

MODELADO DE LA EPOXIDACIÓN DE LIMONENO CON PW-AMBERLITA

RESUMEN

Se obtuvo una expresión cinética para la epoxidación de limoneno en el sistema catalítico heterogéneo compuesto por tres fases: PW-Amberlita, peróxido de hidrógeno acuoso, acetonitrilo. La expresión se ajusta a los datos experimentales cuando se considera desactivación del catalizador de orden uno. Estos resultados son útiles para la simulación y diseño del reactor bajo condiciones cercanas a las reales.

PALABRAS CLAVES: epoxidación de limoneno, cinética, PW-Amberlita, desactivación del catalizador.

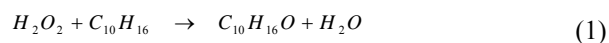
ABSTRACT

A kinetic expression has been obtained for limonene epoxidation in a triphasic heterogeneous catalytic system: PW-Amberlite, hydrogen peroxide, acetonitrile. The best representation of experimental data is reached when a first order catalyst deactivation is considered. These results are useful for simulation and reactor design under real operating conditions.

KEYWORDS: Limonene epoxidation, kinetic, PW-Amberlite catalyst, catalyst deactivation.

1. INTRODUCCIÓN

El limoneno es el mayor componente (>60%) de los aceites esenciales provenientes de frutos cítricos que se usan ampliamente en las industrias química y farmacéutica. El limoneno generalmente se epoxida para la producción de fragancias, perfumes y aditivos de alimentos. Con el sistema catalítico heterogéneo PW-Amberlita, peróxido de hidrógeno acuoso y acetonitrilo en condiciones bifásicas se obtienen rendimientos a epóxido de limoneno > 70 % bajo condiciones moderadas de reacción (24 h, 38 °C) [1]. Para este sistema, se reportó un mecanismo de reacción basado en el formalismo de Langmuir-Hinshelwood donde se incluye la adsorción de reactivos y solvente sobre la superficie catalítica [2]. La energía aparente de activación para la epoxidación de limoneno en condiciones bifásicas fue 76 KJ/mol. Cuando se disminuye la cantidad de acetonitrilo se llega a la formación de dos fases líquidas junto con la fase sólida (catalizador) [3]. La epoxidación de limoneno (Ec. 1) y la descomposición de peróxido de hidrógeno (Ec. 2) en condiciones trifásicas se modelaron en términos de concentraciones y actividades; estas últimas se utilizaron para incluir el efecto de no-idealidad en la mezcla de reacción, donde los coeficientes de actividad se determinaron con UNIQUAC [4]. Bajo condiciones trifásicas, la energía aparente de activación fue 25 KJ/mol para la epoxidación de limoneno y 100 KJ/mol para la descomposición de peróxido de hidrógeno.



ROLANDO BARRERA ZAPATA

Ingeniero Químico, Ms.C
Investigador
Universidad de Antioquia
rolando@udea.edu.co

AÍDA LUZ VILLA DE P.

Ingeniera Química, Ph.D.
Profesor
Universidad de Antioquia
alvilla@udea.edu.co

CONSUELO MONTES DE C.

Ingeniera Química, Ph.D.
Profesor
Universidad de Antioquia
cmontes@udea.edu.co

Tanto en el sistema bifásico como en el trifásico, se observó que la velocidad de reacción disminuye con la adición de epóxido de limoneno al sistema de reacción y que el catalizador recupera alrededor del 97 % de su actividad luego de lavarlo con acetona [1,3], indicando posible envenenamiento de los sitios activos con el epóxido de limoneno. En este trabajo se propone una expresión cinética consistente con los datos experimentales, que incluye la desactivación del catalizador.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Pruebas catalíticas

La síntesis del catalizador, los ensayos catalíticos y el análisis de productos de reacción se realizaron siguiendo los métodos previamente descritos [3]. En una reacción típica, se preparó la mezcla de reacción con 0.5 g de limoneno, 3.2 g de acetonitrilo, 0.83 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 30 % y 0.1 g de catalizador PW-Amberlita con tamaño de partícula < 0.425 μm en viales de 8 mL agitados magnéticamente (1000 rpm) e inmersos en un baño termostático (33 ± 0.5 °C). Se tomaron muestras a diferentes tiempos (0 – 24 h) y se analizaron por cromatografía gaseosa [3].

2.2 Desactivación del catalizador PW-Amberlita

Para determinar la desactivación del catalizador PW-Amberlita por efecto del epóxido de limoneno formado, se realizaron las siguientes pruebas: i) se comparó la

actividad catalítica del catalizador recuperado y lavado exhaustivamente con acetona (experimento 2) con la del catalizador reutilizado sin tratamiento previo (experimento 3); ii) se comparó la actividad catalítica del catalizador fresco (0.1 g) con la actividad catalítica cuando se adiciona 0.52 g de epóxido de limoneno al comienzo de la reacción usando las condiciones iniciales típicas (experimento 4).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estimación de parámetros cinéticos

Los parámetros cinéticos de la Ec. 3 se determinaron minimizando la función objetivo presentada en la Ec. 4, con los datos de velocidad inicial reportados [3], usando la herramienta de optimización "sqnonlin" que utiliza el método de los mínimos cuadrados a partir del algoritmo Newton-Raphson modificado, [5] en el software Matlab 6.0.

$$-r_L = kC^{a_{C_{10}H_{16}}}C^{b_{H_2O_2}} \quad (3)$$

Con: k, constante de reacción; $C_{C_{10}H_{16}}$, $C_{H_2O_2}$, concentraciones de limoneno y peróxido de hidrógeno, respectivamente; a y b, órdenes de reacción.

$$FO = \sum_i \left((-r_{L_{Experimental}}) - (-r_{L_{Calculado}}) \right)^2 \quad (4)$$

En la tabla 1 se presentan los valores de los parámetros estimados y los estadísticos utilizados para la evaluación del modelo: intervalo de confianza del 95 % (IC), suma del cuadrado de residuales (SSR), varianza (μ) y coeficiente de correlación (R^2).

Parámetro	Valor	IC x 10 ³	SSR x 10 ⁴	μ	R^2
k	0.019	7.9	0.1	0.2	0.98
a	1.53	5.9			
b	-1.06	4.6			

Tabla 1. Valores estimados de los parámetros de la Ec. 3

El valor relativamente bajo de la varianza y la suma del cuadrado de residuales, indican que el modelo experimental es apropiado y que la cantidad de datos experimentales es suficiente (22 datos experimentales) [6]. No obstante, el modelo pseudo-homogéneo, Ec. 3, no se dedujo partiendo de un mecanismo catalítico según estudios anteriores [1,3]. El orden no entero respecto al oxidante sugiere que existe un mecanismo de reacción.

3.2 Modelo cinético

Para la evaluación dinámica del modelo o predicciones en el tiempo, se utilizó la ecuación de diseño de un reactor por lotes [7], Ec. 5.

$$N_{A_0} \frac{dX}{dt} = -r_A' W \quad (5)$$

Donde dX/dt es la variación de la conversión fraccional de A en el tiempo; r_A' , es la velocidad de reacción; W, masa de catalizador y N_{A_0} , moles iniciales de A.

En el presente estudio las unidades de $-r_A'$ son mol. h⁻¹. g⁻¹, N_{A_0} = 0.0037 mol de limoneno y W = 0.1 g de catalizador. Reemplazando la Ec. 3 en la Ec. 5 se obtiene la Ec. 6.

$$\frac{dX}{dt} = kC^{a_{C_{10}H_{16}}}C^{b_{H_2O_2}} \frac{W}{N_{A_0}} \quad (6)$$

Bajo las condiciones de reacción, la relación molar $C_{C_{10}H_{16},0} / C_{H_2O_2,0}$ es 0.5; el limoneno es el reactivo límite, su concentración y la del peróxido de hidrógeno se pueden expresar en términos de la concentración inicial de limoneno, Ec. 7 y 8.

$$C_{C_{10}H_{16}} = (C_{C_{10}H_{16},0})(1-X) \quad (7)$$

$$C_{H_2O_2} = (C_{C_{10}H_{16},0})(\theta - X) \quad (8)$$

Con $\theta = C_{H_2O_2,0} / C_{C_{10}H_{16},0} = 2$; por lo tanto, la Ec. 6 se transforma en la Ec. 9.

$$\frac{dX}{dt} = k(C^{a+b_{C_{10}H_{16},0}})(1-X)^a(2-X)^b \frac{W}{N_{A_0}} \quad (9)$$

La Ec. 9 se resolvió con la herramienta para solución de ecuaciones diferenciales "ode41" de Matlab 6.0 utilizando los parámetros de la tabla 1. La figura 1 muestra que la ecuación predice adecuadamente la conversión al comienzo de la reacción, pero posteriormente pronostica conversiones superiores a las experimentales.

Lo anterior puede deberse a que: i) el modelo se determinó con datos de velocidad inicial y no incluye el efecto de reacciones colaterales o ii) la desactivación del catalizador por aparente envenenamiento con epóxido de limoneno [1,3].

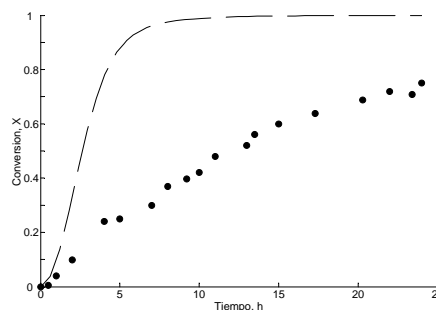


Figura 1. Comparación entre datos experimentales (●) y predichos con la Ec. 9 (—) para la epoxidación de limoneno con PW-Amberlita bajo condiciones trifásicas. Condiciones de

reacción: limoneno 0.5 g, acetonitrilo 3.2 g, peróxido de hidrógeno acuoso 30 % en peso 0.83 g, catalizador 0.1 g, 33°C.

3.3 Desactivación del catalizador

La tabla 2 presenta los resultados de los ensayos de desactivación del catalizador PW-Amberlita.

Ensayo	Reacción	% Conversión (24 h)
1	Catalizador fresco	75
2	Catalizador lavado antes de reutilización	72
3	Catalizador reutilizado sin lavar	45
4	Adición de epóxido de limoneno al comienzo de la reacción	36

Tabla 2. Pruebas de desactivación del catalizador

Cuando el catalizador se lava con acetona (ensayo 2) la actividad se recupera alrededor del 97 % [1,3], si se reutiliza sin lavado previo (ensayo 3) se pierde cerca del 40 % de su actividad, lo cual puede relacionarse con la presencia de compuestos orgánicos fuertemente adsorbidos sobre la superficie catalítica. Al adicionar epóxido de limoneno a la mezcla inicial de reacción se inhibe notablemente la conversión de limoneno (ensayo 4). Los resultados anteriores sugieren que la diferencia entre los valores experimentales y simulados, puede deberse al envenenamiento del catalizador con epóxido de limoneno.

3.4 Ajuste del modelo cinético

Con el fin de obtener una expresión cinética adecuada para el modelamiento y diseño del reactor, se puede utilizar alguna de las siguientes alternativas: i) plantear mecanismos de reacción que incluyan fenómenos de adsorción/desorción mediante formalismos como Langmuir-Hinshelwood o Eley-Rideal o ii) incluir en la expresión cinética un término dependiente del tiempo que describa la desactivación del catalizador. En este trabajo se presentan los resultados preliminares de utilizar la segunda alternativa para lograr un ajuste adecuado de los datos experimentales en la ecuación de diseño del reactor.

El término que representa la desactivación del catalizador en la velocidad de reacción es dependiente del tiempo y su forma matemática depende del tipo de desactivación, unimolecular (orden uno) o bimolecular (orden dos), [8-10]. En este trabajo se consideró envenenamiento independiente [7,8-11], utilizándose una expresión semi empírica en la cinética de reacción [12]. El cambio de actividad en el tiempo se define según la Ec 10.

$$\frac{da}{dt} = -k_d(a - a^*)^n \tag{10}$$

Donde k_d representa la constante de desactivación. Al igual que la constante de velocidad de reacción, k_d sigue la ley de Arrhenius; a^* es la actividad asintótica o residual del catalizador y representa la desactivación no completa del catalizador [8,9,13,14], es decir, la actividad catalítica cuando $da/dt = 0$; n , el orden de desactivación. Separando términos e integrando se obtienen las Ec 11 y 12:

$$a(t) = a^* + (a - a^*)e^{-k_d t} \quad n = 1 \tag{11}$$

$$a(t) = a^* + \left[(a - a^*)^{1-n} + k_d(n-1)t \right]^{1/(1-n)} \quad n \neq 1 \tag{12}$$

Suponiendo desactivación de primer orden, la Ec. 9 se transforma en la Ec.13.

$$\frac{dX}{dt} = k(C^{a+b} C_{10H_{16}O}) (1-X)^a (2-X)^b \frac{W}{N_{A0}} (a^* + (1-a^*)e^{-k_d t}) \tag{13}$$

Por regresión no lineal de los datos experimentales con la herramienta “slqnonlin” de Matlab 6.0, se encuentra la expresión empírica de desactivación, Ec 14.

$$a(t) = a^* + (1 - a^*)e^{-k_d t} = (0.286 + 0.714(e^{-15.86t})) \tag{14}$$

La figura 2 muestra que al incluir en la expresión cinética, desactivación de primer orden con actividad residual, Ec. 13, se obtiene un excelente ajuste de los datos experimentales. El modelo predice que el catalizador no se desactiva completamente ya que cuando se toma $a^* = 0$ el modelo no ajusta adecuadamente a los datos experimentales. La expresión obtenida puede ser útil en el modelado y simulación del reactor para la epoxidación de limoneno con PW-Amberlita bajo condiciones trifásicas.

4. CONCLUSIÓN

Se evaluó estadísticamente un modelo cinético pseudohomogéneo para la epoxidación de limoneno con el catalizador PW-Amberlita en condiciones trifásicas. La expresión se ajustó a los datos experimentales considerando desactivación del catalizador de primer orden y actividad asintótica.

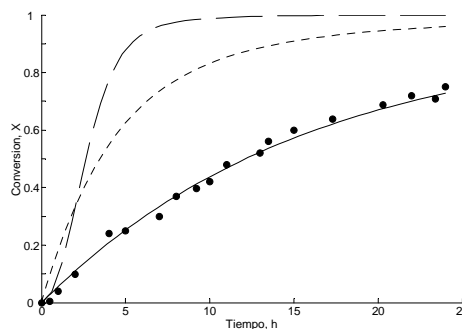


Figura 2. Comparación entre datos experimentales de la epoxidación de limoneno con PW-Amberlita bajo condiciones trifásicas (●), modelo cinético pseudohomogéneo, Ec. 9 (—),

modelo cinético con desactivación de orden uno Ec. 13 sin incluir actividad residual (-) y suponiendo actividad residual $\neq 0$ (—).

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero a Colciencias mediante CENIVAM RC No. 432. R.B. agradece a COLCIENCIAS la beca doctoral.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] VILLA de P., A. L.; TABORDA, F.; MONTES de C, C. Kinetics of limonene epoxidation by hydrogen peroxide on PW-Amberlite. *Journal of Molecular Catalysis A*. V. 185 p 269-277. 2002.
- [2] VILLA, H. A. L. Epoxidation of Monoterpenes by Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Systems. *Doctoraatsproefschrift Nr. 441 aan de Faculteit Landbouwkundige en Toegepaste Biologische Wetenschappen van de Katholieke Universiteit Leuven*. p 2-15, 53-87. 2000.
- [3] BARRERA ZAPATA R.; VILLA A. L.; MONTES de CORREA C. Limonene epoxidation: diffusion and reaction over PW-Amberlite in a triphasic system. *Industrial & Engineering Chemical Research*. V. 45 p 4589-4596. 2006.
- [4] BARRERA ZAPATA. R.; VILLA A. L.; MONTES de CORREA C. Liquid-Liquid equilibrium for the water + acetonitrile + limonene system at different temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data* V. 50. p 1353-1356. 2005.
- [5] BRAVO, B. J. E.; BOTERO, A. A. J.; BOTERO A. M. El método de Newton-Raphson – la alternativa del ingeniero para resolver sistemas de ecuaciones no lineales. *Scientia et Técnica*, año XI, No. 27, p 221-224. 2005.
- [6] BARD, Y. Kinetic analysis by digital parameter estimation. *Catalysis Review*. V. 2(1). p 67-112. 1968.
- [7] FOGLER, H. S. *Elements of chemical reactions engineering*, third edition, Prentice Hall Inc. New Jersey, EUA. p 581-592, 738-753. 2001
- [8] BOSKOVIC, G.; DROPKA, N.; WOLF, D.; BRUCKNER, A.; BAERNS, M. Deactivation kinetics of Ag/Al₂O₃ catalyst for ethylene epoxidation. *Journal of Catalysis* V. 226. p 334-342. 2004.
- [9] SANDELIN, F.; SALMI, T.; MURZIN, D. Dynamic modeling of catalyst deactivation in fixed-bed reactors: skeletal isomerization of 1-pentene on ferrierite. *Industrial & Engineering Chemical Research*. V. 45. p 558-566. 2006.
- [10] STEINHOFF, B.; STAHI, S. Mechanism of Pd(OAc)₂/DMSO- catalyzed aerobic alcohol oxidation: mass-transfer-limitation effects and catalyst decomposition pathways. *Journal of American Chemical Society*. V. 128 p 4348-4355. 2006.
- [11] FORZATTI, P.; LIETTI, L. Catalyst deactivation. *Catalysis Today*. V. 52 p 165-181. 1999.
- [12] SANDELIN, F.; OINAS, P.; SALMI, T.; PALONIEMI, J.; HAAIRO, H. Dynamic modelling of catalytic liquid-phase reactions in fixed beds-kinetics and catalyst deactivation in the recovery of anthraquinones. *Chemical Engineering Science*. V. 61 p 4528-4539. 2006.
- [13] MONZÓN, A.; ROMEO, E.; BORGNA, A. Relationship between the kinetic parameters of different catalysis deactivation models. *Chemical Engineering Journal*. V. 94 p 19-28. 2003.
- [14] FUENTES, G. Catalyst deactivation and steady-state activity: a generalized power-law equation model. *Applied Catalysis*. V. 15 p 33-40. 1985.