

## La obtención de acroleína a partir de la deshidratación catalizada de glicerol por medio del empleo de la Teoría de Funcionales de la Densidad

V. Domínguez \*, J. Aguilar #

Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Azcapotzalco

Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, D.F. México, 02200

(Received: February 26th, 2016; Accepted: July 25th, 2016)

Se presenta un estudio basado en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) sobre el mecanismo de la doble deshidratación del glicerol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) catalizada por un ácido orgánico para formar acroleína (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O). Como base para sugerir el mecanismo de reacción se obtuvieron las geometrías de los intermediarios y estados de transición, cuya conectividad fue generada a partir del seguimiento de la Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC, por sus siglas en inglés). Partiendo de esta información se plantea un mecanismo paso a paso (no concertado) del cual se muestra su energética.

A Density Functional Theory (DFT) based study about the reaction mechanism of double dehydration of glycerol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) catalyzed by an organic acid to form acrolein (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O) is presented. The geometries were obtained as basis for suggesting the reaction mechanism. The connectivity between intermediaries and transition states was generated from the monitoring of the Intrinsic Reaction Coordinate (IRC). Considering this information a step by step reaction mechanism is proposed which includes its corresponding energetic.

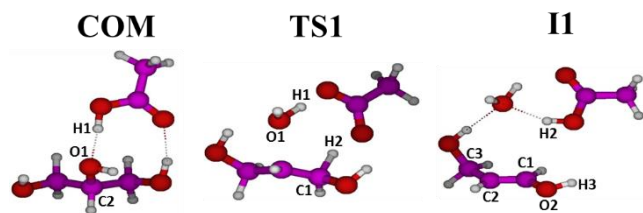
### Introducción

La acroleína, también conocida como 2-propenal, acetaldehído o aldehído acrílico es el aldehído insaturado más simple y ampliamente utilizado como un material intermedio para la producción de ácido acrílico, resina de poliéster, metionina, poliuretano, acrilonitrilo, entre otros productos. Actualmente, la acroleína se produce industrialmente por la oxidación de propileno derivado del petróleo [1], debido a la diferencia significativa de precios en comparación con el glicerol crudo, la acroleína es un producto preferido entre otros derivados de la química del glicerol [2]. Durante los últimos años se han llevado a cabo diversos estudios sobre la conversión catalítica de glicerol en acroleína. De Oliveira y col. [3] estudiaron la deshidratación del glicerol empleando zeolitas ácidas como zeolita β y zeolita Y para la formación de glicerol, además de la acroleína se observó que la hidroxiacetona es otro producto de la reacción. Gu y col. [4] han estudiado la deshidratación en fase gaseosa de glicerol a acroleína y han propuesto que los sitios ácidos de Brønsted debidos a la presencia de agua coordinada con níquel fueron los sitios activos para la producción de acroleína a partir de la deshidratación del glicerol. Zhao y col. [5] investigaron la reacción de deshidratación de glicerol en montmorillonita-cálcica (Ca<sup>2+</sup>-MONT) activada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y concluyeron que la montmorillonita activada (H<sup>+</sup>-MONT) jugó un rol crítico en la deshidratación catalítica de glicerol. De estos trabajos es claro que para la obtención de acroleína a partir de glicerol se necesita de un catalizador ácido, además se sabe bajo qué condiciones se favorece la conversión del glicerol y/o la selectividad hacia la acroleína, sin embargo se desconocen los procesos a nivel molecular que experimentan las moléculas involucradas en la reacción. Por lo tanto, no es posible conocer a detalle los requerimientos energéticos involucrados en la formación de los intermediarios y los estados de transición que permitan proponer un posible

mecanismo de reacción. En este sentido, el estudio de la reacción de la formación de acroleína a partir de glicerol comenzó con el trabajo de Nimlos y col [6] a principios del siglo pasado. Este grupo estudió la auto-deshidratación del glicerol neutro y la deshidratación de la molécula de glicerol en presencia de un protón (H<sup>+</sup>). Considerando la energética del mecanismo de auto-deshidratación, este grupo considera que la deshidratación sólo puede llevarse a cabo a temperaturas similares a las requeridas en reacciones de combustión o pirolíticas. Sin embargo, hacen notar que es posible que la temperatura de reacción para la deshidratación disminuya por medio de la adición de ácidos. Esta suposición se basa en estudios computacionales en los que se puso de manifiesto que en el caso de alcoholes, la energía de activación en las reacciones de deshidratación disminuye significativamente en alcoholes protonados respecto a la ocurrida en alcoholes neutros (auto-deshidratación) [7]. Distinto al trabajo de Nimlos, en el que el primer intermediario en la reacción de deshidratación de glicerol es un compuesto enólico, Laino y col [8] proponen que el glicidol es el primer intermediario y que el paso determinante de la reacción es la formación de éste. En este punto es importante mencionar que en ninguno de los trabajos de Nimlos y Laino citados se considera de manera explícita la molécula de ácido que participa como catalizador en la reacción.

Tomando en cuenta lo anterior, el desarrollo de este trabajo se centra en proponer un mecanismo para la reacción de deshidratación de glicerol en el cual de manera explícita se considera una molécula de ácido acético como catalizador de la reacción. Particularmente, se pondrá especial interés en el procedimiento empleando en la búsqueda de los estados de transición así como en la comprobación de los modos normales de vibración de estas geometrías. Considerando que el objetivo de este trabajo es la propuesta de un mecanismo de reacción, ésta no puede hacerse sólo con las geometrías de los estados de transición, por lo cual además

\* [vdds@correo.azc.uam.mx](mailto:vdds@correo.azc.uam.mx), # [apj@correo.azc.uam.mx](mailto:apj@correo.azc.uam.mx)



**Figura 1.** Geometrías del complejo glicerol-ácido acético (COM), el primer estado de transición (TS1) y el intermediario enólico (I1).

de éstas geometrías se presentan las obtenidas para los intermediarios a partir del seguimiento de la coordenada intrínseca de reacción. (IRC, por sus siglas en inglés).

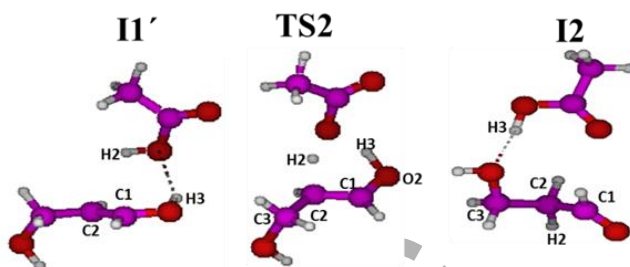
### Detalles computacionales

Para el desarrollo de este trabajo se empleó en todo momento la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) [9,10] como se encuentra implementada en el programa deMon2k [11]. El mecanismo de reacción considerado para la obtención de acroleína a partir de la deshidratación catalizada de glicerol es un mecanismo paso a paso. Para cada optimización de geometría de reactivos, intermediarios y estados de transición, así como para el seguimiento de la coordenada intrínseca de reacción se utilizó el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [12] y las funciones de base TZVP. Para la búsqueda de los estados de transición de la reacción se empleó un algoritmo jerárquico [13] el cual combina el método de interpolación de silla doble extremo [14] con el método *uphill* en la región de confianza [15,16]. La conectividad de reactivos, estados de transición, intermediarios y/o productos fue generada a partir del seguimiento de la IRC con el método de González-Schlegel [17,18]. Las geometrías de partida para el reactivo (glicerol) y el catalizador (ácido acético) fueron tomadas del *Chemistry WebBook* del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés) [19].

### Resultados y discusión

#### Primera deshidratación

Este estudio inició con la optimización de geometría del glicerol y el ácido acético de forma separada, posteriormente se buscó y optimizó la geometría del primer estado de transición de la reacción (TS1). A partir de la geometría optimizada TS1 se llevó a cabo el cálculo del seguimiento de la IRC y se obtuvieron las estructuras del complejo (COM) y el primer intermediario de la reacción (I1). En la Figura 1, se puede observar que el primer paso de la reacción de deshidratación tiene lugar en el grupo hidroxilo central del glicerol. Esta etapa de la reacción se origina a partir de la interacción ácido/base del glicerol y el ácido acético. En este sentido, el átomo de oxígeno (O1), unido al carbono central (C secundario, C2) de la molécula de glicerol, interactúa con el átomo de hidrógeno (H1) del grupo HO del ácido acético. Se puede considerar que el mecanismo es paso a paso debido a que en la geometría del primer estado de transición (TS1) se observa que el grupo hidroxilo, anteriormente unido al



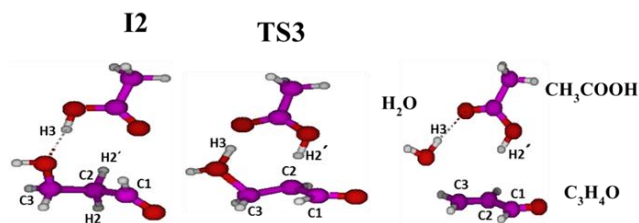
**Figura 2.** Geometrías del complejo después de la desorción de agua ( $-H_2O$ ), el segundo estado de transición (TS2) y el segundo intermediario (I2).

carbono C2 de la molécula de glicerol del complejo, forma una molécula de agua (HO1-H1) y el átomo de hidrógeno (H2) unido al carbono primario (C terminal, C1) empieza a ser atraído por el carbonilo del ácido acético. La geometría de TS1 fue confirmada como un estado de transición a partir de que en la diagonalización de la matriz Hessiana, de este cálculo se obtuvo que sólo un valor propio de la matriz presenta un valor negativo igual a  $-517\text{cm}^{-1}$ . El primer intermediario de la reacción es un intermediario enólico (I1) en cuya geometría se puede observar que el átomo H2 es el causante de que la molécula de catalizador sea vuelta a formar, dando como resultado que entre los átomos de carbono C1 y C2 se forme un doble enlace.

Se puede afirmar que efectivamente entre los átomos de carbono C1 y C2 se forma un doble enlace debido a que, además de la disminución en la distancia de enlace ( $1.5310 \text{ \AA}$  en el complejo respecto a  $1.3368 \text{ \AA}$  en el intermediario enólico), los carbonos presentan hibridación del tipo  $sp^2$  (característica de un doble enlace) debido a que los ángulos diedros (H-C2-C1-H y C3-C2-C1-O2) son de  $178.19^\circ$  y  $178.39^\circ$ , respectivamente, confirmando que el primer intermediario es un enol. Desde el punto de vista energético el primer paso de la reacción es endotérmico. A cero Kelvin, la reacción de deshidratación muestra una energía de activación de  $46.4 \text{ kcal/mol}$ , mientras que la diferencia de energía ( $\Delta E_0$ ) entre el complejo y el intermediario enólico es de  $9.7 \text{ kcal/mol}$ , y si se considera la eliminación de agua  $\Delta E_0$  llega a  $13.2 \text{ kcal/mol}$ .

#### Eliminación de agua y tautomerismo cetoenólico

En la Figura 2 se observa que la estructura del primer intermediario cambia después de la eliminación de agua (I1'), sin embargo esta estructura sigue representando un enol. Respecto al primer intermediario, la distancia de enlace entre los átomos de carbono C1-C2 aumenta de  $1.3368 \text{ \AA}$  (I1) a  $1.3467 \text{ \AA}$  en la estructura del enol después de la eliminación de agua (I1') manteniéndose los ángulos diedros H-C2-C1-H y C3-C2-C1-O2 constantes. Como se puede notar de la Figura 2, después de la eliminación de agua la molécula de enol, en presencia del catalizador ácido, experimenta un tautomerismo cetoenólico. La tautomerización del enol comienza con la interacción del átomo de hidrógeno (H3), unido al átomo de carbono C1 del enol, (I1') con el grupo hidroxilo del catalizador. En la estructura del segundo estado de transición (TS2) se observa que el átomo de hidrógeno H2, del grupo hidroxilo del catalizador, es atraído por el átomo de carbono



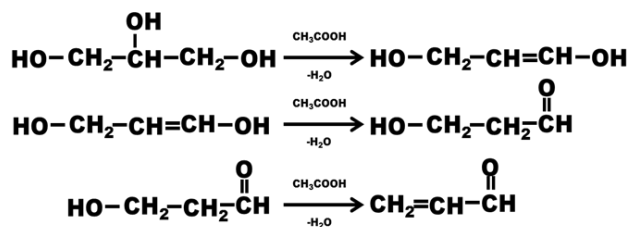
**Figura 3.** Geometrías del segundo intermediario (I2), el tercer estado de transición (TS3) y los productos de la segunda reacción de deshidratación (acroleína y agua).

C2 del enol (I1'). Este hecho tiene como consecuencia que la hibridación del carbono C2 empieza a cambiar de una hibridación  $sp^2$  en el enol (I1') hasta una  $sp^3$  en el segundo intermediario (I2). Lo anterior se ve reflejado en la pérdida de la planaridad de los ángulos diedros H-C2-C1-H ( $178.19^\circ$ ) y C3-C2-C1-O2 ( $178.39^\circ$ ) en la estructura del enol (I1') respecto a los correspondientes ángulos en el segundo intermediario (I2) los cuales tienen medidas de  $137.57^\circ$  y  $170.2^\circ$ . Al igual que en el caso del primer estado de transición (TS1), la geometría de la estructura TS2 fue confirmada como un estado de transición a partir de la diagonalización de la matriz hessiana, de donde se obtuvo que sólo un valor propio de la matriz presenta un valor negativo igual a  $-1323\text{cm}^{-1}$ .

Así, en la geometría del segundo intermediario (I2), se pueden observar las estructuras del 3-hidroxipropanal y el ácido acético regenerado. En este caso el protón H3 es el causante de que la molécula de catalizador sea vuelta a formar, dando como resultado que el átomo de oxígeno que cedió al protón H3 forme un doble enlace con C1 ( $1.225 \text{ \AA}$ ). Comparando las energías de las estructuras de los estados de transición respecto a la energía del complejo (COM, Figura 1), la correspondiente al estado de transición TS2 es menor en energía ( $24.5 \text{ kcal/mol}$ ) respecto a la estructura del primer estado de transición TS1 ( $46.4 \text{ kcal/mol}$ ). La tautomerización es ligeramente exotérmica ( $0.7 \text{ kcal/mol}$ ) siendo más estable la estructura ceto (I2) respecto a la enol (I1'). Considerando la geometría del enol (I1'), la energía de activación de la tautomerización es de  $11.3 \text{ kcal/mol}$ .

#### Deshidratación del 3-hidroxipropanal

En la Figura 3 se muestra el tercer y último paso de la conversión catalizada de glicerol a acroleína. Este último paso consiste en la reacción de deshidratación del 3-hidroxipropanal (3HPA). Esta reacción comienza con la migración concertada de los protones H2' y H3. La migración del protón H2', enlazado con el átomo de carbono C2 del 3HPA, hacia el carbonilo del catalizador y la migración del protón H3, enlazado al átomo de oxígeno del grupo hidroxilo del catalizador, hacia el átomo de oxígeno del único grupo hidroxilo del 3HPA. Como resultado de la migración del protón H3, éste empieza a formar una molécula de agua con el grupo OH unido al átomo de carbono C3, la cual presenta un ángulo H3-O-H de  $107.5^\circ$  en la estructura del tercer estado de transición (TS3). Si bien se puede apreciar en la estructura TS3 que entre el carbono C3 y la molécula de agua existe una fuerte interacción, la distancia C3-OH ( $1.7 \text{ \AA}$ ) se ve incrementada al compararla con la presente en el

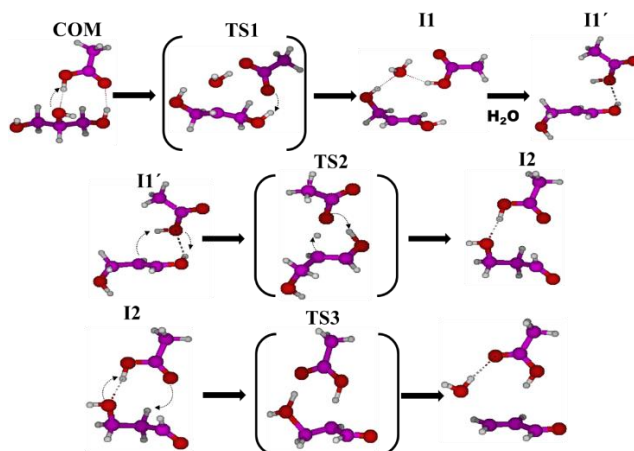


**Figura 4.** Reacciones a partir de las cuales la molécula de glicerol es formada partiendo del glicerol

segundo intermediario I2 ( $1.4 \text{ \AA}$ ). De manera consecuente con las migraciones protónicas se puede notar que la estructura del segundo intermediario, a medida que la reacción avanza, adquiere planaridad. Como producto de esta reacción se obtiene una molécula de acroleína en donde los átomos de carbono C2 y C3 adquieren nuevamente una hibridación del tipo  $sp^2$ . Comparando las distancias de enlace de los átomos de carbono C2 y C3 ( $1.521 \text{ \AA}$  en segundo intermediario contra  $1.344 \text{ \AA}$  en la acroleína) podemos afirmar que a cada uno de estos dos carbonos adquiere una hibridación  $sp^2$  ya que entre estos se formó un doble enlace, además de que los ángulos diedros H-C2-C3-H, C1-C2-C3-H y O-C1-C2-C3 son de  $178.6^\circ$ . De esta manera, como productos de la reacción de deshidratación se obtiene una molécula de agua, una de acroleína y, como en cada paso de la reacción, la molécula del catalizador. Al igual que en el caso de los primeros estados de transición (TS1 y TS2), la geometría de la estructura TS3 fue confirmada como un estado de transición a partir de la diagonalización de la matriz hessiana, de donde se obtuvo que sólo un valor propio de la matriz presenta un valor negativo igual a  $-712\text{cm}^{-1}$ .

#### Resumen de resultados

Considerando la información obtenida en este estudio es posible plantear que la obtención de acroleína a partir de la conversión catalizada de glicerol sigue tres pasos: el primero es la deshidratación del glicerol en el carbono central, seguida de un equilibrio tautomérico y finalmente la deshidratación del 3-hidroxipropanal (Figura 4) los cuales pueden llevarse a cabo siguiendo un mecanismo de reacción como el que se propone en la Figura 5.



**Figura 5.-** Mecanismo de reacción propuesto para la obtención de acroleína a partir de la deshidratación catalizada de glicerol.

En la Figura 5 se puede observar a detalle el mecanismo de reacción a partir del cual es posible formar una molécula de acroleína partiendo de glicerol empleando al ácido acético como catalizador. Considerando la geometría del complejo (COM), es posible inferir que la energía de activación del primer estado de transición (TS1) es la más significativa (46.9 kcal/mol) debido a que para llegar a esta geometría es necesaria la ruptura de dos enlaces: el primero formado por el protón y el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo del ácido acético, y el segundo formado entre el átomo de oxígeno y el carbono central en la molécula de glicerol. Se podría pensar que una situación similar existe entre el primer intermediario (I1) y el segundo estado de transición (TS2), sin embargo para pasar de I1 hasta TS2 es necesario romper dos puentes de hidrógeno presentes en I1 para eliminar el agua y a partir de I1' sólo es necesaria la ruptura del enlace entre el protón y el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo en el ácido acético. Como en el caso del TS1, la geometría del TS3 también presenta la formación de una molécula de agua, misma que es generada por la migración del protón del ácido acético al 3HPDA. Sin embargo, a diferencia del TS1 en el que el catalizador se restituye a partir de la migración de un átomo de hidrógeno unido a un carbono primario, en el caso del TS3 esta restitución se origina a partir de la migración de un átomo de hidrógeno unido a un carbono secundario. Ahora bien, es importante resaltar que los valores absolutos de las frecuencias características de los estados de transición concuerdan con las energías de activación, esto es, la frecuencia característica con el valor absoluto menos significativo corresponde a la mayor energía de activación y la frecuencia característica cuyo valor absoluto es el más significativo corresponde a la menor energía de activación. De esta manera, el valor absoluto de la frecuencia característica del primer estado de transición es de 517 cm<sup>-1</sup> y es la menos significativa respecto a las de los otros dos estados de transición de la reacción, 1323 cm<sup>-1</sup> y 712 cm<sup>-1</sup> para el TS2 y TS3, respectivamente. Como se esperaba, la energía de activación para el TS1 es la más significativa (46.9 kcal/mol) respecto a las dos restantes 11.3 kcal/mol y 26.6 kcal/mol para el TS2 y TS3, respectivamente. Y como ya se mencionó, la mayor frecuencia (1323 cm<sup>-1</sup>) corresponde con la menor energía de activación (11.3 kcal/mol), que en este caso es la del equilibrio tautomérico. Finalmente, en la Figura 6 se puede observar la energética completa referente al mecanismo de reacción propuesto para la obtención de acroleína a partir de la deshidratación catalizada de glicerol.

## Conclusiones

El mecanismo de reacción propuesto en este trabajo, en el cual se tomó de manera explícita el tratamiento *all-electron* de una molécula de ácido acético, es factible. El mecanismo consta de tres pasos y en cada uno de ellos, siguiendo la IRC, la estructura del ácido acético es recuperada. Por lo tanto, se puede considerar que efectivamente, el ácido acético actúa como un catalizador de la reacción. El paso determinante de la reacción es la primera deshidratación con una energía de activación de 46.4 kcal/mol, lo cual concuerda con la menor frecuencia vibracional (- 512 cm<sup>-1</sup>) de los tres estados de

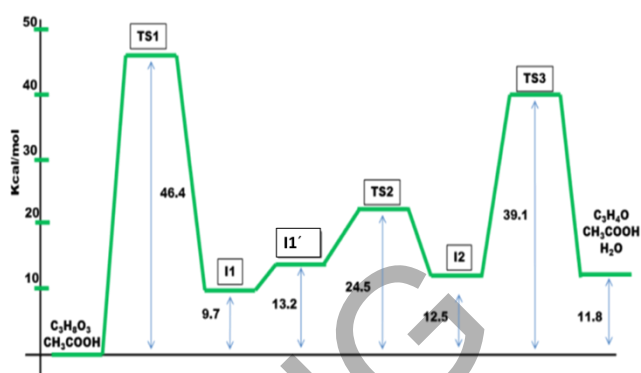


Figura 6. Energética de la obtención de acroleína a partir de la deshidratación catalizada de glicerol.

transición. Sin embargo la energía de activación (26.6 kcal/mol) de la segunda deshidratación no es un paso despreciable desde el punto de vista energético. Respecto a la estructura de los intermediarios I1, I1' e I2, la hibridación de los carbonos C1 y C2 determina el tipo de enlace (simple, doble o triple) entre ellos. En el caso de I1, es químicamente aceptado que cuando entre dos carbonos existe un doble enlace, entonces cada uno de ellos presenta una hibridación sp<sup>2</sup>, cuya principal característica es la formación de un plano entre los carbonos (sp<sup>2</sup>) y el distinto par de átomos a que cada uno de los carbonos, por separado, se encuentra unido. De esta forma, podemos asegurar que los intermediarios I1 e I1' representan un enol debido a que los ángulos diedros H-C2-C1-H y C3-C2-C1-O2 son de 178.19° y 178.39°, es decir, considerando sólo esta parte del intermediario, la molécula es plana. Esta planaridad, atribuida a la formación de un doble enlace en I1, se ve modificada de manera drástica en el caso de I2. Es evidente que este intermediario no es una molécula lineal (no tiene triples enlaces) y ni tampoco es plana (no presenta dobles enlaces). Finalmente, en el caso de la acroleína, se puede notar que la molécula es completamente plana, es decir, todos los carbonos presentes tienen hibridación sp<sup>2</sup> como lo demuestran los ángulos diedros H-C2-C3-H, C1-C2-C3-H y O-C1-C2-C3, los cuales ambos miden 178.6°.

## Agradecimientos

¿Desean añadir agradecimiento a personas que hayan auxiliado o a instituciones financiadoras?

## Referencias

- [1]. B.Y. Jo, E.J. Kim, S.H. Moon, Appl. Catal. A-Gen. **332**, 257 (2007).
- [2]. L. Cheng, L. Liu, P. Ye, J. Am. Oil Chem. Soc. **90**, 601 (2012).
- [3]. A.S. de Oliveira, S.J.S. Vasconcelos, J.R. de Sousa, F.F. de Sousa, J.M. Filho, A.C. Oliveira, Chem. Eng. J. **168**, 765 (2011).
- [4]. Y. Gu, S. Liu, C. Li, Q. Cui, J. Catal. **301**, 93 (2013).
- [5]. H. Zhao, C.H. Zhou, L.M. Wu, J.Y. Lou, N. Li, H.M. Yang, D.S. Tong, W.H. Yu, Appl. Clay Sci. **74**, 154 (2013)
- [6]. M.R. Nimlos, S.J. Blanksby, X. Qian, M.E. Himmel, D.K. Johnson, J. Phys. Chem. A **110**, 6145 (2006).
- [7]. M.R. Nimlos, S.J. Blanksby, G.B. Ellison, R.J. Evans, J. Anal. Appl. Pyrol. **66**, 3. (2003).
- [8]. T. Laino, C. Tuma, A. Curioni, E. Jochnowitz, S.J. Stolz, J. Anal. Appl. Pyrol. **115**, 3592 (2011).

- [9]. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).  
[10]. W. Kohn, J.L. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).  
[11]. A.M. Koster, G. Geudtner, P. Calaminici, M.E. Casida, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J.M. del Campo, J. U. Reveles, A. Vela, B. Zuniga-Gutierrez and D.R. Salahub, deMon2k, Version 3, The deMon developers, CINVESTAV, Mexico City (2011).  
[12]. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. **77**, 3865 (1996)  
[13]. J.M. del Campo, A.M. Köster, J. Chem. Phys. **129**, 024107 (2008).  
[14]. J.S. Dewar, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, J. Chem. Soc. Farad. T. **2 80**, 227 (1984).  
[15]. P. Culot, G. Dive, V.H. Nguyen, J.M. Ghuysen, Theor. Chim. Acta **82**, 189 (1992).  
[16]. J.M. Bofill, J. Comput. Chem. **15**, 1 (1994).  
[17]. C. Gonzalez, H.B. Schlegel, J. Chem. Phys. **90**, 2154 (1989).  
[18]. C. Gonzalez, H.B. Schlegel, J. Chem. Phys. **95**, 58530 (1991).  
[19]. National Institute Standards and Technology (NIST). Consultada el 10 de Julio 2014. <http://webbook.nist.gov/chemistry/index.html.es>.

PROOFREADING  
COPY