

Modelado cinético del proceso de obtención de acroleína a partir de glicerol

Flores Gutiérrez Tyreese Humberto, Gijón Pedraza Guadalupe Paulina, Aguilar Pliego Julia, González Vélez Virginia, Domínguez Soria Víctor Daniel

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco,
Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química Aplicada
Avenida San Pablo No. 180 Colonia Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP. 02200.

tyreese_flores@yahoo.com.mx

Fecha de aceptación: 26 de Agosto de 2015

Fecha de Publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El presente estudio cinético de la deshidratación de glicerol en fase gas se plantea bajo la necesidad de conocer el comportamiento de este proceso utilizando un catalizador óxido metálico compuesto de $Pt/\gamma-Al_2O_3$, del cual se sabe que su comportamiento es altamente selectivo hacia la acroleína. El modelado cinético que se ajusta a este proceso se simuló mediante el uso del software MATLAB® y sigue la metodología de ajuste de parámetros por mínimos cuadrados. El modelo simulado es de tres pasos, coincidiendo con lo visto por (Nimlos et al, 2004; Tsukuda et al., 2007; Domínguez et al., 2014), que considera una deshidratación selectiva, un equilibrio tautomérico donde está presente el principal precursor de la acroleína que es el 3-Hidroxipropanaldehído y finalmente una segunda deshidratación. Mediante esta técnica se obtuvieron las constantes cinéticas para el proceso y se obtuvo información vital sobre los compuestos intermediarios.

Palabras Clave: glicerol, acroleína, cinética, modelado, deshidratación.

ABSTRACT

This kinetic study of the dehydration of glycerol in gas phase arises under the necessity of knowing the behavior of this process using a metallic oxide compound of Pt/Al_2O_3 , which is only known to be highly selective towards acrolein. The kinetic model that fits with this process was simulated using the MATLAB® software and follows the parameterization estimation by least squares methodology, the simulated model has three steps, coinciding with what was seen by (Nimlos et al, 2004; Tsukuda et al., 2007; Domínguez et al., 2014), who considered a selective dehydration, a tautomeric equilibrium where the main precursor of acrolein is present which is 3-Hydroxypropanaldehyde and finally a second dehydration. Using this technique the kinetic constants were obtained for the process and vital information on the intermediate compounds was obtained.

Key words: glycerol, acrolein, kinetic, modeling, dehydration.

INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente el glicerol se ha sintetizado a partir del propileno, sin embargo el reciente incremento en la producción de biodiesel a resultado en un gran excedente de glicerol, que se forma como un bioproducto. Por lo que el aprovechamiento del glicerol se ha vuelto redituable, ya que este puede ser procesado mediante diferentes procesos químicos (Baker et al. 2012). Uno de estos procesos es la deshidratación, que surgió como un proceso económico y sustentable para sustituir el proceso petroquímico convencional (Talebian-Kiakalaieh et al. 2014). El producto principal derivado de la deshidratación del glicerol es la acroleína, siendo este un químico importante para la industria de la agricultura y de los polímeros. El presente estudio se enfoca en estudiar la reacción de deshidratación de glicerol con perspectiva teórica. Desde un punto de vista de análisis cinético, que modela la ruta que toma la reacción para explicar el comportamiento observado durante la fase experimental, todo esto con ayuda del software MATLAB®.

METODOLOGÍA

El trabajo se llevó a cabo partiendo de los resultados previos obtenidos (Martínez, 2013; Domínguez et al., 2014), primeramente la experimentación se lleva a cabo a condiciones normales de presión y a una temperatura de 325 °C, en un reactor diferencial de lecho fijo de cuarzo, en presencia de un catalizador de Pt/ γ -Al₂O₃ (Peso de 0.1 gramos) y con toma de muestra de cada quince minutos (Martínez, 2013), el tiempo total de este experimento es de noventa minutos. Posteriormente se realizó otro experimento bajo las mismas condiciones para determinar el comportamiento de la reacción durante los primeros quince minutos. Esto con el fin de poder determinar, de manera experimental, la presencia de algún compuesto precursor de la acroleína.

En una segunda etapa se planteó un modelo cinético sencillo, que consta de un solo paso, esto significa que no se consideró la presencia de intermediarios. Esto con el fin de plantear el problema desde una perspectiva simple para así poder llegar a un modelo cinético más complejo, para el caso de esta reacción este modelo es tres pasos, el cuál considera la presencia de intermediarios.

En todos los modelos, desde el más simple hasta el más complejo, se contemplaron los resultados experimentales contra los resultados obtenidos en la simulaciones, en base a esto, la primera solución que se obtuvo del modelo de un solo paso, se comparó con los resultados del modelo cinético propuesto por (Akizuki et al., 2012). Posteriormente se simularon los modelos de dos y tres pasos encontrando variaciones con los resultados experimentales antes mencionados.

Como tercera etapa se empleó el ajuste de parámetros por mínimos cuadrados en cada uno de los modelos cinéticos mencionados anteriormente. Empleando la metodología de ajuste de parámetros por mínimos cuadrados en los modelos teóricos y utilizando como parámetro de comparación la parte proveniente del comportamiento experimental de la reacción, se procedió a trabajar con las energías de activación teóricas propuestas en el trabajo de (Domínguez et al., 2014).

Todas las simulaciones de este trabajo se realizaron con el software MATLAB®.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al momento se conoce la ruta que sigue la reacción durante el proceso así como la selectividad de esta hacia la acroleína utilizando el catalizador oxido metálico de Pt/ γ -Al₂O₃, el proceso consta de dos deshidrataciones selectivas, el glicerol al estar compuesto por tres grupos hidroxilos, este se protona en el grupo hidroxilo secundario, dando paso a la primera deshidratación para formar el (1E)-1-propeno 1,3 diol que es un compuesto enólico, que al alcanzar un equilibrio tautomerico, produce 3-Hidroxiopropanaldehído (para fines prácticos 3-HPA) que es el principal precursor de la acroleína, debido

a la inestabilidad del 3-HPA se produce una segunda deshidratación, que da como producto final la acroleína (Nimlos et al 2006; Tsukuda et al., 2007; Domínguez et al., 2014). Como se puede leer en párrafos anteriores el modelo es de tres pasos. La primera simulación consto de comparar las constantes cinéticas propuestas por (Akizuki et al., 2012), con los datos experimentales bajos los que se lleva a cabo la experimentación de este trabajo y con un modelo sencillo que consta de un solo paso.

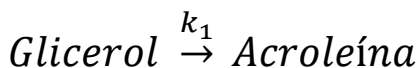


Figura 1: Ruta propuesta por (Martínez, 2013)

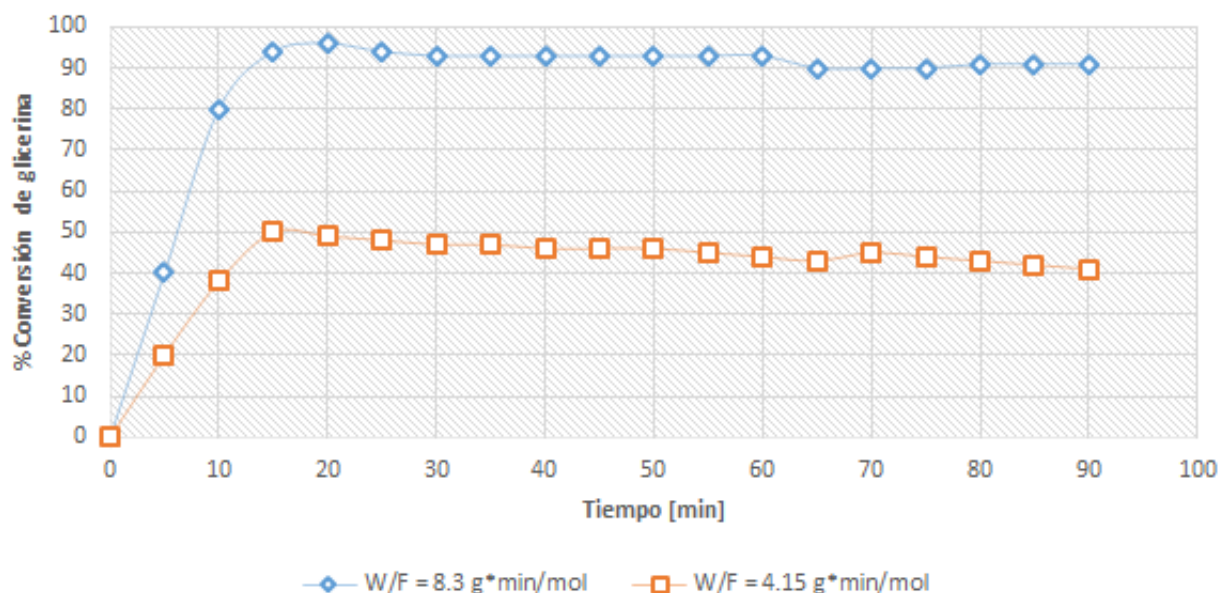


Figura 2: Conversión de glicerol vs tiempo de reacción a diferentes W/F

Como primer resultado se constató que las constantes de (Akizuki et al., 2012), son demasiado rápidas, para ser comparadas con el proceso visto en fase gas, notándose que la máxima conversión se alcanza desde en tiempo muy corto y discrepando con lo visto en la parte experimental que realizó (Martínez, 2013), donde se alcanza la máxima conversión después de un tiempo de 15 minutos. Hecho esto se propusieron constantes cinéticas arbitrarias, que se ajustaran en el intervalo de tiempo deseado. Donde a partir de esta simulación se conoce el orden en el que están ubicadas las constantes cinéticas en fase gas.

Como siguiente objetivo se propuso un modelo más completo, en este caso de tres pasos, el cual explica el comportamiento de compuestos intermediarios (un compuesto enólico y un aldehído), donde este segundo paso, es el punto clave de la reacción, ya que el 3-hidroxipropanaldehído es el compuesto precursor de la acroleína, si él no se podría llevar a cabo la producción de acroleína. Otra parte es que también se consideró un modelo alternativo que contemplaría la posible reversibilidad entre el compuesto enólico y el aldehído. una vez propuesta esta ruta, y asignando los nombres de “modelo 3” y “modelo 3r” se estimaron las constantes cinéticas para ambos modelos, esto se logró haciendo un ajuste de parámetros por mínimos cuadrados, tomando como base que la máxima conversión se alcanzaría después de los quince minutos, los resultados fueron una serie de constantes cinéticas óptimas. Posteriormente a estos modelos se añadieron las energías de activación teóricas obtenidas por

(Domínguez et al., 2014), para esta nueva simulación se compararon las constantes cinéticas óptimas obtenidas anteriormente en los modelos “3” y “3r”, contra las constantes que se obtuvieron al utilizar las energías de activación de (Domínguez et al., 2014), esto justificado en la ecuación de Arrhenius, y aplicando también una metodología de ajuste de parámetros por mínimos cuadrados, el resultado fue un juego de constantes cinéticas que describen claramente un comportamiento muy similar al anterior y con un error mínimo en el cálculo del ajuste de parámetros.

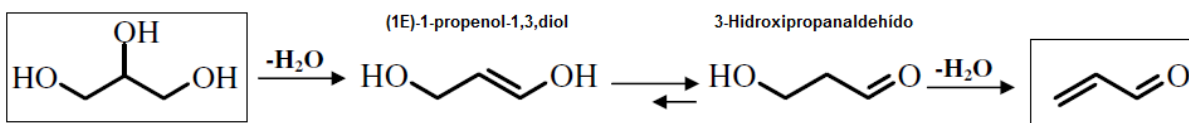


Figura 3: Principal ruta para la reacción en fase gas

Tabla 1: Ecuaciones para modelos “3” y “3r”

Ecuaciones para “Modelo 3”	Ecuaciones para “Modelo 3r”
$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_G$	$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_G$
$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_G - k_2 C_P$	$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_G - k_2 C_P + k_3 C_H$
$\frac{dC_H}{dt} = k_2 C_P - k_3 C_H$	$\frac{dC_H}{dt} = k_2 C_P - k_4 C_H - k_3 C_H$
$\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_H$	$\frac{dC_A}{dt} = k_4 C_H$

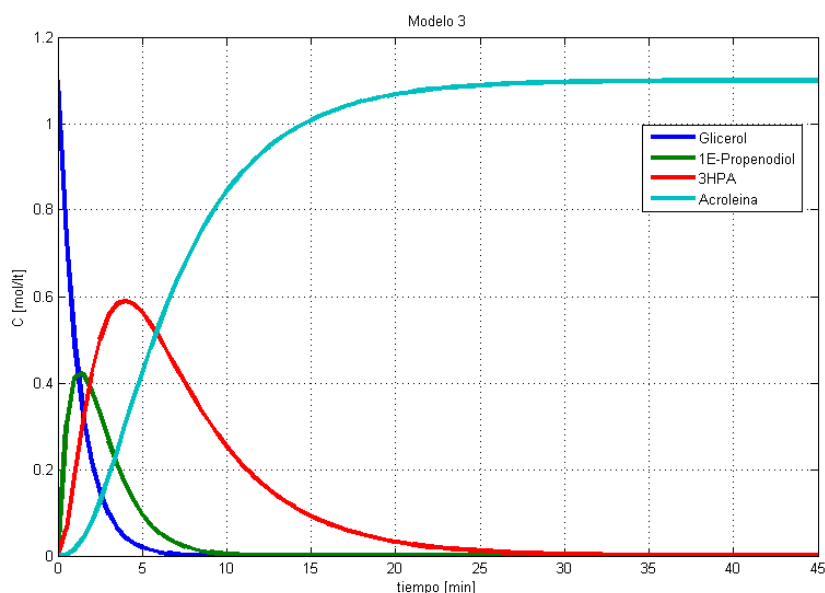


Figura 4: Simulación de modelo 3, gráfica de concentración vs tiempo

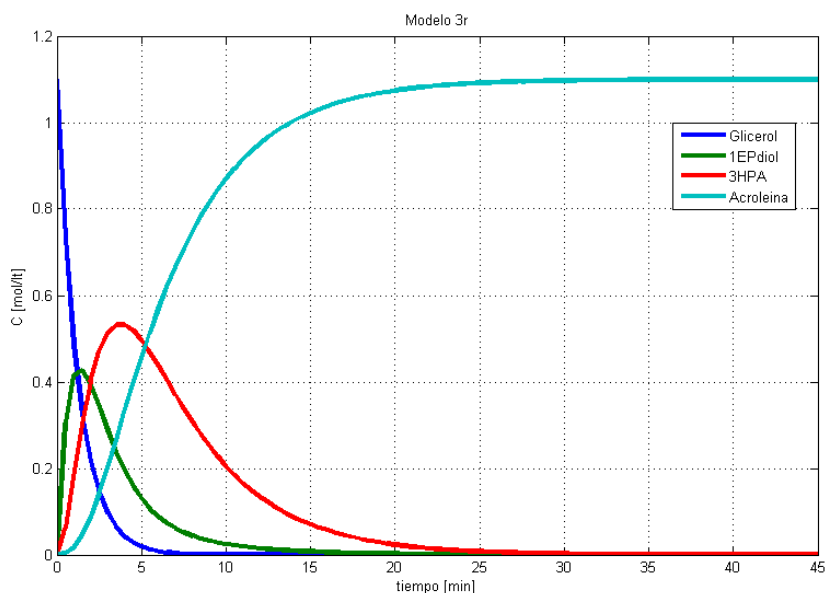


Figura 5: Simulación de modelo 3r, gráfica de Concentración vs tiempo

Como se observa en las figuras 4 y 5, se describe claramente el comportamiento de conversión deseado en el intervalo de cero a quince minutos y en el cual se puede apreciar claramente la presencia de los productos intermedios y su posible formación durante la reacción, el siguiente paso será el comprobar los modelos 3 y 3r.

Debido a la alta inestabilidad de estos compuestos intermedios no ha sido posible encontrar presencia de ellos mediante la técnica de cromatografía de gases por lo que se propone realizar la reacción *in situ*, utilizando la técnica de IR y con ayuda de una cámara catalítica para poder tener un mayor control de la reacción y poder identificar y cuantificar la presencia de estos compuestos para poder así validar los modelos.

CONCLUSIONES

En el caso del modelado cinético del proceso de deshidratación de glicerol en fase gas, la principal ruta de reacción que genera datos más exactos es la de tres pasos, para lo cual, se desarrollaron los modelos 3 y 3r, siendo el modelo 3r el que arroja los datos óptimos directos para la reacción con un error mínimo. Además considera el escenario más completo y viable para la reacción, dejando al descubierto la importancia del paso intermedio donde se da un equilibrio tautomérico que da paso a la obtención de acroleína.

REFERENCIAS

- Akizuki M, Oshima Y. (2012) Kinetics of glycerol dehydration with WO_3/TiO_2 in supercritical water, I&EC Research, 51: 12253-12257.
- Barker E., Cavallotti C, Cuoci A. (2012). a detailed kinetic study of pyrolysis and oxidation of glycerol (Propane-1, 2, 3-triol), CST, 184: 1164-1178.

Dominguez V.D., Aguliar J, González V (2014). Deshidratación de Glicerol desde el punto de vista de la teoría de funcionales de la densidad, CIDIQ.

Martínez-Rico M. (2013) *Tesis de Licenciatura*. Universidad Autónoma Metropolitana.

Nimlos M., Blanksby S., Qian X., Himmel M., Johnson D. (2006). Mechanism of Glycerol Dehydration, *J. Phys. Chem A*, 110: 6145-6156.

Talebian-Kiakalaieh A., Hezaveh H. (2014). Glycerol for a renewable acrolein production by catalytic dehydration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40: 28-59.

Tsukuda E., Sodesawa T., Takahashi R., Sodesawa T. (2007). Produccion of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids, *Catalysis Communications*, 8:1349-1353.