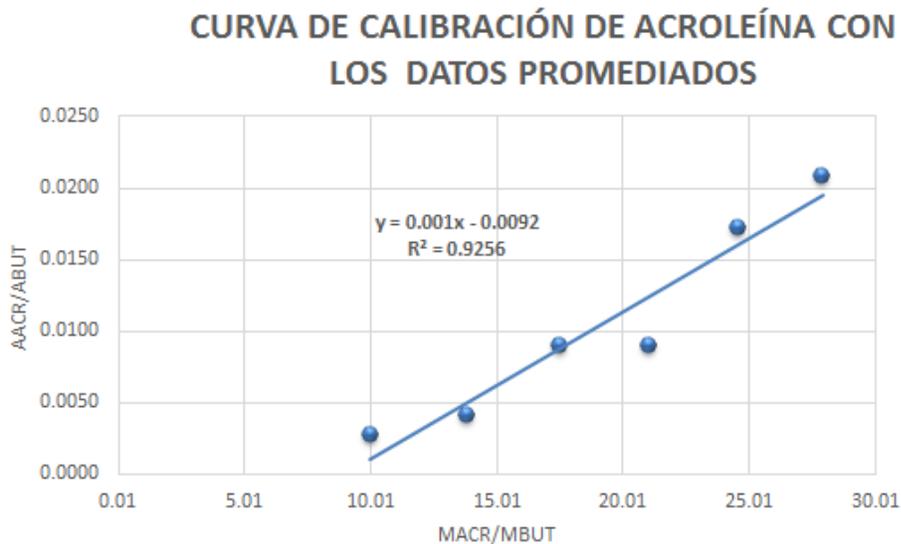


Figura A.2: Curva de calibración para la acroleína

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

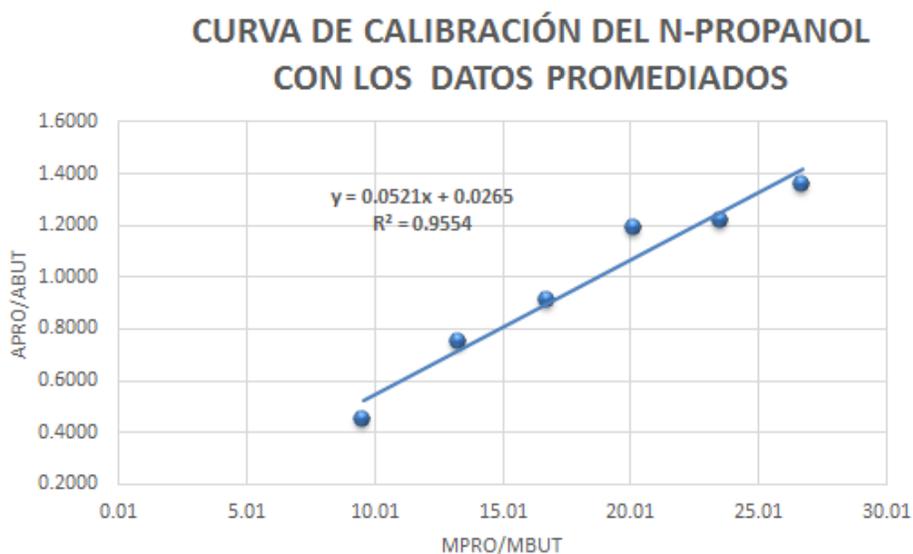


Figura A.3: Curva de calibración para el n-Propanol

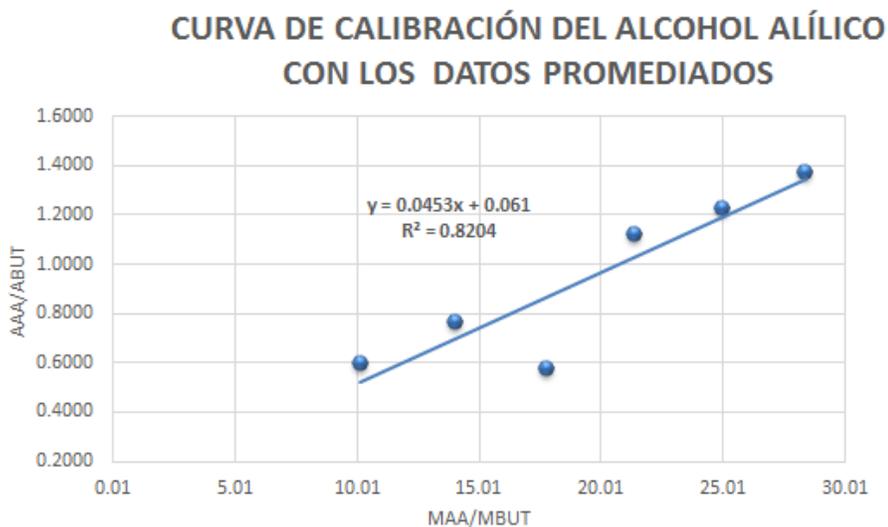


Figura A.4: Curva de calibración para el alcohol alílico

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

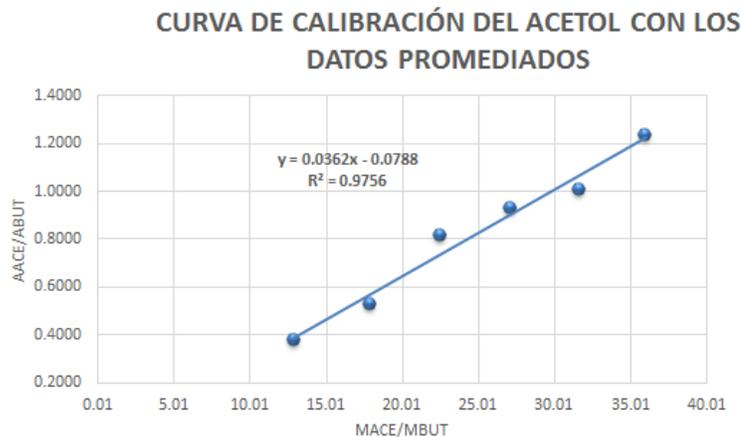


Figura A.5: Curva de calibración para el acetol

Una vez obtenidas las curvas de calibración, se utilizó exclusivamente la ecuación del gráfico de acroleína, ya que es el producto del cual se quiere cuantificar su conversión, porque fue el único que se detectó en un tiempo menor a 15 minutos (Cuadro 4.1). Esta ecuación es la siguiente:

$$y = 0,001x - 0,0092 = mx + b \quad (\text{A.1})$$

Dicha ecuación es una recta que se relaciona con los datos de la curva de calibración y que se encuentran graficados, quedando la ecuación de la siguiente forma:

$$\frac{AACR}{ABUT} = m \frac{[MACR]}{[MBUT]} - b \quad (\text{A.2})$$

Donde:

AACR Área de acroleína.

ABUT Área de butanol.

MACR Molaridad de acroleína.

MBUT Molaridad de butanol.

m Pendiente

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

b Ordenada al origen.

Para conocer el porcentaje de conversión de la acroleína se tiene que hacer el siguiente despeje:

$$MACR = \left( \frac{AACR}{ABUT} \times \frac{0,04}{0,001} \right) + 0,0092 \quad (A.3)$$

Para obtener las áreas de acroleína se tiene que inyectar cada una de las muestras obtenidas en la parte experimental, obteniendo así las concentraciones finales. Teniendo los resultados de concentración final, se puede calcular el porcentaje de conversión aplicando la siguiente ecuación:

$$\%X = \frac{[ACR_o] - [ACR_f]}{[ACR_o]} \times 100 \quad (A.4)$$

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

## Apéndice B

# Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier

La difracción de rayos x es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos x con los cristales (materia ordenada a corto y largo alcance). La intensidad del haz difractado depende de:

- La intensidad y la longitud de onda del haz incidente.
- La estructura del cristal, es decir, del arreglo de los átomos en la celda unitaria; arreglo caracterizado que se conoce como factor de estructura.
- El volumen de los cristales que difractan.
- El ángulo de difracción.
- La absorción de rayos x por el cristal.
- El arreglo experimental utilizado.

La difracción de Rayos X o XRD por sus siglas en inglés, puede proporcionar información detallada de la estructura tridimensional en estado sólido de muestras cristalinas de compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos, consistiendo en la descripción geométrica en términos de distancia y ángulos de enlace, ángulos de torsión etc. También se puede obtener información sobre empaquetamientos, interacciones intermoleculares, etc.

Esta técnica usa muestras sólidas y tamizadas a tamaño menor a  $53\mu m$ . Las muestras pulverizadas se depositan sobre un porta muestra, evitando en

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

lo posible, la orientación preferente de los cristales. Sobre la muestra se hace incidir un haz de rayos X (lo más cercano a lo monocromático). Los rayos difractados (diferentes para cada cristal) son registrados y traducidos en un difractograma en un ordenador.

Debido a que esta técnica es muy versátil, el catalizador y el soporte fueron caracterizados por esta vía. El análisis por XRD fue realizado en la unidad Iztapalapa de la U.A.M (ver Fig. B.1).

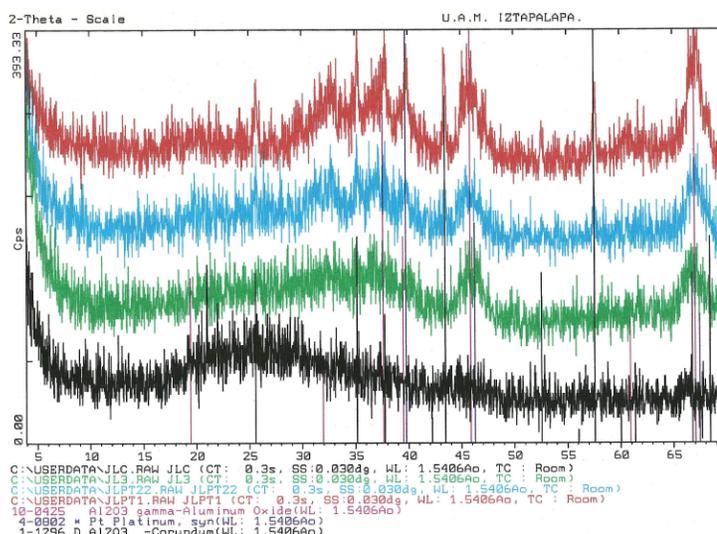


Figura B.1: Patrones XRD de  $\gamma - Al_2O_3$  y  $Pt/\gamma - Al_2O_3$ .

### B.1. Espectrometría Infrarroja

La espectrometría vibracional es una de la primeras técnicas espectroscópicas que tiene un uso extendido, particularmente la espectroscopía de absorción infrarroja (IR), recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada, dicha región se encuentra entre  $12800 - 10cm^{-1}$ . Desde el punto de vista de las aplicaciones como de los equipos empleados la región se puede dividir en tres zonas:

- IR cercano (NIR):  $12800 - 4000cm^{-1}$ ,
- IR medio:  $4000 - 400cm^{-1}$ ,

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

- IR lejano:  $400 - 10\text{cm}^{-1}$ ,

siendo el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales. En el IR medio, existen espectrofotómetros desde 1940, los avances más significativos para esta técnica se produjeron con el desarrollo de instrumentos que incorporan el método de la transformada de Fourier (FT-IR). Una de las grandes ventajas de esta técnica es su versatilidad, ya que permite estudiar cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos fibras, gases son algunos ejemplos [48].

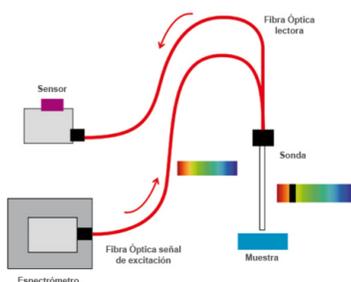


Figura B.2: Esquema de un espectrómetro de FT-IR

El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de esta molécula. Los espectros son a menudo complicados y resulta difícil asignar cada una de las bandas que aparecen en ellos a movimientos atómicos específicos [48].

### B.1.1. Espectrofotómetros FT-IR

El estudio simultáneo de longitudes de onda en los aparatos basados en el método de transformada de Fourier permite una relación señal/ruido mucho mejor y mayor rapidez en la obtención de espectros [48].

La mayoría de los espectrómetros FT-IR son instrumentos de un sólo haz, el accesorio estándar consta de una celda, que es un contenedor con un camino óptico definido apropiado, para situar muestras líquidas o gaseosas en el paso del haz, que deben cumplir los siguientes requisitos:

- Las ventanas deben ser permeables al paso de la radiación a las longitudes de onda en uso, y de ser posible, no provocar pérdidas por reflexión o dispersión.

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

- El material debe ser resistente a la muestra.
- El camino óptico debe estar perfectamente definido para el análisis cuantitativo y permitir variaciones en el análisis cualitativo.
- En la medida de lo posible deben permitir recuperar la muestra.

Para el caso de estudio de este trabajo las pruebas de FT-IR se llevaron a cabo en el Instituto Tecnológico de Celaya, México. Aquí, el equipo ocupado fue un Espectrómetro de la marca Thermo Scientific Nicolet 6700. Se realizaron pruebas haciendo pulsos de muestra en el equipo, que consisten en llevar a cabo la reacción de deshidratación de glicerol *in situ*, a condiciones normales de presión y considerando una temperatura ambiente hasta los  $325^{\circ}\text{C}$ . El equipo hace un barrido de 128 puntos en 1.18 segundos, lo que genera un ciclo, que es un gráfico que indica los cambios que se van generando en la muestra a través del tiempo. Esto con el fin de poder identificar la presencia de los diferentes compuestos que intervienen en la reacción, ya que el tiempo para toma de muestra es relativamente menor en comparación con la técnica de cromatografía de gases.



Figura B.3: Espectrómetro FT-IR Nicolet 6700, Instituto Tecnológico de Celaya

## B.2. Análisis de Pruebas en el Espectrómetro FT-IR

El presente estudio de FT-IR se realizó en las instalaciones del Instituto Tecnológico de Celaya. La reacción de deshidratación de glicerol se caracteriza por tener un paso intermedio, en el que se encierra un equilibrio tautomérico. La experimentación se confirmó la velocidad de la reacción y de ver la presencia de este paso intermedio. La prueba consistió en llevar la reacción *in situ* en la celda del espectrómetro FT-IR, a una temperatura ambiente de  $25^{\circ}\text{C}$  y hasta alcanzar los  $325^{\circ}\text{C}$  con el catalizador de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El análisis del espectrómetro esta función de como se lleva a cabo la reacción. Una vez en operación el equipo se consideran los siguientes aspectos:

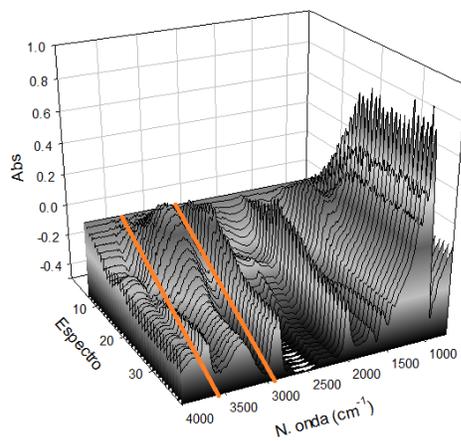
- Cada ciclo o espectro reportado tiene una duración aproximada de 1.18 minutos.
- En este lapso se obtienen 128 gráficos, que van estimando la longitud de onda de cada componente que llegue a existir durante la reacción.
- El tiempo de análisis es de aproximadamente 2 horas.

Para realizar este estudio se hicieron tres pruebas diferentes.

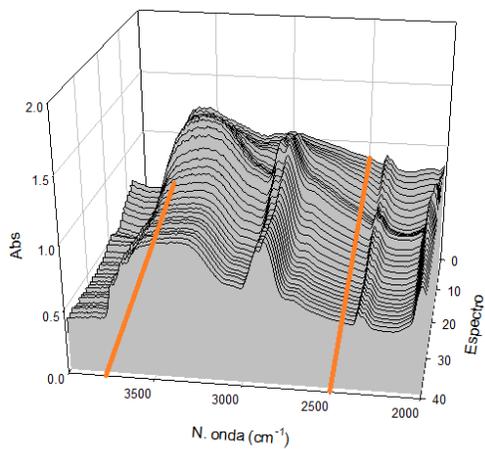
- En la primera prueba se preparó una solución de 50mL con una relación de 10 % peso de *glicerol/agua*, utilizando catalizador de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$  y presión atmosférica y 10 mL de solución. El glicerol no reacciono debido a la baja temperatura a la que se llevó a cabo el experimento. Por lo que en esta prueba no se pudieron reproducir datos.
- La segunda prueba utilizó la misma solución, para elevar la temperatura esta se calentó hasta los  $325^{\circ}\text{C}$ , el problema de esta prueba es que el vapor de solución no alcanzó a llegar a la celda por lo cual no hubo contacto con el catalizador y nuevamente no se pudieron reproducir resultados.
- Para la tercera prueba se inyectó la solución directamente en el catalizador que se encontraba en la celda y se incrementando la temperatura hasta llegar a los  $330^{\circ}\text{C}$ . Los resultados de esta experimentación si fueron reproducibles y se encuentran a continuación.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---



(a) FT-IR General



(b) FT-IR de 2000 a 4000  $cm^{-1}$

Figura B.4: Resultados del FT-IR realizados en el Intituto Tecnológico de Celaya

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

La figura B.4a muestra los resultados obtenidos. En el intervalo de 2900 a 3600  $cm^{-1}$  se aprecia se lleva a cabo el proceso de deshidratación, (figura B.4b). Nótese con claridad cómo el espectro de onda va disminuyendo desde la medición inicial (espectro 0) a la final (espectro 40). Estudios similares como los realizados por Danov *et al* [15] y Rao *et al* [44] coinciden en que los grupos  $OH^-$  se encuentran en los espectros que van de 2500 a 3700  $cm^{-1}$ . El que este espectro de onda vaya disminuyendo con el paso del tiempo es señal de que la acidez del catalizador va disminuyendo conforme se va llevando a cabo la deshidratación de glicerol. En la figura B.4b el espectro que va de los 2800 a los 3000  $cm^{-1}$  es el característico de la adsorción que se lleva a cabo en el compuesto óxido metálico del catalizador.

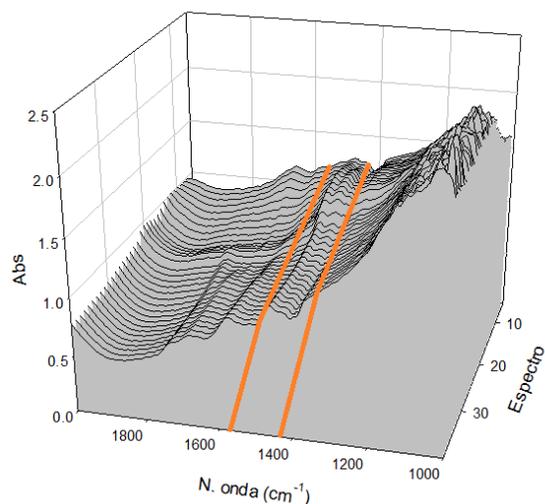


Figura B.5: FT-IR de 1000 a 2000  $cm^{-1}$

Los resultados de figura B.5 muestran que el intervalo de 1440 a 1550  $cm^{-1}$  nos indica la actividad de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis. Nuevamente se vuelve a presentar el caso en que los compuestos intermedios no pueden ser detectados, aunque la reacción se está llevando *in situ* y los ciclos para estudiar la reacción en esta prueba toman un tiempo de 1.18 minutos. Esto puede explicarse en el sentido de que los intermedios cuentan con grupos  $OH^-$  se están enmascarando en la región que va de 2500 a 3700  $cm^{-1}$ , por lo que su detección por esta técnica no es directa.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

# Apéndice C

## Teoría de la estimación de parámetros

### C.1. Modelos que no son lineales en los parámetros

Los métodos de regresión ‘no lineal’ permiten analizar la variable medida directamente por el experimentador, eliminando la distorsión del error, que puede conllevar a una desviación en la estimación de parámetros. Cuando la expresión matemática que representa el modelo cinético no es lineal respecto a los parámetros a estimar, tal como ocurre en el método integral de análisis de datos,

$$\check{y} = f[(b_0, b_1, \dots, b_k); (x_1, x_2, \dots, x_j)] \quad (\text{C.1})$$

para la estimación de parámetros  $b_i$  deben utilizarse las técnicas o algoritmos de regresión no lineal. Al igual que en los métodos de regresión lineal, el objetivo es encontrar los valores de los coeficientes que minimicen la suma de los cuadrados de los residuos entre el valor de  $y$  experimental y el predicho por la ecuación.

$$\min \sum_{u=1}^N (y_u - \check{y}_u)^2 \quad (\text{C.2})$$

donde:

$y_u$  Datos Experimentales.

$\check{y}_u$  Datos generados al resolver la ecuación.

Sin embargo, en este tipo de expresiones no es sencillo llegar a una expresión general o a un método común que pueda resolver todos los ajustes que se planteen. Por ello la regresión no lineal deben plantearse varios métodos diferentes. Básicamente todos los métodos son algoritmos habitualmente empleados en la búsqueda del mínimo de la ecuación C.3.

## C.2. Ajuste de curvas por mínimos cuadrados

Este método de regresión se empleó para la estimación de los parámetros cinéticos. A continuación se expone una idea general para la comprensión de este método en particular. El método de Mínimos Cuadrados sirve para encontrar una función  $y = f(x, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$ , en la que habrá que calcular los parámetros  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$ . Esta función debe ser la que se ajuste lo mejor posible a una tabla de valores que relaciona las dos variables  $x$  e  $y$  obtenida experimentalmente: Para calcular los parámetros se impone la condición que

$$\begin{array}{c|cccc} x_i & x_1 & x_2 & \dots & x_n \\ \hline y_i & y_1 & y_2 & \dots & y_n \end{array}$$

sea mínima la función

$$S(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = \sum_{i=1}^n [f(x_i, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) - y_i]^2 \quad (\text{C.3})$$

Como  $S(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$  es una función de  $m$  variables, una condición necesaria para que tenga un valor extremo en un punto es que sus derivadas parciales en ese punto sean todas nulas, de aquí obtenemos un sistema de  $m$  ecuaciones, con  $m$  incógnitas:

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_1} = 0, \frac{\partial S}{\partial \alpha_2} = 0, \dots, \frac{\partial S}{\partial \alpha_m} = 0 \quad (\text{C.4})$$

cuyas soluciones, los parámetros  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$  nos indican cómo es la función que mejor se ajusta a los datos, es decir  $f(x_i, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$ . La función  $f(x_i, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$  puede ser de cualquier tipo.

### C.3. Ajuste de curvas por interpolación cuadrática

Interpolar proviene del latín *interpolare* que significa alterar, mezclar o cambiar. Del Diccionario de la Real Academia Española se toma la definición Matemática que dice lo siguiente:

“Calcular el valor aproximado de una magnitud en un intervalo cuando se conocen algunos valores que toma a uno y otro lado de dicho intervalo”

El modelo más popular se denomina diferencia dividida de Newton y sus formas más simples son la interpolación lineal (interpolación de primer orden) y la interpolación cuadrática (interpolación parabólica) y en el caso más general sería la interpolación polinómica o interpolación en series de potencia.

En el caso de la interpolación cuadrática se utiliza un polinomio de grado dos para realizar el cálculo, el cual estaría representado por la siguiente ecuación:

$$f(x) = a + bx + cx^2 \quad (\text{C.5})$$

Donde C.5 puede pasar exactamente por tres puntos y la función se puede diferenciar e igualar a cero para producir el mínimo de la función de aproximación.

$$\bar{x} = -\frac{b}{2c} \quad (\text{C.6})$$

Suponiendo que  $f(x)$  se evalúa en  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  para dar  $f(x_1) \equiv f_1$ ,  $f(x_2) \equiv f_2$  y  $f(x_3) \equiv f_3$ . Los coeficientes  $b$  y  $c$  se pueden evaluar como la solución de tres ecuaciones cuadráticas

$$f(x_1) = a + bx_1 + cx_1^2 \quad (\text{C.7a})$$

$$f(x_2) = a + bx_2 + cx_2^2 \quad (\text{C.7b})$$

$$f(x_3) = a + bx_3 + cx_3^2, \quad (\text{C.7c})$$

,vía determinantes o por algebra matricial. La introducción de  $b$  y  $c$  en términos de  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $f_1$ ,  $f_2$  y  $f_3$  en C.6 da como resultado:

$$\tilde{x}^* = \frac{1}{2} \left[ \frac{(x_2^2 - x_3^2)f_1 + (x_3^2 - x_1^2)f_2 + (x_1^2 - x_2^2)f_3}{(x_2 - x_3)f_1 + (x_3 - x_1)f_2 + (x_1 - x_2)f_3} \right] \quad (\text{C.8})$$

## MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

La aplicación del método de interpolación cuadrática, ayudó a comprender el comportamiento cinético de la reacción, desde otro punto de vista, ya que los resultados se compararon contra los generados con el método de mínimos cuadrados, ayudando a seleccionar y a validar el mejor mecanismo para la reacción de deshidratación de glicerol.

# Apéndice D

## Programas en MATLAB®

### ✠ Programa “modCin1”

```
Cg = 1,1; %Concentracion inicial de glicerol en mol/L
k1s =input('Constante cinética: ');
k1 = k1s * 60; %Conversion @ min-1
tf =input('Tiempo final: ');
tr=[0:0.5:tf]; %Tiempo de reaccion
G = Cg * exp(-k1 * tr); %Ec. Cinética
A = 1,1-G;
%Desarrollo de Gráfica
figure(1)
plot(tr,G,'r')
grid on
hold on
plot(tr,A,'b')
xlabel('tiempo [min]')
ylabel('C [mol/L]')
title('Modelo 1')
```

### ✠ Programa “modCin2”

```
Cg = 1,1;
k1s =input('Constante 1 = ');
k1 = k1s * 60;
k2s =input('Constante 2 = ');
k2 = k2s * 60;
tf =input('Tiempo Final = ');
```

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

```

tr=[0:0.5:tf];
G = Cg * exp(-k1 * tr);
H = ((k1 * Cg)/(k2 - k1)) * (exp(-k1 * tr) - exp(-k2 * tr));
A = Cg - G - H; plot(tr,G,'r')
grid on
hold on
plot(tr,H,'b')
plot(tr,A,'m')
xlabel('tiempo [min]')
ylabel('C [mol/l]')
title('Modelo 2')

```

✂ Programa “**modCin2r**”

```

Cg = 1,1; %Concentracion Inicial mol * lt-1
k1s = input('Constante 1 = '); %Unidades en s-1
k1 = k1s * 60; %Conversion @ min-1
k2s = input('Constante 2 = '); %Unidades en s-1
k2 = k2s * 60; %Conversion @ min-1
k3s = input('Constante 3 = '); %Unidades en s-1
k3 = k3s * 60; %Conversion @ min-1
tf = input('Tiempo Final = '); %En minutos
tr=[0:0.5:tf];
G = Cg * exp(-k1 * tr);
H = ((k1 * Cg)/(k2 + k3 - k1)) * (exp(-k1 * tr) - exp(-k2 - k3 * tr)) +
((k1 * Cg)/(k2 + k3)) * (1 - exp(-k2 - k3 * tr)) - ((k1 * Cg)/(k2 + k3 - k1)) *
(exp(-k1 * tr) - exp(-k2 - k3 * tr));
A = Cg - G - H;
%Desarrollo de Gráfica
figure(2)
plot(tr,G,'r')
grid on
hold on
plot(tr,H,'b')
plot(tr,A,'m')
xlabel('tiempo [min]')
ylabel('C [mol/l]')
title('Modelo 2a')

```

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

✠ Programa “**modCin3**”

```
%Programa para el modelo
% k1 k2 k3
%  $G \rightarrow 1EP \rightarrow 3HPA \rightarrow A$ 
%
%Conc(1): Glicerol
%Conc(2): 1E-Propenodiol
%Conc(3): 3HPA
%Conc(4): Acroleína
k1 =input('Constante 1 = ');
k2 =input('Constante 2 = ');
k3 =input('Constante 3 = ');
tf =input('Tiempo Final = ');
tr=[0:0.5:tf];
%Concentraciones
x0 = zeros(1, 2);
x0(1) = 1,1;
x0(2) = 0;
x0(3) = 0;
x0(4) = 0;
%Ecuaciones del modelo
fc= @( t, x)[-k1 * x(1); k1 * x(1) - k2 * x(2); k2 * x(2) - k3 * x(3); k3 * x(3)];
[t, x] = ode45(fc, tr, x0);
%Datos Flores Gutiérrez
Cexp=[0 0.61 0.968 1.04 1.02 0.957 0.946 0.946 0.946 0.946]; %Conv en peso
Exp
texp=[0 1 2 3 4 6 8 10 12 14]; %Tiempo Exp
figure()
plot(t,x)
grid on
hold on
plot(texp,Cexp,'m: ')
legend('Glicerol', '1E-Propenodiol', '3HPA', 'Acroleina')
xlabel('tiempo [min]')
ylabel('C [mol/lit]')
title('Modelo 3')
```

✠ Programa “**modCin3r**”

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

```

%Programa para el modelo
% k1      k2      k4
%  $G \rightarrow 1EP \leftrightarrow 3HPA \rightarrow A$ 
%          k3
%Conc(1): Glicerol
%Conc(2): 1E-Propenodiol
%Conc(3): 3HPA
%Conc(4): Acroleína
%Constantes a trabajar
k1s=input('Constante 1 = ');
k2s=input('Constante 2 = ');
k3s=input('Constante 3 = ');
k4s=input('Constante 4 = ');
tf=input('Tiempo Final = ');
tr = [0 : 0,5 : tf]; %Tiempo de reacción
%Concentraciones
x0 = zeros(1,2);
x0(1) = 1,1; %Concetración de Glicerol
x0(2) = 0; %Concetración de 1E-Propenodiol
x0(3) = 0; %Concetración de 3HPA
x0(4) = 0; %Concetración de Acroleína
fc= @(t,x)[-k1*x(1);k1*x(1)-k2*x(2)+k3*x(3);k2*x(2)-k4*x(3)-
k3*x(3);k4*x(3)];
[t,x] = ode45(fc,tr,x0);
%Datos Flores
Cexp=[0 0.5 0.946 0.98 0.96 0.946 0.946 0.946 0.946 0.946]; %Conv en peso
Exp
texp=[0 1 2 3 4 6 8 10 12 14]; %Tiempo Exp
figure()
plot(t,x)
grid on
legend('Glicerol','1EPdiol','3HPA','Acroleina')
hold on
plot(texp,Cexp,'m:')
xlabel('tiempo [min]')
ylabel('C [mol/l]')
title('Modelo 3r')

```

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

```

✠ Programa “MinCuadr”
forw = 1 : 100000;
%Programa para el modelo
% k1      k2      k3
%  $G \rightarrow 1EP \rightarrow 3HPA \rightarrow A$ 
%
%Conc(1): Glicerol
%Conc(2): 1EPdiol
%Conc(3): 3HPA
%Conc(4): Acroleína
%Constantes a trabajar
fora = 1 : 3
k(a, w) = rand;
end
tf = 45; %Tiempo en el que se quiere ver el comportamiento [min]
tr = [0 : 5 : tf]; %Tiempo de reacción
%Concentraciones
x0 = zeros(1, 2);
x0(1) = 1,1;
x0(2) = 0;
x0(3) = 0;
x0(4) = 0;
fc = @(t, x)[-k(1, w) * x(1); k(1, w) * x(1) - k(2, w) * x(2); k(2, w) * x(2) -
k(3, w) * x(3); k(3, w) * x(3)];
[t, x] = ode45(fc, tr, x0);
%Datos Martínez Rico
Cexp=[0 0.44 0.88 1.034 1.056 1.034 1.034 1.034 1.034 1.034]; %Conv en peso
Exp
texp=[0 5 10 15 20 25 30 35 40 45]; %Tiempo Exp
sum = 0;
fori = 1 : 10
sum = sum + (Cexp(i) - x(i, 4))^2;
end
suma(w) = sum;
end

```

```

✠ Programa “MinCuadr”
forw = 1 : 100000;

```

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

```

%Programa para el modelo
% k1      k2      k4
%  $G \rightarrow 1EP \leftrightarrow 3HPA \rightarrow A$ 
%          k-2
%Conc(1): Glicerol
%Conc(2): 1E-Propenodiol
%Conc(3): 3HPA
%Conc(4): Acroleína
%Constantes a trabajar
fora = 1 : 4
k(a, w) = rand;
end
tf = 45; %Tiempo en el que se quiere ver el comportamiento [min]
tr=[0:5:tf]; %Tiempo de reacción
%Concentraciones
x0 = zeros(1, 2);
x0(1) = 1,1;
x0(2) = 0;
x0(3) = 0;
x0(4) = 0;
fc=@ (t, x)[-k(1, w)*x(1); k(1, w)*x(1)-k(2, w)*x(2)+k(3, w)*x(3); k(2, w)*
x(2) - k(4, w) * x(3) - k(3, w) * x(3); k(4, w) * x(3)];
[t, x] = ode45(fc, tr, x0);
%Datos Martínez Rico
Cexp=[0 0.44 0.88 1.034 1.056 1.034 1.034 1.034 1.034 1.034]; %Conv en peso
Exp
texp=[0 5 10 15 20 25 30 35 40 45]; %Tiempo Exp
sum = 0;
fori = 1 : 10
sum = sum + (Cexp(i) - x(i, 4))^2;
end
suma(w) = sum;
end
[i, j] = min(suma);
i
koptimos = k(:, j)

```

✠ Programa “INTCUAD”

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

```

forw = 1 : 100000;
%Programa para el modelo
% k1      k2      k3
% G → 1EP → 3HPA → A
%
%Conc(1): Glicerol
%Conc(2): 1EPdiol
%Conc(3): 3HPA
%Conc(4): Acroleína
%Constantes a trabajar
fora = 1 : 3
k(a,w) = rand;
end
tf = 45; %Tiempo en el que se quiere ver el comportamiento [min]
tr = [0 : 5 : tf]; %Tiempo de reacción
%Concentraciones
x0 = zeros(1, 2);
x0(1) = 1,1;
x0(2) = 0;
x0(3) = 0;
x0(4) = 0;
fc= @(t,x)[-k(1,w)*x(1);k(1,w)*x(1)-k(2,w)*x(2);k(2,w)*x(2)-
k(3,w)*x(3);k(3,w)*x(3)];
[t,x] = ode45(fc,tr,x0);
%Datos Martínez Rico
Cexp=[0 0.44 0.88 1.034 1.056 1.034 1.034 1.034 1.034 1.034]; %Conv en peso
Exp
texp=[0 5 10 15 20 25 30 35 40 45]; %Tiempo Exp
sum = 0;
fori = 1 : 10
sum = sum + ((Cexp(i)^2 - x(i,4)^2))/((Cexp(i) - x(i,4)) * (1/2));
end
suma(w) = sum;
end

koptimos = k(:,j)

```

✠ Programa “CtsCin”

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

```

%Programa para calcular constantes cinéticas del modelo
% k1 k2 k3
%  $G \rightarrow 1EP \rightarrow 3HPA \rightarrow A$ 
%
for n = 1 : 1000000;
R = 0,008314; % Constante de los gases en  $KJ * mol^{-1} * K^{-1}$ 
T = 598.15; %Temperatura en Kelvin
for a=1:3
ai(1, n) = 10000000000000000 + (100000000000000000 - 10000000000000000) *
rand;
ai(2, n) = 1000 + (10000 - 1000) * rand * rand;
ai(3, n) = 100000000 + (100000000000 - 100000000) * rand;
end
%Energias de activación Domínguez Soria 2014
Ea = zeros(1, 2);
Ea(1) = 194,3;
Ea(2) = 47,3;
Ea(3) = 111,4;

k = [ai(1, n)*exp((-Ea(1))/(R*T)); ai(2, n)*exp((-Ea(2))/(R*T)); ai(3, n)*
exp((-Ea(3))/(R * T))];

%Ctes optimas
kcal=[0.0499 0.0498 0.0494];

sum = 0;
for i = 1 : 3
sum = sum + (kcal(i) - k(i))^2;
end
suma(n) = sum;
end

[i, j] = min(suma);
i
aopt = ai(:, j)

```

✂ Programa “CtsCinr”

%Programa para calcular constantes cinéticas del modelo

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

```

% k1      k2      k3
%  $G \rightarrow 1EP \leftrightarrow 3HPA \rightarrow A$ 
%          k-2

for n=1:1000000;
R=0.008314; % Constante de los gases en  $KJ * mol^{-1} * K^{-1}$ 
T=598.15; % Temperatura en Kelvin

for a=1:4
ai(1,n) = 10000000000000000 + (100000000000000000 - 100000000000000000) *
rand;
ai(2,n) = 1000 + (10000 - 1000) * rand;
ai(3,n) = 1000 + (10000 - 1000) * rand;
ai(4,n) = 100000000 + (100000000000 - 1000000000) * rand;
end
%Energias de activación Domínguez Soria 2014
Ea = zeros(1,2);
Ea(1) = 194,3;
Ea(2) = 47,3;
Ea(3) = 50,24;
Ea(4) = 111,4;

k = [ai(1,n)*exp((-Ea(1))/(R*T)); ai(2,n)*exp((-Ea(2))/(R*T)); ai(3,n)*
exp((-Ea(3))/(R * T)); ai(4,n) * exp((-Ea(4))/(R * T))];

%Ctes optimas kcal=[0.8194 0.7564 0.0527 0.2327];

sum = 0;
for i = 1 : 4
sum = sum + (kcal(i) - k(i))^2;
end
suma(n) = sum;
end

[i, j] = min(suma);
i
aopt = ai(:, j)

```

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

```

✠ Programa “PruebaExp325C”
forw = 1 : 100000;
%Programa para el modelo
% k1      k2      k3
%  $G \rightarrow 1EP \rightarrow 3HPA \rightarrow A$ 
%
%Conc(1): Glicerol
%Conc(2): 1EPdiol
%Conc(3): 3HPA
%Conc(4): Acroleína
%Constantes a trabajar
fora = 1 : 3
k(a, w) = rand;
end
tf = 14; %Tiempo en el que se quiere ver el comportamiento [min]
tr = [0 : 0,5 : tf]; %Tiempo de reacción
%Concentraciones
x0 = zeros(1, 2);
x0(1) = 1,1;
x0(2) = 0;
x0(3) = 0;
x0(4) = 0;
fc= @(t, x)[-k(1, w) * x(1); k(1, w) * x(1) - k(2, w) * x(2); k(2, w) * x(2) -
k(3, w) * x(3); k(3, w) * x(3)];
[t, x] = ode45(fc, tr, x0);
%Datos Flores Gutiérrez
Cexp=[0 0.61 0.968 1.04 1.02 0.957 0.946 0.946 0.946 0.946]; %Conv en peso
Exp
texp=[0 1 2 3 4 6 8 10 12 14]; %Tiempo Exp
sum = 0;
fori = 1 : 10
sum = sum + (Cexp(i) - x(i, 4))^2;
end
suma(w) = sum;
end

```

✠ Programa “PruebaExp280C”

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

```

forw = 1 : 100000;
%Programa para el modelo
% k1      k2      k3
% G → 1EP → 3HPA → A
%
%Conc(1): Glicerol
%Conc(2): 1EPdiol
%Conc(3): 3HPA
%Conc(4): Acroleína
%Constantes a trabajar
fora = 1 : 3
k(a,w) = rand;
end
tf = 14; %Tiempo en el que se quiere ver el comportamiento [min]
tr = [0 : 0,5 : tf]; %Tiempo de reacción
%Concentraciones
x0 = zeros(1, 2);
x0(1) = 1,1;
x0(2) = 0;
x0(3) = 0;
x0(4) = 0;
fc= @(t,x)[-k(1,w)*x(1);k(1,w)*x(1)-k(2,w)*x(2);k(2,w)*x(2)-
k(3,w)*x(3);k(3,w)*x(3)];
[t,x] = ode45(fc,tr,x0);
%Datos Flores Gutiérrez
Cexp=[0 0.5 0.946 0.98 0.96 0.946 0.946 0.946 0.946 0.946]; %Conv en peso
Exp
texp=[0 1 2 3 4 6 8 10 12 14]; %Tiempo Exp
sum = 0;
fori = 1 : 10
sum = sum + (Cexp(i) - x(i, 4))^2;
end
suma(w) = sum;
end

```

✠ Programa “PruebaExp325CINTCUAD”

```

for w=1:100000;
%Programa para el modelo

```

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

```

% k1      k2      k3
%  $G \rightarrow 1EP \rightarrow 3HPA \rightarrow A$ 
%
%Conc(1): Glicerol
%Conc(2): 1EPdiol
%Conc(3): 3HPA
%Conc(4): Acroleína

%Constantes a trabajar

for a=1:3
k(a,w)=0.00001+(3-0.00001)*rand; %Intervalo de búsqueda
end

tf=14; %Tiempo en el que se quiere ver el comportamiento [min]
tr=[0:0.5:tf]; %Tiempo de reacción

%Concentraciones
x0 = zeros(1,2);
x0(1) = 1,1;
x0(2) = 0;
x0(3) = 0;
x0(4) = 0;

fc=@ (t,x)[-k(1,w)*x(1);k(1,w)*x(1)-k(2,w)*x(2);k(2,w)*x(2)-
k(3,w)*x(3);k(3,w)*x(3)];
[t,x] = ode45(fc,tr,x0);

%Datos Flores Gutiérrez
Cexp=[0 0.61 0.968 1.04 1.02 0.957 0.946 0.946 0.946 0.946]; %Conv en peso
Exp. en mol/l
texp=[0 1 2 3 4 6 8 10 12 14]; %Tiempo Exp en minutos

sum=0;
for i=1:10
sum = sum + ((Cexp(i)^2 - x(i,4)^2))/((Cexp(i) - x(i,4))) * (1/2);

```

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

```

end
suma(w)=sum;

end

[i, j] = min(suma);
i
koptimos = k(:, j) %k = [min^-1]

✠ Programa “PruebaExp325CINTCUADr”
for w=1:100000;
%Programa para el modelo
% k1 k2 k3
%  $G \rightarrow 1EP \leftrightarrow 3HPA \rightarrow A$ 
% k-2
%Conc(1): Glicerol
%Conc(2): 1EPdiol
%Conc(3): 3HPA
%Conc(4): Acroleína

%Constantes a trabajar

for a=1:3
k(a,w)=0.00001+(3-0.00001)*rand; %Intervalo de busqueda
end

tf=14; %Tiempo en el que se quiere ver el comportamiento [min]
tr=[0:0.5:tf]; %Tiempo de reacción

%Concentraciones
x0 = zeros(1, 2);
x0(1) = 1,1;
x0(2) = 0;
x0(3) = 0;
x0(4) = 0;

fc=@ (t, x)[-k(1, w)*x(1); k(1, w)*x(1)-k(2, w)*x(2)+k(3, w)*x(3); k(2, w)*
x(2) - k(4, w) * x(3) - k(3, w) * x(3); k(4, w) * x(3)]; [t, x] = ode45(fc, tr, x0);

```

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

```
%Datos Flores Gutiérrez
Cexp=[0 0.61 0.968 1.04 1.02 0.957 0.946 0.946 0.946 0.946]; %Conv en peso
Exp. en mol/l
texp=[0 1 2 3 4 6 8 10 12 14]; %Tiempo Exp en minutos

sum=0;
for i=1:10
    sum = sum + ((Cexp(i)^2 - x(i, 4)^2))/((Cexp(i) - x(i, 4)) * (1/2));
end
suma(w)=sum;

end

[i, j] = min(suma);
i
koptimos = k(:, j) %k = [min^-1]
```

# Bibliografía

- [1] Alfredo Aguado. Cinética química. Technical report, Universidad Autónoma de Madrid, 2011.
- [2] Julia Aguilar Pliego. *Alquilación de bifenilo con metanol y con propileno sobre sólidos ácidos*. PhD thesis, Instituto de Tecnología Química – Universidad Politécnica de Valencia, 1996.
- [3] Makoto Akizuki and Yoshito Oshima. Effects of water density on acid-catalytic properties of  $tio_2$  and  $wo_3/tio_2$  in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 84:36–42, 2012.
- [4] Makoto Akizuki and Yoshito Oshima. Kinetics of glycerol dehydration with  $wo_3/tio_2$  in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51:12253–12257, 2012.
- [5] S. Aldabe Bilmes. Química general e inorganica i. Technical report, Universidad de Buenos Aires Argentina - Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, 2010.
- [6] Abdullah Alhansh, Ivan V. Kozhevnikov, et al. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. *Applied Catalyts A: General*, 378:11–18, 2010.
- [7] Jorge Andrés Alvarado Valencia. *Fundamentos de Inferencia Estadística*. Editorial Pontificia Universidad Javierana, 1st edition, 2008.
- [8] Lorena Atarés Huerta. Fundamentos de cinética química: ecuación cinética. Technical report, Universidad Politécnica de Valencia, 2010.
- [9] David Báez López and Ofelia Cervantes Villagómez. *MATLAB con aplicaciones a la Ingeniería, Física y Finanzas*. Alfaomega, 2nd edition, 2012.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

- [10] Guido Busca. The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catalysis Today*, 226:2–13, 2013.
- [11] Guido Busca. Structural, surface and catalytic properties of aluminas. *Advances in Catalysis*, 57:319–404, 2014.
- [12] Christos Capellos and Benon H. J. Bielski. *Kinetic Systems Mathematical Description of Chemical Kinetics in Solution*. Wiley-Interscience, 1972.
- [13] Song-Hai Chai, Bo Yan, Bo-Qing Xu, et al. Sustainable production of acrolein: Catalytic gas-phase dehydration of glycerol over dispersed tungsten oxides on alumina, zirconia and silica. *Catalysis Today*, 234:215–222, 2014.
- [14] Marjan Dalil, Davide Carnevali, Jean-Luc Dubois, and Gregory Patience. Transient acrolein selectivity and carbon deposition study of glycerol dehydration over  $wo_3/tio_2$  catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 270:557–563, 2015.
- [15] Sergey Danov, Anton Esipovich, Artem Belousov, and Anton Rogozhin. Gas-phase dehydration of glycerol over commercial  $pt/al_2o_3$  catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23:1138–1146, 2015.
- [16] Cristina Díaz Oliva. Mecanismos de reacción. Technical report, Facultad de Ciencias Universidad Autónoma de Madrid, 2010.
- [17] V.D. Domínguez, J. Aguilar, and V. González. Deshidratación de glicerol desde el punto de vista de la teoría de funciones de densidad. In *Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química*, 2014.
- [18] Thomas F. Edgar, David M. Himmelblau, and Leon S. Lasdon. *Optimization of chemical process*. McGraw-Hill, 2nd edition, 2001.
- [19] Zahra Gholami, Keat-Teong Lee, et al. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39:327–341, 2014.
- [20] Margarita M. González Brambila. *Introducción a la Ingeniería de Procesos*. Limusa, 1st edition, 2013.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

- [21] Ángel González Ureña. *Cinética Química*. EDITORIAL SINTESIS, 2001.
- [22] Juan R. González Velasco, José A. González Marcos, et al. *Cinética Química Aplicada*. EDITORIAL SINTESIS, 1999.
- [23] Emma Barker Hemings, Carlo Cavalloti, Eliseo Ranzi, et al. A detailed kinetic study of pyrolysis and oxidation of glycerol (*propane* – 1, 2, 3 – *triol*). *Combustion Science and Technology*, 184:1164–1178, 2012.
- [24] Qibing Jin, Jun Dou, Feng Ding, and Liting Cao. A novel identification method for wiener systems with the limited information. *Mathematical and Computer Modelling*, 58:1531–1539, 2013.
- [25] Benjamin Katryniok, Sébastien Paul, Franck Dumeignil, et al. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. *Green Chemistry*, 12:2079–2098, 2010.
- [26] Daniel G. Lahr and Brent H. Shanks. Kinetic analysis of the hydrogenolysis of lower polyhydric alcohols: Glycerol to glycols. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42:5467–5472, 2003.
- [27] Teodoro Laino, Christian Tuma, Alessandro Curioni, et al. A revisted picture of the mechanism of glycerol dehydration. *Journal of Physical Chemistry A*, 115:3592–3595, 2011.
- [28] L. Lapidus. *Digital Computation for Chemical Engineers*. McGraw-Hill, 1962.
- [29] Simeone Marino, Denise Kirschner, et al. A methodology for performing global uncertainty and sensitivity analysis in systems biology. *Journal of Theoretical Biology*, 254:178–196, 2008.
- [30] Elena Markociv, Zeljko Knez, et al. Glycerol reforming in supercritical water a short review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23:40–48, 2013.
- [31] Mayra Martínez Rico. Síntesis y caracterización de Óxidos de cerio y aluminio con aplicaciones catalíticas en la deshidratación de glicerol. Master's thesis, Universidad Autónoma Metropolitana, 2013.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

- [32] Mariano Massa, Guido Busca, et al. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over  $al_2o_3$ -,  $sio_2$ -, and  $tio_2$ - supported nb- and w-oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, 307:170–184, 2013.
- [33] Ronal W. Missen, Charles A. Mims, and Bradley A. Saville. *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*. Wiley, 1999.
- [34] Holly Moore. *MATLAB para ingenieros*. PEARSON-Prentice Hall, 1st edition, 2007.
- [35] J.D. Murray and L. Glass. *Mathematical Biology I: An introduction*. Springer, 1993.
- [36] Mark R. Nimlos, Stephen J. Blanksby, et al. Mechanisms of glycerol dehydration. *Journal of Physical Chemistry A*, 110:6145–6156, 2006.
- [37] Marta Isabel Ozores Belmonte. Cromatografía de gases. Technical report, Laboratorio de Técnicas Instrumentales UVA, 2014.
- [38] Jhon Jairo Padilla Aguilar. Estimación de parámetros. Technical report, Universidad Pontificia Bolivariana Seccional Bucaramanga, 2012.
- [39] Israel Pala Rosas. *Estudio de Catalizadores para la síntesis de 3-metilpiridina a partir de glicerina*. PhD thesis, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas – Instituto Politécnico Nacional, 2015.
- [40] Hongseok Park, Yang Sik Yun, Jongheop Yi, et al. Kinetics of the dehydration of glycerol over acid catalysts with an investigation of deactivation mechanism by coke. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177:1–10, 2015.
- [41] Kapil Pathak, K. Mohan Reddy, N.N. Bakhsi, and A.K. Dalai. Catalytic conversion of glycerol to value added liquid products. *Applied Catalysis A: General*, 372:224–238, 2010.
- [42] Ralph Pike W. and Lautaro Guerra G. *Optimización en Ingeniería*. Alfaomega, 1st edition, 1989.
- [43] César A. G. Quispe, Joao A. Carvalho Jr., et al. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27:475–493, 2013.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

- [44] Ginjupalli Srinivasa Rao, Komandur V.R. Chary, et al. Porous zirconium phosphate supported tungsten oxide solid acid catalysts for the vapour phase dehydration of glycerol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 395:486–493, 2014.
- [45] Edgar Romero Rodríguez. Métodos numéricos. Technical report, UNISANGIL, 2007.
- [46] Irene Sánchez Guevara and Víctor Breña Valle. *Álgebra Lineal*. Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, 1st edition, 2011.
- [47] Eugenia Sannita, Guido Busca, et al. Medium-temperature conversion of biomass and wastes into liquid products, a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16:6455–6475, 2012.
- [48] José Luis Serrano Martínez. Instrumentación y métodos de análisis químicos. Technical report, Universidad Politécnica de Cartagena, 2014.
- [49] Yolanda S. Stein and Michael Jerry Antal Jr. A study of the gas-phase pyrolysis of glycerol. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 4:283–296, 1987.
- [50] Wladimir Suprun, Helmut Papp, et al. Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: Activity and deactivation. *Journal of Molecular Catalysis A: A*, 309:71–78, 2009.
- [51] Amin Talebian-Kiakalaieh and Nor Aishah Saidina Amin. Kinetic modeling, thermodynamic, and mass-transfer studies of gas-phase glycerol dehydration to acrolein over supported silicotungstic acid catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54:8113–8121, 2015.
- [52] Amin Talebian-Kiakalaieh, Hadi Hezaveh, et al. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40:28–59, 2014.
- [53] Li-Zhi Tao, Song-Hai Chai, Bo-Qing Xu, et al. Sustainable production of acrolein: Acidic binary metal oxide catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. *Catalysis Today*, 158:310–316, 2010.
- [54] Arely Torres, Raghunath V. Chaudhari, et al. Kinetic modeling of aqueous-phase glycerol hydrogenolysis in a batch slurry reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49:10826–10835, 2010.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
ACROLEÍNA A PARTIR DEL GLICEROL

---

- [55] Eriko Tsukuda, Toshiaki Sodesawa, et al. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. *Catalysis Communications*, 8:1349–1353, 2007.
- [56] Arda Ulgen and Wolfgang F. Hoelderich. Conversion of glycerol to acrolein in the presence of  $wo_3/tio_2$  catalyts. *Applied Catalyts A: General*, 400:34–38, 2011.
- [57] Frank Vanden Berghen. *CONDOR: a constrained, non linear, derivative-free parallel optimizer for continuous, high computing load, noisy objective functions*. PhD thesis, Université Libre de Bruxelles, 2004.
- [58] E.S. Vasiliadou and A.A. Lemonidou. Kinetic study of liquid-phase glycerol hydrogenolysis over  $cu/sio_2$  catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 231:103–112, 2013.
- [59] E.S. Vasiliadou and A.A. Lemonidou. Glycerol transformation to value added  $c_3$  diols: reaction, mechanism, kinetic and engineering aspects. *John Wiley & Sons*, 4:486–520, 2015.
- [60] Balaga Viswanadham, Amirineni Srikanth, et al. Vapor phase dehydration of glycerol to acrolein over sba-15 supported vanadium substituted phosphomolybdic acid catalyst. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15:5391–5402, 2015.
- [61] Yaoyan Xi, Dennis J. Miller, et al. A kinetic and mass transfer model for glycerol hydrogenolysis in a trickled-bed reactor. *Organic Process Research & Development*, 14:1304–1312, 2010.
- [62] Zhiming Zhou and Weikang Yuan. Kinetics of hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol over  $cu\ zno\ al_2o_3$  catalyts. *Chinese Journal Of Chemical Engineering*, 18:384–390, 2010.
- [63] Denis G. Zill and Warren S. Wright. *Matemáticas Avanzadas para Ingeniería*. McGraw-Hill, 4th edition, 2011.