

Puesta a punto y determinación de las condiciones de operación de un reactor en fase
continua en la reacción de deshidratación de glicerol

Karen Viviana amoroch Cubides y Ángel David Guevara Pinzón

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero Químico

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

PhD en Ingeniería química.

Codirector

Iván Darío Mora Vergara

MSc en Ingeniería química.

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga

2021

Dedicatoria

Dedico esta tesis primeramente a DIOS, porque él fue el que me puso en esta carrera y me permitió culminar con éxito esta etapa de mi vida llena de felicidad.

A mis padres, EDITH JANNETH CUBIDES JIMENEZ Y RAUL AMOROCHO ROA que, con su amor, paciencia, trabajo, esfuerzo, sacrificio y confianza, me dieron la oportunidad de culminar mis estudios y todo lo que hoy soy se lo debo a ellos.

A mi hermano RAUL FERNANDO AMOROCHO CUBIDES, quien me acompañó en todo este camino con su apoyo incondicional, sus consejos, su amor y demostrándome que con esfuerzo todo se puede lograr.

A mi hermano MIGUEL ÁNGEL AMOROCHO ACUÑA quien me acompañó en este proceso y espero verlo lograr grandes cosas.

A mi compañero de tesis ÁNGEL DAVID GUEVARA PINZÓN, por todo el esfuerzo, dedicación, amistad incondicional, lágrimas y sin duda las risas que nunca faltaron.

A ALEXANDER CABALLERO ROPERO porque fue una persona que me ayudó cuando más lo necesité.

A FREDDY ALEXANDER CUBIDES PARADA quien fue un apoyo incondicional y estuvo en los momentos que más lo necesitaba

A SERGIO RINCÓN por su apoyo, amor y paciencia en todo momento.

A todos mis amigos que me acompañaron en este proceso de formación como ingeniera química.

KAREN VIVIANA AMOROCHO CUBIDES

Dedicatoria

“Bienaventurados los pobres en espíritu porque de ellos es el reino de los cielos.” Jesús

A MI SEÑOR por demostrarme que solo se necesita un poquito de fe para cumplir su propósito y
porque cuando más me faltó amor ÉL fue ese amor.

A la señora más fuerte, valiente y luchadora que conozco y que la vida me dio como mi madre

Alix Pinzón y al señor con la sonrisa más hermosa del mundo mi padre Luis José “chepito”

Guevara.

A mi primer amor y cuyo nombre permanece en mi corazón sin importar la ausencia y el tiempo,

Nelly Rondón.

A mis dos hermanos, Jose y Diego Guevara por el apoyo y la certeza de saber que, aunque las

cosas no salgan como esperamos permaneceremos unidos en amor.

A mi tío Luis Alejandro Guevara, el otro padre que la vida y Dios me regalaron.

A Adriana Almeida y Lesly Quintero por su amor incondicional

A Tomás, Salomé, Juancho y mi bebé por la motivación que sin saber me dan.

A Heidy Rodríguez por levantarme cuando quería tirar todo y por ese amor que cada día me

llena de alegría.

A Karen Amorocho mi compañera querida que hizo esto posible.

A mi segundo hogar, la Iglesia Adventista.

A la familia Osorio Ortiz

A mis amigos, familia y seres queridos

ÁNGEL DAVID GUEVARA PINZÓN

Agradecimientos.

Queremos agradecer de manera especial al profesor Víctor Gabriel Baldovino por su dirección y apoyo, a Iván Darío Mora y su proyecto “*Empleo de métodos verdes de síntesis de aluminosilicatos para la sintonización de la acidez, porosidad y carácter hidrófobo como propiedades claves para la valorización de glicerol vía deshidratación hacia acroleína*” precursor de este proyecto de investigación.

A Julieth García, Raúl Redondo, Sergio Rincón, Diana Sánchez, Mauricio Morales y a todos los integrantes del centro de investigación en catálisis “CICAT” cuyos integrantes siempre mostraron disposición y buena voluntad para ayudarnos a todos muchas gracias y esperamos que sus sueños y metas puedan cumplirse.

Contenido

	Pág.
Introducción	12
1. Objetivos	18
1.1 Objetivo General	18
1.2 Objetivos Específicos.....	18
2. Metodología	19
2.1 Sistema catalítico	19
2.1.1 Descripción del sistema.	19
2.1.2 Llenado del reactor.	20
2.1.3 Preparación del catalizador.	21
2.2 Pruebas catalíticas.....	22
2.2.1 Reacción sin catalizador.	22
2.2.2 Determinación de las condiciones de operación del sistema.	22
2.2.3 Análisis de los productos de reacción.	23
2.2 Estudio de limitaciones difusionales.....	24
2.3.1 Limitaciones difusionales teóricas.	24
2.3.2 Determinación experimental de la presencia de limitaciones difusionales.	26
2.3.3 Análisis de reproducibilidad.	26
3. Resultados.	27
3.1 Protocolo de pruebas catalíticas.....	28
3.1.1 Llenado y montaje del reactor.....	28
3.1.2 Preparación del alimento de reacción.	28
3.1.3 Secado del catalizador.....	28
3.1.4 Inicio de la reacción.	29
3.1.5 Toma de muestras.	29
3.2 Resultados de las pruebas de reacción.	29
3.2.1 Reacción sin catalizador.	29
3.2.2 Reacciones para determinar la estabilidad de la operación del sistema.....	30
3.3 Evaluación de limitaciones de transferencia de masa teóricas.	32
3.4 Análisis de la reproducibilidad de las pruebas catalíticas y de la estabilidad del catalizador.	33
3.5 Evaluación de limitaciones de transferencia de masa experimentales.....	34
3.5.1 Limitaciones internas.	34
3.5.2 Limitaciones externas.	36
3.6 Discusión.....	38
4. Conclusiones.	42

5. Recomendaciones.	42
Referencias bibliográficas.....	43
Apéndices.....	49

Lista de Tablas

Pág.

Tabla 1. Resultados cálculo teórico de limitaciones teóricas 32

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Rutas de valorización de glicerol	13
Figura 2. Vía de reacción para acroleína (a), Vía de reacción para acetol (b).....	15
Figura 3. Etapas metodológicas del proyecto.	19
Figura 4. Diagrama del sistema catalítico.....	20
Figura 5. Esquema de llenado del reactor.....	21
Figura 6. Cromatograma de la reacción sin catalizador para el glicerol.....	30
Figura 7. Cromatograma de la reacción sin catalizador para el glicerol.....	31
Figura 8. Comportamiento de la conversión de glicerol $f=12,3\text{g/h}$ $d_p=600-300\mu\text{m}$ $M=0,65$ (a), Temperaturas del Sistema de reacción (b).....	32
Figura 9. Delta de conversión de glicerol vs tiempo (a), Gráfica de reacción y su réplica $F=19.5\text{ g/h}$, $d_p =300-180\ \mu\text{m}$ (b), Gráfica de reacción y su réplica $F=17.5\text{ g/h}$, $d_p =300-180$ μm . d) Gráfica de reacción y su réplica $F=21\text{ g/h}$, $d_p =300-180\ \mu\text{m}$ (c).	34
Figura 10. Conversión de glicerol en el tiempo para limitaciones difusionales internas $f=15$ g/h y 3 cm de longitud del lecho (a). Conversión promedio vs $1/d_p$ estado estable (b). ..	36
Figura 11. Conversión de glicerol en el tiempo para limitaciones difusionales externas d_p $600-300\ \mu\text{m}$ (a). Conversión promedio vs Flujo másico de la carga en estado estable (b).	37
Figura 12. Fenómenos presentados en el sistema de reacción.....	39
Figura 13. Representación esquemática de los poros en la reacción catalítica.....	40
Figura 14. Representación esquemática de la capa límite y fase homogénea del sistema de reacción.	41

Lista de Apéndices

Apéndice A. Imágenes reales del sistema de reacción.	49
Apéndice B. Isotermas de adsorción/desorción de Ar y valores de área superficial zeolita ZSM-5.	52
Apéndice C. Programas del controlador de flujo.....	53

Resumen

Título: Puesta a punto y determinación de las condiciones de operación de un reactor en fase continua en la reacción de deshidratación de glicerol.*

Autor: Karen Viviana Amorocho Cubides, Ángel David Guevara Pinzón**

Palabras Clave: Glicerol, limitaciones difusionales, deshidratación catalítica, estabilidad, Zeolita ZSM-5

Descripción: Uno de los subproductos de la industria del biodiesel es el glicerol, subproducto que se obtiene en abundancia y que puede ser utilizado para la obtención de diferentes productos de mayor valor agregado. Diversos estudios reportan el uso del glicerol como materia prima para la producción de acroleína mediante la reacción de deshidratación, en la cual se emplean catalizadores ácidos como la zeolita ZSM-5. El estudio de este sistema catalítico ha permitido analizar efectos como la influencia de la acidez en dicha reacción, o la estabilidad de los catalizadores utilizado, sin embargo, aún son necesario más investigaciones a nivel del laboratorio que ayuden a mejorar el entendimiento del proceso y que faciliten su aplicación a nivel industrial. Los estudios a nivel de laboratorio son importantes porque permiten validar hipótesis y comparar diferentes resultados obtenidos por diversos grupos para enriquecer la investigación. Respecto a sistemas catalíticos heterogéneos, como el estudiado en esta investigación, las condiciones de reacción y el estudio de los fenómenos de limitaciones difusionales, son muy importantes ya que permiten determinar la actividad intrínseca de los catalizadores y de esta manera se pueden realizar comparaciones con base en el total potencial de los catalizadores.

Este trabajo tuvo como propósito realizar la puesta a punto de un reactor en fase continua para llevar a cabo la reacción de deshidratación, utilizando como catalizador una zeolita ZSM-5. Se establecieron las condiciones adecuadas de operación como: temperatura, presión, flujos; además, se establecieron las condiciones donde no se presenten limitaciones difusionales de transferencia de masa (internas y externas) en el lecho catalítico y así aprovechar al máximo los sitios ácidos del catalizador. Aplicando el criterio propuesto por Le Page se encontraron los diámetros de partícula y flujos adecuados.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingeniería Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Química. Director: Nombres y Apellidos completos. Título académico completo de mayor rango. Codirector: Nombres y Apellidos completos. Título académico completo de mayor rango

Abstract

Title: Setup and determination of the operating conditions of a continuous phase reactor in the glycerol dehydration reaction

Author: Karen Viviana Amorocho Cubides, Ángel David Guevara Pinzón**

Key Words: Glycerol, diffusion limitations, catalytic dehydration, stability, ZSM-5 zeolite.

Description: One of the by-products of the biodiesel industry is glycerol, it is obtained in abundance and can be used to obtain different products with great added value. Various studies had reported the use of glycerol as a raw material for the production of acrolein through the dehydration reaction, in which acid catalysts such as ZSM-5 zeolite is used. The study of this catalytic system has allowed to analyze effects such as the influence of acidity in the reaction, or the stability of the catalysts used, however, more research is still necessary at the laboratory level to help improve the understanding of the process and facilitate its application at an industrial level. Laboratory-level studies are important because they allow to validate hypotheses and compare different results obtained by different groups to enrich the investigation. Regarding heterogeneous catalytic systems, such as the one studied in this research, the reaction conditions and the study of the phenomena of diffusion limitations are very important since they allow the intrinsic activity of the catalysts to be determined and in this way, comparisons can be made based on the full potential of the catalysts.

The purpose of this work was to set up a continuous phase reactor to carry out the dehydration reaction, using a ZSM-5 zeolite as a catalyst. The appropriate operating conditions were established such as: temperature, pressure, flows; Furthermore, conditions were established where there are no diffusional mass transfer limitations (internal and external) in the catalytic bed and thus approach of the acidic sites of the catalyst. Applying the criterion proposed by Le Page, the suitable particle diameters and fluxes were found.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingeniería Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Química. Director: Nombres y Apellidos completos. Título académico completo de mayor rango. Codirector: Nombres y Apellidos completos. Título académico completo de mayor rango

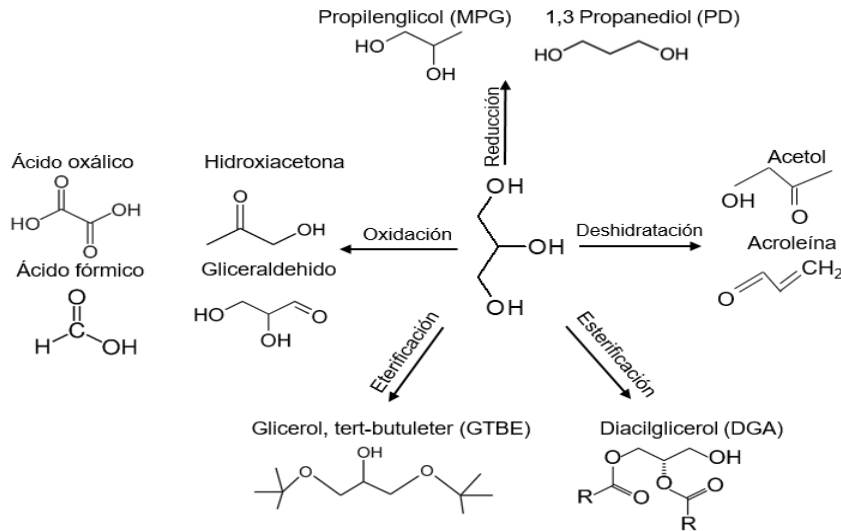
Introducción

La creciente demanda energética a nivel mundial, la necesidad del mejoramiento de las energías no renovables utilizadas actualmente y el impacto negativo que ocasiona el uso de combustibles fósiles sobre el medio ambiente, abren las puertas para la búsqueda de alternativas que replacen los procesos petroquímicos tradicionales, por procesos en los cuales se utilicen recursos renovables y más económicos (Abdullah Alhanash, Kozhevnikova, & Kozhevnikov, 2010). Durante los últimos años, se han venido desarrollando alternativas en la producción de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales y grasa animal, proceso que genera glicerol como producto derivado, que representa el 10% de los productos totales (Alhanash, Kozhevnikova, & Kozhevnikov, 2010) (Katryniok, Paul, Capron, & Dumeignil, 2009) (Possato, y otros, 2013) En Colombia, se producen 20.000 L/día de biodiesel, los cuales generan aproximadamente 2.000 L/día de glicerol, pasando el glicerol de ser un subproducto a ser un residuo que se produce por toneladas (Serna Restrepo & González Mejía, 2018).

El glicerol que no se refina, generalmente, es quemado ya que resulta muy costoso refinarlo hasta una elevada pureza. Esto ocasiona un desperdicio de materia prima orgánica con un gran potencial de aprovechamiento (Serna Restrepo & González Mejía, 2018). Por lo tanto, es necesario analizar alternativas de aprovechamiento del glicerol de baja calidad (glicerina cruda) que le den un mayor valor agregado. Una posibilidad es usarlo como molécula plataforma de productos químicos con mayor valor agregado como los que se muestran en el Figura 1 (Katryniok, Paul, Capron, & Dumeignil, 2009; Tsukuda, Sato, Ryoji, & Sodesawa, 2007; Chai, Wang, Liang, & Bo-Qing, 2007; Chai, Wang, Liang, & Bo-Qing, 2009).

Figura 1.

Rutas de valorización de glicerol



Como muestra la Figura 1, el glicerol tiene gran potencial para ser aprovechado como materia prima en diferentes rutas de reacción. Una de las formas más prometedoras de valorización del glicerol es la producción de acroleína por deshidratación catalítica (Brandner et al., 2009). La acroleína es un intermedio importante para la síntesis de ácido acrílico y la producción de polímeros utilizados en productos de higiene como: pañales, detergentes y pinturas de paredes. También, la acroleína es usada en el sector agrícola como suplemento en la alimentación animal y como plaguicida para controlar algas, bacterias y moluscos (Carriço et al., 2016; Lafuente Aranda, 2017).

En la actualidad, la producción de acroleína a escala industrial se da por oxidación de propileno en reactores de lecho fijo con oxígeno del aire, en presencia de óxidos metálicos mixtos como catalizadores, donde el propileno puede lograr una conversión de hasta el 95% (Serna Restrepo & González Mejía, 2018). Este método tiene diferentes inconvenientes, como, por ejemplo: el alto costo en el mercado del propileno, la baja productividad específica del proceso y,

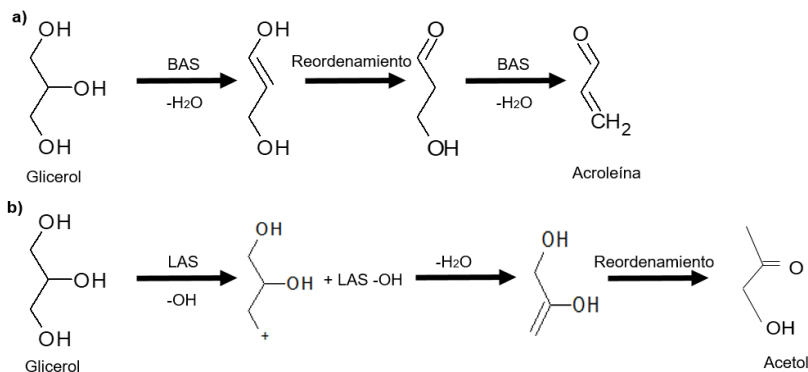
por último, la altísima competencia de la reacción de oxidación parcial del propileno con la combustión; esto último hace del proceso una gran fuente de producción de emisiones de CO₂ (Danov, 2017; Bettahar, Costentin, Savary, & Lavalley, 1996).

La deshidratación catalítica ácida de glicerol en acroleína podría ser una alternativa sostenible a la actual tecnología de acroleína basada en propileno (Chai, Wang, Liang, & Bo-Qing, 2007; Zhou, Zhao, Tong, Wu, & Ha, 2013). A nivel de laboratorio, la reacción se lleva a cabo, generalmente, en reactores adiabáticos de lecho fijo hechos de cuarzo, dispuestos de manera vertical y operados a presión atmosférica y alimentados con mezclas de glicerol y vapor de agua entre 260-350 °C (Alhanash, Kozhevnikova, & Kozhevnikov, 2010; Cecilia, García-Sancho, & Mérida-Robles, 2017).

Entre los catalizadores empleados para la reacción de deshidratación del glicerol se encuentra la zeolita ZSM-5 (Kraleva et al., 2011; Cecilia, García-Sancho, & Mérida-Robles, 2017; Jia, Liu, Schmidt, Lu, & Schüth, 2010; Choi, Park, Yun, Sik, & Yi, 2014; Beerthuis, y otros, 2017). Sobre este tipo de sólidos, la deshidratación puede proceder por las dos vías de reacción mostradas en la Figura 2. La primera ruta (a) que conduce a la acroleína, consiste en la deshidratación de los grupos hidroxilo secundarios internos del glicerol, seguida de los grupos hidroxilo primarios terminales que se encuentran ambos en los sitios ácidos de Brønsted (BAS) (Figura 2a). (b) La deshidratación que conduce al acetol, consiste en un solo paso que ocurre exclusivamente para los grupos hidroxilo primarios de glicerol en los sitios ácidos de Lewis (LAS) (Figura 2b) (Lourenço, Macedo, & Fernandes, 2012; Le Page, 1987). Esto quiere decir que para favorecer la obtención de acroleína se debe tener una alta concentración de sitios ácidos Bronsted.

Figura 2.

Vía de reacción para acroleína (a), Vía de reacción para acetol (b)



Aunque las zeolitas son catalizadores prometedores gracias a una apropiada acidez para este tipo de reacción, debido a sus microporos (0,25–1,00 nm), se pueden presentar limitaciones en la difusión de los reactivos al interior de los poros donde se encuentra mayoritariamente los sitios activos, impidiendo el total aprovechamiento de los mismos (Possato et al., 2013; Thiele, 1939; Talebian-Kiakalaieh & Saidina, 2016); por lo tanto, si se reportan resultados catalíticos en presencia de limitaciones, no se podría determinar el verdadero potencial de los catalizadores, y además dificultaría la comparación de los resultados catalíticos entre diferentes investigaciones (Bódalo Santoyo et al., 1988; Caballero, Guerrero-Amaya, & Baldovino-Medrano, 2019).

Las limitaciones difusionales son fenómenos de transferencia de masa asociada a las dos difusiones presentes en la catálisis heterogénea (difusión interna y externa). En el caso de limitaciones externas, se trata de la capacidad que tiene un fluido de una fase homogénea para difundirse a través de partículas porosas venciendo la capa límite; en el caso de las limitaciones internas está atribuida a la capacidad del fluido para alcanzar los sitios activos dentro de los poros de un catalizador (Le Page, 1987; Caballero, Guerrero-Amaya, & Baldovino-Medrano, 2019; Talebian-Kiakalaieh & Saidina, 2016)

La influencia de limitaciones de transporte de masa sobre el comportamiento de catalizadores sólidos puede ser evaluada tanto de manera teórica como experimental (Talebian-Kiakalaieh & Saidina, 2016). La evaluación teórica hace uso del cálculo de parámetros adimensionales como el módulo de Thiele (ϕ) y el factor de efectividad (η) y así evaluar el rendimiento del catalizador en diferentes reacciones (Thiele, 1939; Mandaliya, Moharir, & Gudi, 2013). Sin embargo, este método está limitado por los supuestos que se hagan en cuanto a la cinética de las reacciones, los parámetros de la transferencia de masa, las propiedades fisicoquímicas ligadas con los componentes en fase gas y del sólido catalítico y de la geometría y fracción de vacío del lecho del reactor (Bird & W, 2002; Rawlings & Ekerdt, 2011; Malekshian, De Visscher, & Hill, 2014; Kefayati, 2015). Por su parte, la determinación de las limitaciones difusionales de forma experimental puede hacerse adoptando procedimientos como el propuesto por Le Page (Le Page, 1987). Específicamente, para analizar la presencia de limitaciones internas, el experimento consiste en disminuir el diámetro de partícula (d_p) de catalizador manteniendo constantes temperatura, presión y velocidad espacial (WHSV). Si al graficar conversión contra el tamaño de partícula la conversión varía, la difusión interna es limitante, pero si la conversión es constante no hay limitación por difusión interna. (Talebian-Kiakalaieh & Saidina, 2016)

Para evaluar la existencia de limitaciones de transferencia de masa externas, según el criterio de Le Page (Le Page, 1987), se varía el flujo del alimento y el tamaño del lecho catalítico proporcionalmente para mantener constante la WHSV, manteniendo los diámetros de partícula (d_p) constante. De esta manera se realizan reacciones a diferentes configuraciones de flujo-volumen del lecho con el mismo d_p y se observa el comportamiento de la conversión de glicerol en estado estacionario. Según el criterio a medida que se aumenta la relación de flujo y el volumen

del lecho se observa un punto en el que la conversión empieza ser igual, este punto determina la ausencia de limitaciones difusionales externas. (Talebian-Kiakalaieh & Saidina, 2016)

Considerando lo expuesto antes, este trabajo tiene como propósito realizar la puesta a punto de un reactor catalítico de lecho fijo continuo para la deshidratación de glicerol hacia acroleína. La puesta a punto del reactor requirió determinar unas condiciones adecuadas para su operación del reactor; perfiles de flujo y térmicos del sistema, así como un régimen hidrodinámico de operación donde no se presenten limitaciones de transporte de masa. En consecuencia, fue necesario desarrollar un protocolo para las pruebas catalíticas del sistema de reacción que permitiera hacer la reacción de deshidratación de glicerol sobre una zeolita ZSM-5 bajo condiciones estables de temperatura, presión y flujo. Así mismo, se hicieron análisis teóricos y experimentales para establecer la presencia de limitaciones de transferencia de masa. Esto último es fundamental para estudiar el comportamiento de catalizadores del proceso en términos de la cinética intrínseca de los mismos. Además, los parámetros que a futuro puedan determinarse sobre el comportamiento catalítico serán esenciales para el modelamiento y el diseño de reactores de proceso.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Realizar la puesta a punto y la determinación de las condiciones de operación de un reactor en fase continua para la reacción de deshidratación de glicerol

1.2 Objetivos Específicos

Elaborar un protocolo para las pruebas catalíticas de un sistema en fase continua para la reacción de deshidratación de glicerol

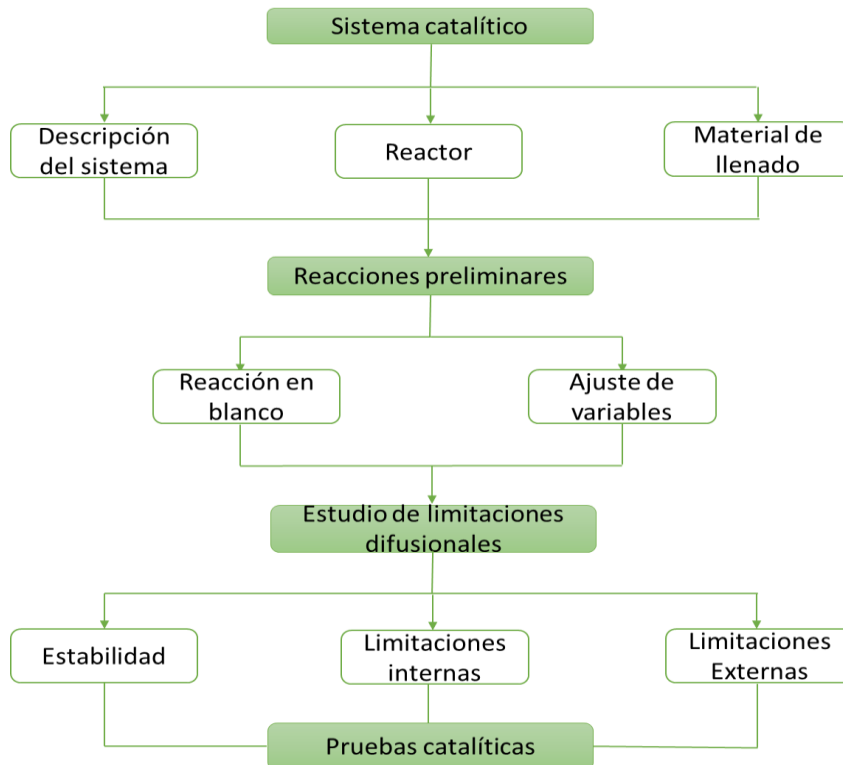
Establecer condiciones apropiadas de operación buscando destacar condiciones donde la reacción sea controlada por la transferencia de masa.

2. Metodología

La metodología de este trabajo está dividida acorde al siguiente diagrama.

Figura 3.

Etapas metodológicas del proyecto.



2.1 Sistema catalítico

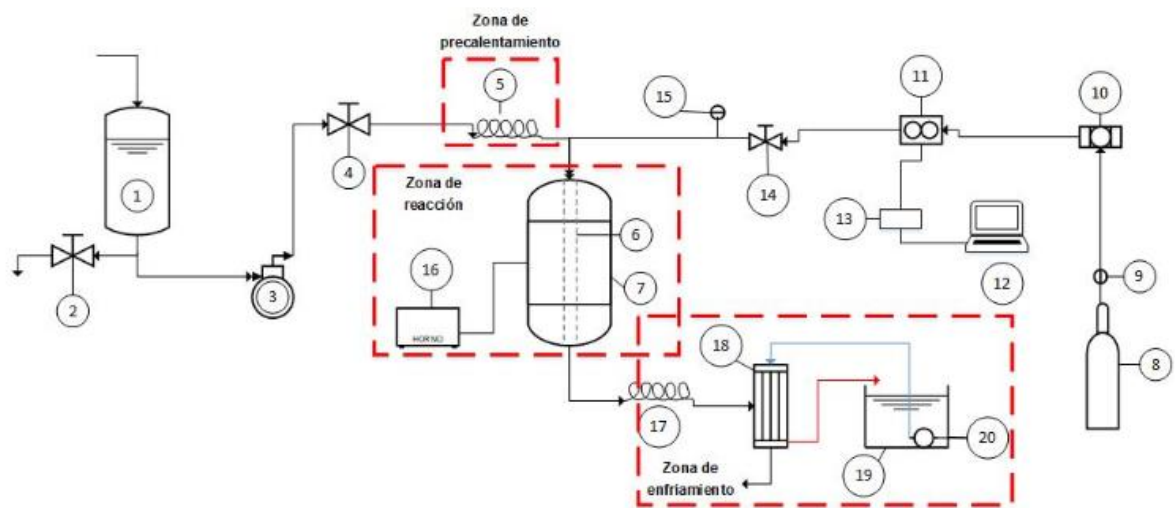
2.1.1 Descripción del sistema.

El sistema catalítico, presentado en la Figura 4, está conformado por un tanque de almacenamiento de carga (1) la cual es alimentada al reactor (6) por medio de una bomba de desplazamiento positivo 30R2BEYC-D3 (Bodin Electric Company) (3), también se alimenta al sistema de reacción una corriente de nitrógeno (8) que actúa como gas de arrastre. El reactor, consiste en un cilindro de acero inoxidable #316 (52 cm largo y d.i 7,9 mm). Previo a su entrada al reactor el nitrógeno pasa a través de un filtro de retención de humedad (10) y de un controlador

de flujo (El-Flow Prestige FG-201CV, Bronkhorst controlado por el programa Flow DDE y Flow plot ver Anexo C, para seguir el instructivo de los programas) (11), donde se ajusta el caudal en 30 ml/min. Los productos de reacción y las moléculas no convertidas son dirigidos a un condensador, cuya agua de enfriamiento es alimentada desde un tanque de almacenamiento externo (19) con la ayuda de una bomba de tipo pecera (20), con el fin de evitar la volatilización de los productos (Imágenes del sistema de reacción, Anexo A).

Figura 4.

Diagrama del sistema catalítico.



1.Tanque de almacenamiento de la carga 2.Válvula de paso 3.Bomba de pistón 4.Válvula de paso 5.Serpentín de calentamiento 6.Reactor 7.Horno 8.Cilindro de gas de nitrógeno 9.Manómetro 10.Filtro de retención de humedad 11.Controlador de flujo másico 12.Computador 13.FlowBus 14.Válvula de paso 15. Medidor de presión 16.Controlador del horno 17.Serpentín de enfriamiento 18.Condensador 19.Tanque de almacenamiento de agua 20.Bomba de pecera

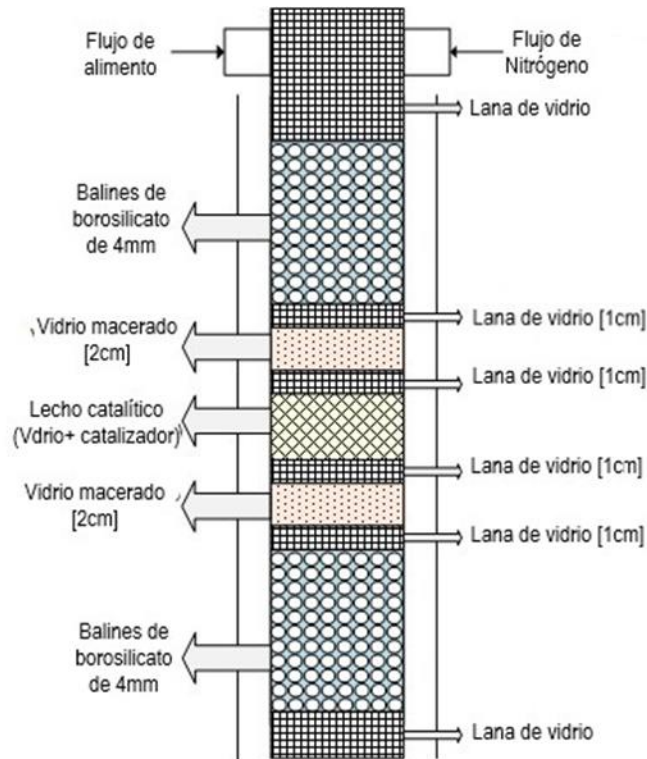
2.1.2 Llenado del reactor.

El reactor se llenó dispersando el catalizador en partículas de borosilicato del mismo tamaño. El lecho catalítico se ubicó entre dos capas de lana de vidrio de 1 cm de espesor. Luego, se agregaron 2 cm de las partículas de vidrio del mismo tamaño que las partículas de catalizador y nuevamente, dos capas de lana de vidrio de 1 cm de espesor. El resto del reactor es llenado con

esferas de borosilicato de 4 mm de diámetro hasta llegar a los extremos en donde se finaliza el llenado con dos capas más de lana de vidrio como se ilustra en la Figura 5.

Figura 5.

Esquema de llenado del reactor.



2.1.3 Preparación del catalizador.

Se utilizó como catalizador una zeolita ZSM-5 preparada por el método sol-gel. Las características de la zeolita utilizada se reportan en la información suplementaria (cristalinidad, morfología y composición química, superficie específica y porosidad y composición química en superficie) (Ver anexo A). Para obtener las partículas de catalizador en el tamaño deseado para las pruebas de limitaciones difusionales, éste fue primero comprimido utilizando una prensa hidráulica (Specac) con la ayuda de un sistema de cilindros de acero inoxidable (Ver imagen Anexo B), Las pastillas se fabricaron con una profundidad de 0,3 cm y 1 cm de diámetro, le presión

utilizada para cada pastilla fue de 3 toneladas y permaneció a esta presión durante 1 min. Posteriormente, para obtener los diámetros de partícula a utilizar en las reacciones las pastillas se maceraron y tamizaron para obtener partículas con tamaños entre 600-300 μm , 300-180 μm y 180-45 μm .

2.2 Pruebas catalíticas.

Se realizaron pruebas catalíticas con el objetivo de establecer el protocolo de reacción y encontrar condiciones de estables de temperatura, presión y flujo de reactivos en el sistema.

2.2.1 Reacción sin catalizador.

Para determinar si el material de relleno del reactor era inerte, se realizó una prueba en la cual el reactor se empacó sin catalizador, utilizando las condiciones de presión, temperatura y flujo de reactivos de una de las pruebas catalíticas para la evaluación de limitaciones de transferencia de masa. Los resultados de la prueba se analizaron tomando tres muestras del efluente del reactor con intervalos de una hora. Se comparó la composición química de los efluentes del reactor con la composición del alimento y se comprobó que el material de vidrio usado para rellenar el reactor es inerte en la reacción.

2.2.2 Determinación de las condiciones de operación del sistema.

2.2.2.1 Condiciones de flujo de gas de arrastre.

Por medio del controlador de flujo másico) se ajustó el flujo volumétrico del gas de arrastre en 30 ml/min. Se midió el flujo a la salida del sistema de reacción, Figura 4, continuamente para garantizar que fuese estable.

2.2.2.2 Condiciones de flujo de la carga glicerol/agua.

Con base en las reacciones propuestas para la determinación de las limitaciones difusionales, se graduó la válvula de la bomba de desplazamiento positivo para encontrar el flujo

necesario para cada reacción, La medición del flujo se hizo en dos partes diferentes del sistema de reacción; la primera, antes de la entrada al reactor y la segunda en la salida de los productos del reactor. Las medidas se hicieron con una probeta que se dejaba llenar por 5 min y, pasado este tiempo se anotó el incremento en el peso y en el volumen que se obtenía para de esta forma obtener el flujo del alimento.

2.2.2.3 Perfil de temperatura del horno y presión del sistema.

Para el establecimiento del perfil de temperatura, se hicieron reacciones preliminares en las que se monitoreaba el comportamiento de la temperatura en las tres zonas del horno; entrada, lecho y salida prestando especial atención en la zona del lecho catalítico. También, se monitoreó la temperatura de la resistencia térmica y del termopar puesto en el interior del lecho catalítico del reactor. De esta manera, se lograron determinar los intervalos de flujo másico para el proceso y se hizo el ajuste de los controladores del horno que afectaban la estabilidad de la temperatura y la presión del sistema. Se debía garantizar que la temperatura del lecho fuera estable en 320°C durante el tiempo de reacción.

En el caso de la presión, se hicieron lecturas del medidor de presión manométrica (15) (Figura 4) en las reacciones preliminares, buscando el tamaño de las partículas del catalizador apropiado para mantener la presión al nivel de la presión atmosférica, garantizando que no existiera taponamiento del reactor.

2.2.3 Análisis de los productos de reacción.

El análisis de los productos de reacción se hizo con un cromatógrafo de gases GC-2010 plus, equipado con un detector FID y un inyector automático, utilizando una columna (DB-WAX UI 30m x 0.25mm x i.d 0,25µm), Para los análisis, se tuvieron en cuenta las siguientes condiciones: la temperatura del horno GC se programó para iniciar en 100°C y subir hasta 240°C con una

velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, luego para que permaneciera en $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 min. Se utilizó un flujo de H_2 de $50\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ como gas portador, todos los gases marca Linde Colombia SA con una pureza igual o mayor a 99,9%, con una velocidad lineal de $19\text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ($1.1\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, a flujo constante). Para la cuantificación de los productos de reacción, se implementó el método del estándar interno con etilenglicol (Merck, 99,5%). Este último, se añadía a las muestras tomadas del efluente del reactor en una cantidad necesaria para tener una solución de 2% p/p de etilenglicol. Para la identificación y cuantificación de los productos de reacción se hicieron curvas de calibración para el acetol (Merck, 95%), y el glicerol (Suquin, 99,7%).

Los resultados de las pruebas catalíticas se expresaron en términos de la conversión de glicerol (%Xi)

$$\%Xi = \frac{n_{i_{inicial}} - n_{i_{final}}}{n_{i_{inicial}}} * 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde la $n_{i_{inicial}}$ y $n_{i_{final}}$ son las moles de glicerol a la entrada y salida del reactor respectivamente.

2.2 Estudio de limitaciones difusionales.

2.3.1 Limitaciones difusionales teóricas.

2.3.1.1 Criterio Weisz-Prater.

El criterio Weisz-Prater (W-P) ha sido utilizado para evaluar la magnitud relativa de las limitaciones difusionales dentro de los poros de las partículas de un catalizador mediante el cálculo del parámetro C_{wp} . Este método permite determinar los parámetros cinéticos y de adsorción usando una relación entre el módulo de Thiele y el factor de efectividad. Para valores de $C_{wp} \ll 1$, la reacción estaría operando en un régimen libre de limitaciones difusionales (García, Bidabehere, & Sedran, 2017).

En este trabajo, el parámetro C_{wp} se estimó asumiendo que todas las partículas de catalizador tienen forma esférica y que la reacción de deshidratación es de primer orden (Malekshian, De Visscher, & Hill, 2014; Rout & Jakobsen, 2013). Los cálculos requirieron la evaluación de los parámetros siguientes.

Primero, se estimó el factor de efectividad para limitaciones difusionales internas (Thiele, 1939; Mandaliya, Moharir, & Gudi, 2013).

$$\eta = \frac{3}{\varphi^2}(\varphi \text{Coth} \varphi - 1) \quad (\text{Ec. 2})$$

Reorganizando la ecuación 2 con $\eta\varphi^2 = C_{wp}$ se tiene la expresión siguiente.

$$C_{wp} = 3(\varphi \text{Coth} \varphi - 1) \quad (\text{Ec. 3})$$

Para determinar el módulo de Thiele se usó la ecuación 4.

$$\varphi = R \sqrt{\frac{k}{D_{eff}}} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde, R y k son el radio de la partícula y la constante de velocidad de reacción, respectivamente.

Otra constante de importancia para el cálculo de C_{wp} es la difusividad efectiva (D_{eff}). Para estimarla, primero se calculó la difusividad del gas de los reactivos (D_{AB}), y, luego se aplicó la

$$D_{AB} = 1.173 \times 10^{-16} (\phi M_B) \frac{T}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad (\text{Ec.5})$$

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_{AB} \quad (\text{Ec. 6})$$

ecuación 5 en este estudio es calculada a partir de la ecuación 6 (Delidovich et al., 2013)

Donde, en la ecuación 5, M_B y μ_B son el peso molecular y la viscosidad del solvente (agua). V_A es el volumen molar del glicerol a su temperatura de ebullición (Bas, 1915) y ϕ es el parámetro

de asociación, 2.6 para el agua (Gemo, Biasi, Canu, & Salmi, 2011; Geankopolis, 2009). Mientras que en la ecuación 6, Luego, la difusividad efectiva es calculada con ecuación 6, ε = porosidad de la partícula y τ =tortuosidad del lecho catalítico. Estos parámetros se estimaron a partir de una gráfica de adsorción-desorción (anexo D). Se puede obtener el valor de ε (porosidad) y de τ (tortuosidad) a través de $\tau=1-0.5\ln(\varepsilon)$ (Malekshian, De Visscher, & Hill, 2014; Delgado, 2006; Tien & Turkdoga E, 1970).

2.3.2 Determinación experimental de la presencia de limitaciones difusionales.

2.3.2.1 Limitaciones internas.

Las pruebas de limitaciones internas se llevaron a cabo con partículas de catalizador de los tres diámetros de partícula antes mencionados, página 8, usando un flujo de alimentación al reactor de 15 g/h y empacando el reactor con un lecho catalítico de 3 cm. De este modo, la velocidad espacial (WHSV: weight hourly space velocity) se mantuvo constante en 75 h⁻¹.

2.3.2.2 Limitaciones externas.

Estas pruebas se hicieron con dos tamaños de partícula de catalizador diferentes, específicamente, 600-300 y 300-180 μm . Así, se analizó el comportamiento de la reacción variando la relación de flujo-longitud del lecho. Para el dp de 600-300 μm se realizaron tres reacciones con flujos de 15, 19.5 y 24 g/h y para el dp de 300-180 μm se realizaron cinco reacciones diferentes con los flujos de 15, 17.5, 19.5, 21 y 24 g/h manteniendo constante el WHSV en cada una de ellas.

2.3.3 Análisis de reproducibilidad.

Para determinar la reproducibilidad de las pruebas catalíticas, se realizaron tres réplicas de una reacción catalítica definida.

3. Resultados.

Para establecer un protocolo adecuado de reacción, se propuso analizar el comportamiento del montaje experimental, Figura 4, en tres zonas, a saber: calentamiento, reacción y enfriamiento. Los resultados de este análisis fueron:

- Zona de calentamiento: para una operación estable, es necesario realizar un precalentamiento de la mezcla glicerol/agua alimentada al reactor hasta convertirla en un vapor. De este modo, se evita un choque térmico entre el alimento y el lecho catalítico con lo cual se contribuye a que la temperatura del lecho catalítico sea lo más homogénea y estable posible. En general, se probaron diferentes arreglos que permitieran subir la temperatura de la carga inicial en esta zona del sistema, incluyendo el uso de cintas de calentamiento, mantas térmicas y recubrimientos de aluminio en la tubería.

- Zona de reacción: Se garantizó que el lecho catalítico tuviese un perfil isotérmico. En particular, se encontraron condiciones que garantizaban una temperatura de reacción de 320°C (Tsukuda, Sato, Ryoji, & Sodesawa, 2007; Chai et al., 2009; Jia, Liu, Schmidt, Lu, & Schüth, 2010; Alhanash, Kozhevnikova, & Kozhevnikov, 2010). Durante los ensayos correspondientes, se realizaron monitoreos de temperatura variando la posición de los termopares usados en el sistema. Con estos experimentos se determinó un programa para el controlador de temperatura del horno adiabático.

- Zona de enfriamiento: Para evitar la volatilización de los productos de reacción, se implementó un sistema de enfriamiento para la corriente a la salida del reactor. De este modo, se garantizó que la concentración de los principales productos de reacción, acroleína y acetol no cambiará por evaporación del efluente de reacción. Se probaron diferentes configuraciones para el condensador y la recolección de los productos que incluyeron: (i) disminuir la temperatura del

almacenamiento del agua de enfriamiento y (ii) configurar un intercambiador de calor en forma de serpentín antes de la entrada a un condensador refrigerado con la ayuda de agua.

3.1 Protocolo de pruebas catalíticas.

Como resultado de la investigación se obtuvo un protocolo para llevar a cabo la reacción de deshidratación de glicerol bajo condiciones estables de temperatura, presión y flujo de alimentación. A continuación, se presenta este protocolo.

3.1.1 Llenado y montaje del reactor.

Se hace el llenado del reactor de acuerdo con lo mostrado en la Figura 5, teniendo en cuenta la cantidad de catalizador por emplear. El reactor se monta en el sistema empleando una relación de flujo-longitud del lecho de 19,5 g/h y 4 cm respectivamente con 0.026 g de la zeolita con dp de 300-180 μm .

3.1.2 Preparación del alimento de reacción.

Se preparan 2 L de la solución acuosa de glicerol al 10% p/p. Una vez puesto el reactor en la zona de reacción y llenado el tanque de almacenamiento del alimento (Figura 4), se abre el cilindro de nitrógeno asegurándose que la presión de este último sea de al menos 2.04 atm. Posteriormente, se fija el flujo de N₂ en 174 ml/min con el controlador respectivo (Select setpoint 60%) (Ver Anexo C). Con este flujo, se verifica que no haya fugas en el sistema.

3.1.3 Secado del catalizador.

El catalizador se seca con un flujo de N₂ de 174 ml/min, siguiendo un programa de calentamiento del horno del sistema consistente en subir la temperatura del reactor hasta 120°C, tasa de calentamiento=24°C/min, y luego se mantiene esta temperatura durante 30 min. Posteriormente, se sube hasta 320°C con una tasa de calentamiento=8°C/min y se mantiene en esta temperatura por el tiempo de la reacción. En simultáneo a la programación del horno, también se

enciende la cinta de calentamiento de la tubería que alimenta el reactor con la mezcla de glicerol/agua para tener esta línea en 250°C.

3.1.4 Inicio de la reacción.

Al terminar el secado, se da inicio a la reacción de la siguiente manera: se disminuye el flujo de N₂ hasta 30 ml/min (*Select setpoint* 9,5%), se mantiene la temperatura del reactor en 320°C mientras que se deja la cinta de calentamiento en 250°C. Luego, se enciende la bomba que alimenta al condensador instalado en la línea del efluente del reactor y, por último, se enciende la bomba para dar paso al flujo de alimento.

3.1.5 Toma de muestras.

Una vez cae la primera gota del efluente del reactor en el colector de muestras, se asume que la reacción comienza, $t=0$. La primera muestra de reacción se toma pasados 30 min y después se toman muestras cada hora. Este procedimiento se hace con el fin de permitir que el choque térmico que se da al inicio de la reacción no incida en el análisis de los resultados de las pruebas catalíticas.

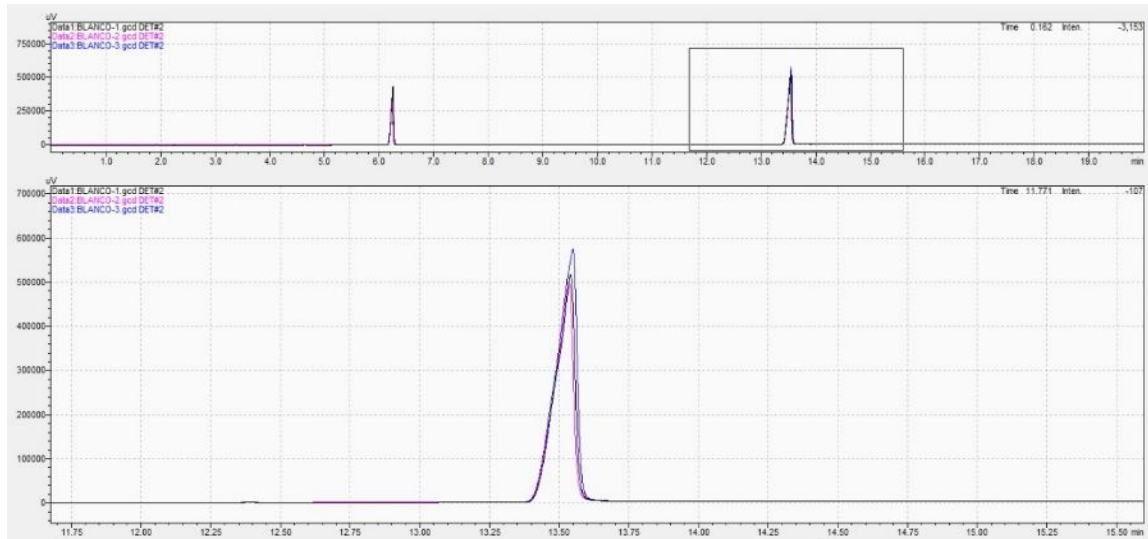
3.2 Resultados de las pruebas de reacción.

3.2.1 Reacción sin catalizador.

La Figura 6 se observa el cromatograma general de la reacción sin catalizador para el glicerol. El cromatograma muestra que no se generaron picos adicionales que representen algún producto y la concentración de glicerol no cambió confirmando que el material inerte no reaccionó con el glicerol.

Figura 6.

Cromatograma de la reacción sin catalizador para el glicerol.

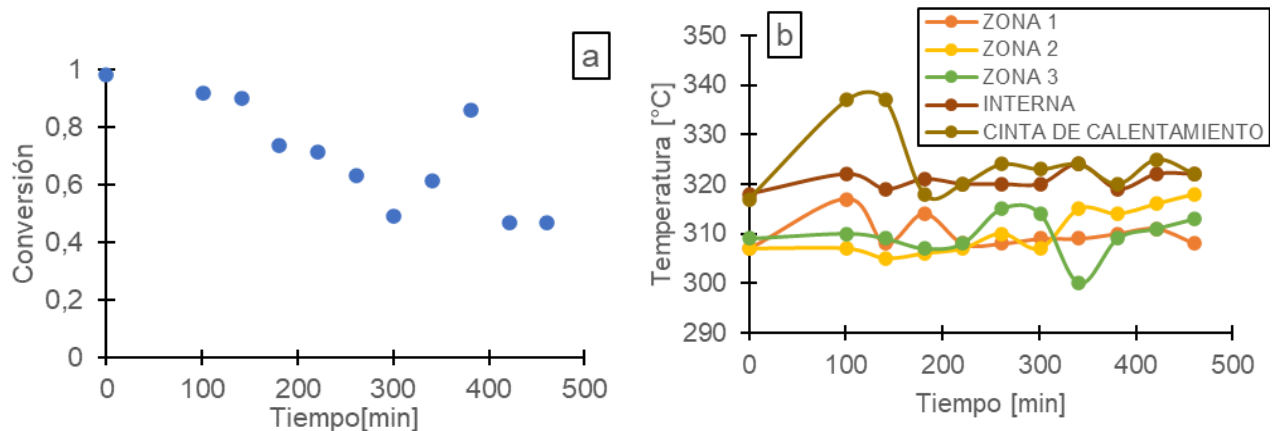


3.2.2 Reacciones para determinar la estabilidad de la operación del sistema.

La Figura 7 presenta los resultados de la evolución de la temperatura en las diferentes zonas del sistema y la conversión con el tiempo para una reacción llevada a cabo con relación flujo-longitud del lecho de 30 g/h y 4 cm respectivamente, 1 g de catalizador y dp 600-300 μm . Se pudo detectar la inestabilidad en los perfiles de temperatura y conversión de glicerol. Esto se corrigió ajustando los parámetros de los controladores de temperatura del horno por medio de la función *auto-tunning*.

Figura 7.

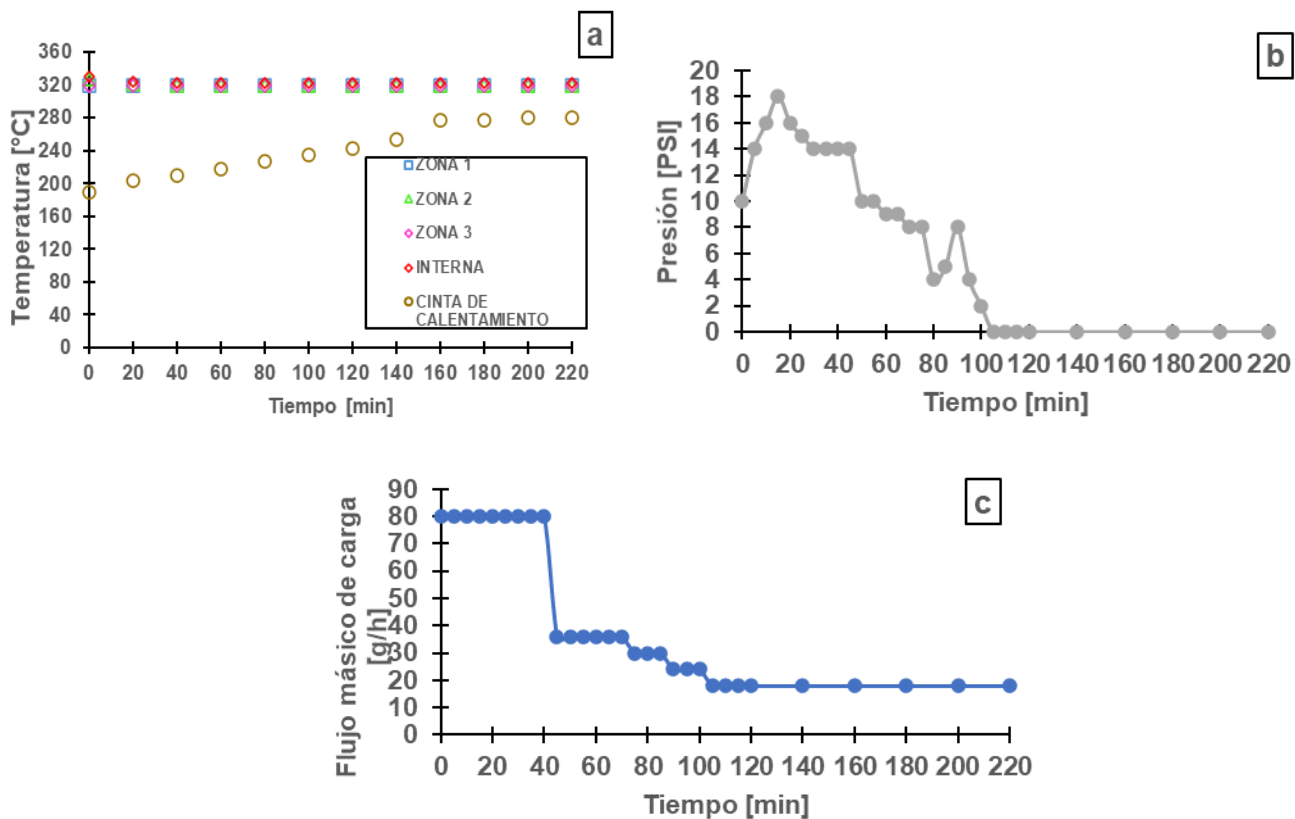
Cromatograma de la reacción sin catalizador para el glicerol.



En la Figura 8.a se observa el comportamiento de la temperatura a través del tiempo para una de las reacciones catalíticas en las que se tomó una relación flujo-longitud de 25 g/h y 5 cm teniendo un d_p de 180-45 μm , se evidenció un taponamiento del reactor debido al aumento de la presión del sistema Figura 8.b, este taponamiento se corrigió determinando el flujo mínimo para el d_p de 180-45 μm en 15 g/h Figura 8.c.

Figura 8.

Comportamiento de la conversión de glicerol $f=12,3\text{g/h}$ $dp=600\text{-}300\mu\text{m}$ $M=0,65$ (a),
 Temperaturas del Sistema de reacción (b).



3.3 Evaluación de limitaciones de transferencia de masa teóricas.

Los resultados de la evaluación de las limitaciones difusionales teóricas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1.

Resultados cálculo teórico de limitaciones teóricas

dp [μm]	Módulo de Thiele (φ)	Factor de efectividad generalizado (η)	Criterio Weisz-Prater (C_{wp})
600 - 300	0.01523	0.99998	0.01530
300-180	0.00816	0.99999	0.00816
180-45	0.00357	0.99999	0.00382

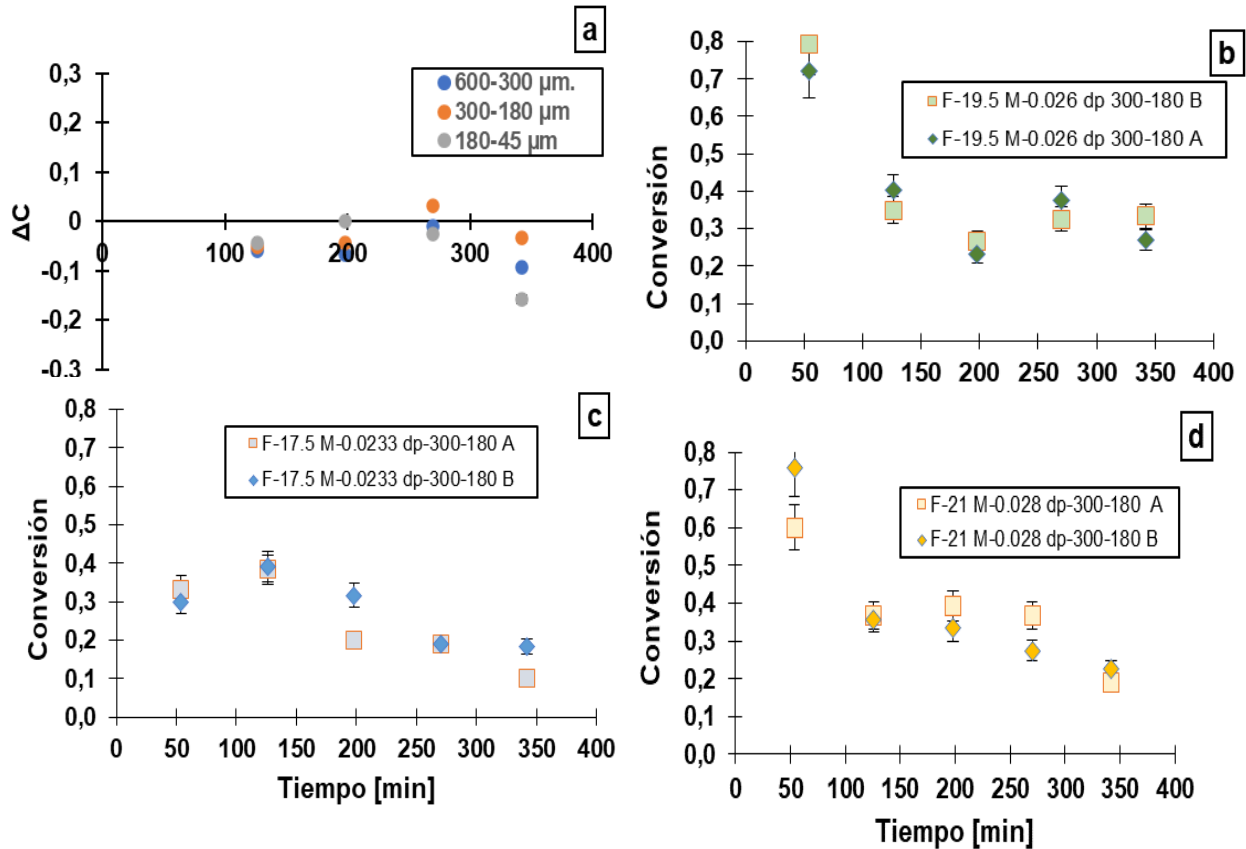
Con base en la Tabla 1, se puede concluir que bajo el criterio Weisz-Prater no habría limitaciones difusionales internas para los tres d_p analizados ya que $C_{wp} \ll 1$.

Los valores del factor de efectividad (η) y el módulo de Thiele (ϕ) también se encuentran dentro de los rangos en los cuales se descartan limitaciones de transferencia de masa.

3.4 Análisis de la reproducibilidad de las pruebas catalíticas y de la estabilidad del catalizador.

Para este análisis, se definió un ΔC (delta de conversión de glicerol) que se refiere a la diferencia entre las conversiones de glicerol en los tiempos de toma de muestras, Figura 15a, la variación del ΔC durante el tiempo de prueba permite determinar que la operación del reactor fue estable durante el tiempo de reacción ya que no se evidencia una tendencia definida para el ΔC en ninguna de las reacciones estudiadas, sin embargo, de la gráfica se observó que para d_p 600-300 y 180-45 μm hay un ΔC de mayor magnitud que indica desactivación por parte del catalizador. También se observó que el d_p de 300-180 μm es estable a través del tiempo y que la diferencia entre las conversiones no evidencia desactivación por parte del catalizador. Asimismo, en la Figura 9 b,c,d se evidenció la reproducibilidad de la reacción de deshidratación en el reactor con diferentes flujos (17, 19.5 y 21 g/h) y con d_p de 300-180 μm ya que de la gráfica se puede ver que el comportamiento de la conversión de glicerol para las reacciones originales y las réplicas (pruebas A y B) se encuentran dentro del error estimado.

Figura 9. Delta de conversión de glicerol vs tiempo (a), Gráfica de reacción y su réplica F=19.5 g/h, dp =300-180 μm (b), Gráfica de reacción y su réplica F=17.5 g/h, dp =300-180 μm. d) Gráfica de reacción y su réplica F=21 g/h, dp =300-180 μm (c).



3.5 Evaluación de limitaciones de transferencia de masa experimentales.

3.5.1 Limitaciones internas.

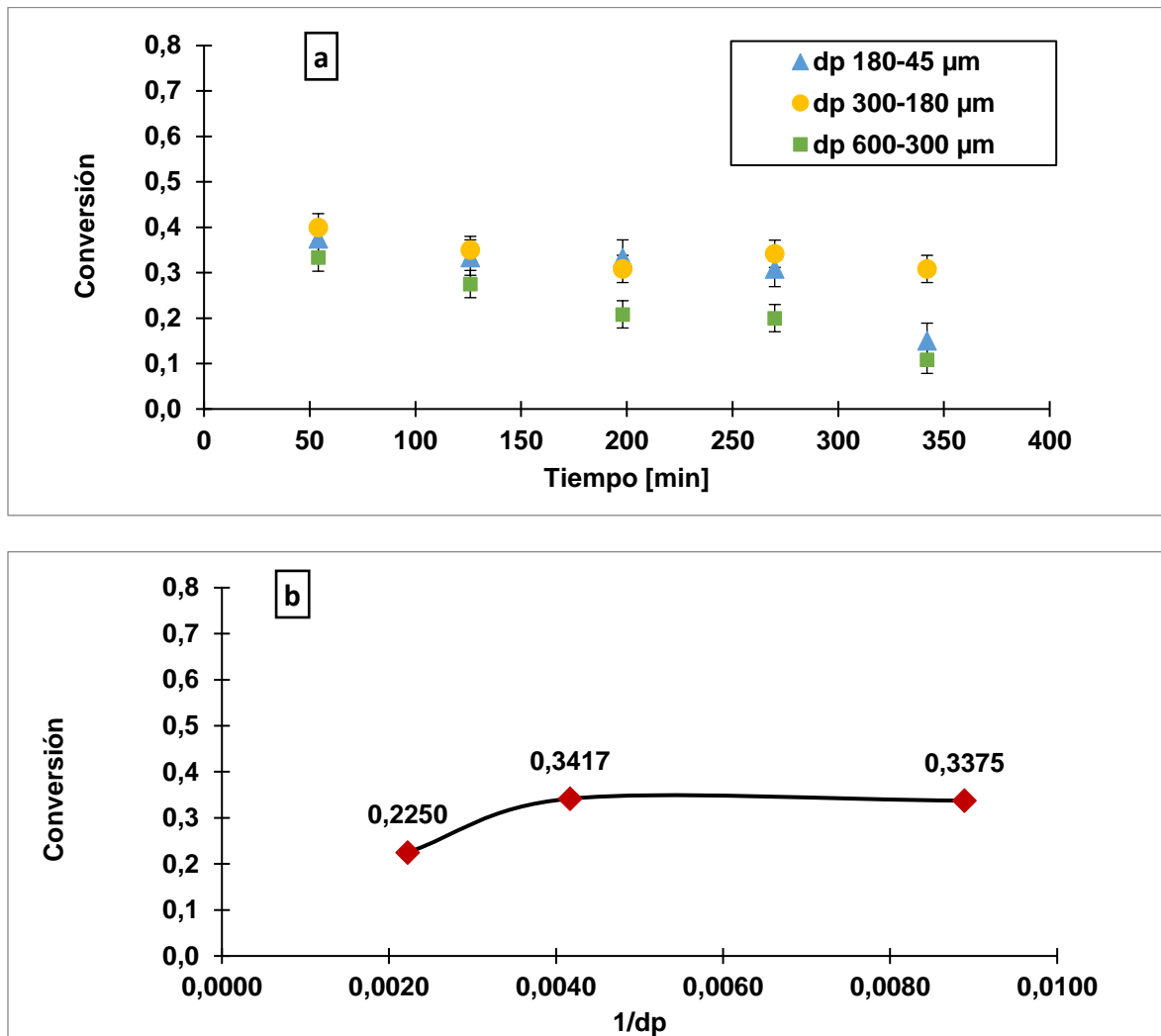
La Figura 10.a presenta la conversión de glicerol en función del tiempo de reacción para las pruebas hechas con los diámetros de partícula de catalizador estudiados. Se observó que la conversión máxima se encuentra alrededor de la primera hora de reacción 54 min y hubo una disminución en la conversión en función del tiempo, no obstante, el catalizador con el dp=300-180

fue el más estable. Además, se observó que, para los diámetros de partícula entre 300-180 y 180-45 μm (dp menores) las conversiones en función del tiempo tienen valores similares y con un promedio por encima del 30% de conversión de glicerol mientras que para un dp de 600-300 μm (dp mayor) la gráfica muestra que la conversión presenta valores por debajo del 30% indicando que para el dp mayor el rendimiento es menor. Por otra parte, En la figura 10.b se presenta la gráfica de la conversión de glicerol vs $1/dp$ (el inverso del diámetro de partícula) para las pruebas de limitaciones difusionales internas, se gráfica $1/dp$ para poder obtener una gráfica ascendente y hacer más sencillo el análisis. En ella se observa de acuerdo al criterio propuesto por Le Page que para los diámetros de partícula de 300-180 y 180-45 μm hay ausencia de limitaciones difusionales debido a que la conversión en estado estable es de 34% mientras que para el dp de 600-300 μm la conversión en estado estable fue 22% confirmando la tendencia de la Figura 10.a.

Finalmente, Se determinó que para operar el reactor en ausencia de limitaciones difusionales internas se debe escoger el diámetro de partícula de 300-180 μm .

Figura 10.

Conversión de glicerol en el tiempo para limitaciones difusionales internas $f=15$ g/h y 3 cm de longitud del lecho (a). Conversión promedio vs $1/dp$ estado estable (b).

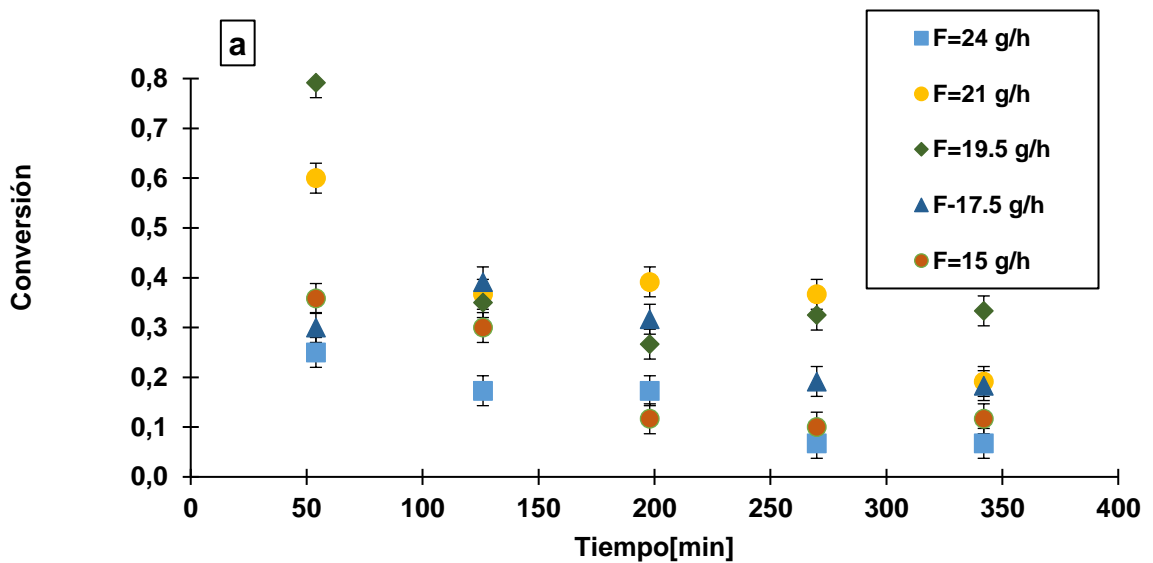


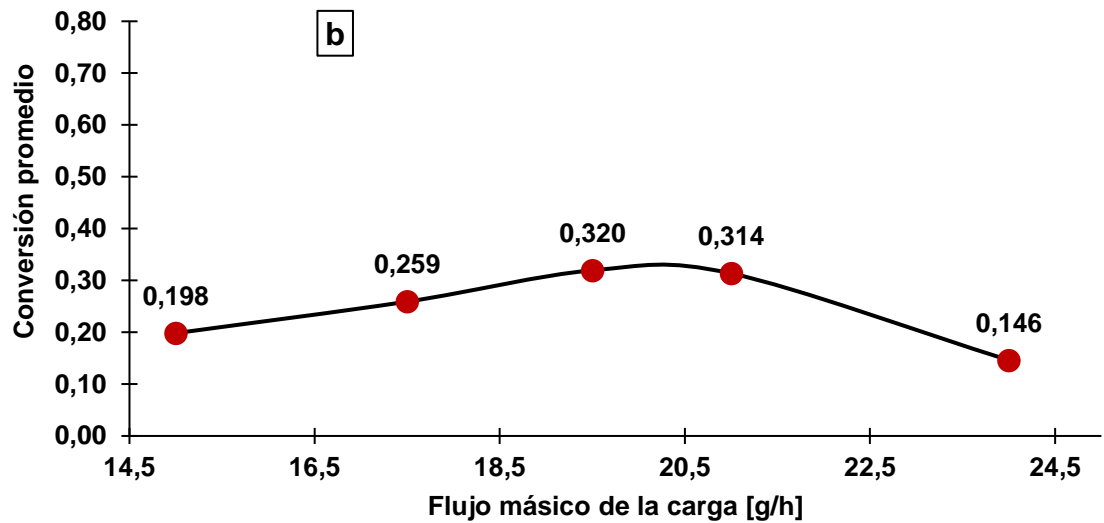
3.5.2 Limitaciones externas.

La Figura 11.a presenta la conversión de glicerol en función del tiempo para las pruebas de limitaciones difusionales externas usando partículas catalíticas con diámetros entre 300-180 μm y flujos de 15, 17.5, 19.5, 21, 24 g/h, se puede ver que para los tiempos entre 100 a 350 min el sistema se comporta de una manera estable para cada reacción y los valores de conversión de

glicerol se encuentran en promedio en 30% para las reacciones con flujo de 19.5 y 21 g/h, mientras que para las reacciones con flujos de 15, 17.5 y 24 g/h la conversión de glicerol es menor alrededor del 20% . Teniendo en cuenta el estado estacionario dentro de la gráfica también se puede observar que los flujos de 19.5 y 21 g/h presentan estabilidad en cuanto a la desactivación del catalizador. De la misma manera, al realizar una gráfica tipo volcán de las conversiones promedio (Figura 11.b), solamente los flujos de 19,5 y 21 g/h consiguieron una conversión similar. En consecuencia, sobre este intervalo de flujos se podría descartar la presencia de limitaciones de transporte de masa externas.

Figura 11. Conversión de glicerol en el tiempo para limitaciones difusionales externas dp 600-300 μm (a). Conversión promedio vs Flujo másico de la carga en estado estable (b).





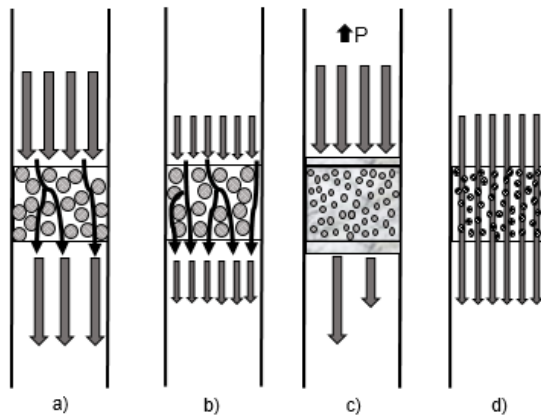
3.6 Discusión

Los reactores de lecho empacado para el desarrollo de la reacción de deshidratación de glicerol con zeolitas han sido ampliamente usados en investigación y el aporte de estas investigaciones ha sido valioso para desarrollar nuevas técnicas y probar diferentes tipos de catalizadores. Sin embargo, la carencia de investigaciones acerca de las limitaciones de transferencia de masa en la reacción de deshidratación de glicerol permite hacer un aporte en este campo ya que al no reportarse estudios acerca de estos fenómenos en las investigaciones realizadas la actividad catalítica reportada por los catalizadores dentro de los mismos no es intrínseca ya que los resultados podrían ser presentados en presencia de limitaciones de transferencia de masa, además, es importante saber las condiciones de operación fuera de limitaciones para poder hacer comparaciones más cercanas a la realidad entre investigaciones dirigidas por diferentes grupos de investigación. Uno de los pocos estudios de limitaciones de transferencia de masa encontrados en la literatura fue el hecho por (Talebian-Kiakalaieh & Saidina, 2016). Estos autores investigaron catalizadores HSiW (ácido silicotúngstico) considerado por algunos investigadores como material no poroso debido a su muy pequeña superficie de 1 a 8 m²/g, esta investigación encontró ausencia

de limitaciones difusionales en d_p del orden de 2-7 μm . No obstante, nuestra investigación sugiere que con tamaños de partícula más altos 300-180 μm es posible trabajar en ausencia de limitaciones difusionales y que al trabajar con d_p del orden de 180-45 μm o menores el sistema de reacción presentaba problemas operacionales puesto que el reactor incrementaba su presión debido al taponamiento generado por el d_p de las partículas, Figura 12.c, sin embargo, hay que aclarar que el catalizador usado en esta investigación es una zeolita ZSM-5 micro porosa.

Figura 12.

Fenómenos presentados en el sistema de reacción.



- a) **Flujos altos y tamaños de partícula grandes:** el sistema puede presentar el fenómeno de canalización, ya que con altas velocidades el flujo puede tomar caminos preferentes.
- b) **Flujos bajos con tamaños de partícula grandes:** el sistema aparentemente presenta un comportamiento adecuado; sin embargo, debido al tamaño de las partículas puede que no se aproveche totalmente el lecho.
- c) **Flujos altos con tamaños de partícula pequeños:** el sistema puede generar taponamiento y un incremento en la presión debido a la incapacidad del flujo para fluir a través del lecho.
- d) **Flujos bajos y tamaños de partícula pequeños:** permiten mayor control del sistema y el aprovechamiento del lecho catalítico.

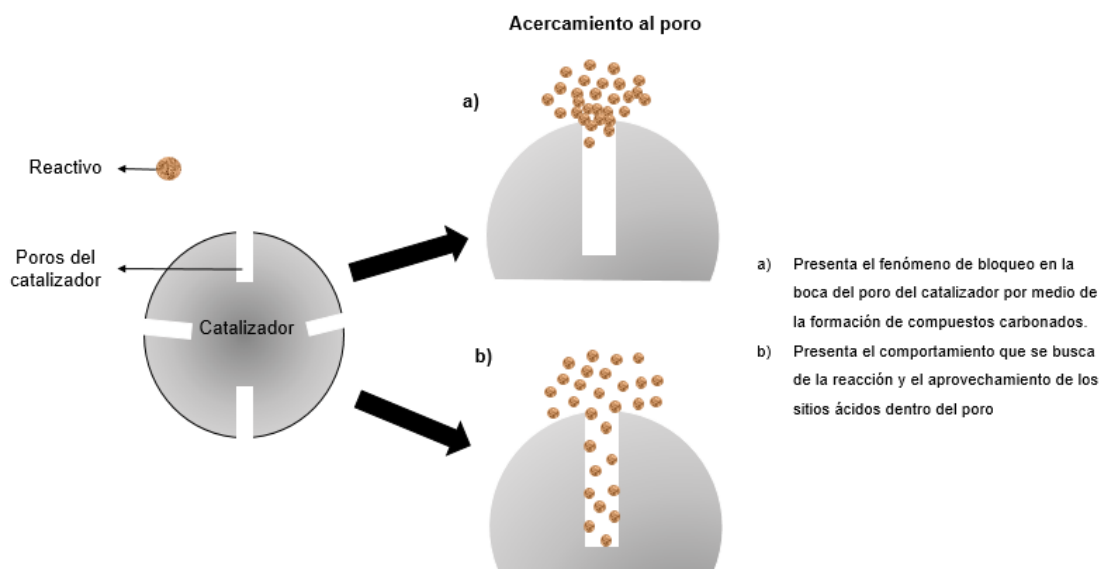
Por otra parte, Talebian et al, reportaron congruencia entre los datos obtenidos teóricamente y los resultados experimentales de su investigación, esto puede atribuirse a que ellos realizaron su estudio con d_p entre 2 μm hasta un máximo de 75 μm y con flujos en el rango entre 2.5 y 25 g/h. En el presente estudio el cálculo teórico sugiere ausencia de limitaciones difusionales en los tres diámetros de partícula estudiados. No obstante, en la parte experimental se encontró que para un d_p entre 600-300 μm hubo presencia de limitaciones difusionales internas, este

resultado infiere que con d_p altos el cálculo teórico puede presentar un mayor error debido a que los parámetros fisicoquímicos son altamente imprecisos.

Adicionalmente, dado un mayor tamaño de partícula el fluido presenta dificultades para acceder a los sitios ácidos dentro del catalizador y esto conlleva a una desactivación más temprana del catalizador ya que la reacción se puede estar presentando en la boca de los poros, generando compuestos carbonados que bloquean el acceso al interior del poro para el aprovechamiento de la totalidad de los sitios ácidos Figura 13.

Figura 13.

Representación esquemática de los poros en la reacción catalítica.

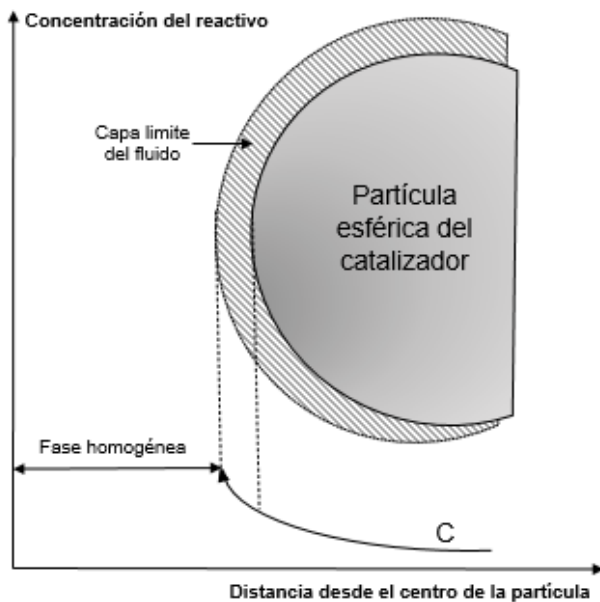


Con respecto a las limitaciones de transferencia de masa externas Talebian et al. reportaron que no hay gran diferencia entre los flujos estudiados. Sin embargo, en esta investigación se encontró que podrían presentar limitaciones difusionales externas tanto para flujos altos como para flujos bajos. Las limitaciones en los flujos bajos $F < 17,5$ g/h se atribuyen a la incapacidad del fluido para vencer la capa límite de las partículas del catalizador al existir problemas para transportar

masa desde el seno de la fase del gas al interior de las partículas de catalizador, significa que se observarán gradientes de concentración en los lugares donde hay una resistencia al transporte y entrar en contacto con los sitios ácidos del catalizador supondrá un reto para el reactivo como se muestra en la Figura 14. Con respecto a los flujos altos $F > 21$ g/h se pueden presentar fenómenos de canalización dentro del lecho del reactor haciendo que el flujo tome caminos preferenciales de esta manera el fluido circula a través de estos caminos preferenciales sin entrar en contacto con la totalidad del lecho catalítico y por consecuencia con el catalizador y sus sitios ácidos que son los que permiten la reacción de deshidratación, ver Figura 12.a y Figura 12.b.

Figura 14.

Representación esquemática de la capa límite y fase homogénea del sistema de reacción.



A medida que el reactivo se adentra en el catalizador, su concentración disminuye. Para vencer las limitaciones difusionales externas el reactivo requiere vencer la capa límite y así entrar en contacto con los poros del catalizador.

4. Conclusiones.

Este trabajo permitió poner a punto y establecer un protocolo de reacción para un reactor en fase continua en la reacción de deshidratación de glicerol. Además, se obtuvo un esquema de llenado para un reactor, un montaje del sistema de reacción que incluye precalentamiento y enfriamiento; por último, se determinaron las condiciones adecuadas de temperatura, presión, flujos de alimentación para la operación estable del reactor.

Un análisis de la presencia de limitaciones difusionales permitió establecer que el sistema trabaja en ausencia de estos fenómenos difusionales con un diámetro de partícula de 300-180 μm , flujo másico de 19,5 g/h y tamaño de lecho de 4 cm, de esta manera, el presente trabajo aporta al estudio de la reacción de deshidratación una base sólida sobre la cual realizar futuras investigaciones, ya que la actividad reportada por los catalizadores bajo estas condiciones serán intrínsecas y libres de limitaciones difusionales.

Finalmente, sienta un precedente para desarrollar y llevar a cabo la puesta a punto de reactores que trabajen con reacciones catalíticas heterogéneas.

5. Recomendaciones.

Hacer un estudio de sensibilidad de los parámetros fisicoquímicos del cálculo teórico para determinar las condiciones que coincidan con lo visto en los experimentos.

Hacer pruebas con catalizadores de diferentes porosidades para enriquecer el análisis de las limitaciones difusionales.

Se recomienda que el gas de arrastre entre al reactor por la misma corriente del flujo de alimento y que a la salida se separe del producto antes de su recolección.

Referencias Bibliográficas.

- Abdullah Alhanash, E. F., Kozhevnikova, I. V., & Kozhevnikov. (2010). Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium. *Applied Catalysis A: General*, 11–18.
- Anabel Asensio, D. (2017). *Modelado de reactores de lecho fijo de baja relación de aspecto asistido por Fluidodinámica Computacional (CFD)*. La plata .
- Baek, S. M., Kang, J. H., Kyu-Jin, L., & Nam, J. H. (2014). A numerical study of the effectiveness factors of nickel catalyst pellets used in steam methane reforming for residential fuel cell applications. *International Journal of hydrogen Energy*, 39(17), 9180-9192.
- Bas, L. E. (1915). The molecular volumes of liquid chemical compounds.
- Beerthuis, R., Huang, L., Raveendran, N., Rothenberg, G., Shen, W., & Xu, H. (2017). Facile Synthesis of a Novel Hierarchical ZSM-5 Zeolite, a Stable Acid Catalyst for Dehydrating Glycerol to Acrolein. *ChemCatChem*.
- Bettahar, M., Costentin, G., Savary, L., & Lavalley, J. (1996). On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts. *Applied Catalysis*, 1-48.
- Bird, B., & W, S. E. (2002). *Transport phenomena, 2nd ed.* New York: John Wiley & Sons.
- Bódalo Santoyo, A., Gómez Carrasco, J., Gómez Gómez, E., Bástida Rodríguez, J., & Tenés Hernández, M. (1988). Difusión y reacción en sistemas enzimáticos heterogéneos bisustrato. *Anales de Ciencias*, 47(1-4), 53-61.
- Brandner, A., Lehnert, K., Bienholz, A., Lucas, M., & Claus, P. (2009). Production of Biomass-Derived Chemicals and Energy: Chemocatalytic Conversions of Glycerol. *Top Catal*, 52, 278-287.

- Caballero, K., Guerrero-Amaya, H., & Baldovino-Medrano, V. (2019). Revisiting glycerol esterification with acetic acid over Amberlyst-35 via. *Chemical Engineering Science*, 207, 91-104.
- Carricho, C. S., Cruz, F., dos Santos, M., Oliveira, S. D., Pastore, H., . . . Mascarenhas, A. J. (2016). MWW-type catalysts for gas phase glycerol dehydration to acrolein. *Journal of Catalysis*, 34-41.
- Cecilia, J. A., García-Sancho, C., & Mérida-Robles, J. M. (2017). Aluminum doped mesoporous silica SBA-15 for glycerol dehydration to value-added chemicals.
- Chai, S.-H., Wang, H.-P., Liang, Y., & Bo-Qing, X. (2007). Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb₂O₅ catalyst. *Journal of Catalysis*(250), 342-349.
- Chai, S.-H., Wang, H.-P., Liang, Y., & Bo-Qing, X. (2009). Sustainable production of acrolein: Preparation and characterization of zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for gas-phase dehydration of glycerol. *Applied Catalysis A: General*(353), 213-222.
- Choi, Y., Park, H., Yun, Sik, Y., & Yi, J. (2014). Effects of Catalyst Pore Structure and Acid Properties on the Dehydration of Glycerol. *CHEMSUSCHEM COMMUNICATIONS* , 1-6
- Delgado, J. A. (2006). A simple experimental technique to measure tortuosity in packed beds. *Can J Chems Eng*, 8, 651-655.
- Delidovich, I. V., Moroz, B. I., Taran, O. P., Gromov, N. V., Pyrjaev, P. A., & Prosvirin, I. P. (2013). Aerobic selective oxidation of glucose to gluconate catalyzed by Au/Al₂O₃ and Au/c: impact of the mass-transfer processes on the overall kinetics. *Chem Eng* , 223, 921-931.

- Fogler, H. S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Mexico: Pearson educación.
- Foo, G. S., Wei, D., Sholl, D. S., & Sievers, C. (2014). Role of Lewis and Brønsted Acid Sites in the Dehydration of Glycerol. *ACS Catalysis*.
- García, J., Bidabehere, C., & Sedran, U. (2017). Diffusion controlled LHHW kinetics. Simultaneous determination of chemical kinetic and equilibrium adsorption constants by using the Weisz-Prater approach. *Chemical Engineering Science*, 172, 444-452.
- Geankopolis, C. J. (2009). *Transport processes and separation process principles. 4th ed.* . New Jersey: Upper Saddle River.
- Gemo, N., Biasi, P., Canu, P., & Salmi, T. O. (2011). Mass transfer and kinetics of H₂O, direct synthesis in a batch slurry reactor. *Chem Eng*, 168, 765-774.
- Hoyt, H., & Menninen, M. (1951). *United States Patente n° 2558520*.
- Jia, C.-J., Liu, Y., Schmidt, W., Lu, A.-H., & Schüth, F. (2010). Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration. *Journal of Catalysis*.
- Katryniok, B., Paul, S., Capron, M., & Dumeignil, F. (2009). Towards the Sustainable Production of Acrolein by. *CHEMSUSCHEM*.
- Kefayati, G. (2015). Magnetic field effect on heat and mass transfer of mixed convection of shear-thinning fluids in a lid-driven enclosure with non-uniform boundary conditions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 51, 20-33.
- Kiakalaieh, S., & Amin, H. (2014). Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. *Renew. Sust. Energ. Rev*(40).

- Klaewkla, R., Arend, M., & Hoelderich, W. (2011). A numerical study of the effectiveness factors of nickel catalyst pellets used in steam methane reforming for residential fuel cell applications. *Chemical Technology and Heterogeneous Catalysis*.
- Kraleva, E., Palcheva, R., Dimitrov, L., Armbruster, U., Bručkner, A., & Spojakina, A. (2011). Solid acid catalysts for dehydration of glycerol to acrolein in gas phase. *SIZE DEPENDENT EFFECTS*.
- Lafuente Aranda, G. (2017). Glicerol: Síntesis y Aplicaciones. *Universidad Nacional de Educación a Distancia*, España.
- Le Page, J. F. (1987). *Applied heterogeneous catalysis*. París: Éditions Technip.
- Lourenço, J. P., Macedo, M. I., & Fernandes, A. (2012). Sulfonic-functionalized SBA-15 as an active catalyst for the gas-phase dehydration of Glycerol. *Catalysis Communications*, 105-109.
- Malekshian, M., De Visscher, A., & Hill, J. (2014). A non-equimolar mass transfer model for carbon dioxide gasification studies by thermogravimetric analysis. *Fuel Processing Technology*, 124, 1-10.
- Mandaliya, D. D., Moharir, A. S., & Gudi, A. D. (2013). An improved Green's function method for isothermal effectiveness factor determination in one and two dimensional catalyst geometries. *Chem Eng Sci*(91), 197-211.
- Martínez-Rico, M., Aguilar-Pliego, J., Pérez-Pariente, J., Márquez, C., Viniegra, M., & Martín, N. (2018). síntesis y caracterización de óxidos de cerio y aluminio y su evaluación catalítica en la deshidratación del glicerol. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 17(2), 523-532.

- Possato, L. G., Diniz, R. N., Garetto, T., Pulcinelli, S. H., Santilli, C., & Martins, L. (2013). A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites. *Journal of Catalysis*(300), 102-112.
- Rao, G. S., Rajan, N. P., Sekhar, M. H., Ammaji, S., & Chary, K. V. (2014). Porous zirconium phosphate supported tungsten oxide solid acidcatalysts for the vapour phase dehydration of glycerol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.
- Rawlings, J., & Ekerdt, J. (2011). *Chemical reactor analysis and design fundamentals, 2nd ed.* Madison: Nob Hill Publishing.
- Rout, K. R., & Jakobsen, H. A. (2013). A numerical study of pellets having both catalytic and capture properties for SE-SMR process: Kinetic-and product layer diffusion controlled regimes. *Fuel proccess Technol*, 106, 231-246.
- S. M. Danov, A. L. (2017). Kinetics of Vapor-Phase Dehydration of Glycerol into Acrolein on the BAO-1 Heterogeneous Catalyst,. *Catalysis in Industry*, 9, 189.
- Satterfield, C. N., & Sherwood, T. K. (1963). The role os diffusion in catalysis. *Addison wesley publishing Company, inc Massachusetts*, 7-9; 90-91.
- Serna Restrepo, C., & González Mejía, C. A. (2018). Producción de acroleína en Colombia a partir de glicerol crudo, usando zeolita MFI como catalizador. *Universidad EAFIT, Colombia*, Medellín.
- Shwenk, E., Gehrke, M., & Aichner, F. (1933). *United States Patente n° 1916743*.
- Suprun, W., Lutecki, M., Haber, T., & Papp, H. (2009). Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: Activity and deactivation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*(309), 71-78.

- Talebian-Kiakalaieh, A., & Saidina, N. (2016). Theoretical and experimental evaluation of mass transfer limitation in gas phase dehydration of glycerol to acrolein over supported HSiW catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 11-17.
- Thiele, E. (1939). Relation between catalytic activity and size of particle. *Ind Eng Chem*, 7(31), 916-920.
- Tien, R. H., & Turkdoga E, H. (1970). Incomplete pore diffusion effect on internal burning of carbon. *Carbon*, 8, 607-621.
- Tsukuda, E., Sato, S., Ryoji, T., & Sodesawa, T. (2007). *Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids*. Chiba: Elsevier.
- Wang, Z., Wang, L., Jiang, Y., Hunger, M., & Huang, J. (2014). Cooperativity of Brønsted and Lewis Acid Sites on Zeolite for Glycerol Dehydration. *ACS Catalysis*, 4, 1144-1147.
- Zhou, C. H., Zhao, H., Tong, D. S., Wu, L. M., & Ha, Y. W. (2013). Recent Advances in Catalytic conversion of glycerol. *Catalysis review: Science and engineering*, 55, 369-453.
- Zou, B., Ren, S., & Ye, X. P. (2016). Glycerol Dehydration to Acrolein Catalyzed by ZSM-5 Zeolite in Supercritical Carbon Dioxide Medium. *CHEMSUSCHEM*.

Apéndices

Apéndice A. Imágenes reales del sistema de reacción.

A continuación, se presentan las imágenes del montaje real del sistema de reacción. En la Figura A.1 se puede ver el horno adiabático dentro del cual se coloca el reactor de lecho empacado, asimismo, el controlador de temperaturas del horno.

Figura A.1.

Fotografía del sistema de reacción

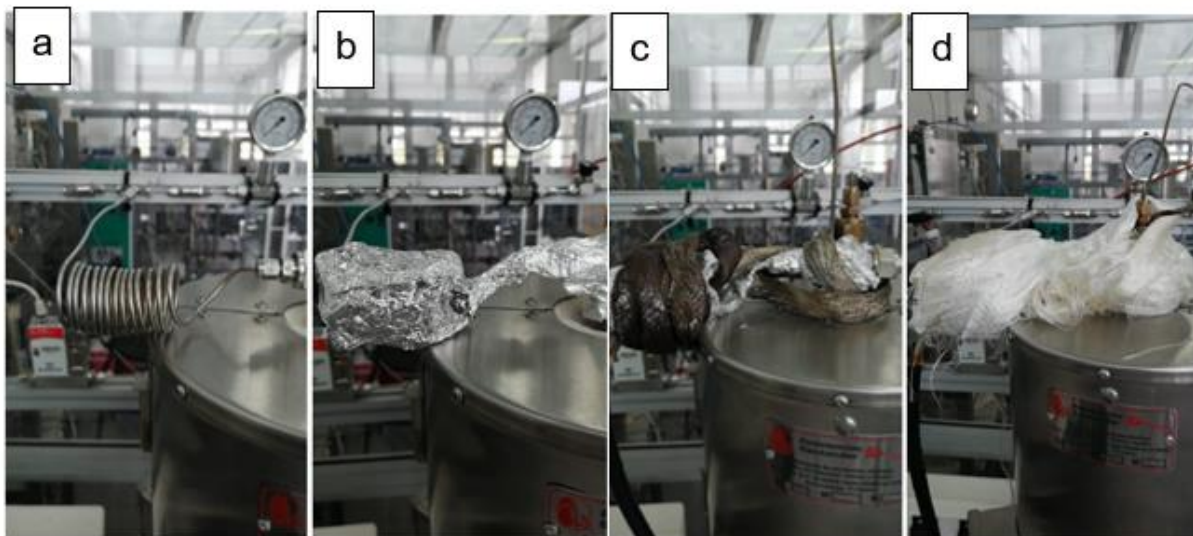
Apéndice A. Imágenes reales del sistema de reacción.



En la Figura A.2 se puede observar la configuración realizada para el pre-calentamiento del alimento antes de entrar al reactor, en (a) se puede ver la tubería en espiral, (b) presenta el recubrimiento con aluminio para evitar la disipación del calor, (c) se puede ver la manta de calentamiento ajustada y en (d) se observa la manta térmica para evitar un alto intercambio de calor con el ambiente.

Figura A.2.

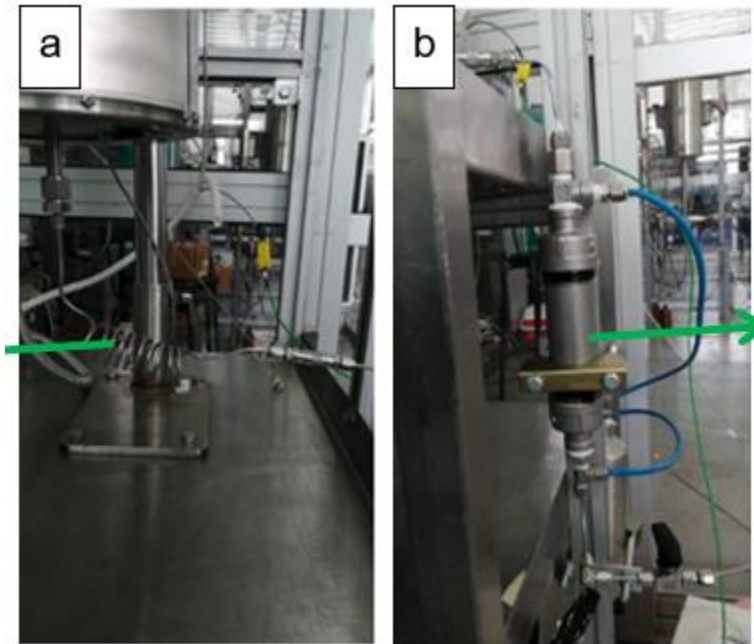
Fotografía de la configuración del precalentamiento



Por último, la Figura A.3 presenta la configuración adoptada para la recolección de los productos de reacción, (a) es la fotografía de la tubería en espiral y (b) es el condensador antes de la salida de los productos para evitar la volatilización.

Figura A.3.

Fotografía de la zona de enfriamiento del sistema de reacción



Apéndice B. Isotermas de adsorción/desorción de Ar y valores de área superficial zeolita ZSM-5.

Área superficial BET: 433.1589 m²/g

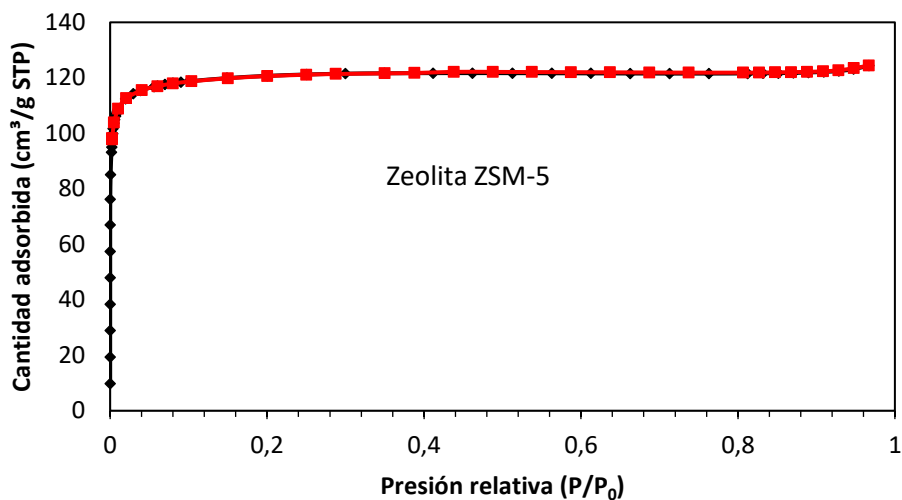
Área microporosa t-Plot : 398.3826 m²/g

Área superficial externa t-Plot: 34.7763 m²/g

Figura B.1.

Isotermas de adsorción/desorción de Ar de Zeolita ZSM-5

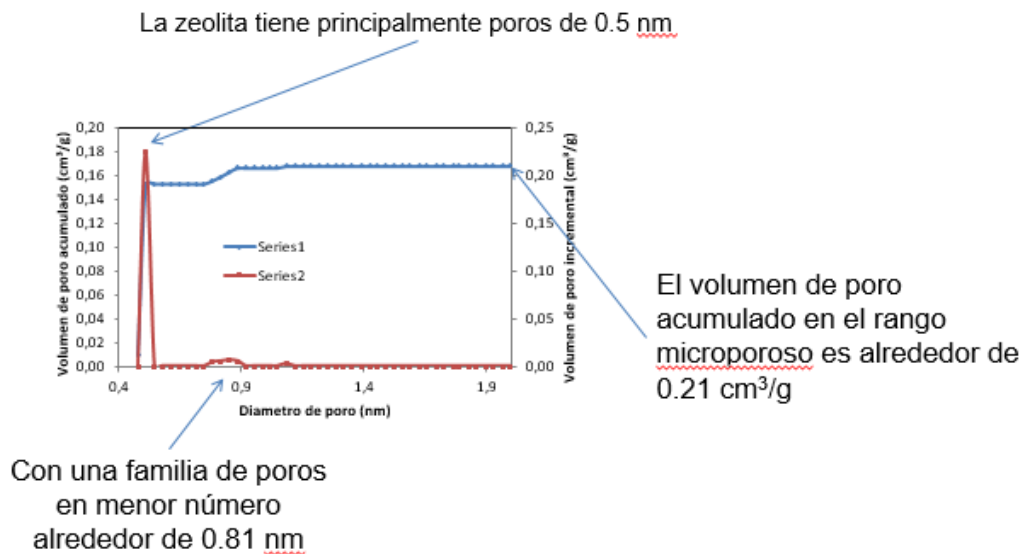
Apéndice B. Isotermas de adsorción/desorción de Ar y valores de área superficial zeolita ZSM-5.



Análisis de la microporosidad-Non-Local Density Functional Theory.

Figura B.2.

Análisis de la microporosidad-Non-Local Density Functional Theory.

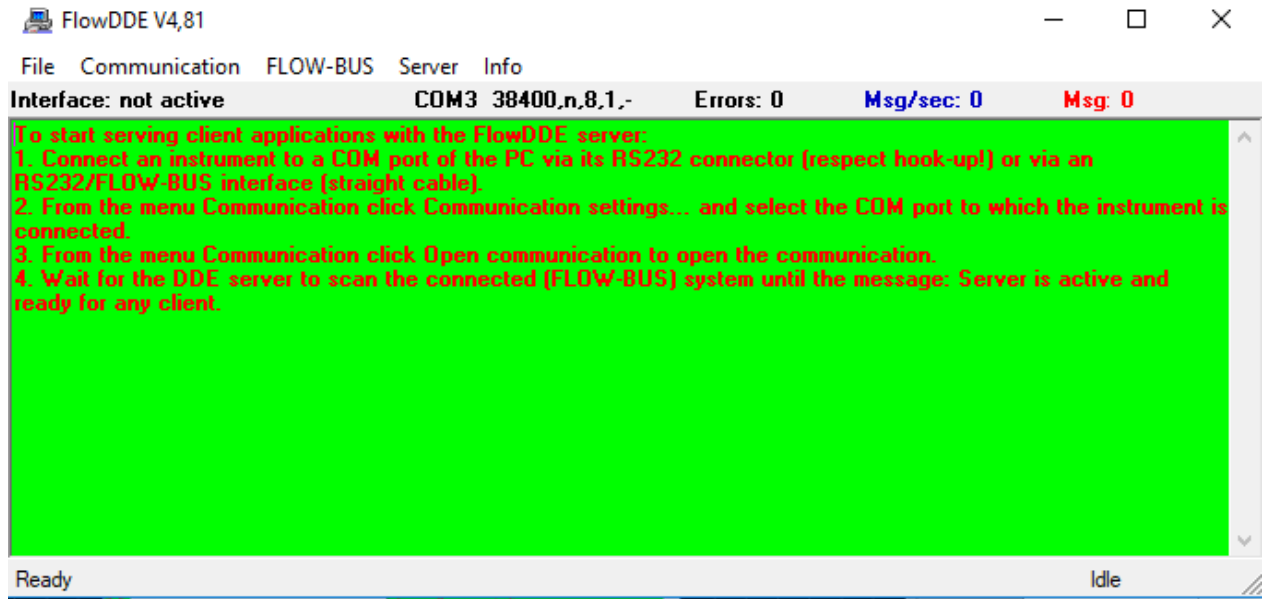


Apéndice C. Programas del controlador de flujo

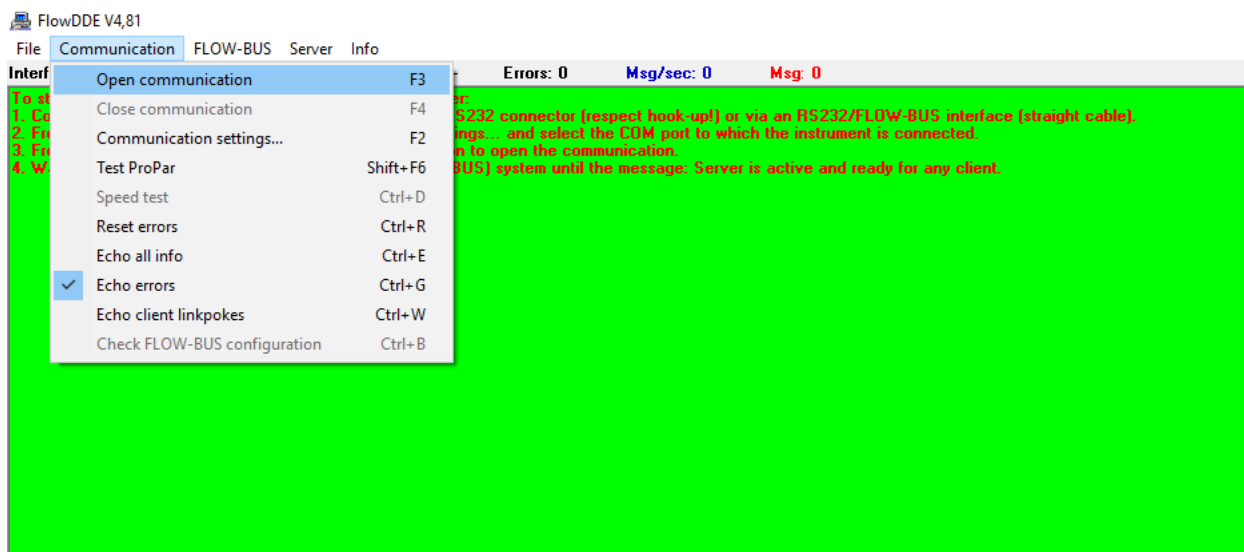
Instrucciones para encendido de los programas FlowDDE V4, 81 y FlowPlot V3.35.

1. Abra FlowDDE V4,81

Apéndice C. Programas del controlador de flujo

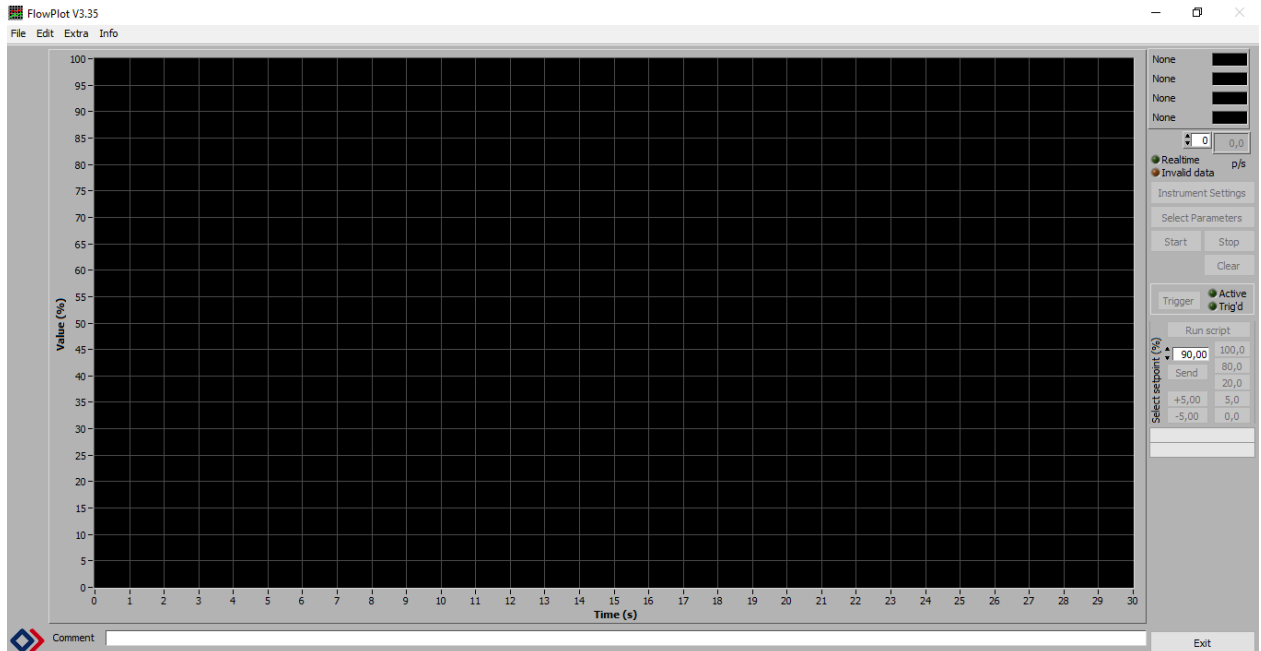


En “Communication” seleccione “Open communication”

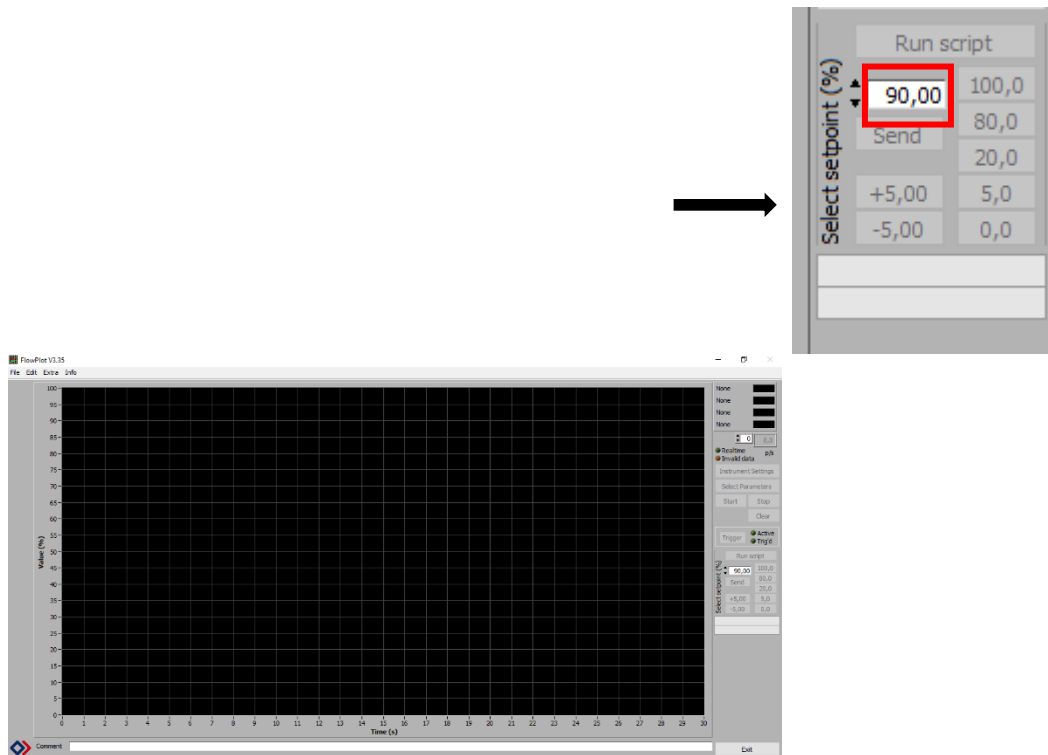


En la pantalla del programa aparecerá al final un texto que dice “Server is active and ready for any client” y en la esquina inferior izquierda del programa dirá “Ready”. Esto indica que el programa ya está listo.

Seguido, abra FlowPlot V3.35



A la derecha busque “Select setpoint (%)”

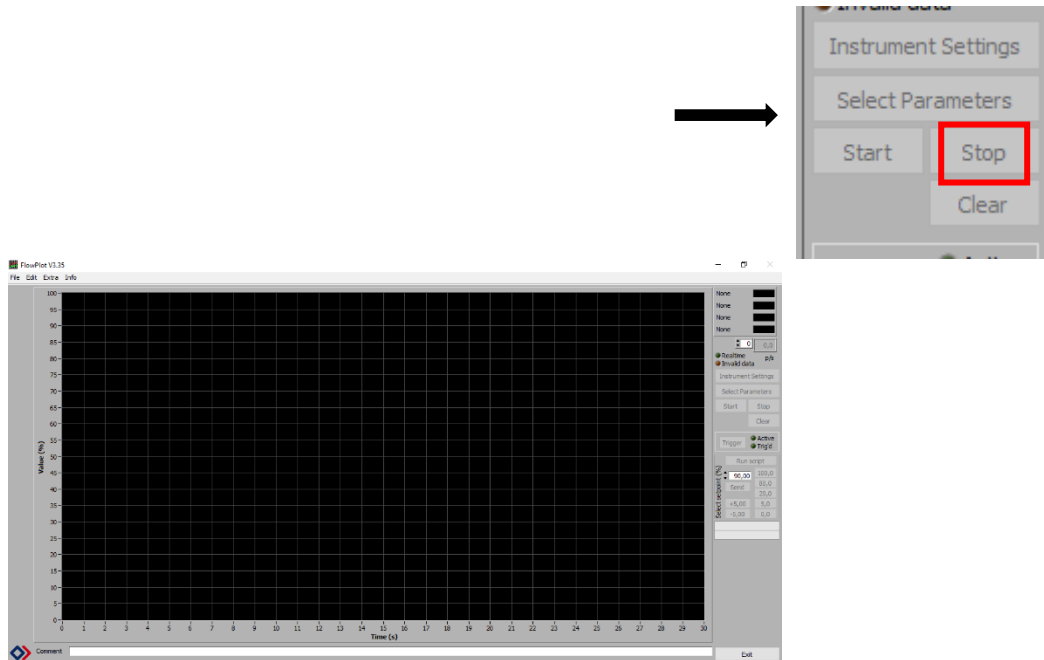


Cambie al flujo deseado (en nuestro caso es 60,00% para el secado del catalizador y 9,50% para la reacción).

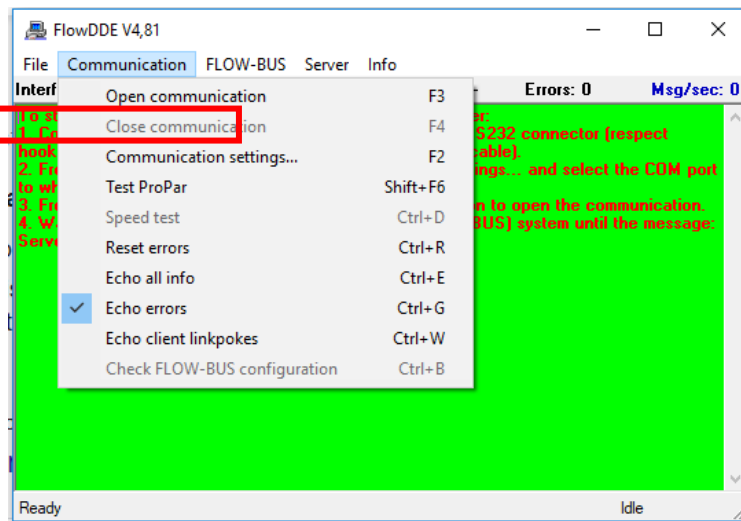
Por último, de click en “Send”

Instrucciones de apagado de los programas FlowDDE V4,81 y FlowPlot V3.35.

En FlowPlot V3.35 de click en “Stop”



Abra FlowDDE V4, 81, En "Communication" seleccione "Close communication"



En la pantalla del programa aparecerá al final un texto que dice "Communication to FLOW-BUS forced to stop".

Cierre los dos programas

