

MODELADO MATEMÁTICO DE LA OBTENCIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO A PARTIR DE FRUCTOSA

Nagel, Pablo

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE-UNL

Directora: Veizaga, Natalia
Codirectora: Rodríguez, Virginia

Área: Ingeniería

Palabras claves: Ácido levulínico, Fructosa, Modelado matemático.

INTRODUCCIÓN

El creciente interés por el desarrollo de productos y procesos sustentables ha llevado a que la comunidad científica centre sus esfuerzos en aprovechar recursos renovables y de bajo impacto para el medio ambiente. Entre estos recursos se encuentra la biomasa, una materia prima con alta grado de disponibilidad y gran aplicabilidad en el ámbito de los biocombustibles y los productos químicos. Su alto contenido de carbohidratos, como la fructosa, puede ser aprovechado mediante su deshidratación en 5-hidroximetilfurfural y su posterior rehidratación en ácido fórmico y ácido levulínico. Este último es un compuesto fundamental en la industria química, sirviendo como precursor de una gran variedad de productos finales. Previo a su producción a escala industrial, es necesario estudiar la reacción a nivel laboratorio. Para lograr la optimización del proceso y adoptar una adecuada estrategia de control, es necesario modelarla mediante cálculos matemáticos, logrando predecir el comportamiento del sistema reaccionante. De este modo se previenen resultados inesperados por alteraciones en las condiciones de reacción o formación de compuestos indeseables, como los humins en este caso en particular.

OBJETIVOS

Obtener los parámetros cinéticos que permitan modelar el sistema reaccionante para un reactor tanque discontinuo a partir de información recopilada de literatura.

METODOLOGÍA

La reacción modelada fue la correspondiente al proceso de deshidratación de fructosa (F) para obtener 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) y la posterior hidratación del 5-HMF formado para obtener ácido levulínico (AL) y ácido fórmico (AF). La Figura 1 muestra esta reacción de forma detallada mientras que la Ecuación 1 lo hace de forma simplificada, utilizando la nomenclatura presentada, donde k_1 y k_2 son constantes cinéticas, que varían en función de la temperatura.

Título del Proyecto: Generación de energías limpias y productos de mayor valor a partir de biomasa residual de la Región Litoral
Instrumento: PUE
Año de convocatoria: 2016
Organismo Financiador: CONICET
Director: Sedran, Ulises

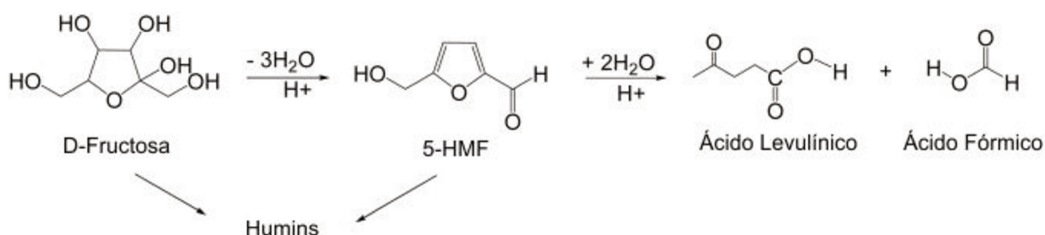


Figura 1 – Reacción en estudio.



Se resolvieron los balances de masa para obtener el sistema de ecuaciones diferenciales correspondientes a un reactor tanque discontinuo, partiendo la Ecuación 2.

$$r_j = -\frac{dC_j}{dt} \quad (2)$$

donde r es la velocidad de reacción expresada para el compuesto j (F, 5-HMF, AL o AF), C_j es la concentración molar de la especie j y t es el tiempo de reacción.

En una primera instancia se plantearon las siguientes hipótesis:

- Reacciones irreversibles con cinética de primer orden pseudo-homogéneas.
- No hay formación de productos secundarios (Humins – H).
- Temperatura y presión constantes.
- Concentraciones iniciales (C_0) nulas de los diferentes productos.
- Líquidos con densidad constante.

Con el fin de evaluar la incidencia de la formación de humins se modeló también el sistema teniendo en cuenta su producción, a partir de F, 5-HMF o de ambos, según las Ecuaciones 3 y 4.



Información experimental y ajuste de datos

Se recopilaron datos experimentales de los trabajos de Son *et al.* (2012), que estudiaron la síntesis de AL a partir de F empleando la resina comercial Amberlite-15 (catálisis heterogénea) y de Swift *et al.* (2014), que estudiaron la reacción empleando HCl como catalizador (catálisis homogénea). Esta información estaba constituida por la concentración del reactivo en función del tiempo, conversiones y rendimientos de los diferentes productos. A partir de los datos de concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo, se obtuvieron los parámetros cinéticos que ajustan los datos experimentales al modelo matemático planteado. Este ajuste se realizó de dos maneras: i) cuando fue posible, se resolvió analíticamente el sistema de ecuaciones diferenciales y se linealizó la expresión resultante, obteniendo el valor de k_1 , para luego, mediante una relación matemática, determinar k_2 (en el caso de ausencia de humins), y ii) se empleó el software MATLAB R2015a como herramienta de cálculo, desarrollando un script que permitió resolver el sistema mediante un método numérico estándar para ecuaciones diferenciales “stiff” y, obtener los

valores de las constantes cinéticas minimizando el error entre los valores experimentales y los teóricos obtenidos.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales para el sistema con formación de humins a partir de F y 5-HMF, se obtienen las Ecuaciones 5-8 que describen el avance de la reacción.

$$C_F = C_{F0}e^{-K_1t} \quad (5)$$

$$C_{5-HMF} = \frac{k_1}{K_2 - K_1} C_{F0}(e^{-K_1t} - e^{-K_2t}) \quad (6)$$

$$C_{AL} = C_{AF} = C_{F0}k_1k_2 \left(\frac{1}{K_1K_2} + \frac{e^{-K_2t}}{K_2(K_2 - K_1)} - \frac{e^{-K_1t}}{K_1(K_2 - K_1)} \right) \quad (7)$$

$$C_H = \frac{C_{F0}k_3}{K_1}(1 - e^{-K_1t}) + \frac{k_4 \cdot k_1}{K_2 - K_1} \cdot C_{F0} \left(\frac{K_2 - K_1}{K_1K_2} + \frac{e^{-K_2t}}{K_2} - \frac{e^{-K_1t}}{K_1} \right) \quad (8)$$

donde $K_1 = k_1 + k_3$ y $K_2 = k_2 + k_4$.

Modelado matemático y ajuste de datos experimentales

Habiendo procesado la información de los trabajos presentados por Son *et al.* (2012) y Swift *et al.* (2014) se resumen las condiciones de reacción en la Tabla 1.

Tabla 1 – Condiciones operativas.

Catalizador	Amberlite – 15	Solución HCl/KCl
Temperatura [K]	393	393
Concentración catalizador [g/l]	66,67	0,35*
Concentración inicial de F [M]	0,277	0,55

*Referido a la concentración de HCl correspondiente a una solución buffer de pH 1,1.

La Figura 2a compara el avance de reacción experimental con el teórico luego de haber determinado los valores de constante cinéticas mediante el método de linealización para el catalizador de Amberlite - 15. La Figura 2b muestra los resultados de las simulaciones realizadas en MATLAB, obteniendo los mejores resultados cuando se minimizó el error entre los valores experimentales y teóricos del 5-HMF y de la F.

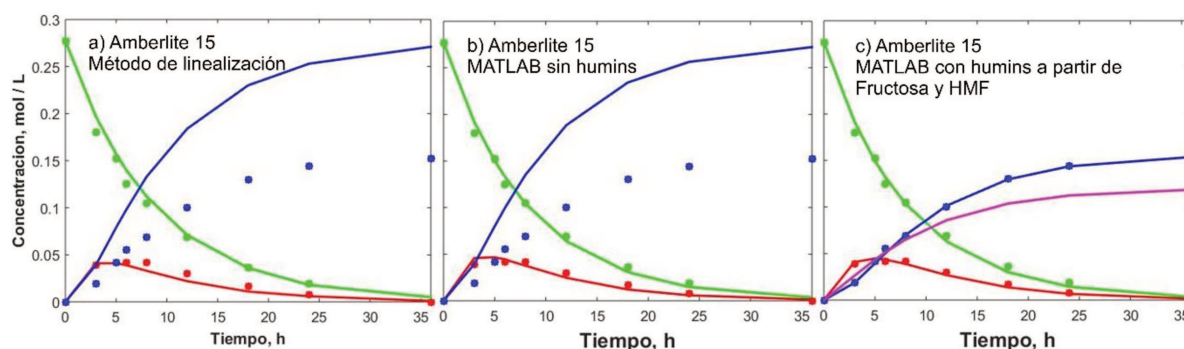


Figura 2 – Avance de reacción para catalizador Amberlite – 15. Puntos: Datos experimentales / Línea continua: Valores teóricos. Verde: F, Rojo: 5-HMF, Azul: AL, Magenta: Humins.

En ambos casos se observa una gran desviación en el ajuste para el AL. La Figura 2c muestra la evolución de la reacción teniendo en cuenta la formación de humins a partir de F y 5-HMF en simultáneo, así como también, minimizando el error para F, 5-HMF y AL. En este caso, el modelo ajusta perfectamente a los datos experimentales (k_1 : 0,094 1/h, k_2 : 0,2317 1/h, k_3 : 0,028 1/h y k_4 : 0,0882 1/h), por lo que se podría suponer que, bajo estas condiciones de reacción, existe formación de humins.

Por otro lado, la Figura 3a muestra el ajuste de los datos experimentales para el catalizador homogéneo de HCl/KCl luego de determinar los parámetros mediante linealización. La principal diferencia entre los datos experimentales y los teóricos se da en el AL y el AF. Por un lado, presentan diferente concavidad para tiempos superiores a los 20 minutos. Asimismo, se observa que las concentraciones experimentales de AF y de AL no son las mismas, como lo indicaría el modelo. Ambas diferencias pueden deberse a la formación de productos secundarios, como los humins u otros compuestos, que alteran el avance de la reacción. La Figura 3b muestra el ajuste cuando se minimiza el error de F, 5-HMF y AL haciendo uso de la simulación en MATLAB. El error disminuye con respecto al caso anterior y tanto los valores teóricos como experimentales presentan la misma tendencia. Sin embargo, aún no se consigue una buena aproximación. En la Figura 3c, donde se tuvo en cuenta la formación de humins a partir de F, se logra un mejor ajuste (k_1 : 0,0144 1/min, k_2 : 0,0131 1/min, k_3 : 0,0047 1/min).

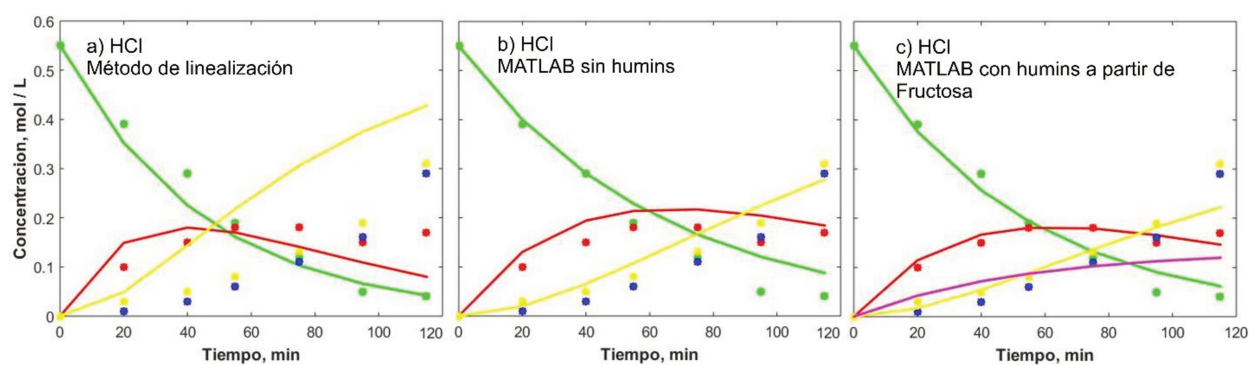


Figura 3 – Avance de reacción para catalizador HCl/KCl. Puntos: Datos experimentales / Línea continua: Valores teóricos. Verde: F, Rojo: 5-HMF, Azul: AL, Amarillo: AF (superpuesto con línea continua azul), Magenta: Humins.

En ambos casos, tanto en catálisis homogénea como heterogénea, se puso en evidencia la importancia de considerar la formación de humins como productos secundarios de reacción. La diferencia en el ajuste obtenido considerando su formación y despreciándola es muy significativa. Esto se podría traducir en resultados inesperados a la hora de llevarlo a la práctica.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A., 2010. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chem*, 12, 1493-1513.

Son P.A., Nishimura S., Ebitani K., 2012. Synthesis of levulinic acid from fructose using Amberlyst-15 as solid acid catalyst. *Reac Kinet Mech Cat*, 106, 185-192.

Swift T.D., Bagia C., Choudhary V., George P., Nikolakis V., Vlachos D.G., 2014. Kinetics of homogeneous Brønsted acid catalyzed fructose dehydration and 5-hydroxymethyl furfural rehydration: a combined experimental and computational study. *ACS Catal*, 4, 259-267.