

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

ESCUELA DE POSGRADO

**UNIDAD DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
QUIMICA**



**"MODELADO CINÉTICO DE LA VELOCIDAD DE FORMACIÓN
INSITU DE ÁCIDO PERACÉTICO USANDO RESINAS DE
INTERCAMBIO IÓNICO EN EL PROCESO DE EPOXIDACIÓN
DE ACEITE VEGETAL"**

TESIS

PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

AUTORES:

Bach. LEONARDO FELIX MACHACA GONZALES

Bach. BERNARDINO RAMIREZ DURAND

Callao, 2019

PERU

INDICE

	Pag.
TABLAS DE CONTENIDO	4
RESUMEN	10
ABSTRACT	11
I. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN.	12
1.1. Identificación del problema.	12
1.2. Formulación del problema.	17
1.2.1. Problema General	17
1.2.2. Problema específicos	17
1.3. Objetivos de la Investigación	18
1.3.1. Objetivo General.	18
1.3.2. Objetivos específicos.	18
1.4. Justificación.	19
II. MARCO TEORICO.	
25	
2.1. Antecedentes del estudio.	25
2.2. Bases científicas.	27
2.2.1 Sistemas de reacciones heterogéneas catalíticas	27
2.2.2. Catalizadores	28
2.2.3. Resinas de intercambio iónico	31
2.2.4. Estimación de parámetros en sistemas de reacciones catalíticas	32
2.2.5. Cinética de la formación del ácido peracético	35

2.2.6. Mecanismo de la formación del ácido peracético	38
2.3. Definiciones de términos que facilitan el entendimiento del planteamiento de la tesis.	44
III. VARIABLES E HIPOTESIS	47
3.1. Definición de las variables.	47
3.2 Operacionalización de variables.	47
3.3. Hipótesis.	50
3.3.1. Hipótesis general.	50
3.3.2. Hipótesis específico	50
IV. METODOLOGIA.	51
4.1. Tipo de investigación.	51
4.2. Diseño de la investigación.	51
4.3. Población y muestra.	52
4.3.1. Población de la investigación.	52
4.3.2. Muestra de la investigación.	52
4.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos.	53
4.5. Procedimientos de recolección de datos	53
4.6. Procesamiento estadístico y análisis de datos	53
4.7. Diseño experimental	54
4.7.1. Bases de diseño	54
4.7.2. Materia prima e insumos	65
4.7.3. Balance de materia.	65
4.7.4. Equipos y accesorios.	66

4.7.5. Procedimiento experimental.	67
4.7.6. Procedimiento lógico.	68
4.7.7. Técnicas de análisis.	68
4.7.8 Operación y control de prueba.	69
V. RESULTADOS	70
VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	83
6.1 Contrastación de hipótesis con los resultados	83
6.2. Contrastación de resultados con otros estudios similares	95
VII. CONCLUSIONES	96
VIII. RECOMENDACIONES	97
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	98
ANEXOS.	102
• Matriz de consistencia.	103
• Otros anexos necesarios que respaldan la tesis	104

TABLAS DE CONTENIDO

INDICE DE TABLAS

	Pag.
Tabla 4.1. Factores y niveles de las variables cuantitativas.	61
Tabla 4.2. Estudio del diseño experimental 2^3 .	62
Tabla 5.1. Influencia de la velocidad de agitación mediante el impulsor mecánico (rpm) sobre la conversión (X_A)	71
Tabla 5.2. Resultados del diseño experimental 2^3	72
Tabla 5.3. Tamaño de partícula malla -270 (0,053 m.m., fina)	73
Tabla 5.4. Tamaño de partícula malla +30 (0,595 m.m., gruesa), sin fase oleosa.	74
Tabla 5.5. Con fase oleosa (partícula malla +30, T: 60 °C, relación: 1,0:0,5:1,1).	75
Tabla 5.6. Sin fase oleosa (partícula malla +30, T: 70 °C, relación: 1,0:0,5:1,1).	76
Tabla 5.7. Con fase oleosa (partícula malla +30, T: 70 °C, relación: 1,0:0,5:1,1)	77
Tabla 5.8. Con fase oleosa (partícula malla +30, T: 50 °C, relación: 1,0:0,5:1,1)	78
Tabla 5.9. Efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad de formación del ácido peracético.	79

Tabla 5.10. Parámetros de Arrhenius.	79
Tabla 5.11. Relación H ₂ O ₂ : AcOH 1,1:1,1; 9,127 g. resina (malla +30, T: 60°C)	80
Tabla 5.12. Relación H ₂ O ₂ : AcOH 1,1:2,2; 8,42 g. resina (malla +30, T: 60°C)	81
Tabla 5.13. Relación H ₂ O ₂ : AcOH 1,1:4,4; 9,81 g. resina (malla +30, T: 60°C)	82

INDICE DE GRÁFICOS

	Pag.
Gráfico 5.1. Influencia de la velocidad de agitación mediante el impulsor mecánico (rpm) sobre la conversión (X_A)	71
Gráfico 5.2. Tamaño de partícula malla -270 (0,053 m.m., fina)	73
Gráfico 5.3. Tamaño de partícula malla +30 (0,595 m.m., gruesa), sin fase oleosa	74
Gráfico 5.4. Con fase oleosa (partícula malla +30, T: 60 °C, relación: 1,0:0,5:1,1).	75
Gráfico 5.5. sin fase oleosa (partícula malla +30, T: 70 °C, relación: 1,0:0,5:1,1)	76
Gráfico 5.6. Con fase oleosa (partícula malla +30, T: 70 °C, relación: 1,0:0,5:1,1)	77
Gráfico 5.7. Con fase oleosa (partícula malla +30, T: 50 °C, relación: 1,0:0,5:1,1)	78
Gráfico 5.8. Energía de activación y factor de frecuencia para la formación del ácido peracético.	79
Gráfico 5.9. Relación H_2O_2 : AcOH 1,1:1,1; 9,127 g. resina (malla +30, T: 60°C)	80
Gráfico 5.10. Relación H_2O_2 : AcOH 1,1:2,2; 8,42 g. resina (malla +30, T: 60°C)	81
Gráfico 5.11. Relación H_2O_2 : AcOH 1,1:4,4; 9,81 g.	

resina (malla +30, T: 60°C)	82
Gráfico 6.1. Influencia del tamaño de partícula de la resina de intercambio (Amberlite IR 120) sobre la velocidad y nivel de formación de ácido peracético a 60 °C para una relación molar H ₂ O ₂ /AcOH: 1.1/0.5.	87
Gráfico 6.2. Efecto de la presencia de una fase oleosa (estearina) sobre la formación de ácido peracético. Relación molar Aceite/HOAc/H ₂ O ₂ , 1,0 / 0,5 / 1,1. catalizador, 31,1 g. a 60 °C	92
Gráfico 6.3. Efecto de la temperatura sobre la formación de ácido peracético para una relación molar H ₂ O ₂ / AcOH, 1,1 / 0,5 y 31,1 g de resina a 50 °C.	93

INDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Representación de los subsistemas reaccionantes en el procesos de epoxidación con resina de intercambio iónico	14
Figura 2.1. Mecanismo de reacción propuesto para la formación del ácido peracético en la resina Amberlite IR120	41
Figura 4.1. Equipo experimental	67

INDICE DE CUADROS

	Pag.
Cuadro 3.1: Operacionalización de variables	49

RESUMEN.

Una investigación de la cinética de la reacción del ácido acético, en presencia del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como fuente de oxígeno y catalizada por una resina de intercambio iónico de la forma ácida como una función de tamaño de partícula, relación molar, temperatura y la fase oleosa (estearina), fue investigada para el modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico en el proceso de epoxidación de aceite vegetal, donde existen tres fases, sólido-líquido-líquido.

La cinética de la velocidad de formación del ácido peracético fueron estudiados experimentalmente a las relaciones molares de peróxido de hidrógeno y ácido acético glacial (1,1:0,4; y 1,1:0,5), dos niveles de temperatura (60 °C, y 70 °C) y dos niveles de la concentración del catalizador (10% y 12%). La condición óptima de operación encontrada fue: 1,1:0,5, 60°C, 12% de resina de intercambio iónico de tamaño 595 μm , malla 30 y 375 rpm. A estas condiciones la reacción fue encontrada ser de primer orden con respecto a las concentraciones de ácido acético, y del peróxido de hidrogeno, y la constante intrínseca de la velocidad de reacción fue $6,6448 \pm 0,11 \times 10^{-3} \text{ (meq/g)}^{-1} \text{ (mol/L)}^{-2} \text{ (min)}^{-1}$ a 60 °C., la energía de activación: 19087 cal/mol °K, factor pre exponencial $2,83 \times 10^{10}$, estos resultados fueron obtenidos usando la técnica de regresión estadística estándar.

Palabra clave: Modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico en el proceso de epoxidación de aceite vegetal,

ABSTRACT.

An investigation of the kinetics of the reaction of acetic acid, in the presence of hydrogen peroxide (H_2O_2) as a source of oxygen and catalyzed by an ion exchange resin of the acid form as a function of particle size, molar ratio, temperature and The oil phase (stearin), was investigated for the kinetic modeling of the in situ formation speed of peracetic acid using ion exchange resin in the process of vegetable oil epoxidation, where there are three phases, solid-liquid-liquid.

The kinetics of the rate of formation of peracetic acid were studied experimentally at the molar ratios of hydrogen peroxide and glacial acetic acid (1.1: 0.4, and 1.1: 0.5), two temperature levels (60 ° C, and 70 ° C) and two levels of the catalyst concentration (10% and 12%). The optimum condition of the found operation was: 1.1: 0.5, 60 ° C, 12% of ion exchange resin of size 595 μm , 30 mesh and 375 rpm. To these conditions the reaction was found to be of first order with respect to the concentrations of acetic acid, and of hydrogen peroxide, and the intrinsic constant of the reaction rate was $6.6448 \pm 0.11 \times 10^{-3} (\text{meq} / \text{g})^{-1} (\text{mol} / \text{L})^{-2} (\text{min})^{-1}$ at 60 °C., the activation energy: 19087 cal / mol ° K, preexponential factor $2,83 \times 10^{10}$, these results were obtained using the standard statistical regression technique.

Keyword: Kinetic modeling of the in situ formation speed of peracetic acid using ion exchange resin in the process of vegetable oil epoxidation

I. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN.

1.1. Identificación del problema.-

Los aceites vegetales y sus ésteres componen una clase importante de plastificantes epoxy de bajo costo y buen desempeño. Estos atributos han contribuido a que los epoxi-ésteres derivados de aceites vegetales representan aproximadamente un 7% del mercado total de los plastificantes. Aceites de alto índice de iodo como los de lino, colza, soja, maíz y algodón constituye casi el 70% de los aceites usados (Kirk Othmer, 1997).

Epoxidaciones con ácidos percarboxílicos, peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos, halohidrinás, oxígeno, epíclorhidrina y glicidol (para mencionar las principales) son posibles. A pesar de esta variedad de métodos solamente las epoxidaciones con ácidos percarboxílicos preformados o preparados *in situ* han adquirido importancia como métodos de producción industrial, siendo el último proceso reconocido como el más seguro (Kirk Othmer, 1997).

Los catalizadores usados en el proceso de epoxidación son principalmente de dos tipos: (a) catalizadores homogéneos tales como ácidos minerales, y (b) catalizadores heterogéneos usualmente resina de intercambio iónico (el uso de metales de los grupos IV b, V b y VI b soportados es posible pero poco frecuente). El uso de catalizadores heterogéneos es conveniente porque éstos minimizan la apertura del anillo oxirano una vez formado (Findley et al., 1945; Gan et al., 1992), su recuperación del medio de reacción es posible y consiguientemente pueden ser regenerados para su uso sucesivo.

Tres fases están presentes en el proceso de epoxidación *in situ* llevado a cabo con catalizador heterogéneo y peróxido de hidrógeno como agente oxidante barato.

Tanto la velocidad de transferencia de masa sólido-líquido, como la velocidad de remoción del calor generado por la alta exotermicidad de la reacción de epoxidación (60 Kcal/mol) pueden limitar la velocidad del proceso en reactores convencionales. Además, dichas velocidades tienen incidencia sobre la extensión de indeseables reacciones de apertura del anillo oxirano que degradan la calidad comercial del producto. Estos aspectos han sido el foco de atención de numerosos trabajos de investigación (Wisniak and Navarrete, 1970; French, 1971; Gan et al, 1992). En consecuencia, el mecanismo de la epoxidación de aceites y los factores que afectan la formación de productos son cualitativamente bien conocidos.

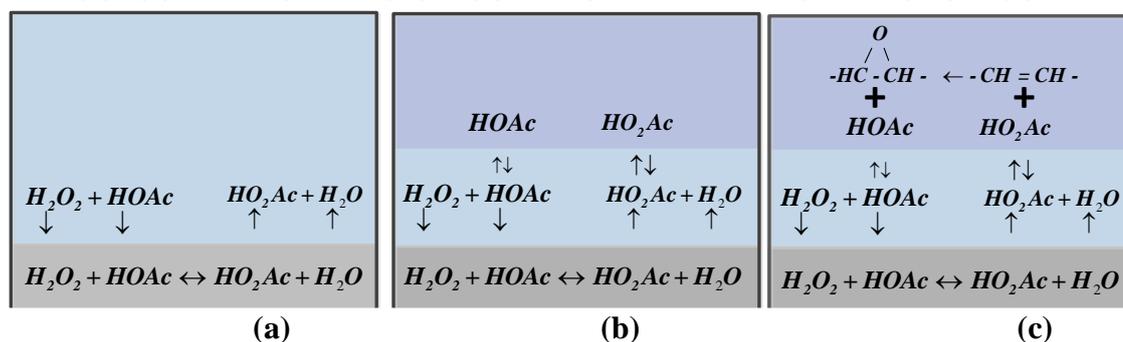
Estudios realizados sobre las velocidades de epoxidación en fase homogénea con peroxiácido preformado y formado *in situ*, menciona que el paso limitante de la velocidad del proceso de epoxidación está dado por la formación del ácido peracético. No obstante, sólo en unos pocos estudios cinéticos han sido recientemente presentados modelos rigurosos para la determinación de los parámetros cinéticos en presencia de las limitaciones a la transferencia mencionadas (Chou and Chang, 1986; Rangarajan et al., 1995). Estos trabajos referenciados han estudiado sistemas de epoxidación bifásicos (líquido-líquido) usando ácidos minerales como catalizadores homogéneos.

Se ha desarrollado el estudio del modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico en el proceso de epoxidación de aceite vegetal, que como aspecto metodológico, para desacoplar

los efectos de las sucesivas etapas de transferencia entre fases, comprende el estudio de sistemas con creciente complejidad hasta alcanzar la del sistema usado para la producción comercial. En la figura 1 se ilustra el concepto.

Figura 1

REPRESENTACIÓN DE LOS SUBSISTEMAS REACCIONANTES EN EL PROCESO DE EPOXIDACIÓN CON RESINA DE INTRCAMBIO IÓNICO



Fuente: Elaboración propia: (a) Producción de ácido peracético en presencia de una resina de intercambio catiónico como catalizador, (b) Producción de ácido peracético con transferencia simultánea a una fase oleosa inerte, y (c) Epoxidación in situ del aceite vegetal con ácido peracético.

■ Fase sólida ■ Fase acuosa ■ Fase oleosa

En este trabajo, se presenta el modelado cinético de los dos primeros subsistemas sencillos y los resultados obtenidos para condiciones operativas típicamente usadas en la epoxidación industrial de aceites vegetales.

El modelado conceptualmente riguroso de los sistemas trifásicos (líquido-líquido-sólido) usando resinas de intercambio iónico como catalizador aún no ha sido presentado.

La reacción de epoxidación catalítica tiene tantas peculiaridades que su análisis matemático es difícil. Los aceites vegetales contienen invariablemente dos o más ácidos no saturados, apareciendo al producirse la reacción, formas isómeras que

absorben oxígeno simultáneamente, pero a distintas velocidades. Se ha hecho notar, hace tiempo que, aunque cada una de las reacciones individuales siguiera su curso sencillo, la combinación de todas estas en la reacción total podría originar resultados muy complejos (Gall, R.J., 1955).

Como sabemos, la epoxidación de aceites vegetales sólo será posible cuando se ponga en contacto los cuatro reactivos diferentes; ácido acético glacial, peróxido de hidrógeno, un radical de ácido graso no saturado, y la parte activa del catalizador (homogéneo o heterogéneo). Como estos cuatro elementos son respectivamente líquido-líquido-sólido o líquido, el mecanismo de interacción necesario para reunirlos es algo complejo. Sin embargo, muchas de las características de la reacción de epoxidación no serían inteligibles sin una consideración cuidadosa de la naturaleza de este mecanismo. Esto hace que los sistemas reaccionantes en los que se emplean catalizadores sólidos al ser el sistema heterogéneo existen separaciones de fases que introducen la necesidad de considerar los procesos físicos, como la transferencia de materia y la de energía, entre el fluido total y el catalizador. Por lo tanto los procesos físicos afectan al proceso de manera intrínseca (Gan, L. y colaboradores, 1992).

Estos fenómenos anteriormente descritos confirman que la epoxidación de aceites vegetales, es un sistema de reacciones heterogéneas catalíticas.

Dicho de otra manera, este sistema involucra a un reactante líquido inmiscible, el cual se expone a otro correactante de la fase líquida, de manera que, estos

correactantes debe penetrar a la fase oleosa para que ocurra la reacción de epoxidación.

Una mezcla de dos fases líquidas inmiscibles dadas por una solución acuosa que contiene peróxido de hidrógeno como fuente de oxígeno y ácido acético como carrier o transportador de oxígeno, y otra oleosa que contiene el doble enlace a epoxidar. Una tercera fase sólida mantenida en suspensión, la resina de intercambio iónico como catalizador ácido, completa el sistema reaccionante (Ralph, J. y Greenspan, F. 1955).

A partir de la comparación de las velocidades de epoxidación en fase homogénea con peroxiácido preformado y formado *in situ*, ha sido reconocido que el paso limitante de la velocidad del proceso está dado por la formación del ácido peracético.

El modelado conceptualmente riguroso de los sistemas trifásico (líquido-líquido-sólido) usando resinas de intercambio iónico como catalizador en el proceso de epoxidación mediante la comprensión fundamental de los fenómenos que se producen en cualesquiera de los reactores industriales aún no ha sido presentado en la literatura existente y artículos científicos.

Experimentalmente se ha evaluado el impacto de todas las variables que afectan a la velocidad de formación del ácido peracético, incluyendo materias primas y/o tipo de catalizador para dar con el modelo cinético, y las condiciones óptimas de operación, y de esta manera se desea aportar un modelo matemático a emplearse en el diseño del reactor comercial técnica y económicamente rentable.

1.2. Formulación del Problema.-

1.2.1. Problema general.-

El modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico en el proceso de epoxidación de aceite vegetal abarca varios aspectos, entre los cuales los más relevantes, y teniendo en cuenta a la descripción inicial del objeto de investigación, se ha formulado el siguiente sistema problemático constituido por un problema científico.

¿Cómo se determinará el modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico en el proceso de epoxidación de aceite vegetal?

1.2.2. Problemas Específicos.-

1. ¿Cuál será el modelo cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico como catalizador en el proceso de epoxidación de aceite vegetal incorporando el mecanismo de reacción y los efectos de transferencia de masa y calor interna y externa con reacción simultánea sobre la partícula catalítica?

2. ¿Cómo se determinará experimentalmente los parámetros que incluyen el modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico como catalizador en el proceso de epoxidación de aceite vegetal?

1.3. Objetivos de la investigación.-

1.3.1. Objetivo General.-

Determinar el modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico como catalizador en el proceso de epoxidación de aceite vegetal

1.3.2. Objetivos Específicos.

1. Analizar y determinar en detalle el modelo cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico como catalizador e incorporando el mecanismo de reacción y los efectos de transferencia de masa y calor interna y externa con reacción simultánea sobre la partícula catalítica para un sistema de reacción heterogénea multifásico líquido- líquido- sólido (catalizador) en el proceso de epoxidación.

2. Demostrar experimentalmente los parámetros que influyen el modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico como catalizador en el proceso de epoxidación de aceite vegetal.

1.4. Justificación.-

1.4.1. Legal.-

Las bases legales de esta investigación se encuentran representadas por la Ley N° 28303- Ley Marco de Ciencia Tecnología e Innovación Tecnológica. Decreto Supremo N° 032-2007-ED- Texto Único Ordenado de la Ley Marco de ciencia, Ley N° 30309, Ley que promueve la investigación científica, desarrollo tecnológico e innovación tecnológica (I+D+i) mediante el otorgamiento de un incentivo tributario a la inversión privada deduciendo hasta 175% los gastos incurridos. Con esta ley se busca que un mayor número de empresas innoven y se diversifiquen.

Ley N° 4082 - Promoción de la Investigación Científica, Desarrollo Tecnológico e Innovación Tecnológica.

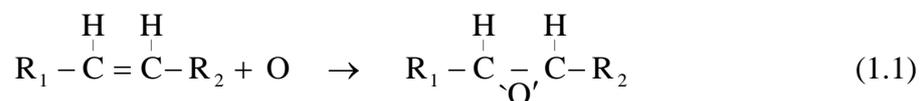
Decreto Supremo N° 015-2016-PCM. Decreto Supremo que aprueba la Política Nacional para el desarrollo de la Ciencia Tecnología e Innovación Tecnológica-CTI, que tiene por finalidad mejorar y fortalecer el desempeño de la ciencia, tecnología e innovación tecnológica en el país, mediante la generación de conocimiento científico-tecnológico, el desarrollo de nuevos incentivos que estimulen e incrementen las actividades de CTI por parte de los actores del SINACYT, la promoción del capital humano debidamente calificado para la CTI, la mejora de los niveles de calidad de los centros de investigación y desarrollo tecnológico, entre otros.

Que, la referida Política Nacional comprende las Políticas Nacionales contenidas en los Numerales 7.1, 7.2, 7.5 y 7.6 de la Política 7, en Materia de Extensión Tecnológica, Medio Ambiente y Competitividad, del Artículo 2° del Decreto

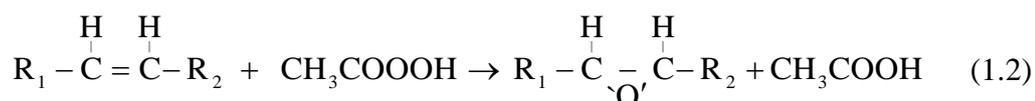
Supremo N° 027- 2007-PCM, la misma que se fundamenta en la generación de conocimiento, formación de capital humano y el fortalecimiento de la infraestructura científico-tecnológica.

1.4.2. Teórica.-

La epoxidación en términos generales, es una reacción química controlada de un componente no saturado, con un agente oxidante relativamente suave dar un enlace cíclico de epóxido (oxirano), según el esquema siguiente:



Por lo que la epoxidación de aceites vegetales consiste en la transferencia de un átomo de oxígeno de un hidroperóxido (peróxido de hidrógeno, peróxido de cumilo, ó - butil, etc) por medio de un catalizador a los enlaces dobles de las cadenas de los ácidos grasos de los aceites vegetales por el método de preformado o *in -situ* según la siguiente reacción:



El estudio del modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico como catalizador en el proceso de epoxidación de aceite vegetal consiste en:

Estudiar la influencia de la reacción química y la transferencia de materia en la fase líquida que ocurre simultáneamente en el proceso de epoxidación, e investigar en detalle un modelo cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético

usando resina de intercambio iónico como catalizador en el proceso de epoxidación de aceite vegetal incorporando los fenómenos de transporte por etapas, para una reacción heterogénea líquido-líquido-sólido; y la selectividad intrínseca del proceso para el sistema reaccionante mencionado. Para este estudio se utilizará como materia prima, el aceite de soja, peróxido de hidrógeno, el ácido acético como insumo y una resina de intercambio iónico como catalizador (Gall, R., 1955)

A continuación se hace una revisión bibliográfica acerca de los diferentes trabajos realizados para la epoxidación de aceites vegetales hasta la actualidad.

La reacción de la epoxidación empezó a adquirir importancia industrial en los años 1948-1950; si bien la primera epoxidación fue realizada por Prileschajew en el instituto Politécnico de Varsovia en 1909, usando ácido perbenzoico para convertir ciertas olefinas, como el diisobutileno en el epóxido correspondiente. En los 40 años transcurridos entre el descubrimiento de Prileschajew y su utilización industrial, la reacción de epoxidación se usó en el laboratorio como método de preparación o como medio analítico para la determinación de la instauración etilénica aislada (Ralph, J. y colaboradores, 1955).

Probablemente el trabajo que más ha contribuido a enfocar la atención sobre las posibilidades comerciales de la reacción de epoxidación ha sido la del Dr. Daniel Swern y sus colaboradores durante 1944-1948. A continuación del trabajo de Swern, la Rohn and Haas Company (Filadelfia, Pensilvania), ideó e instaló el primer proceso industrial para la producción de plastificantes estabilizadores epoxy del aceite de soja (Ucciani, E., 1990).

Greenspan y Gall (1955) muestran que no todos los ácidos inorgánicos fuertes son satisfactorios para la formación del ácido peracético, así como el ácido nítrico, trifloruro de boro, alcano sulfónico, ácido para tolueno sulfónico, no son muy efectivos, estos catalizadores han sido evaluados como sustituto del ácido sulfúrico.

Wisniak *et al.*, (1970) en su trabajo trataron de justificar la efectividad catalítica del ácido sulfúrico, utilizando el perácido preformado, quienes confirmaron que antes de la epoxidación es necesario neutralizar el catalizador con un buffer para minimizar la presencia de los protones del ácido catalítico. Sin embargo, mencionaron que la apertura del anillo oxirano no puede evitarse totalmente.

Abraham y Benenati (1972) estudiaron experimentalmente la cinética de epoxidación para ácidos mono-insaturados en cadena recta en un rango de temperaturas entre 11 y 39°C utilizando ácido perbenzoico, y afirman que en este grupo de temperaturas los reactivos fueron completamente estables y la reacción fue continuando en promedios razonables, permitiendo así el desarrollo de datos significativos para ecuaciones termodinámicas y cinéticas.

1.4.3. Tecnológica.-

Los resultados servirán para modelar el proceso de epoxidación, y determinar las variables de diseño del reactor industrial mediante la comprensión fundamental de los fenómenos que se producen en cualquiera de los reactores, cuando se utilizan catalizadores de granulometría comercial y aceites refinados en forma controlada, en presencia de contaminantes naturales o intencionalmente adicionados al

proceso. Es de hacerse notar que por tratarse de mezclas heterogéneas y de redes de reacción compleja, incluso la cinética y selectividad intrínseca de éste proceso son hasta hoy sujetos de debate.

El área que cubre la investigación tiene carácter tecnológico sustantivo y operativo, porque propone alternativas de solución y busca un modelo matemático adecuado para el diseño del reactor de epoxidación que mejore el rendimiento y optimice el costo de operación. Debido a ello, es necesario el previo conocimiento de principios científicos que den una buena fundamentación en el diseño de reactores catalíticos en el campo de la oleo química.

1.4.4. Económica.-

Los resultados deben de promover el desarrollo de la tecnología para el proceso de epoxidación de aceites vegetales, a los que se desea comercializar con un mayor valor agregado dándoles mejores condiciones técnicas, propendiendo de esta manera el desarrollo industrial y el aumento de las reservas de divisas de la República.

1.4.5. Social

Los resultados deben contribuir a buscar la utilidad social tomando como herramientas las verdades de la ciencia para aplicarla y dar solución clara y concreta a los problemas sustantivos y operativos.

1.4.6. Práctica.

No existen investigaciones sobre el modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico como

catalizador en el proceso de epoxidación de aceite vegetal que enfoquen el estudio del mecanismo de reacción y el efecto de la transferencia de masa y calor con reacción simultánea sobre la partícula, por tratarse de mezclas heterogéneas y de redes de reacción compleja, algunos aspectos no han sido tratados con atención en los artículos publicados (problemas difusivos con reacción simultánea).

II. MARCO TEÓRICO.

2.1. Antecedentes del estudio.-

A continuación se hace una revisión bibliográfica acerca de los diferentes estudios sobre el modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico como catalizador en el proceso de epoxidación de aceite vegetal, así tenemos:

Pearce y Kawa (1957), usaron la resina Dowex 50-8x (malla 50 - 100) para la formación del ácido peracético en la epoxidación del poliéster de ácido tetra hidroftálico, y reportaron que la resina de intercambio catiónico deshidratado fue el más eficiente en la epoxidación de ésteres insaturados. Por otro lado, estos autores utilizaron la resina de intercambio aniónico de base fuerte, y obtuvieron la epoxidación con mayor impureza, y pérdidas apreciables.

Gall y Greenspan (1957), comprobaron que la resina de intercambio iónico da conversiones superiores en la epoxidación de aceite de soja respecto a cualquier otro ácido, como el alcano sulfónico.

Chadwick *et al.*, (1958) de la E.I. Du Pont, utilizaron la resina de intercambio iónico para la epoxidación de aceites vegetales por el método de operación continua, y justificaron a este catalizador, comprobando las efectividades para varias cantidades de divinil benceno como agente de ligadura transversal (crosslinked) de la resina de intercambio iónico, los valores usados fueron 2, 4, 8, 12 y 16 % ; y comprobaron que estas resinas con un crosslinked del 8% de divinil benceno, reporta ser el más efectivo.

Wisniak *et al.*, (1964) estudiaron la epoxidación del aceite de pescado, usando como catalizador el Dowex 50w8x con tamaños de partículas de malla 20-50, de malla 50-100 y el Ionac C-244 de malla 40-80; y encontraron que estos

catalizadores producen epóxidos estables, y afirman que usando el ácido sulfúrico como catalizador se obtienen rendimientos bajos.

Nagiah *et al.*, (1966), analizaron el efecto catalítico de la resina Amberlite CG120 de grado cromatográfico del tipo II con tamaño de partícula de malla 200 en la epoxidación de aceite de linaza, y concluyeron que al ser usado esta resina en la reacción de epoxidación se desintegra y dificulta la separación de la mezcla reaccionante. Por otro lado, el producto obtenido es muy viscoso y con bajo contenido de oxirano. Cabe remarcar que el ácido ligado a la resina fue preparado por sulfonación del líquido-formaldehído obtenido de las cáscaras del producto del anacardo (planta asiática de la familia de las anacardáceas que crece hasta 20 metros de altura, en cuyo fruto se encuentra encerrado un jugo rojizo ácido acre y áspero).

Badran *et al.*, (1976), exploraron la posibilidad de epoxidar aceite de linaza con resina de intercambio iónico Zeo kard 225 y Lignosite modificado. El Zeo kard 225 es un polímero sintético que contiene una ligadura transversal de ácido poliestireno sulfónico (producto de la Permutit Co) de color amarillo oscuro con un tamaño de partícula comúnmente granulo de malla (-14, +52) contiene aproximadamente 17% de azufre y 44 % de grupo sulfonil respectivamente.

El Lignosite modificado llamado también ligno sulfónico (polímero natural), es un polvo muy fino de color marrón (resina sólida muy dura, producto de Bellingham División USA, Georgia Pacific), con un contenido total de 6,6% de azufre y 14% de grupo sulfonil aproximadamente. En este trabajo concluyeron, que el catalizador Zeo kard 225 es el más eficiente que el Lignosite modificado, y

confirmaron que esta diferencia se debe al contenido superior de la forma $-SO_3H$ característico que se encuentra enlazado con un aromático residual.

Ucciani y Rafaralahitsimba (1990) usaron como catalizadores al hexacarbonil molibdeno ($Mo(CO)_6$) y al óxido de molibdeno soportado en alúmina MoO_3/Al_2O_3 , para epoxidar aceite de colza con oxígeno molecular, y concluyeron que el primer catalizador dio buenos resultados, mientras que el segundo catalizador mostró resultados no satisfactorios. Asimismo, afirman que a pesar de las características deseables del hexacarbonil de molibdeno, su uso es limitado por no ser económico.

En consecuencia, del análisis de estos trabajos revisados, la opinión actual parece estar de acuerdo con el postulado establecido originalmente por Du Pont. Por lo que se concluye, que el catalizador sólido más usado debido a su excelente actividad catalítica en la epoxidación de aceites vegetales, es la resina de intercambio iónico.

2.2. Bases científicas.-

2.2.1. Sistemas de reacciones heterogéneas catalíticas.

En término general los sistemas reaccionantes catalíticos son aquellos donde las reacciones químicas ocurren mediante el contacto de sustancias reaccionantes iniciales (carga) en presencia de un catalizador (homogéneo o heterogéneo) puestas a las condiciones definidas de temperatura, presión, concentración para transformar en nuevas formas moleculares llamadas productos (pueden ser intermediarias, simultáneas, finales, etc.).

2.2.2. Catalizadores.

Como hemos visto, para que se produzca la reacción de epoxidación, se necesita la intervención de un reactivo donador de oxígeno, y esto es un perácido orgánico (ácido peracético), y para que se produzca la formación de este reactivo intermediario en la epoxidación, se necesita la intervención de un catalizador. Como consecuencia de ello, los catalizadores usados son principalmente de dos tipos: catalizadores homogéneos y heterogéneos.

A. Catalizadores homogéneos.

La reacción catalítica en fase homogénea se promueve mediante la distribución uniforme de las moléculas individuales del catalizador en el sistema reaccionante, estos compuestos están definidos sencillamente en términos de su constitución química y del efecto de la concentración en el sistema.

Entre los catalizadores homogéneos más usados en la epoxidación son los ácidos inorgánicos, por lo general es el ácido sulfúrico, por su relativo bajo costo. Aunque la epoxidación catalítica en fase homogénea, se realiza desde su aparición de este proceso, estos catalizadores causan la apertura del anillo oxirano, esto hace que el producto de mayor exigencia no puede ser usado.

Comenzaremos a analizar los diferentes catalizadores homogéneos utilizados hasta la actualidad.

Gall y Greenspan (1955), muestran que no todos los ácidos inorgánicos fuertes son satisfactorio para la formación del ácido peracético, así como el ácido nítrico, trifluoruro de boro, alcano sulfónico, ácido para tolueno sulfónico, no son muy efectivos, estos catalizadores han sido evaluados como sustituto del ácido

sulfúrico. Estos mismos autores en 1956, reafirman su hipótesis sobre los catalizadores mencionados utilizados en la epoxidación del oleato de butilo.

Wohlers *et al.*, (1958), Sack *et al.*, (1959), Chou *et al.*, (1986), Gan *et al.*, (1992) y Rangaranjan *et al.*, (1995), reafirman que la descomposición del anillo oxirano de los aceites epoxidados se deben a la acción catalítica del ácido sulfúrico.

Nagiah *et al.*, (1966) estudiaron, el efecto catalítico del ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico en diversos aceites vegetales (aceite de castor, linaza, etc.), y observaron que el ácido fluorhídrico no tiene la acción catalítica que satisfacen el rendimiento de la epoxidación, al igual que el ácido sulfúrico.

Wisniak *et al.*, (1970) en su trabajo trataron de justificar la efectividad catalítica del ácido sulfúrico, utilizando el perácido preformado, quienes confirmaron que antes de la epoxidación es necesario neutralizar el catalizador con un buffer para minimizar la presencia de los protones del ácido catalítico. Sin embargo, mencionaron que la apertura del anillo oxirano no puede evitarse totalmente.

Chao Kuo *et al.*, (1987) exploraron la posibilidad de epoxidar aceite de recino con un catalizador diferente al ácido sulfúrico, quienes utilizaron un catalizador homogéneo heterogenizado de Co^{+3} recubierto, observaron que este catalizador no contamina a los productos, pero su reactividad catalítica es menor que del catalizador homogéneo tradicional (ácido sulfúrico).

Martínez de la Cuesta, *et al.*, (1989 y 1991) con el fin de establecer las condiciones de la efectividad catalítica en la epoxidación de aceites vegetales, así como para el aceite de oliva y el aceite de soja, usaron como catalizadores al acetyl acetato de molibdenilo del 98 % de pureza con estado de oxidación +6, y al

acetil acetato de vanadilo de 98 % de pureza con un estado de oxidación +4, y como iniciador al azodiisobutironitrilo ($C_8H_{12}N_4$), estos autores concluyen que los rendimientos obtenidos con estos catalizadores son relativamente bajos.

Recientemente, Rangaranjan *et al.*, (1995), epoxidaron aceite de soja usando ácido sulfúrico como catalizador, llegando a las mismas conclusiones arriba mencionadas.

B. Catalizadores heterogéneos

Debido a que el catalizador sólido contacta los reactivos gas o líquido, se denomina “catalizador de contacto”, término que frecuentemente es usado para designar un catalizador heterogéneo.

En consecuencia, en la catálisis heterogénea la superficie del catalizador es la que ejerce la función catalítica, por lo que su comportamiento dependerá no sólo de su constitución química, sino también y en alto grado, tanto de la naturaleza, como de la extensión de su superficie.

Actualmente, se supone por lo general, que, en la catálisis heterogénea la reacción se efectúa a través de la formación de compuestos intermedios inestables o complejos de adsorción, en los que, el catalizador está combinado temporalmente con uno o más agentes reactantes. Lo más probable es que, si tales compuestos existen, no sean en la mayoría de los casos combinaciones químicamente definidas, sino moléculas que poseen enlaces muy fuertes, que se unen a la superficie del catalizador por fuerzas de valencias secundarias. Sean como fueren estas combinaciones, lo esencial es que sean inestables, es decir, capaces de descomponerse o ser “desadsorbidos”.

El catalizador heterogéneo más usado en la epoxidación por su excelente actividad catalítica, es la resina de intercambio iónico del tipo ácido poli estireno sulfónico de la forma ácida (Amberlite IR 120 y Dowex 50w.8x). Este catalizador sólido es el más conveniente debido a que minimizan la apertura del anillo oxirano (Martínez de la Cuesta, J. y colaboradores. 1991; Nagiah, V. 1966; Greespan, F. y Gall, R. 1957) y es cómodo para la separación desde el medio de la reacción y puede ser regenerado para un nuevo uso. Asimismo, este catalizador fue utilizado por primera vez por Du Pont en 1954 para la formación del ácido peracético. Desde entonces numerosos grupos de investigadores trabajaron en el tema para esclarecer la acción catalítica de la resina de intercambio iónico.

2.2.3. Resinas de intercambio Iónico.

Una extensa descripción de la resina de intercambio iónico son presentadas en DOWEX, Ión Exchange, Ed. Dow Chemical Company, 1964. A manera de síntesis, se puede mencionar que, los intercambiadores iónicos más ampliamente usados son las resinas de intercambio iónico. Las propiedades de intercambiadores de iones de ciertas resinas sintéticas fueron descubiertas por Adams y Holmes en 1934, pero las resinas útiles para este fin no fueron preparadas hasta diez años después.

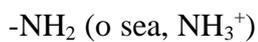
En cuanto a su naturaleza y comportamiento general, comentamos, que las resinas de intercambio iónico consisten de una red entrecruzada de un polímero que contienen grupos ionizables o no. Estos grupos funcionales se ionizan en un ion fijo a la cadena del polímero y un contraión interfase líquida que puede ser reemplazado por un ion de la misma carga.

Las resinas de intercambio de cationes (resinas catiónicas) contienen grupos ácidos:



-OH (fenólico), aquí el H⁺ puede reemplazarse por cationes.

Por otro lado, las resinas intercambiadoras de aniones (resinas aniónicas) contienen grupos débilmente básicos:



o grupos de amonio cuaternario fuertemente básicos, por ejemplo -N (CH₃)₃ OH en los que el OH⁻ es reemplazable por aniones. Los tipos de resinas ácido fuerte (-SO₃H) y base fuerte tienen mucha más importancia en trabajo analítico que los tipos ácido débil y base débil debido a que las primeras son efectivas en un amplio ámbito de pH.

La resina de intercambio iónico más importante que es producida y empleada hoy en día, es la resina de síntesis orgánica. Esta resina actualmente es del tipo especial de polielectrolitos entrecruzados.

2.2.4. Estimación de Parámetros en sistemas de Reacciones Catalíticas.

Una contribución muy significativa para manifestar estos estudios ha sido el modelo de Wheeler-Thiele, para la difusión y la reacción simultánea en partículas catalíticas porosas (Thiele 1939, Weisz y Prater 1954, Wheeler, 1955). Aunque el modelo fue desarrollado con sistemas gas-sólido, pero el modelo matemático

puede ser aplicado a sistemas líquido-sólido, siendo esto confirmado posteriormente por Satterfield, C. y Sherwood, Y. (1968).

Además, en este sistema de reacciones catalíticas, es necesario conocer la accesibilidad de los reactivos en la superficie interna total del material catalítico, a condiciones de la superficie del catalizador. Esta idea se expresa en términos de un factor de efectividad, que se define como:

$$\eta = \frac{\text{Velocidad real u observada para la totalidad del gránulo}}{\text{Velocidad debido a la reacción evaluada en condiciones de la superficie}} \quad (2.1)$$

Esto nos permite expresar que la velocidad real está dado por:

Velocidad real = (η) (velocidad evaluada en función de la concentración y temperatura en la superficie externa del catalizador), dicho de otra manera:

$$r_R = \eta r_s = \eta f(C_s, T_s), \quad (2.2)$$

Formulada esta expresión, ahora el objetivo pasa a ser la evaluación de η en vez de r_R ; una vez que se conozca η , la ecuación (2.2) dará la velocidad total del granulo de la temperatura y de la concentración en la superficie externa. Entonces, se puede expresar la velocidad en términos de la temperatura y la concentración del fluido, tomando en cuenta resistencias externas.

A raíz del trabajo clásico, de Thiele (1939), muchos investigadores han dedicado con una atención considerable de la influencia de la difusión de las especies dentro del poro de la partícula catalítica sobre la actividad y selectividad.

El modelo matemático para evaluar el factor de efectividad η y el módulo de Thiele ϕ , para partículas esféricas, en sistemas de reacciones reversibles de segundo orden del tipo $A+B \Leftrightarrow C+D$, el cual se ajusta al sistema de la reacción de

formación del ácido peracético para el sistema estudiado, son muy complejos, debido a que se debe llegar a un compromiso de funcionalidad de η y ϕ . Sin embargo Maymó y Cunningham (1966), publicaron la solución de la ecuación diferencial para este sistema de reacciones, en condiciones isotérmicas en un lecho de partículas esféricas, dicha expresión se muestra a continuación:

$$\eta = \frac{(27)^{1/2}}{9\phi_L} \left(\frac{1}{\text{Tanh } \phi_L'} - \frac{1}{\phi_L'} \right) \quad (2.3)$$

Dónde: $\phi_L' = (27)^{1/2} \phi_L$, y (2.4)

$$\phi_L = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k(K+1)C_{As}^S}{D_{eA} K}} \quad (2.5)$$

Donde:

R= radio de la partícula catalítica.

k= constante de velocidad intrínseca de segundo orden

K= constante de equilibrio.

D_{eA} =Difusividad efectiva.

C_{As}^S = concentración del reactivo A en la superficie externa de la partícula catalítica.

Para valores grandes de la constante de equilibrio, la relación mencionada se reduce, a la definición usual del módulo de Thiele para una reacción irreversible de segundo orden.

En la ecuación (2.5) se conocen todos los términos excepto la relación de la constante de velocidad intrínseca, $K = k_{+2} / k_{-2}$, la cual debe ser independiente del

catalizador, es decir la retardación difusional. Por supuesto k se puede obtener por prueba y error, sin embargo la gráfica de Weisz es más sencilla.

A partir del módulo de Thiele, con el diámetro de la partícula y la constante de velocidad de reacción se puede determinar la difusividad efectiva en la partícula.

Finalmente, dentro de la metodología de trabajo, estas expresiones constituyen el aporte necesario para analizar y estimar sus parámetros cinéticos en el sistema de reacciones heterogéneas catalíticas.

2.2.5. Cinética de la formación del ácido peracético.

Wisniak y Navarrete (1970), usaron la epoxidación catalítica in situ del aceite de anchoveta con ácido peracético parcialmente preformado para determinar un modelo cinético para la reacción y la conversión de dobles enlaces a anillos oxirano. El estudio cinético para la reacción de epoxidación fue llevado a cabo en un sistema heterogéneo compuesto por una fase sólida (catalizador), una fase acuosa (ácido acético, peróxido de hidrógeno y agua), y una fase oleosa. Asimismo afirmaron que el análisis cinético de tal sistema es extremadamente complejo, y es mucho más operativo establecer subsistemas para hacer simplificaciones acertadas en la hipótesis planteada. En base a esta afirmación, postularon que la reacción de formación del ácido peracético es muy pequeña comparada con la reacción de epoxidación; y aplicando el estado estacionario, asumieron que la concentración del ácido peracético es aproximadamente constante durante el proceso. Con estas simplificaciones y trabajando a una temperatura de 70°C, con las relaciones molares de 6,16 moles de peróxido de hidrógeno por mol de doble enlace instaurado, y 0,5 moles de ácido acético por mol de doble enlace instaurado, en

presencia de 10% de en base seca de la resina catalítica, Dowex 50w-12x de malla 50-100, y adicionando el ácido peracético parcialmente preformado; encontraron que la epoxidación es una reacción de pseudo primer orden global, que permite una conversión del 92,2% del doble enlace a oxirano, con un producto final conteniendo 8,5% de oxígeno oxirano y con un número de iodo de 19,4.

Chou y Chang (1986) estudiaron sistemáticamente el modelo de la reacción de epoxidación del ácido oleico en un sistema de dos fases con peróxido de hidrógeno como fuente de oxígeno y ácido acético como el medio de transporte del oxígeno entre la fase acuosa y la fase oleosa en presencia del ácido sulfúrico como catalizador. Para modelar la cinética de epoxidación en un sistema de dos fases, primeramente, analizaron la ecuación general de la velocidad de epoxidación del ácido oleico para los siguientes casos y postularon que:

1. Si la velocidad de la etapa determinante del proceso de epoxidación es la formación del ácido peracético, entonces la ecuación de la velocidad de reacción simplificada se puede expresar como sigue:

$$r = k [\text{AcOH}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+] \quad (2.6)$$

2. Si la velocidad de la etapa determinante, es la transferencia del ácido peracético entre la fase acuosa y la fase oleosa, entonces en forma análoga, su ecuación de velocidad de reacción simplificada sería expresada como:

$$r = k[\text{H}_2\text{O}_2] [\text{AcOH}] / [\text{H}_2\text{O}] \quad (2.7)$$

3. Si la etapa determinante, es la velocidad de formación del epóxido, entonces su ecuación de velocidad simplificada sería expresada como:

$$r = k [\text{AcOH}] [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2] / [\text{H}_2\text{O}] \quad (2.8)$$

Y luego demostraron experimentalmente, cuál de estos casos es la etapa determinante de la velocidad del proceso de epoxidación. Trabajando a la temperatura de 35°C, a una velocidad de agitación de 600 RPM, variando las concentraciones del ácido acético entre 0,25M a 1,0 M, peróxido de hidrógeno entre 0,5M a 2,0M, ácido sulfúrico entre 0,05M a 0,2M, y analizando el cambio de la velocidad de reacción en forma separada con cada reactante (ácido acético, peróxido de hidrógeno, ácido sulfúrico como catalizador), por el método de las velocidades iniciales encontraron los siguientes resultados:

- El ácido acético en este sistema cumple el rol de ser un transportador de oxígeno del peróxido de hidrógeno para formar el ácido peracético en la fase acuosa, y ser transferido a la fase oleosa. El ácido peracético en la fase oleosa reacciona en seguida con el ácido oleico para producir el epóxido correspondiente, y el ácido acético regenerado es transferido nuevamente a la fase acuosa. Este fenómeno fue comprobado analizando la cantidad total del ácido acético, al inicio, y al finalizar una corrida experimental, y encontraron que la cantidad total del ácido acético después de la corrida fue igual a la cantidad total del ácido acético inicialmente dado en el reactor, en consecuencia, la velocidad epoxidación depende de la frecuencia del ácido peracético entre las dos fases.

- La velocidad de epoxidación del ácido oleico depende de la velocidad de mezclado y de la velocidad de formación del ácido peracético, el cual a su vez depende de la concentración del ácido acético, del catalizador de ácido fuerte $[H^+]$, y del peróxido de hidrógeno como fuente de oxígeno y fue independiente de la

concentración del ácido oleico. En efecto la ecuación de velocidad experimental de la epoxidación fue encontrada como:

$$r_o = k [\text{H}_2\text{O}_2]^{1,05} [\text{CH}_3 \text{COOH}]^{0,97} [\text{H}^+]^{1,02} \quad (2.9)$$

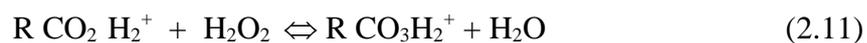
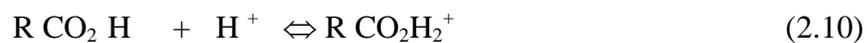
Dónde: $k = 2,98 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1}$ a una temperatura de 35°C

Finalmente concluyeron que:

- En la epoxidación del ácido oleico ocurren una serie de etapas de reacción en ambas fases (fase acuosa y fase oleosa).
- Varios investigadores indican que el número de las etapas de reacción después de la secuencia de la etapa determinante de la velocidad de un mecanismo de reacción no afecta la simplificación de la ecuación de velocidad global (Chou y Lin, 1983, Chao y Lee, 1985).

2.2.6. Mecanismo de la formación del ácido peracético.

El mecanismo de formación del ácido peracético por reacción del peróxido de hidrógeno en solución acuosa con un ácido orgánico en presencia de ácido sulfúrico como catalizador, fue propuesto por Sawaki y Ogata en 1965; como sigue:



Hasta la actualidad no se han encontrado artículos científicos que reporten el mecanismo de formación del ácido peracético por la reacción del ácido acético

glacial con peróxido de hidrógeno en solución, usando un catalizador sólido como la resina de intercambio iónico.

En esta sección del presente trabajo de tesis, se especula sobre el mecanismo probable que conduce a la reacción de peroxidación.

Con el objeto de explicar la secuencia de la reacción de peroxidación del ácido acético en contacto con la resina de intercambio iónico, se hace una revisión previa de reacciones similares que usaron este tipo de catalizador.

Reinicker y Gates (1974) propusieron un mecanismo para la reacción de condensación de acetona-fenol catalizada por la resina de ácido sulfónico. En este mecanismo incorporaron un fenómeno conocido de la química orgánica: el ataque electrofílico sobre el anillo aromático por intermediarios polares para la formación del ión carbonio. Así mismo afirmaron que en la primera etapa de esta reacción de condensación, el hidrógeno de un grupo $-SO_3 H$ de la resina, está enlazado al grupo carbonilo de la acetona. La ocurrencia del hidrógeno enlazado fue establecida mediante espectroscopia infrarroja por Knözinger y Noller (1967). Indicaron que la remoción completa es de menor grado del protón del grupo $-SO_3 H$; de aquí la estructura del par iónico postulada es la de un carbonio libre. A partir de este intermedio adsorbido ocurre la reacción rápida con el fenol desde la matriz no polar circundante. El producto obtenido es un alcohol terciario el cual, puede reaccionar fácilmente formando un ión carbonio, que reacciona con otra molécula de fenol. Aunque el intermediario ión carbonio es relativamente estable y podría postularse su desprendimiento, es más seguro suponer la existencia de la estructura del intermedio unido por un enlace hidrógeno, pues éste último ha sido

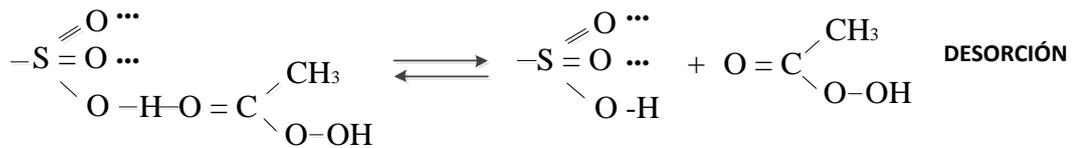
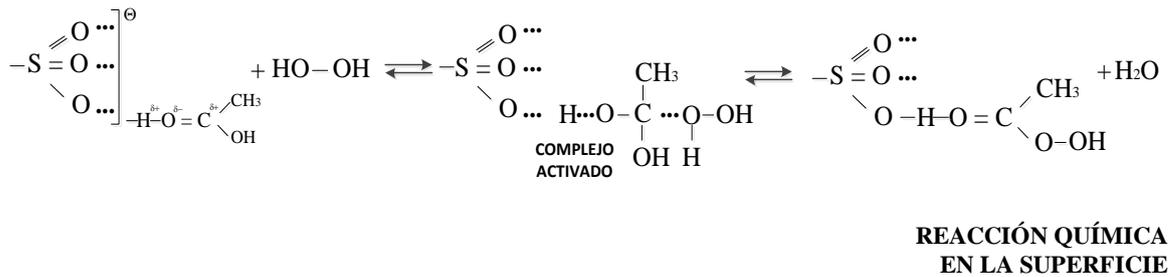
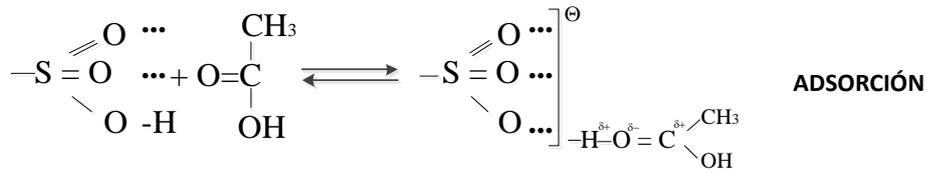
detectado por espectroscopia infrarroja, tanto para ésta reacción como para otras similares *e.g.* a la reacción de deshidratación del alcohol butílico (Gates *et al.*, 1972).

En base a este análisis bibliográfico mencionado, se propone el siguiente mecanismo para reacción de formación del ácido peracético catalizado por la resina Amberlite IR - 120.

En la figura N°.2.1., se esquematiza el mecanismo de la reacción de formación del ácido peracético en presencia de la resina catalítica (Amberlite IR-120). Como puede observarse, la reacción se verifica en las siguientes etapas:

1. Protonación rápida (en analogía a la reacción de condensación de acetona - fenol catalizada por la resina de ácido sulfónico) del ácido acético en la solución por la acción catalítica de la resina Amberlite IR-120, y la formación del ión carbonílico.
2. Reacción electrofílico del ión carbonilo debido a la deficiencia de la carga del carbono central, el cual es atacado por la solución de peróxido de hidrógeno del medio para dar lugar a la peroxidación del ácido acético (formación del ácido peracético), esto se debe a la mayor reactividad que tiene el ácido acético en la superficie del catalizador comparativamente al peróxido de hidrógeno.
3. Estabilización de la molécula del ácido peracético formado, eliminando una molécula de agua, y finalmente la regeneración de la resina de intercambio iónico (Amberlite IR-120).

Figura 2.1
MECANISMO DE REACCIÓN PROPUESTO PARA LA FORMACIÓN DEL ÁCIDO
PERACÉTICO EN LA RESINA AMBERLITE IR-120.

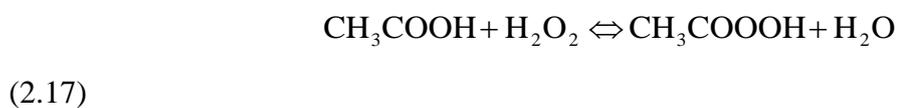
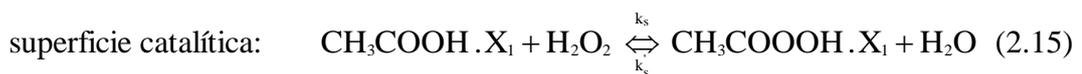


Fuente: Elaboración propia

Este mecanismo de reacción propuesto puede ser escrito como el siguiente esquema de etapas elementales:



Reacción en la



Las ecuaciones (2.14) a (2.16) ilustran las siguientes características claves:

1. La concentración del sitio activo X_1 de la resina Amberlite IR120, no sufre consumo, sino que se regenera en cada ciclo de la reacción (intercambio iónico). Consecuentemente, el catalizador no aparece explícitamente en la ecuación global de la reacción (ec.2.17).
2. De acuerdo a este mecanismo, sólo el ácido acético es adsorbido (reactante), y el peróxido de hidrógeno (correactante) reacciona con éste desde la fase líquida.

Para continuar con el esquema de la reacción (ec. 2.14 a 2.16), aquí se supone que las etapas de la ecuación 2.14 y 2.16 están en el equilibrio, o tal vez más precisamente, que existe un estado estacionario, de modo que la razón entre reactantes y productos es constante para las dos etapas citadas en las ecs. 2.15 y 2.16. En consecuencia, la etapa controlante es la reacción de formación del ácido peracético en la superficie catalítica. Correspondiendo a esta suposición, la ecuación de velocidad puede ser escrita como:

$$r = k_s \left\{ [\text{CH}_3\text{COOH}.X_1] [\text{H}_2\text{O}_2] - \frac{1}{K_s} [\text{CH}_3\text{COOOH}.X_1] [\text{H}_2\text{O}] \right\} \quad (2.18)$$

En ésta ecuación se supone que la velocidad reacción directa es de primer orden con respecto al ácido acético en la superficie sólida, y de primer orden con respecto al peróxido de hidrógeno en la fase líquida. De la misma forma, la velocidad del proceso inverso es de primer orden con respecto al ácido peracético formado en la superficie sólida, y de primer orden con respecto al agua en la fase líquida.

Luego, la relación de reactantes y productos es constante (hipótesis), y podemos escribir como:

$$\text{Etapa 1} \quad \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}\cdot\text{X}_1]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{X}_1]} = K_1 \quad (2.19)$$

$$\text{Etapa 3} \quad \frac{[\text{CH}_3\text{COOOH}\cdot\text{X}_1]}{[\text{CH}_3\text{COOOH}][\text{X}_1]} = K_2 \quad (2.20)$$

Sustituyendo estos resultados en la ec. 2.19 para la velocidad superficial se tiene:

$$r = k_s \left\{ K_1 [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{X}_1] [\text{H}_2\text{O}_2] - \frac{K_2}{K_s} [\text{CH}_3\text{COOOH}] [\text{X}_1] \right\} \quad (2.21)$$

Además, si llamamos $[\text{X}_0]$ como la concentración total de los sitios catalíticos activos, que es constante para el catalizador dado (Amberlite IR120), de tal manera que $[\text{X}_1]$ es la concentración de los sitios no ocupados, y $[\text{CH}_3\text{COOH}\cdot\text{X}_1]$ y $[\text{CH}_3\text{COOOH}\cdot\text{X}_1]$ como las concentraciones ocupadas por el ácido acético y ácido peracético adsorbidas respectivamente, entonces se puede expresar en términos de la concentración total de los sitios activos:

$$[\text{X}_0] = [\text{X}_1] + [\text{CH}_3\text{COOH}\cdot\text{X}_1] + [\text{CH}_3\text{COOOH}\cdot\text{X}_1] \quad (2.22)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.20 y 2.21 en la ecuación 2.22 se tiene:

$$[\text{X}_1] = \frac{[\text{X}_0]}{1 + K_1 [\text{CH}_3\text{COOH}] + K_2 [\text{CH}_3\text{COOOH}]} \quad (2.23)$$

Reemplazando ésta ecuación, en la ecuación 2.19, y haciendo que:

$$K = \frac{K_1}{K_2} K_s \quad (2.24)$$

y ordenando éstas ecuaciones, se tiene el resultado de la ecuación de velocidad en términos de las concentraciones de la solución medibles para la reacción de formación del ácido peracético, y toma la siguiente forma:

$$r = \frac{k_s K_1 [X_o] \{ [CH_3COOH] [H_2O_2] - \frac{1}{K} [CH_3COOOH] [H_2O] \}}{1 + K_1 [CH_3COOH] + K_2 [CH_3COOOH]} \quad (2.25)$$

Conocido como el modelo de la velocidad de reacción en la superficie relacionado con los fenómenos de naturaleza química del tipo LHHW (Langmuir-Hinshelwood- Hougen- Watson) y Eley-Rideal.

2.3. Definiciones en términos básicos a utilizar para fundamentar la propuesta de la investigación.-

Sistemas reaccionantes heterogéneos - Son aquellos sistemas donde se considera una clase importante de reacciones, que involucran un reactante gaseoso o un líquido inmiscible, el cual se expone a un correactante contenido en una fase líquida. Dado que el correactante debe penetrar en la otra fase para reaccionar con el reactante disuelto, el problema se reduce al análisis de difusión y reacción química acopladas. Una consecuencia de este desarrollo es la necesidad de especificación de los diferentes regímenes que controlan la difusión en términos observables.

De igual modo, los sistemas reaccionantes en los que se emplean catalizadores sólidos al ser sistemas heterogéneos donde existen separaciones de fase, introducen la necesidad de considerar procesos físicos, como la transferencia de materia y la de energía, entre el fluido total y el catalizador. Por lo tanto los procesos físicos afectan al proceso de manera intrínseca (Gall, R.J. 1955).

Velocidad de formación del ácido peracético.- Consiste en:

-Estudiar la velocidad de formación del ácido peracético por la reacción del ácido acético con el peróxido de hidrógeno en solución acuosa bajo la acción catalítica de los sitios ácidos de la resina de intercambio iónico.

-Estudiar e investigar en detalle un modelo cinético incorporando los fenómenos de transporte por etapas, para una reacción heterogénea líquido-sólido; y la selectividad intrínseca del proceso para el sistema reaccionante mencionado. Para este estudio se ha utilizado como materia prima, peróxido de hidrógeno, el ácido acético glacial como insumo y la resina de intercambio iónico como catalizador (Amberlite IR120 en su forma ácida).



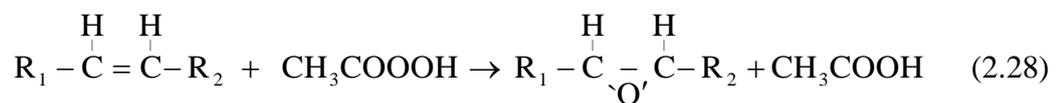
Epóxido de aceite vegetal.- El epóxido de aceite vegetal es el producto obtenido de la epoxidación de un aceite insaturado (por ejemplo de soja) que tiene un aspecto líquido límpido viscoso, inodoro, no tóxico, con valores de oxígeno epoxi de 5.8-6.5% en promedio, color Gardner = 3, índice de iodo =3, índice de acidez =1, densidad a 25 °C = 0.99 g/ c.c, viscosidad a 25 °C, = 445 c.s.



Los aceites epoxidados son productos plastificantes estabilizadores, que se forman a partir de aceites secantes o semisecantes de los cuales el aceite de soja es el más importante. Se obtiene mediante epoxidación de dobles enlaces y se usan principalmente como plastificantes primarios en compuestos de vinilo en los que

también actúan como estabilizadores, y tienen bastante compatibilidad, volatilidad muy baja y excelente flexibilidad a baja temperatura (Ming Chao Kuo y Tse-Chuan Chou, 1986).

Epoxidación de aceites vegetales- Consiste en la transferencia de un átomo de oxígeno de un hidroperóxido (H_2O_2 , cumilo, o t-butil, etc.), por medio de un catalizador, a los enlaces dobles de las cadenas de los ácidos grasos de los aceites vegetales (Ucciani, E. y colaboradores. 1990), según el esquema siguiente:



La epoxidación en proceso de fabricación implica el empleo del peróxido de hidrógeno como fuente principal de agentes epoxidantes con formación de perácido orgánico atacando un ácido orgánico (por ejemplo la formación del ácido peracético a partir del ácido acético) y su uso subsecuente en la epoxidación

Modelo cinético.- Es el modelo matemático que explica el estudio de algún fenómeno en movimiento.

III. VARIABLES E HIPOTESIS.-

3.1. Definición de las Variables.-

Las variables son las siguientes:

$$Y = f(X_1, X_2, X_3)$$

Variable dependiente:

Y = Modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico en el proceso de epoxidación de aceite vegetal

Variables independientes:

X₁ = Relación molar ácido acético y peróxido de hidrogeno.

X_2 = Temperatura.

X_3 = Cantidad de catalizador, % p/p.

Variables intervinientes:

- Eficiencia del equipo
- Métodos e instrumento de análisis del reactante y producto durante el proceso de formación de ácido peracético (CGL)

3.2. Operacionalización de variables.-

La operacionalización de las variables es la traducción y selección de las dimensiones que ha sido utilizada en la investigación del modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico en el proceso de epoxidación de aceite vegetal; que incluyen la conversión de los ítems a indicadores y dimensiones, que presentan las variables del proceso, el cual se muestra en el cuadro N° 3.1.

Para la operacionalización de variables primero definimos:

Un indicador. Es una característica específica, observable y medible que puede ser usada para mostrar los cambios y progresos que está haciendo un programa hacia el logro de un resultado específico.

Un indicador es una comparación entre dos o más tipos de datos que sirve para elaborar una medida cuantitativa o una observación cualitativa. Esta comparación arroja un valor, una magnitud o un criterio, que tiene significado para quien lo analiza. Un ejemplo básico de indicador la tasa de empleo, la tasa de desempleo, la tasa de actividad, la tasa de informalidad, por mencionar algunos.

Dimensiones. Son las unidades de medida.

Cuadro 3.1
OPERACIONALIZACIÓN DE VARIABLES

VARIABLE DEPENDIENTE	DIMENSIONES	INDICADORES	MÉTODO
Y = Modelado cinético de la velocidad de formación <i>in situ</i> de ácido peracético usando resina de intercambio iónico en el proceso de epoxidación de aceite vegetal	Molg/g catalizador.s	Velocidad de formación del ácido peracético.	Método lógico-hipotético-deductivo. Método observacional-experimental. Método analítico. Método de la modelación
VARIABLES INDEPENDIENTES	DIMENSIONES	INDICADORES	MÉTODO
X ₁ = Relación molar ácido acético y peróxido de hidrogeno	AcOH: H ₂ O ₂	Relación molar: Ácido acético: peróxido de hidrogeno	Método lógico-hipotético-deductivo. Método observacional-experimental. Método analítico. Método de la modelación
X ₂ = Temperatura	° K	Temperatura de operación	Método observacional-experimental.
X ₃ = Cantidad de catalizador (resina Amberlite IR120)	% p/p	Cantidad de resina de intercambio iónico como catalizador	Método observacional-experimental. Método analítico. Método de la modelación

Fuente: Elaboración propia

3.3. Hipótesis.-

3.3.1 Hipótesis General.-

Evaluando el impacto de todas las variables que afectan a la velocidad de formación del ácido peracético, incluyendo materias primas, tipo de catalizador, e incorporando los fenómenos de transporte nos permite obtener el modelo cinético a las condiciones óptimas de operación

3.3.2. Hipótesis Específica.-

- 1.** La velocidad de formación del ácido peracético bien elaborada y analizada en detalle nos permite determinar un modelo cinético que incorpora los fenómenos de transporte y la reacción química en formas simultánea cuya resolución del modelo planteado involucra la aplicación de técnicas de obtención de las constantes del modelo multiparamétricos
- 2.** El diseño experimental bien formulado nos permite determinar las variables del modelado cinético de la velocidad de formación del ácido peracético en el proceso de epoxidación de aceite vegetal.

IV.- METODOLOGIA

Para lograr los objetivos propuestos en este trabajo de investigación, relacionado con el modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico en el proceso de epoxidación de aceite vegetal se ha utilizado la siguiente metodología:

4.1. Tipo de la Investigación.-

Este trabajo es una investigación tecnológica sustantiva, y operativa, porque propone alternativa de solución y busca un modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico en el proceso de epoxidación de aceite vegetal, que mejore las condiciones del proceso de epoxidación y optimice el rendimiento y el costo de operación.

4.2. Diseño de la investigación.-

a) Definir el escenario de la investigación.-

El presente trabajo de investigación ha tenido como escenario el Laboratorio de Investigación, Desarrollo e Innovación de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao, y otros laboratorios externos para el análisis del producto obtenido.

b) Preparación de la solución de peróxido de hidrogeno al 50%.

c) Acondicionamiento y activación del catalizador.

La resina de intercambio iónico comercial, Amberlite IR120 se ha activado con ácido clorhídrico al 15%.

d) Diseño del equipo experimental.

Se ha evaluado las características del equipo experimental utilizado para el modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico en el proceso de epoxidación de aceite vegetal.

e) Determinar las variables de operación.-

Se ha utilizado la información científica relevante, para cuantificar los indicadores de las principales variables como: relación molar aceite: ácido acético: peróxido de hidrogeno, temperatura, % de catalizador indicados en el diseño experimental con el propósito de determinar los parámetros del modelado cinético de la velocidad de formación de ácido acético.

4.3. Población y muestra.-

El criterio de población y muestra no es aplicable para la presente investigación. Lo que si se utilizo fue el criterio de la muestra experimental.

Muestra Experimental.-

La muestra experimental de la investigación se ha determinado en función del sistema de análisis del ácido peracético formado *in situ* en el reactor de epoxidación para cada intervalo de tiempo (5 ml de muestra cada 5 minutos) para el análisis correspondiente.

4.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos para la contrastación o demostración de la hipótesis.-

Las técnicas del procedimiento lógico utilizado para la contratación de la hipótesis planteada ha sido el método experimental y observacional para la determinación de los parámetros del modelado cinético de la velocidad de

formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico en el proceso de epoxidación de aceite vegetal, el cual, es desarrollado en el subcapítulo 4.6.

4.5. Procedimiento de recolección de datos.-

En la presente tesis por ser una investigación tecnológica sustantiva, y operativa, el procedimiento de recolección de datos fue el procedimiento experimental diseñado, el cual es desarrollado en el ítem 4.7.

4.6. Procesamiento estadístico y análisis de datos.-

Con el uso de los métodos estadísticos, se establecen la mejor concordancia entre la ecuación planteada y los datos cinéticos, puesto que, la reducción al mínimo de las desviaciones entre la velocidad observada y la pronosticada con la ecuación del modelo planteado es relativamente simple, esto es cuando las constantes están relacionadas en forma lineal en la ecuación de velocidad, y cuando no existe en la relación lineal, el análisis es más complicado. Para este caso Box y Hunter 1962, Hunter y Mezaki (1964), y Kiltrell, Hunter y Watson (1965), han desarrollado métodos reiterativos muy útiles para determinar los mejores valores de la constante intrínseca de la velocidad de reacción.

Naturalmente que, cualesquiera de las técnicas de regresión multiparamétricas, lineal o no lineal, que esencialmente consisten en la minimización de una función objetivo, con base en el análisis estadístico, son aplicables al caso que nos ocupa.

Asimismo, Olson, Schuler y Smith (1950), en su artículo publicado muestran el método de evaluación de diversas constantes para un caso lineal.

En este trabajo de investigación se han utilizado las técnicas de regresión estadísticas estándar para determinar la constante intrínseca de la velocidad de reacción y de la energía de activación.

4.7. Diseño Experimental.-

4.7.1. Bases de diseño.

La velocidad de formación del ácido peracético *in situ*, se lleva a cabo en una reacción catalizada en partículas de estructura porosa. Se efectúa simultáneamente una transferencia de masa y calor de los reactantes hacia el interior y los productos hacia el exterior, por lo que se establecen gradientes de concentración y temperatura según las siguientes etapas:

1. Difusión del ácido peracético y el peróxido de hidrógeno desde el seno del fluido hacia la superficie externa de la resina de intercambio iónico (difusión externa).
2. Difusión del ácido peracético y el peróxido de hidrógeno desde la superficie externa de la resina de intercambio iónico hacia el interior del poro del catalizador (difusión interna).
3. Adsorción del ácido acético y peróxido de hidrógeno en la superficie del sitio activo del catalizador.
4. Reacción química entre el ácido acético y el peróxido de hidrógeno en la superficie del sitio activo.

5. Desorción del ácido peracético formado del sitio activo del catalizador.
6. Difusión del ácido peracético formado desde el interior del poro catalítico hacia la superficie externa del catalizador (difusión interna).
7. Difusión del ácido peracético desde la superficie externa del catalizador hacia el seno del fluido (difusión externa).

Las etapas 1,2 y 6,7 son etapas físicas y la 3, 4, 5 son etapas químicas.

Por lo que la velocidad total del ácido peracético es:

$$r_{\text{total}} = r_{\text{TMreac}} + r_{\text{ad}} + r_{\text{rx}} + r_{\text{des}} + r_{\text{TMprod}} \quad (4.1)$$

La etapa química deducida es:

$$r_{\text{C}} = \frac{k_s K_1 [X_o] \{ [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{H}_2\text{O}_2] - \frac{1}{K_{\text{eq}}} [\text{CH}_3\text{COOOH}] [\text{H}_2\text{O}] \}}{1 + K_1 [\text{CH}_3\text{COOH}] + K_2 [\text{CH}_3\text{COOOH}]} \quad (4.2.)$$

Definimos que: $k_{\text{obs}} = k_s K_1 [X_o]$, y

$C_A = [\text{CH}_3\text{COOH}]$; $C_B = [\text{H}_2\text{O}_2]$, $C_C = [\text{CH}_3\text{COOOH}]$; $C_D = [\text{H}_2\text{O}]$, en la ecuación (4.2) inferimos que el ácido peracético formado no tiene afinidad catalítica con la resina de intercambio iónico, por lo que la adsorción es despreciable, y la ecuación (4.2) se reduce:

$$r_{\text{C}} = \frac{k_{\text{obs}} \{ [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{H}_2\text{O}_2] - \frac{1}{K_{\text{eq}}} [\text{CH}_3\text{COOOH}] [\text{H}_2\text{O}] \}}{1 + K_1 [\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (4.3)$$

$$r_C = \frac{k_{\text{obs}} [C_A C_B - 1/K_{\text{eq}} C_C C_D]}{1 + K_A C_A} \quad (4.4)$$

$$r_C = \frac{k_{\text{obs}} \left[C_{A_0} C_{B_0} - C_C C_{B_0} - C_{A_0} C_C - C_C^2 - \frac{C_C C_{D_0} - C_C^2}{K_{\text{eq}}} \right]}{1 + K_A C_A} \quad (4.5)$$

Ordenando se tiene:

$$r_C = \frac{k_{\text{obs}} \left[\left(1 - \frac{1}{K_{\text{eq}}} \right) C_C^2 - \left(C_{B_0} + C_{A_0} + \frac{C_{D_0}}{K_{\text{eq}}} \right) C_C + C_{A_0} C_{B_0} \right]}{1 + K_A C_{A_0}} \quad (4.6)$$

Hacemos que:

$$\text{Donde: } \alpha = 1 - \frac{1}{K_{\text{eq}}} ; \quad \beta = - \left(C_{A_0} + C_{B_0} + \frac{C_{D_0}}{K_{\text{eq}}} \right) ; \quad \gamma = C_{A_0} C_{B_0}$$

C_{A_0} = concentración inicial del ácido acético.

C_{B_0} = concentración inicial del peróxido de hidrogeno.

C_{D_0} = concentración inicial del agua

C_A = concentración del ácido acético para un instante t.

C_B = concentración del peróxido de hidrogeno para un instante t.

C_C = concentración del ácido peracético formado en un instante t.

C_D = concentración del agua para un instante t.

k_{obs} = constante observada de la velocidad de formación del ácido peracético.

$$k_{obs} = k_2[H^+],$$

$[H^+]$ = concentración de protones por gramo de resina de intercambio iónico

K_A = constante de adsorción del ácido acético en el sitio activo del catalizador

La ecuación (4.6) se puede escribir de la forma siguiente:

$$r_c = \frac{k_{obs} [\alpha C_{Cb}^2 + \beta C_{Cb} + \gamma]}{1 + K_A C_{Ao}} \quad (4.7)$$

Ahora bien, la interacción entre el transporte de masa y calor interno y externo (etapa física) origina el factor de efectividad global no isotérmico (η_G) que relaciona la velocidad real u observada con la velocidad esperada según las condiciones de la fase fluida es:

$$\eta_G = \frac{\text{velocidad real u observada}}{\text{velocidad de reacción que se observaría si toda la superficie estuviera expuesta a la concentración del fluido}} \quad (4.8)$$

Lo que nos permite plantear el siguiente modelo cinético para la formación del ácido peracético:

$$r_{total} = \eta_G \frac{k_{obs} [\alpha C_{Cb}^2 + \beta C_{Cb} + \gamma]}{1 + K_A C_{Ao}} \quad (4.9)$$

Solamente la información cinética accesible a la experimentación es la velocidad total de formación del ácido peracético llamado también velocidad real.

En consecuencia, la evaluación del factor de efectividad global resulta del análisis de transferencia de masa y calor con simultánea reacción química en el catalizador poroso, por lo que se ha planteado la siguiente ecuación para una reacción de 2° orden reversible:

$$\eta_G = \frac{\eta k_2 (T_s^s) (\alpha C_{Cs}^{s2} + \beta C_{Cs} + \gamma)}{k_2(T_b) (\alpha C_{Cb}^2 + \beta C_{Cb} + \gamma)} \quad (4.10)$$

Se ha planteado el siguiente balance de materia:

$$k_{ca} (C_{Cb} - C_{Cs}^s) = \eta k_2 (T_s^s) (\alpha C_{Cs}^{s2} + \beta C_{Cs} + \gamma) \quad (4.11)$$

Donde:

k_{ca} = Coeficiente de transferencia de masa volumétrica,

C_{Cb} = Concentración del ácido peracético en el bulk del fluido.

C_{Cs}^s = Concentración del ácido peracético en la superficie externa de la resina de intercambio iónico.

T_s^s = Temperatura del fluido en la superficie externa de la resina de intercambio iónico.

T_b = Temperatura del ácido peracético en el bulk del fluido.

Asimismo se ha planteado el siguiente balance de calor:

$$h_c a (T_s^s - T_b) = -\Delta H_r \eta k_2(T_s^s) (\alpha C_{Cs}^{s2} + \beta C_{Cs} + \gamma) \quad (4.12)$$

Donde:

$h_c a$ = Coeficiente de transferencia de calor volumétrica

ΔH_r = Calor de reaccion para la formación de ácido peracético

η = Factor de efectividad interno.

Usando la analogía de Colburn-Chilton:

$$J_D = \frac{k_c \rho_f}{G} Sc^{2/3}, \quad J_H = \frac{h_c}{cp G} Pr^{2/3} \quad (4.13)$$

Definiendo que:

$$\bar{\beta} = \frac{-\Delta H_r C_{Cb}}{\rho_f C_p} \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{-2/3} = \frac{T_s^s - T_b}{T_b} = \frac{\Delta T}{T_b} \quad (4.14)$$

$\bar{\beta}$ = Cambio de temperatura adiabática o parámetro térmico

N_{Da} = Numero de Damköhler

$N_{Da} = \frac{\text{velocidad de reaccion}}{\text{velocidad de transferencia de masa}}$

$$N_{Da} = \frac{k_2(T_s^s) (\alpha C_{Cs}^{s2} + \beta C_{Cs} + \gamma)}{k_c a C_{Cb}} \quad (4.15)$$

Reemplazando y ordenando se tiene que:

$$\eta_G = \frac{\eta \left(\gamma C_{Cs}^{s2} + \beta C_{Cs} + \alpha \right)}{\left(\gamma C_{Cb}^2 + \beta C_{Cb} + \alpha \right)} e^{\gamma_o \left(\frac{1}{1 + \beta \eta_G N_{Da}} - 1 \right)} \quad (4.16)$$

En base al problema y objetivo planteado en el análisis del modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico como catalizador e incorporando el mecanismo de reacción y los efectos de transferencia de masa y calor interna y externa con reacción simultánea sobre la partícula catalítica para un sistema de reacción heterogénea multifásico líquido- líquido- sólido (catalizador) en el proceso de epoxidación, se ha diseñado y desarrollado la investigación experimental para determinar los parámetros que influyen en el modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico como catalizador en el proceso de epoxidación de aceite vegetal.

Primero, se ha experimentado la influencia de la velocidad de agitación mediante el impulsor mecánico (RPM) sobre la conversión (X_A) con los siguientes parámetros:

Relación molar AcOH: H₂O₂: 0,5:1,1

Cantidad de catalizador: 12%

Temperatura: 60 °C, cuyos resultados se encuentran en la tabla N° 5.1.

Segundo, se ha determinado experimentalmente los efectos de las relaciones molares de ácido acético: peróxido de hidrógeno, temperatura, % de catalizador (resina de intercambio iónico, Amberlite IR 120) sobre la conversión del ácido peracético. Para este caso se ha usado el diseño factorial 2ⁿ que nos ha permitido

obtener el máximo de su información con el mínimo de experiencias, donde 2^n es el número de experiencias que se han realizado para distintos valores de las n variables, con dos niveles superior, e inferior (+,-). En consecuencia, el estudio de los factores de un diseño de tres variables se tiene el modelo $2^3= 8$ experiencias que se han realizado para obtener las condiciones de operación óptima del proceso formación del ácido peracético. Siendo esto mostrado en la tabla 4.2.

Las variables cuantitativas son:

Relación de ácido acético: peróxido de hidrogeno, temperatura, cantidad de catalizador (%).

Tabla 4.1.

FACTORES Y NIVELES DE LAS VARIABLES CUANTITATIVAS.

FACTORES	NIVELES	
	Inferior(-)	Superior (+)
Relación molar: AcOH: H ₂ O ₂	1,0:0,4:1,1	1,0:0,5:1,1
Temperatura	60 °C	70 °C
Cantidad de catalizador	10 % p/p	12% p/p

Fuente: Elaboración propia

Tabla 4.2.
ESTUDIO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL 2³.

Número de experiencias	Relación molar AcOH:H ₂ O ₂	Temperatura °C	Cantidad de catalizador %p/p	Vector: Respuesta % Conversión
1	1,0:0,4:1,1	60	10%
2	1,0:0,4:1,1	60	12 %
3	1,0:0,4:1,1	70	10%
4	1,0:0,4:1,1	70	12%
5	1,0:0,5:1,1	60	10%
6	1,0:0,5:1,1	60	12 %
7	1,0:0,5:1,1	70	10%
8	1,0:0,5:1,1	70	12%

Fuente: Elaboración propia

Tercero, se ha estudiado experimentalmente la velocidad de formación del ácido peracético para diferentes tamaños de partículas catalíticas, ya que es el paso determinante para la formación del epóxido de aceite vegetal.

El modelo experimental propuesto por Satterfield, establece que el factor de efectividad puede determinarse independientemente de la difusividad efectiva y la conductividad térmica del catalizador, si es que se dispone de información experimental de rapidez de reacción para dos tamaños de partículas catalíticas diferentes.

La expresión de velocidad de reacción está dado por:

Velocidad real (observada) = Velocidad evaluada en la superficie externa del catalizador x η

La relación entre el factor de efectividad (η) y el módulo de Thiele (Φ), es el modelo de ser óptimamente probada con los datos de la velocidad de reacción observada para una reacción reversible de segundo orden en condiciones isotérmicas en un lecho de partículas esféricas [Maymo y Cunningham, 1966]:

$$\eta = \frac{(27)^{1/2}}{9\phi'_L} \left(\frac{1}{\text{Tanh } \phi'_L} - \frac{1}{\phi'_L} \right) \quad (4.17)$$

como una función del tamaño del catalizador, y que el valor del módulo de Thiele está entre 1 y 10, donde:

$$\phi'_L = (27)^{1/2} \phi_L, \quad y \quad (4.18)$$

$$\phi_L = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k(K+1)C_{As}^S}{D_{eA} K}} \quad (4.19)$$

Donde:

R = radio de la partícula catalítica

k = constante de la velocidad intrínseca de segundo orden

K = constante de equilibrio de la reacción

D_{eA} = difusividad efectiva de la mezcla reaccionante dentro del poro catalítico

C_{AD} = concentración del reactivo en la superficie del catalizador.

Consiste en obtener la velocidad de reacción para dos tamaños de gránulo catalítico, y las dos velocidades encontradas se relacionan según la expresión:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\text{Velocidad observada } (r_1)}{\text{Velocidad observada } (r_2)} \quad (4.20)$$

Por otro lado, para dos tamaños de partículas sus módulos de Thiele es una relación:

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{d_{p1}}{d_{p2}} \quad (4.21)$$

Donde d_{p1} y d_{p2} son los diámetros efectivos de la partícula catalítica, donde las relaciones de diámetros se obtienen de la información experimental.

La mayoría de los trabajos publicados al aplicar este criterio de evaluación del factor de efectividad, usan el material catalítico de diferentes tamaños de partícula para las pruebas experimentales.

La experimentación está fundamentada en la observación que indica que la rapidez se ve influenciada en catalizadores sólidos porosos por efectos difusivos, los cuales van desapareciendo a medida que disminuye el tamaño del catalizador.

Para verificar esta aseveración se ha programado dos pruebas de diferente tamaño de partículas.

Cuarto, se ha estudiado experimentalmente el efecto de la fase oleosa (estearina) sobre la formación de ácido peracético para una relación molar Aceite/AcOH/H₂O₂ 1,0/0,5/1,1., con 2,83% (peso) a 60 °C y 70°C.

Quinto, se ha estudiado experimentalmente el efecto de la relación molar entre reactivos sobre la formación de ácido peracético a 333°K, para las siguientes:

- (a) Relación molar H₂O₂ / HOAc 1,1 / 1,1., 9,13 g de resina.
- (b) Relación molar H₂O₂ / HOAc 1,1 / 2,2., 8,42 g de resina.
- (c) Relación molar H₂O₂ / HOAc 1,1 / 4,4., 9,81g de resina.

En la práctica, los datos científicos y técnicos de la literatura nunca son suficientes para responder a las preguntas que se presentan por una regla de

exclusión. Por ello, muy cercanamente ha sido indispensable tener como recurso la experiencia como guía para una selección. Tales experiencias ayudan a concluir buenas deducciones lógicas para tener un plan de análisis con respecto a la velocidad de formación del ácido peracético.

La determinación de los parámetros que se ajustan a un determinado modelo se basa en resultados experimentales. Para el cual se ha llevado a cabo un programa experimental a nivel de laboratorio.

4.7.2. Materia prima e insumos.-

a) Aceite vegetal: Estearina (>99.0%) como material oleosa inerte.

b) Reactivos: Peróxido de hidrógeno al 50% analizado por el método Baker, ácido acético glacial (>99.7%) de la Merk.

c) Catalizador: Resina de intercambio iónico Amberlite IR 120

4.7.3. Balance de materia

La cantidad necesaria para la realización del experimento han sido determinados en base a las relaciones molares de aceite: ácido acético: peróxido de hidrógeno aproximadamente de una capacidad de 450 mL, y las condiciones estequiométricos fueron:

Por mol de insaturación etilénica: 0,5 mol de ácido acético, 1,1 mol de peróxido de hidrógeno y 12% p/p de catalizador Amberlite IR 120 (1,0:0,5:1.1)

Por mol de insaturación etilénica: 0,4 mol de ácido acético, 1,1 mol de peróxido de hidrógeno y 12% p/p de catalizador Amberlite IR 120 (1,0:0,4:1.1)

Por mol de insaturación etilénica: 0,5 mol de ácido acético, 1,1 mol de peróxido de hidrógeno y 10% p/p de catalizador Amberlite IR 120 (1,0:0,5:1.1)

Por mol de insaturación etilénica: 0,4 mol de ácido acético, 1,1 mol de peróxido de hidrógeno y 10% p/p de catalizador Amberlite IR 120 (1,0:0,4:1.1)

Los dos niveles de temperatura separados por 10°C han sido usados en cada relación estequiométrica mencionados líneas arriba.

4.7.4. Equipos y accesorios

- Reactor: recipiente de vidrio de 1000 mL de capacidad.
- Agitador magnético
- Enfriador de serpentín de acero inoxidable 304
- Calentador eléctrico externo
- Refrigerante de reflujo
- Toma de muestra
- Flotámetro (medidor de caudal del agua de enfriamiento)
- Controlador y registrador de temperatura digital
- Recipiente para depósito de peróxido de hidrógeno al 50%
- Filtro de vacío conectado al kitasato.
- Recipiente de decantación

Figura 4.1.
EQUIPO EXPERIMENTAL



Fuente: Elaboración propia

4.7.5. Procedimiento experimental.-

Todas las experiencias fueron llevadas a cabo en un reactor de 1000 cm³ de capacidad (105 mm de diámetro y 150 mm de largo), equipado con agitador mecánico de velocidad variable (0 a 1000 RPM) con serpentín para enfriamiento (10 vueltas de 60 mm de diámetro y 10 mm de diámetro de tubo) y calefacción eléctrica (600 W).

La temperatura ha sido efectivamente controlada y registrada en °C., el impulsor fue capsula magnética (18 mm de diámetro y 30 mm de largo), y fueron

colocados para eliminar vorticidad baffles (serpentín). Un condensador para reflujo fue conectado en la cabeza del reactor y un dispositivo que garantiza una rápida toma de muestras.

4.7.6. Procedimiento lógico.

El procedimiento lógico que se ha utilizado en el presente trabajo fue el análisis experimental y observacional, puesto que se han manipulado las variables independientes y dependientes.

- El ácido peracético glacial, la estearina y el catalizador (resina de intercambio iónico Amberlite IR120), ha sido introducida al reactor en proporciones preestablecidas, y se ha calentado hasta llegar a la temperatura diseñada para el proceso.
- Una vez estabilizada la temperatura de operación, se ha iniciado el agregado de la solución de peróxido de hidrogeno al 30% con el recipiente dosificadora (para de decantación de laboratorio).
- Se han tomado 10 muestras durante el periodo de la reacción de formación del ácido peracético.

4.7.7. Técnicas de análisis.-

Las técnicas de análisis utilizado fue: Cromatografía de Gas Líquido (CGL), espectrofotometría, volumetría.

- La determinación de acético ha sido por el método volumétrico por titulación con hidróxido de sodio 0.1N. Asimismo, la determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno también fue por el método volumétrico por titulación con permanganato de potasio 0.1N.

- El contenido de ácido peracético en las muestras de reacción han sido determinadas por GLC vía previo agregado y oxidación de sulfuro p-tolil de metilo a sulfoxido p-tolil de metilo con el ácido peracético contenido en la muestra (Fluvio Di Furia et al, 1987). Tanto el sulfuro p-tolil de metilo formado como el sulfoxido p-tolil de metilo consumido por oxidación con el ácido peracético contenido en la muestra ha sido determinada usando octadecano como estándar interno.

4.7.8. Operación y Control de Prueba

Durante la operación de la prueba experimental se ha controlado los siguientes:

- La agitación y el tiempo de reacción
- Periódicamente se ha extraído la solución para su respectivo análisis físico y químico
- La temperatura homogénea media, se ha logrado utilizando baño María.

V. RESULTADOS.-

Los resultados obtenidos luego de realizar las corridas experimentales diseñadas que incluyen las variables dependientes e independientes del modelado cinético de la velocidad de formación *in situ* de ácido peracético usando resina de intercambio iónico en el proceso de epoxidación de aceite vegetal, son:

- Influencia de la velocidad de agitación mediante el impulsor mecánico (RPM) sobre la conversión(X_A) se muestra en la tabla 5.1
- Estudio del diseño experimental 2^3 , se muestra en la tabla 5.2.
- Influencia del tamaño de partícula de la resina catalítica Amberlite IR120 sobre la velocidad de formación *in situ* del ácido peracético (relación aceite: ácido acético: peróxido de hidrógeno, 1,0: 0,5: 1,1, Temperatura: 60 °C, agitación 375 rpm. W_{cat} : 31,1 g.) se muestran en las tablas 5.3, y 5.4.
- Influencia de la fase oleosa sobre la velocidad de formación *in situ* del ácido peracético (relación aceite: ácido acético: peróxido de hidrógeno, 1,0: 0,5: 1,1, Temperatura: 60 °C, agitación 375 rpm. W_{cat} : 31,1 g.), se muestran en las tablas 5.4, y 5.5.
- Influencia de la temperatura sobre la velocidad de formación *in situ* del ácido peracético (relación aceite: ácido acético: peróxido de hidrógeno, 1,0: 0,5: 1,1, Temperatura: 50 °C, Temperatura: 60 °C, Temperatura: 70 °C, agitación 375 RPM W_{cat} : 31,1 g.), se muestran en las tablas 5.5, 5.6., y 5.7.
- Efecto de la relación molar entre reactivos sobre la formación de ácido peracético a 60 °C. Las líneas representan las predicciones del modelo.

(a) Relación molar H_2O_2 / HOAc 1,1 / 1,1., 9,13 g de resina.

(b) Relación molar H_2O_2 / HOAc 1,1 / 2,2., 8,42 g de resina.

(c) Relación molar H_2O_2 / HOAc 1,1 / 4,4., 9,81g de resina.

Tabla N° 5.1

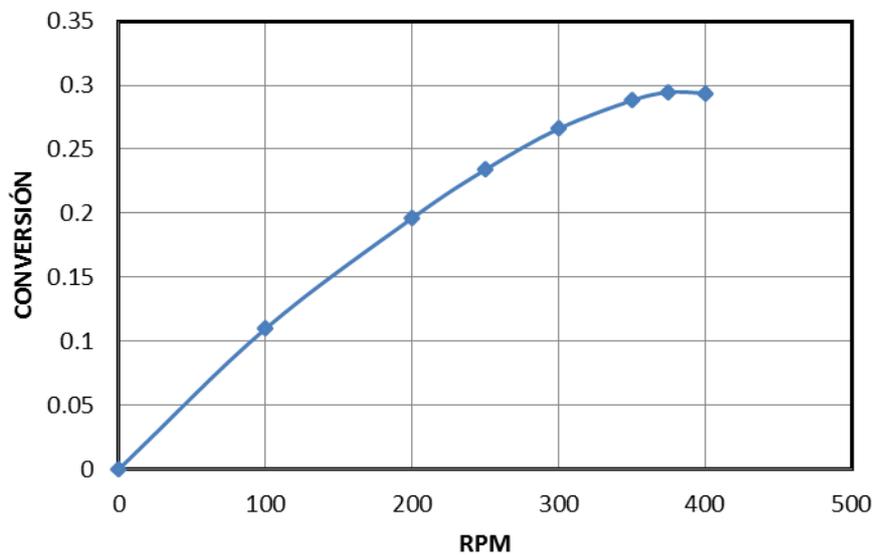
INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN MEDIANTE EL
IMPULSOR MECÁNICO (RPM) SOBRE LA CONVERSIÓN (X_A)

RPM	0	100	200	250	300	350	375	400
CONVERSIÓN (X_A)	0	0,1095	0,1960	0,234	0,266	0,288	0,29454	0,2938

Fuente: Elaboración propia

Gráfica 5.1.

INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN MEDIANTE EL
IMPULSOR MECÁNICO (RPM) SOBRE LA CONVERSIÓN (X_A)



Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.2.

ESTUDIO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL 2³.

Número de experiencias	Relación molar AcOH:H ₂ O ₂	Temperatura °C	Cantidad de catalizador % p/p	Vector: Respuesta [CH ₃ COOOH] mol/L
1	1,0:0,4:1,1	60	10%	0,924852
2	1,0:0,4:1,1	60	12 %	0,94032
3	1,0:0,4:1,1	70	10%	0,957299
4	1,0:0,4:1,1	70	12%	0,960671
5	1,0:0,5:1,1	60	10%	0,94978
6	1,0:0,5:1,1	60	12 %	0,95834
7	1,0:0,5:1,1	70	10%	0,97985
8	1,0:0,5:1,1	70	12%	1,019561

Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.3.

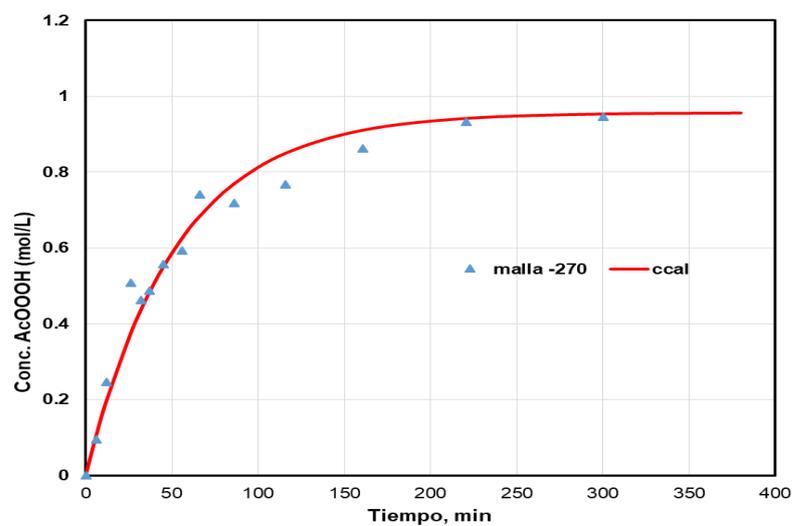
TAMAÑO DE PARTÍCULA MALLA -270 (0,053 m.m., fina)

i	Tiempo min	C _{sexpi} mol/L	k2	C _{ccalc} mol/L
1	0	0		0.000000
2	6	0.09588	0.00060585	0.103420
3	12	0.246602	0.00085618	0.195521
4	26	0.5077233	0.00100544	0.373254
5	32	0.4618562	0.00071154	0.435984
6	37	0.486819	0.00066388	0.483035
7	45	0.5576444	0.0006718	0.549578
8	56	0.5935237	0.00059825	0.626004
9	66	0.7409432	0.00078196	0.682902
10	86	0.71822767	0.0005596	0.768931
11	116	0.7681457	0.00048536	0.849982
12	161	0.8615552	0.00049777	0.910937
13	221	0.9322027	0.00057682	0.941903
14	300	0.9457279	0.00051827	0.953369
15	380	0.9922591		0.955982
		k2prom	0.00065636	

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 5.2.

TAMAÑO DE PARTÍCULA MALLA -270 (0,053 m.m., fina)



Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.4.

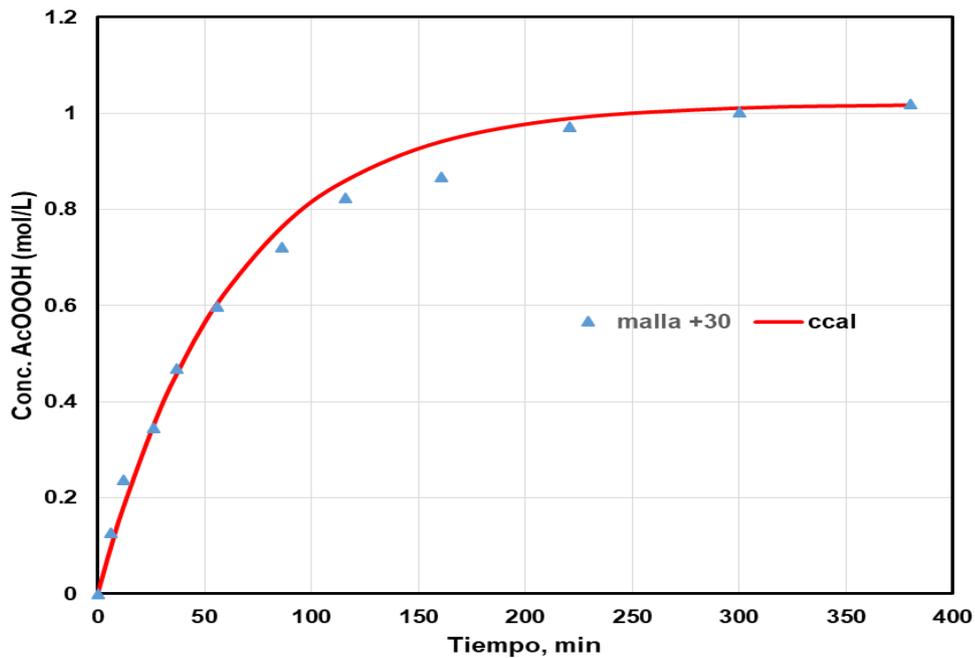
TAMAÑO DE PARTÍCULA MALLA +30 (0,595 m.m., gruesa), SIN FASE OLEOSA

i	Tiempo, min	C _{cexpi} mol/L	k _{2i}	C _{ccalc} mol/L
1	0	0		0.000000
2	6	0.1271359	0.00081465	0.094190
3	12	0.2376343	0.00081251	0.179538
4	26	0.3460927	0.0005867	0.348939
5	37	0.4697257	0.0006148	0.457442
6	56	0.5972306	0.00058069	0.604830
7	86	0.7218359	0.00052905	0.762596
8	116	0.8246558	0.00052812	0.860162
9	161	0.8672805	0.00043763	0.941586
10	221	0.9713939	0.00051319	0.989471
11	300	1.002837	0.00050979	1.010965
12	380	1.019561		1.017143
		k _{2prom}	0.00059271	

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 5.3.

TAMAÑO DE PARTÍCULA MALLA +30 (0,595 m.m., gruesa) SIN FASE OLEOSA



Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.5.

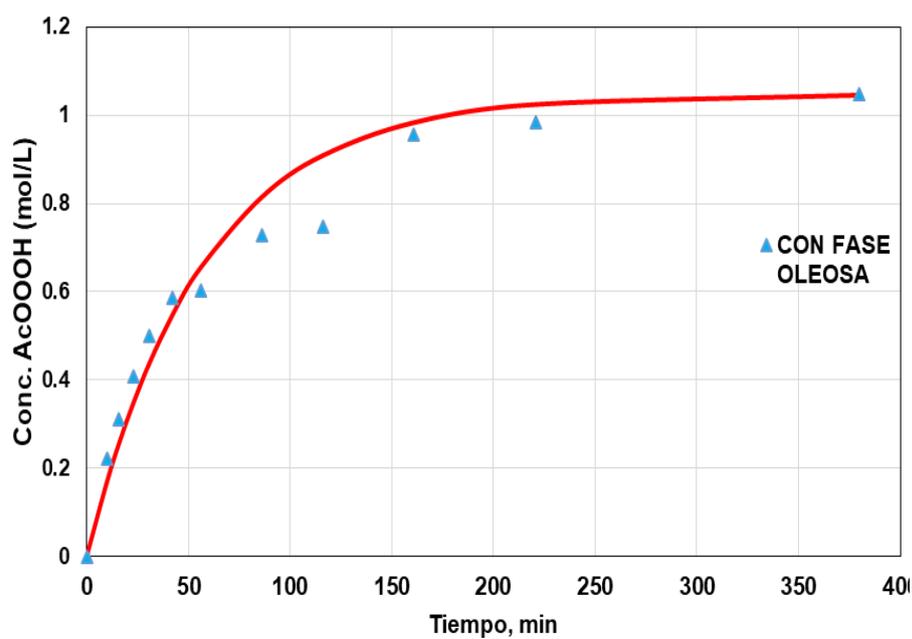
CON FASE OLEOSA (Partícula malla +30, T: 60 °C, relación: 1,0:0,5:1,1)

I	Tiempo, min	C _{sexpi} mol/L	k _{2i}	C _{ccalc} mol/L
1	0	0		0.000000
2	10	0.22149168	0.00089675	0.169162
3	16	0.31103807	0.00083204	0.257028
4	23	0.40807632	0.00081189	0.348332
5	31	0.4991289	0.00079076	0.439674
6	42	0.5850292	0.00073816	0.545908
7	56	0.60182294	0.00057881	0.654481
8	86	0.72859424	0.00052554	0.814099
9	116	0.74653825	0.00040872	0.908676
10	161	0.95683988	0.00058051	0.983684
11	221	0.98279227	0.00048166	1.024763
12	380	1.0473235		1.045876
		k _{2prom}	0.00066448	

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 5.4.

CON FASE OLEOSA (Partícula malla +30, T: 60 °C, relación: 1,0:0,5:1,1)



Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.6.

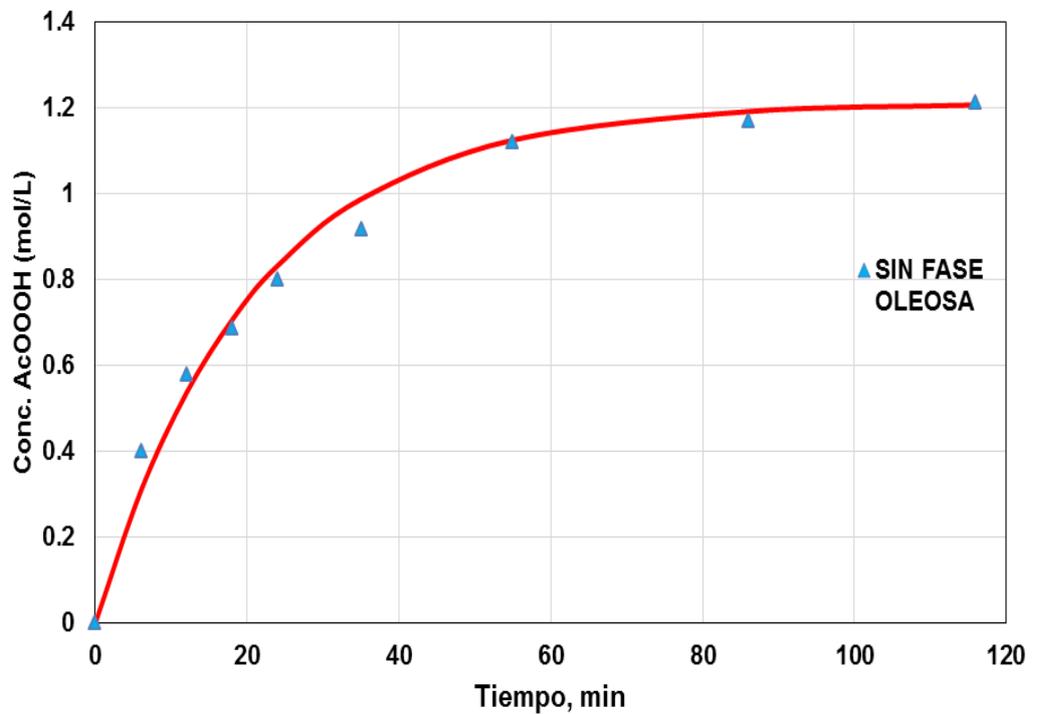
SIN FASE OLEOSA (Partícula malla +30, T: 70 °C, relación: 1,0:0,5:1,1)

I	Tiempo, min	C _{cepi} mol/L	k _{2i}	C _{ccalc} mol/L
1	0	0		0.000000
2	6	0.3996	0.00292351	0.307420
3	12	0.5772	0.00237087	0.535278
4	18	0.685	0.00203994	0.704809
5	24	0.798	0.00197846	0.831299
6	35	0.917	0.00179054	0.986267
7	55	1.12	0.00209976	1.123778
8	86	1.168	0.00173988	1.190358
9	116	1.210196		1.205414
		k _{2prom}	0.00213471	

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 5.5.

SIN FASE OLEOSA (Partícula malla +30, T: 70 °C, relación: 1,0:0,5:1,1)



Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.7.

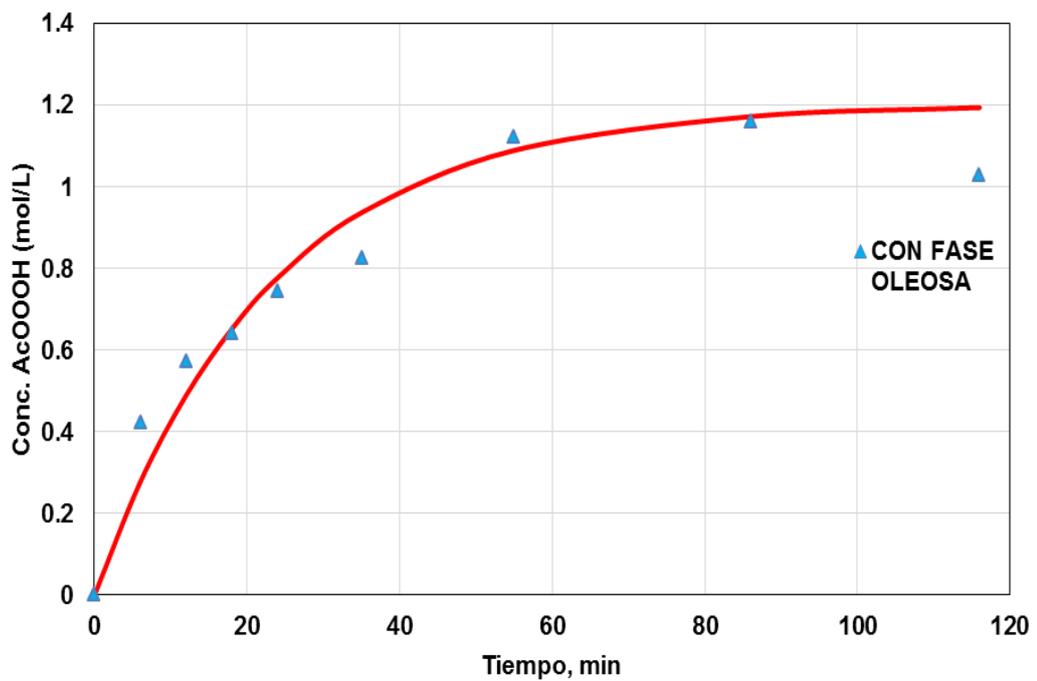
CON FASE OLEOSA (Partícula malla +30, T: 70 °C, relación: 1,0:0,5:1,1)

i	Tiempo, min	C _{cepi} mol/L	k _{2i}	C _{ccalc} mol/L
1	0	0		0.000000
2	6	0.4213	0.00312697	0.277250
3	12	0.574	0.00235775	0.489347
4	18	0.6408	0.0018462	0.652107
5	24	0.745	0.00176126	0.777306
6	35	0.826	0.00145354	0.937134
7	55	1.122	0.00216887	1.089591
8	86	1.16	0.00171588	1.172591
9	116	1.03	0.00073673	1.194478
		k _{2prom}	0.0018959	

Fuente: Elaboración propia

Gráfica 5.6.

CON FASE OLEOSA (Partícula malla +30, T: 70 °C, relación: 1,0:0,5:1,1)



Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.8.

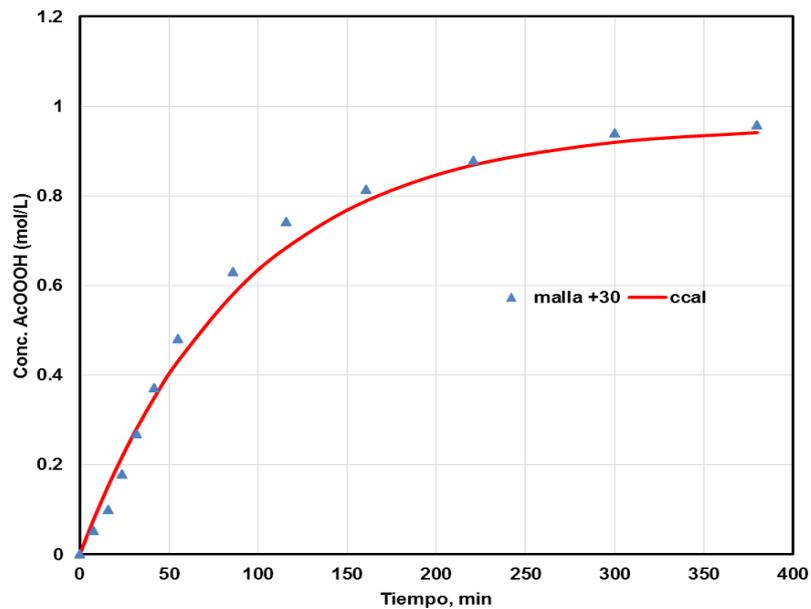
CON FASE OLEOSA (Partícula malla +30, T: 50 °C, relación: 1,0:0,5:1,1)

I	Tiempo, min	C _{cepi} mol/L	k _{2i}	C _{ccalc} mol/L
1	0	0		0.000000
2	8	0.0532591	0.00024637	0.079911
3	16	0.09940822	0.00023603	0.153064
4	24	0.1788324	0.00029699	0.220045
5	32	0.2688432	0.00035538	0.281385
6	42	0.3715025	0.00040378	0.350863
7	55	0.4810807	0.00043884	0.430529
8	86	0.6300715	0.0004322	0.580550
9	116	0.7422063	0.00044633	0.684734
10	161	0.8134875	0.00040874	0.789432
11	221	0.8785703	0.00039291	0.869251
12	300	0.9406061	0.00047008	0.919619
13	380	0.9572999		0.941338
		k _{2prom}	0.00037524	

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 5.7.

CON FASE OLEOSA (Partícula malla +30, T: 50 °C, relación: 1,0:0,5:1,1)



Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.9.

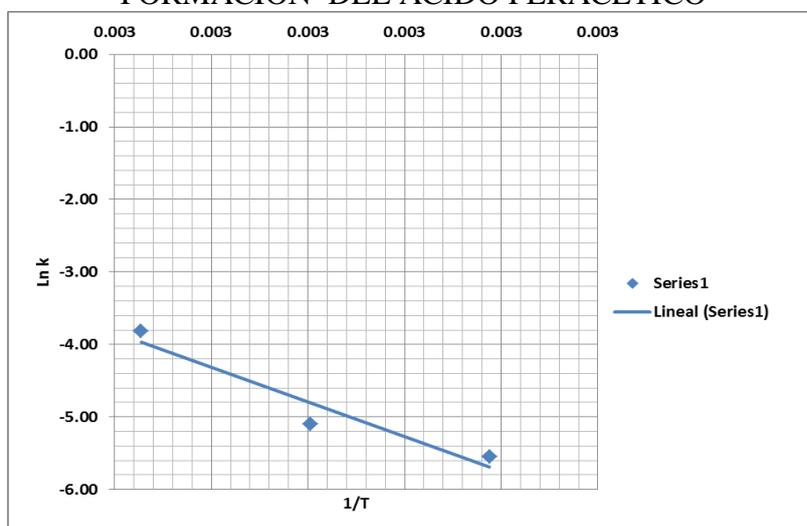
EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE FORMACIÓN DEL ÁCIDO PERÁCETICO

I	k _i , CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN OBSERVADA		k _i , CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN INTRINSECA		
1	3.75E-04		3.88E-03		
2	6.64E-04		6.88E-03		
3	2.13E-03		2.21E-02		
T _i TEMPERATURA °K	1/T _i	Ln(k _i)	(1/T _i) ²	(Ln(k _i)) ²	1/T _i *Ln(k _i)
323.2 (50°C)	0.00309406	-5.55095925	0.00000957	30.81314855	-0.01717500
333.2 (60°C)	0.00300120	-4.97951308	0.00000901	24.79555050	-0.01494452
343.2 (70°C)	0.00291375	-3.81243975	0.00000849	14.53469681	-0.01110851
Σ	0.00900901	-14.45721367	0.00002707	70.14339586	-0.04322658

Fuente: Elaboración propia

Gráfica 5.8.

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y FACTOR DE FRECUENCIA PARA LA FORMACIÓN DEL ÁCIDO PERÁCETICO



Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.10.

PARÁMETROS DE ARRHENIUS

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN, cal/mol K	19087,30
FACTOR DE FRECUENCIA	2,830x 10¹⁰

Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.11.

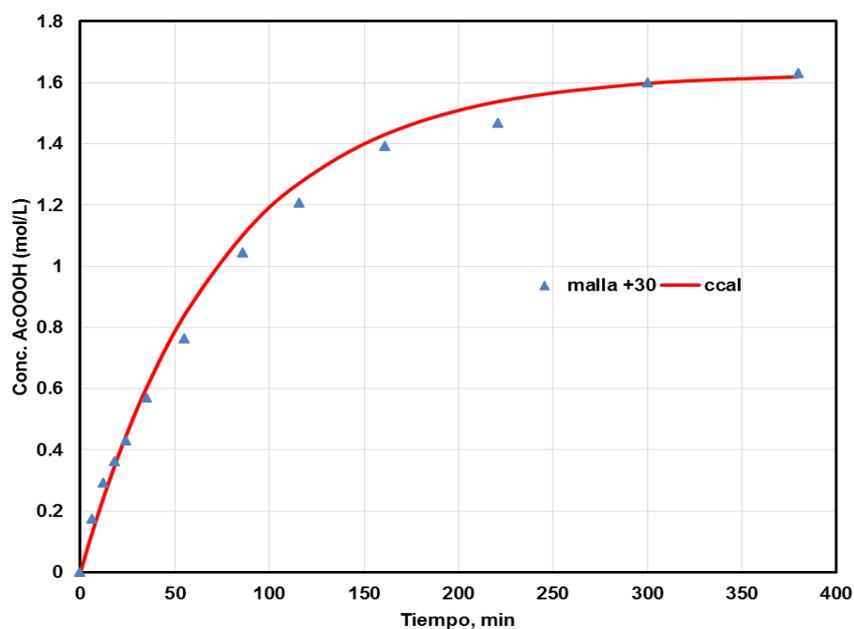
RELACIÓN H₂O₂: AcOH 1,1:1,1; 9,13 g de resina (malla +30, T: 60°C)

I	Tiempo, min	C _{сexpi} mol/L	k _{2i}	C _{сcalc} mol/L
1	0	0		0.000000
2	6	0.174873	0.0007798	0.124900
3	12	0.2919221	0.00067893	0.239938
4	18	0.3609983	0.00057466	0.345936
5	24	0.4287636	0.0005259	0.443641
6	35	0.5689517	0.00050812	0.603447
7	55	0.7640352	0.00047758	0.839992
8	86	1.043995	0.000496	1.102476
9	116	1.206593	0.00048581	1.272576
10	161	1.390886	0.0005	1.430425
11	221	1.468079	0.00043883	1.538349
12	300	1.599603	0.00055658	1.597514
13	380	1.631239		1.619140
		k _{2prom}	0.00054747	

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 5.9.

RELACIÓN H₂O₂: AcOH 1,1:1,1; 9,13 g de resina (malla +30) T: 60°C



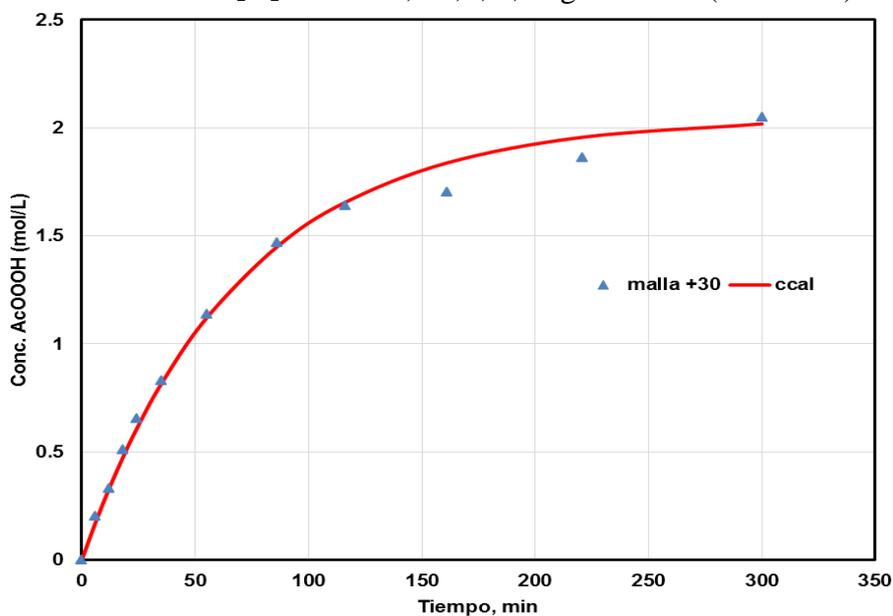
Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.12.
RELACIÓN H₂O₂: AcOH 1,1:2,2; 8,42 g de resina (malla +30), T: 60°C

I	Tiempo, min	C _{sexpi} mol/L	k _{2i}	C _{ccalc} mol/L
1	0	0		0.000000
2	6	0.20308323	0.00087544	0.172194
3	12	0.33018876	0.00073844	0.329145
4	18	0.50945951	0.00080332	0.472328
5	24	0.65347598	0.00081154	0.603052
6	35	0.83025522	0.00075518	0.814150
7	55	1.13883218	0.00075526	1.119970
8	86	1.47080926	0.00075886	1.448638
9	116	1.63997945	0.0007198	1.654174
10	161	1.7046586	0.00057512	1.837675
11	221	1.8622698	0.00056582	1.956937
12	300	2.04951421		2.018287
		k _{2prom}	0.00073588	

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 5.10.
RELACIÓN H₂O₂: AcOH 1,1:2,2; 8,42 g de resina (malla +30) T: 60°C



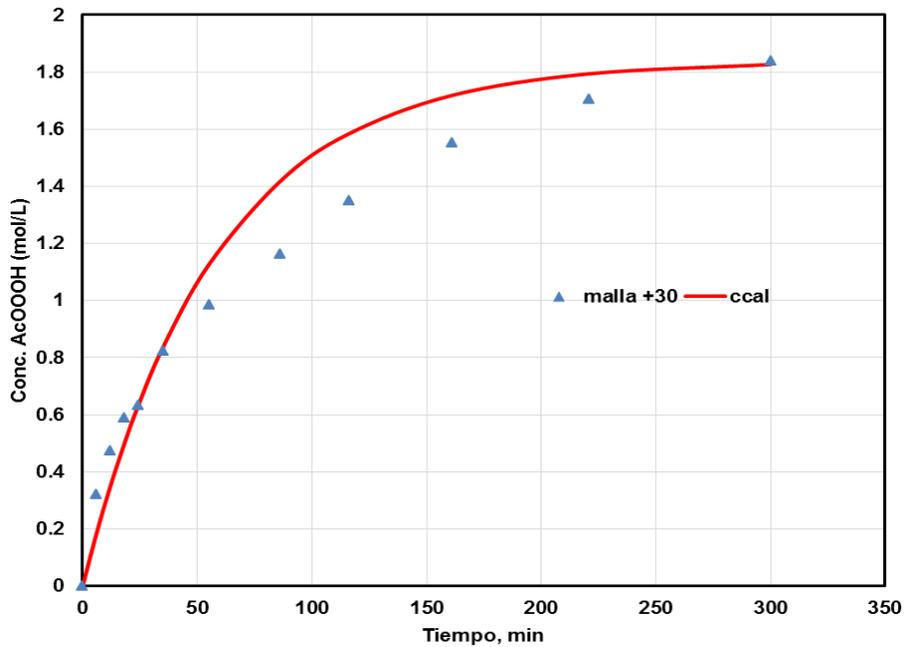
Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.13.
RELACIÓN H₂O₂: AcOH 1,1:4,4; 9,81 g de resina (malla +30), T: 60°C

I	Tiempo, min	C _{sexpi} mol/L	k _{2i}	C _{ccalc} mol/L
1	0	0		0.000000
2	6	0.3196932	0.00159758	0.183229
3	12	0.4729334	0.00124646	0.347434
4	18	0.589322	0.00108191	0.494732
5	24	0.6319249	0.0008849	0.626979
6	35	0.8238919	0.00085925	0.835619
7	55	0.9835649	0.00070635	1.125478
8	86	1.16185	0.0005918	1.416362
9	116	1.348648	0.00058297	1.583444
10	161	1.553654	0.00059546	1.718254
11	221	1.706234	0.00061569	1.794161
12	300	1.838275	0.00595591	1.826441
		k _{2prom}	0.00087624	

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 5.11.
RELACIÓN H₂O₂: AcOH 1,1:4,4; 9,81 g de resina (malla +30) T: 60°C



Fuente: Elaboración propia

VI. DISCUSIÓN.

6.1 Contratación de hipótesis con los resultados.

Se ha evaluado experimentalmente el impacto de todas las variables que afectan a la velocidad de formación del ácido peracético, incluyendo materias primas, tipo de catalizador, e incorporando los fenómenos de transporte para dar con el modelo cinético a las condiciones óptimas de operación.

La interpretación de estos resultados experimentales de la velocidad total de la formación de ácido peracético dependen de cada uno de las etapas de la reacción catalítica, por tal razón las expresiones cinéticas que normalmente se utilizan, se refieren a la etapa química (adsorción, reacción, desorción) que ocurren en serie y contribuyen a lo que se denomina cinética química intrínseca de la reacción catalítica, y a la etapa física, que incluye la transferencia de masa y calor como factor de corrección o factor de efectividad.

Las dos etapas han sido tenidos cuenta en el modelado cinético planteado, y que para evaluar los parámetros que afectan a la velocidad total de formación de ácido peracético se han obtenido los resultados por experimentos previos.

Para facilitar la comprensión de un análisis relevante de los resultados experimentales, resulta conveniente enfocar todas las variables que afectan a la velocidad de formación del ácido peracético. A continuación presentamos el análisis de la influencia de estos factores:

1) Influencia de la velocidad de agitación mediante el impulsor mecánico (RPM) sobre la conversión (X_A).

De los resultados de la tabla 5.1 y la gráfica 5.1, se deduce que la forma de la curva del gráfico resultante, indica que la velocidad de agitación mediante el impulsor mecánico afecta a la formación de ácido peracético por debajo a 375 RPM, y por encima de 375 RPM se mantiene casi constante, por lo que, esto nos indica que la velocidad de agitación óptima es de 375 RPM, siendo que este parámetro del sistema de agitación óptima produce el flujo de mezclado perfecto en el interior del reactor (J.J. Carberry, 1980). Esto indica que la concentración y la temperatura es igual en todo el volumen que ocupa la mezcla reaccionante en el interior del reactor, esto nos permite inferir que la concentración del ácido peracético en el efluente o en el bulk es igual a la concentración del ácido peracético en la superficie de la resina de intercambio iónico, es decir: $C_{cb} \cong C_{cs}^s$. Por consiguiente, estos resultados implican que el efecto de transferencia de masa o los efectos difusivos externos son despreciables, es decir no hay resistencia a la difusión en la película.

Por otro lado, el efecto calorífico durante la reacción química, genera gradientes de temperatura o cambio de temperatura adiabática, es decir, que $\Delta T = T_b - T_s^s$ en el fluido, pero por el concepto de flujo de mezclado perfecto, la distribución de la temperatura es homogénea, es decir que la temperatura en el bulk del fluido es igual a la temperatura en la superficie de la resina de intercambiado

iónico, mejor dicho que, $T_b \cong T_s^s$, esto nos indica que los efectos térmicos son despreciables.

Estos parámetros analizados, nos permite desacoplar de la ecuación (4.11):

$$\eta_G = \frac{\eta \left(\gamma C_{Cs}^{s2} + \beta C_{Cs} + \alpha \right)}{\left(\gamma C_{Cb}^2 + \beta C_{Cb} + \alpha \right)} e^{\gamma_o \left(\frac{1}{1+\beta \eta_G N_{Da}} - 1 \right)} \quad (6.1)$$

Dónde: el cambio temperatura adiabática $\bar{\beta}$ es:

$$\bar{\beta} = \frac{T_s^s - T_b}{T_b} = \frac{\Delta T}{T_b} = 0$$

La ecuación (6.1) se reduce a:

$$\eta_G = \frac{\eta \left(\gamma C_{Cs}^{s2} + \beta C_{Cs} + \alpha \right)}{\left(\gamma C_{Cb}^2 + \beta C_{Cb} + \alpha \right)} \quad (6.2)$$

Asimismo, con $C_{Cb} \cong C_{Cs}^s$ en la ecuación (6.2) tenemos:

$$\eta_G = \frac{\eta \left(\gamma C_{Cb}^2 + \beta C_{Cb} + \alpha \right)}{\left(\gamma C_{Cb}^2 + \beta C_{Cb} + \alpha \right)} \quad (6.3)$$

La ecuación (6.3) se reduce a:

$$\eta_G = \eta \quad (6.4)$$

Por lo tanto, el modelo cinético de la velocidad de formación de ácido peracético planteado, ecuación (4.4) se reduce a:

$$r_{total} = \eta \frac{k_{obs} \left[\alpha C_{Cb}^2 + \beta C_{Cb} + \gamma \right]}{1 + K_A C_{Ao}} \quad (6.5)$$

2) Determinación experimental de las condiciones de operación óptima del proceso de formación del ácido peracético.-

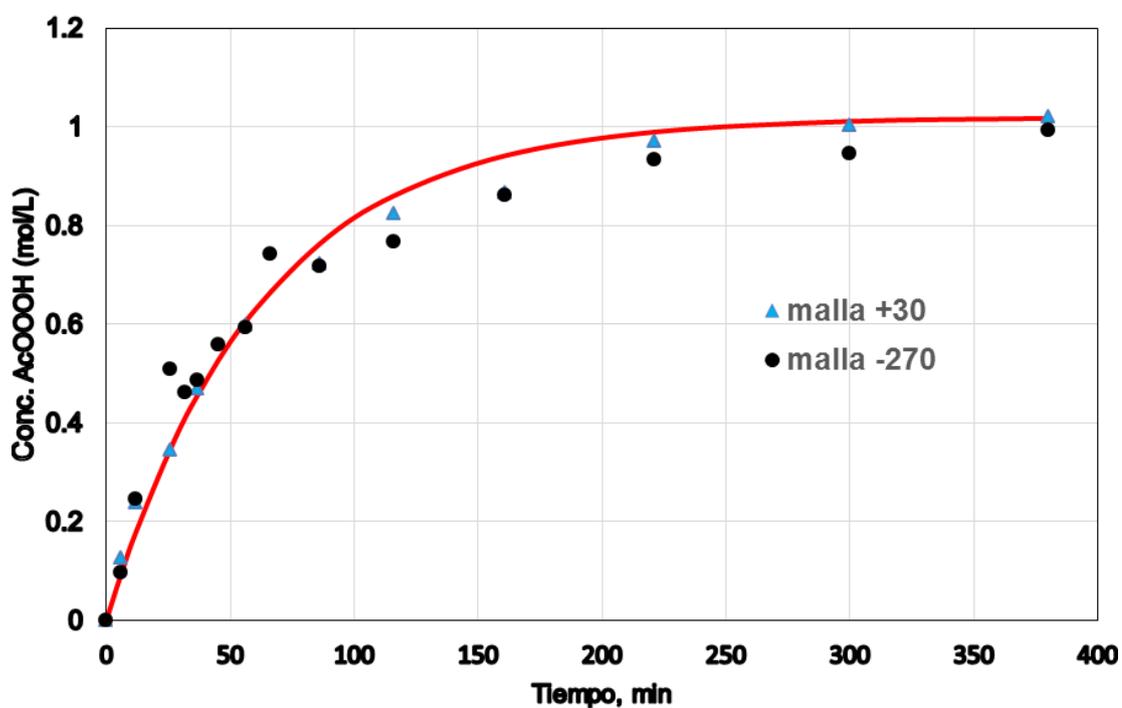
Los resultados de la tabla 5.2 determinados experimentalmente los efectos de las relaciones molares de ácido acético: peróxido de hidrógeno, temperatura, % de catalizador (resina de intercambio iónico, Amberlite IR 120) sobre la formación del ácido peracético, usando el diseño factorial 2^3 que nos ha permitido obtener que las condiciones de operación óptima del proceso formación del ácido peracético, es el resultado de la corrida N° 6, cuya relación molar es: 0,5:1,1, de ácido acético: peróxido de hidrogeno, a una temperatura 60 °C, y con 12% (peso) de resina de intercambio iónico, se ha obtenido 0,95834 mol/L de ácido peracético, siendo esto una cantidad mayor obtenido que las otras condiciones de operación, excepto para los resultados de las corridas N°s 7 y 8, puesto que a temperaturas altas y concentración altas del catalizador se reduce el tiempo de reaccion y resulta una cantidad máximo de formación del ácido peracético con pérdidas y con formación de peroxiacetilos explosivos por encima de la temperatura de 70°C, por esta razón no se ha tomado cuenta como la condición optima del proceso de formación de ácido peracético. Por lo que, el resultado óptimo, Relación molar aceite: ácido acético: peróxido de hidrógeno, 1,0:0,5:1,1, Temperatura: 60 °C, 12 % (peso) catalizador (resina de intercambio iónico, Amberlite IR120), y 375 RPM han sido utilizados para la determinación de los otros parámetros o variables que afectan al modelado cinético de la velocidad de formación del ácido peracético in situ con resina de intercambio iónico como catalizador.

3) Influencia del tamaño de partícula de la resina catalítica Amberlite IR120 sobre la velocidad de formación *in situ* del ácido peracético.

Los resultados de las tablas 5.3, 5.4 obtenidos experimentalmente para una relación aceite: ácido acético: peróxido de hidrógeno, 1,0:0,5:1,1, Temperatura: 60 °C, agitación 375 RPM. W_{cat} : 31,1 g. nos ha permitido evaluar la influencia del tamaño de partícula de la resina de intercambio (Amberlite IR 120) sobre la velocidad y nivel de formación de ácido peracético, el cual es mostrado en el gráfico 6.1.

Gráfico 6.1.

INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LA RESINA DE INTERCAMBIO (AMBERLITE IR 120) SOBRE LA VELOCIDAD Y NIVEL DE FORMACIÓN DE ÁCIDO PERACÉTICO A 60 °C PARA UNA RELACIÓN MOLAR $H_2O_2/ACOH$ 1.1/0.5.



La línea representa las predicciones del modelo abajo desarrollado.

Fuente: Elaboración propia

A los efectos prácticos de determinar, si los efectos difusivos intrapartícula podrían estar controlando parcialmente la velocidad del proceso en nuestras experiencias, las velocidades de reacción y distribución de productos fueron determinadas para tamaños de partículas $>595 \mu\text{m}$ (malla 30) y $<53 \mu\text{m}$ (malla 270) A 60°C para una relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AcOH}$ establecida en 1.1/0.5. Siendo que ni la velocidad de reacción ni la distribución de productos fue modificada, como se muestra en la gráfica 6.1, por tamaños de partículas que difieren en más de un orden de magnitud, se concluyó que el proceso difusivo interpartícula no es controlante. Por ende, tampoco el intrapartícula, esto indica que el factor de efectividad interno tiende a la unidad, y la resina de intercambio iónico no es un catalizador poroso, es decir que los sitios activos se encuentran en la superficie externa de la resina de intercambio iónico (Thomas, J.1967), y ésta afirmación fue corroborado por el Dr. Carlos Vera del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica- INCAPE-(FIQ-UNL) Santa Fe- Argentina (2015), quien ha determinado, que la superficie específica de la resina de intercambio iónico (Amberlite IR120) fue de $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

Por lo tanto, el modelo cinético de la velocidad de formación de ácido peracético planteado, ecuación (6.5) se reduce a:

$$r_{\text{total}} = \frac{k_{\text{obs}} [\alpha C_{\text{Cb}}^2 + \beta C_{\text{Cb}} + \gamma]}{1 + K_{\text{A}} C_{\text{Ao}}} \quad (6.6)$$

Donde la velocidad total sigue la cinética de Langmuir- Hinshelwood- Hougen-Watson, y de Eley Rideal, se refieren a la etapa química (adsorción, reacción, desorción) que ocurren en serie denominados como la cinética química intrínseca de la reacción catalítica. El término de adsorción $1 + K_{\text{A}} C_{\text{Ao}}$, debido a que los sitios activos se encuentran en la parte externa del catalizador, la adsorbabilidad es débil por lo que se infiere que $1 \gg K_{\text{A}} C_{\text{Ao}}$, lo cual nos indica que este término es despreciable, por lo que la ecuación (6.6) se reduce a:

$$r_{\text{total}} = k_{\text{obs}} \left[\alpha C_{\text{Cb}}^2 + \beta C_{\text{Cb}} + \gamma \right] \quad (6.7)$$

Realizada esta corroboración las experiencias para determinar la macrocinética de la formación de ácido peracético fueron llevadas a cabo usando resina de intercambio no fraccionada y manteniendo la velocidad de agitación en 375 RPM. Este nivel de agitación fue establecido para asegurar una uniforme suspensión de la resina en la mezcla reaccionante.

El mecanismo de formación de ácidos peroxicarboxílicos catalizada en fase acuosa por un ácido mineral es bien conocido (Chou y Chang, 1986; y trabajos referenciados allí). Es dable esperar que la diferencia principal entre los sitios ácidos de la resina y los protones libres en fase acuosa se encuentre en la movilidad de los mismos pero que la secuencia de reacciones involucradas sea similar. Esto nos lleva a plantear para la reacción global:

$\text{AcOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{AcOOH} + \text{H}_2\text{O}$ una expresión para la velocidad de reacción similar a la correspondiente en fase homogénea:

$$\frac{d[\text{HO}_2\text{Ac}]}{dt} = k_2 [\text{HOAc}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{-2} [\text{HO}_2\text{Ac}][\text{H}_2\text{O}] \quad (6.8)$$

Donde las pseudo-constantes cinéticas observadas $k_{2\text{obs}}$ y $k_{-2\text{obs}}$ están dadas por:

$$k_{2\text{obs}} = k_2 [\text{H}^+] \quad (6.9)$$

$$k_{-2\text{obs}} = k_{-2} [\text{H}^+] \quad (6.10)$$

Siendo k_2 y k_{-2} las constantes cinéticas intrínsecas directa e inversa, respectivamente y $[\text{H}^+]$ la concentración de protones por gramo de resina de intercambio.

Para evitar la estimación simultánea de dos parámetros cinéticos, k_2 y k_{-2} , la constante de equilibrio de la reacción, K_{eq} , se han determinado independientemente a partir de los valores de composiciones una vez alcanzado el equilibrio. Luego la ecuación (6.8) en función de la constante de velocidad de formación de ácido peracético, k_2 , y de constante de equilibrio, K_{eq} se reescribe como:

$$\frac{d[\text{HO}_2\text{Ac}]}{dt} = k_2 \left\{ [\text{HOAc}][\text{H}_2\text{O}_2] - \frac{1}{K_{\text{eq}}} [\text{HO}_2\text{Ac}][\text{H}_2\text{O}] \right\} \quad (6.11)$$

La expresión integrada de la ecuación anterior que describe la evolución de la concentración de ácido peracético fue usada para efectuar la estimación de la pseudo- constante cinética k_2 :

$$[\text{HO}_2\text{Ac}] = \frac{a b \left[\exp \left(k_{\text{obs}} \sqrt{q} t \right) - 1 \right]}{2 d \left(b - a \left[1 + \exp \left(k_{\text{obs}} \sqrt{q} t \right) \right] \right)} \quad (6.12)$$

Dónde:

$$a = \beta - (\beta^2 - 4 \alpha \gamma)^{0.5}, \quad b = \beta + (\beta^2 - 4 \alpha \gamma)^{0.5}, \quad \sqrt{q} = (\beta^2 - 4 \alpha \gamma)^{0.5}, \quad d = \alpha$$

$$\text{Siendo: } \alpha = 1 - K_{\text{eq}}^{-1}, \quad \gamma = [\text{HOAc}] [\text{H}_2\text{O}_2], \quad \beta = -[\text{HOAc}] [\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{HO}_2\text{Ac}] K_{\text{eq}}^{-1}$$

El rango de las variables experimentales para la estimación de la constante de equilibrio K_{eq} y de velocidad de formación de ácido peracético k_2 , es dado en la tabla 5.4.

La constante cinética observada, $k_{2\text{obs}}$, fue estimada usando un algoritmo no lineal y la constante intrínseca directa, k_2 desde la ecuación de velocidad. Para un límite de confianza a un nivel de probabilidad de 95%, fue estimado un valor para k_2 de $6,6448 \pm 0,11 \times 10^{-3} (\text{meq/g})^{-1} (\text{mol/L})^{-2} (\text{min})^{-1}$ a 60°C .

4) Influencia de la fase oleosa sobre la velocidad de formación *in situ* del ácido peracético (relación aceite: ácido acético: peróxido de hidrogeno, 1,0: 0,5: 1,1., Temperatura: 60°C , agitación 375 rpm. W_{cat} : 31,1 g.).-

Los resultados experimentales que se muestran en las tablas 5.4 y 5.5, se observa la producción de ácido peracético con transferencia simultánea a una fase oleosa inerte (estearina), esto nos indica que en el proceso de epoxidación *in situ*, el ácido peracético formado en la fase acuosa es transferido a la fase oleosa y en ella convertido en ácido acético como consecuencia de que la reacción de

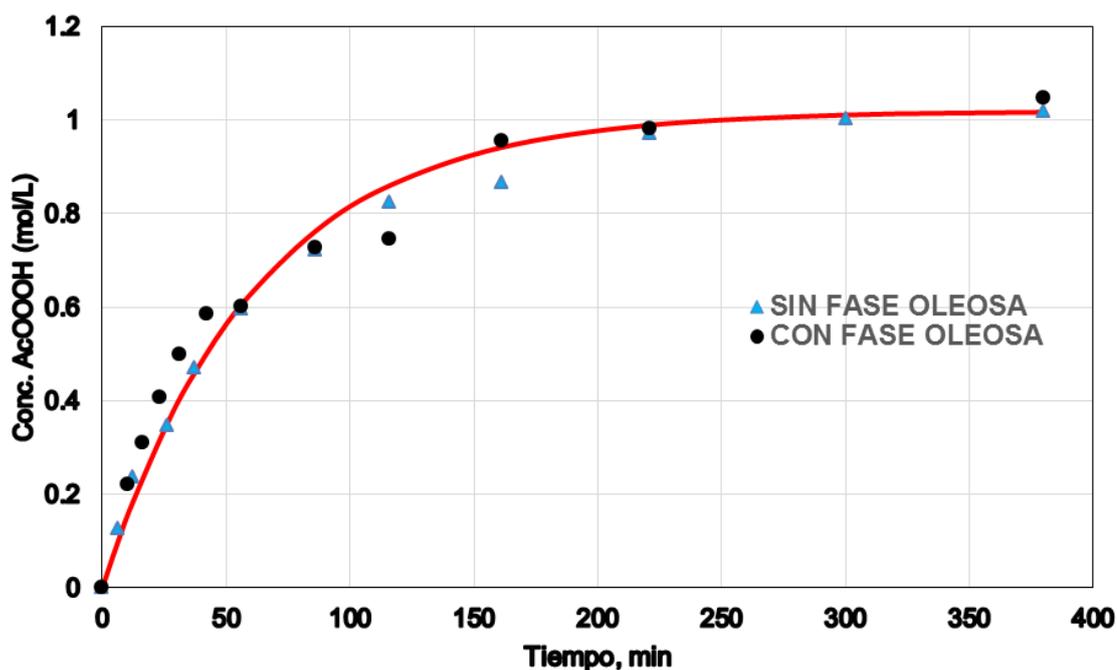
epoxidación tiene lugar. El ácido acético producido en fase oleosa a su vez es transferido a la fase acuosa actuando, de este modo, como transportador de oxígeno desde la fase acuosa hacia la oleosa. Para este proceso de transferencia dos cuestiones se plantean. Primero, como influye la presencia de una fase que es sumidero de ácido peracético y fuente de ácido acético sobre la velocidad de formación del primero en la fase acuosa. Segundo, como influye la reacción de epoxidación, que es homogénea y rápida, sobre velocidad de transferencia de ácido peracético, en otras palabras el factor de incremento es significativo. Para poder modelar la transferencia de los ácidos acéticos y peracético entre ambas fases y poder responder las cuestiones planteadas, es necesario conocer, además de los coeficientes de transferencia de materia, los correspondientes coeficientes de partición que dependen de la temperatura como también de la composición de la mezcla. Observaciones indirectas permiten concluir que no hay efecto en la velocidad de formación del ácido peracético tal como es mostrado en la gráfica 6.2.

5) Influencia de la temperatura sobre la velocidad de formación *in situ* del ácido peracético (relación aceite: ácido acético: peróxido de hidrogeno, 1,0: 0,5: 1,1, Temperatura: 50 °C, Temperatura: 60 °C, Temperatura: 70 °C, agitación 375 RPM. W_{cat} : 31,1 g).-

Los resultados experimentales obtenidos que se muestran en las tablas 5.5, 5.6., y 5.7., nos indican que a partir de la distribución de reactivos y productos una vez alcanzados valores estables del rendimiento de ácido peracético se estimaron los

siguientes valores para la constante de equilibrio, K_{eq} : 2,7257; 3,68; 4,73; a 50, 60, y 70 °C respectivamente.

Gráfico 6.2.
EFECTO DE LA PRESENCIA DE UNA FASE OLEOSA (ESTEARINA)
SOBRE LA FORMACIÓN DE ÁCIDO PERACÉTICO. RELACIÓN MOLAR
ACEITE/HOAC/H₂O₂ 1,0 / 0,5 / 1,1. CATALIZADOR, 31,1 g a 60 °C .



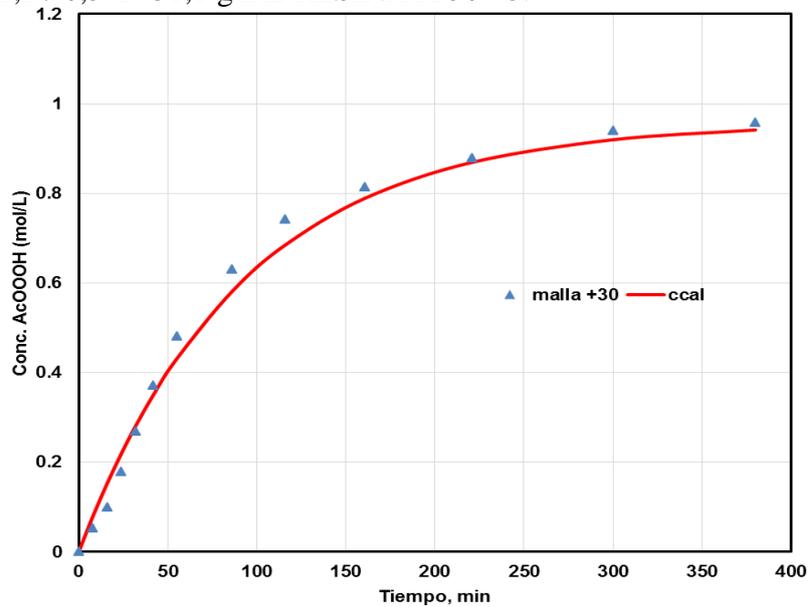
Fuente: Elaboración propia

El factor pre-exponencial resultó ser de $2,623 \times 10^{10}$ y la energía de activación igual 19 062 cal/mol °K.

Las gráficas 6.2, 6.3, 6.4, muestran las bondades del modelo para distintas proporciones iniciales de reactivos y distintos niveles de temperatura, respectivamente. Se puede observar un buen acuerdo entre los valores experimentales y las predicciones del modelo.

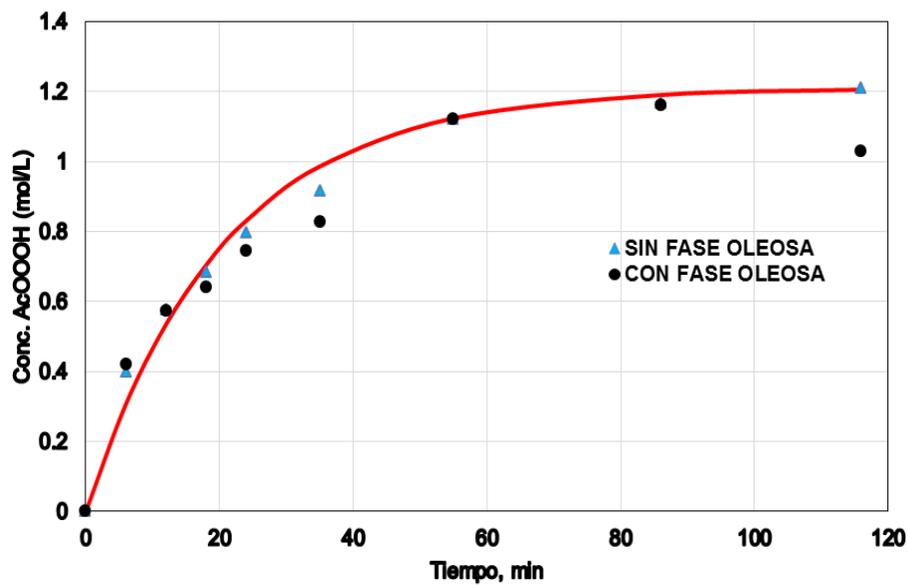
Los tres niveles de temperatura separados por 10 °C, ha sido usado en cada tipo del diseño experimental. El nivel de la temperatura en cada corrida se incrementa bruscamente cuando se adiciona el peróxido de hidrógeno, el cual es controlado mediante una buena refrigeración y agitación para mantener la temperatura constante para cada diseño experimental hasta el final de la reacción.

Gráfico 6.3.
 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA FORMACIÓN DE
 ÁCIDO PERACÉTICO PARA UNA RELACIÓN MOLAR H_2O_2 / HOAC
 1,1 / 0,5 Y 31,1 g DE RESINA A 50 °C.



Fuente: Elaboración propia

Gráfico 6.4.
 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA FORMACIÓN DE
 ÁCIDO PERACÉTICO PARA UNA RELACIÓN MOLAR H_2O_2 / HOAC
 1,1 / 0,5 Y 31,1 g DE RESINA A 70 °C.



Fuente: Elaboración propia

La tabla de resultados indica que el incremento de la temperatura es favorable en la formación del ácido peracético, sin embargo la velocidad de epoxidación, así como la velocidad de hidrólisis del producto hace posible que a altas temperaturas la descomposición del ácido peracético y el peróxido de hidrógeno produzca otros productos intermedios no deseables.

A temperaturas bajas de reacción la velocidad de reacción es lenta, pero sin embargo es más estable.

Para demostrar el efecto del nivel de temperatura se han hecho las corridas a 50 °C, 60°C, y 70 °C, tal como se muestra en la tabla 5.5, 5.7 y 5.8. De aquí se dice que a una temperatura alta de operación daría una alta velocidad de formación de ácido peracético debido a que la constante de velocidad de reacción y los parámetros de Arrhenius son afectados con el incremento de la temperatura, esto hace que el máximo contenido del ácido peracético ha sido obtenido en menos tiempo. Esto es una razón práctica para usar una temperatura baja durante la adición del peróxido de hidrógeno. La exotermicidad de la reacción puede causar la excesiva elevación de temperatura en la mezcla reaccionante con una explosión peligrosas.

6) Efecto de la relación molar entre reactivos sobre la formación de ácido peracético a 60 °C.

Los resultados experimentales obtenidos en las tablas 5.11, 5.12, 5.13, para:

(a) Relación molar H_2O_2 / HOAc 1,1 / 1,1., 9,13 g de resina, nos indican que incrementa la cantidad de formación del ácido peracético, 1,63123 mol/L,

(b) Relación molar H_2O_2 / HOAc 1,1 / 2,2., 8,42 g de resina, nos indican hay un incremento casi el doble la cantidad formada de ácido peracético, 2,099514 mol/L,

(c) Relación molar H_2O_2 / HOAc 1,1 / 4,4., 9,81g de resina, nos indica que hay disminución de la cantidad de formación de ácido peracético, 1,83 mol/L.

6.2. Contrastación de resultados con otros estudios similares.

La evidencia experimental claramente indica que la formación del ácido peracético es el paso limitante de la velocidad del proceso de epoxidación. La escala del tiempo característico del proceso de epoxidación con ácido peracético formado *in situ* es por lo menos cuatro veces mayor que la correspondiente al proceso llevado a cabo con ácido peracético preformado. En unos pocos estudios una aceptable cuantificación de la cinética química y transferencia de masa ha sido presentada para la epoxidación con catalizadores homogéneos como ácidos minerales (Chou y Chang, 1986; Rangarajan et al., 1995). Pero en los estudios referidos al proceso catalizado por resinas de intercambio (Nagiah et al), 1966, Wisniak y Navarrete, 1979; Badran et al., 1976; entre otros) a la posible contribución limitante por efectos difusivos intrapartícula no se le ha prestado atención.

VII. CONCLUSIONES.-

a) Un modelo trifásico para la formación in situ de ácido peracético en fase acuosa, es un paso clave en la epoxidación catalítica de aceites vegetales a escala comercial utilizando peróxido de hidrógeno concentrado como fuente de oxígeno y una resina de intercambio iónico de la forma ácida como catalizador heterogéneo, ha sido analizado y presentado como:

$$\frac{d[\text{HO}_2\text{Ac}]}{dt} = k_2 \left\{ [\text{HOAc}][\text{H}_2\text{O}_2] - \frac{1}{K_{\text{eq}}} [\text{HO}_2\text{Ac}][\text{H}_2\text{O}] \right\}$$

b) Se han evaluado las velocidades de transferencia de masa de líquido a sólido intrapartícula, y se ha encontrado que no son motivo de preocupación. Entonces, la constante de la velocidad cinética intrínseca se cuantificó fácilmente. En presencia simultánea de la fase orgánica (aceite) se mantiene la reactividad observable. Por lo tanto, la constante de velocidad cinética de dicha reactividad podría modelarse adecuadamente, lo que sugiere que la velocidad de transferencia de masa líquido-líquido también son pasos rápidos. Asimismo, la condición óptima de operación encontrada fue: 1,1:0,5, 60°C, 12 % de resina de intercambio iónico de tamaño 595 µm, malla 30 y 375 RPM. A estas condiciones la reacción fue encontrada ser de primer orden con respecto a las concentraciones de ácido acético, y del peróxido de hidrógeno, y la constante intrínseca de la velocidad de reacción fue $6,6448 \pm 0,11 \times 10^{-3} (\text{meq/g})^{-1} (\text{mol/L})^{-2} (\text{min})^{-1}$ a 60 °C., la energía de activación: 19087 cal/mol °K, factor preexponencial $2,83 \times 10^{10}$, estos resultados fueron obtenidos usando la técnica de regresión estadística estándar.

VIII. RECOMENDACIONES.-

Al concluir la presente tesis, recomendamos:

- a)** Continuar con la investigación sobre la velocidad de reacción de la epoxidación propiamente dicha (en particular a la preservación del anillo de oxirano mediante la adaptación adecuada de la reticulación de la resina de intercambio iónico), estos hallazgos son de gran importancia, ya que permitan desacoplar de las diferentes etapas del sistema heterogéneo de reacción sin recurrir a supuestos especulativos a priori.
- b)** Continuar con el estudio de la descomposición o ruptura del anillo oxirano (desdoblamiento).
- c)** De acuerdo a los parámetros establecidos en la velocidad de formación del ácido peracético, este estudio garantiza que el modelado cinético puede usarse para el diseño del reactor de epoxidación catalítica a escala comercial.

IX. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- [1] Abraham, M.E. and Benenati, R.F.(1972). *AIChE Journal*, 18, 4, 807.
- [2] A.O.C.S., *Official Method S-64*. Industrial oil and derivatives.
- [3] Bailey, Alton E. (1984). *Aceites y grasas Industriales*, Barcelona. Editorial. Reverté S.A. España.
- [4] Bradan, B.M. EL-Mehelmy, E.M. and Ghanem, N.A. (1976). *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 59,291.
- [5] Beltran, O. A. A., y Boyaca, M. L. A. (2010). *Ingeniería e Investigación. Colombia*. vol. 30 N° 2, 189-196.
- [6] Bueno, F. C. (2012). Bio-compuestos termoplásticos basados en aceites vegetales: estudio de su aplicabilidad al envasado de alimentos. *Tesis Doctoral*. Universidad de Alicante Facultad de Ciencias.
- [7] Cai, CH., Dai, H. CHen, R., Su, C., Xu, X Zhang, Ch., Yang, L. (2008) *European Journal of Lipid Science and Technology*. Vol 110. 341-346.
- [8] Carberry, James J. (1976). *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, New York. Editorial McGraw - Hill Book Company.
- [9] Can. Pat. 531, 112 (Oct. 2, 1956), A.A. D'Addieco (To E.I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).
- [10] Catálogo Veresit S.A.
- [11] Chadwick, A.F.; Barlow, D.O.; D'addiego, A.A. AND Wallage, J.G. (1958), *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 35, 355.
- [12] Chou, T. and Chang, J. (1986). *Chem. Eng. Commun.* 41, 253.

- [13] Chou, T.C. and Lee, C.C. (1985). *I&EC Fundamentals*. 24, 32.
- [14] Chou, T. and Lin, F.S. (1983). *Canadian J. Chem.*, 61, 1295.
- [15] DI Furia, F. Prato, M. Quintily, U. Salvagno, S. and Scorrano, G. (1984).
Analys.t. 109, 985.
- [16] Gan, L. Goh, S. and Ooi, K. (1992). *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69, 347.
- [17] French, W.H. U.S. Pat. 3, 360, 531 (Dec. 26, 1971). (To Ashland. Oil & Refining Co.).
- [18] Gates, B.C. Wisnouskas, J.S. and Heath, H.W. (1972). *Ibid.* 24,320.
- [19] Findley, T.W. and co-workers. (1945). *J. Am. Chem. Soc.* 67, 412.
- [20] Gall, R.J. and co-workers. (1955). *Ind. Eng. Chem.* 47, 147.
- [21] Goud, V. V., Patawardhan, A.V., Dinda, S., Pradhan, N. C. (2007).
European Journal of Lipid Science and Technology. Vol 109. 575-584.
- [22] Jankovic, M., Sinadinovic-Fiser, S. (2005). *J. Am. Chem. Soc.* Vol.82, N°4
301-301.
- [23] John, J.A and co-workers. (1962). *Chem. Ind.* 62, Jan. 13.
- [24] Kirk –Othmer. (1997). *Encyclopedia of Chemical Technology*, Editorial
Wiley Interscience Publishers, New York. 3ra edición, vol. 9, p.251.
- [25] Kuo, M. Ch. and Chou, T. Ch.(1987). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 277.
- [26] Martinez De La Cuesta, J., Martinez, E.R., Cotoruelo, L.M. (1985).
Afinidad tomo XLII, 171,
- [27] Martinez De La Cuesta, J., Martinez, E.R., Cotoruelo, L.M. (1991). *Grasas
y Aceites*, 42, 1, 38.

- [28] Maymo, J.A. and Cunningham, R.E. (1966). *J. Catalysis*, 6, 186.
- [29] Nagiah, V. Dakshinamurthy, H. and Aggarwal, J.S. (1966). *Indian J. Technol.*, 4, 280.
- [30] Ming. Chao Kuo and Tse- Chuan Chou. (1986). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 277.
- [31] Musante, R. L. Grau, R. J, Baltanas, M.A. (2000). *Applied Catalysis A: General*, vol. 197, 165-173.
- [32] *Peracetic Acid. and Derivatives.*(1957). F-40108A, Union Carbide.
- [33] Pearce, J.W. and Kawa, J. (1957). *J. Am. Oil Chem. Soc.* 34, 57.
- [34] Petrovic, Z. S., Zlatanic, A., Lava, C. C., Sinadinovic- Fiser, S. (2002). *European Journal of Lipid Science and Technology*. Vol 104, 2903- 299.
- [35] Primo Yufera, E.(1966). *Química Organica Básica y Aplicada. De la Molécula a la Industria, Tomo I*, Universidad Politécnica de Valencia, Editorial Reverte S.A. Barcelona.
- [36] Ralph, J. Gall, R.J. and Greenspan, F. P.(1955). *Ind. and Eng. Chem.*, 47, 1, 147.
- [37] Rangarajan, B. Havey, A. Grulke, E. and Dean Culnan, P. (1995). *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72, 1161.
- [38] Reinicker, R.A. and Gates, B.C. (1974). *AIChE J.*, 20, (5), 933.
- [39] Sack, J. and Wohlers, H.C. (1959). *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 36, 623.
- [40] Satterfield, C. MA, Y.H. and Sherwood. (1968). *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 28, 22.
- [41] Sawaki, y. and Ogata, Y. (1965). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 2103.

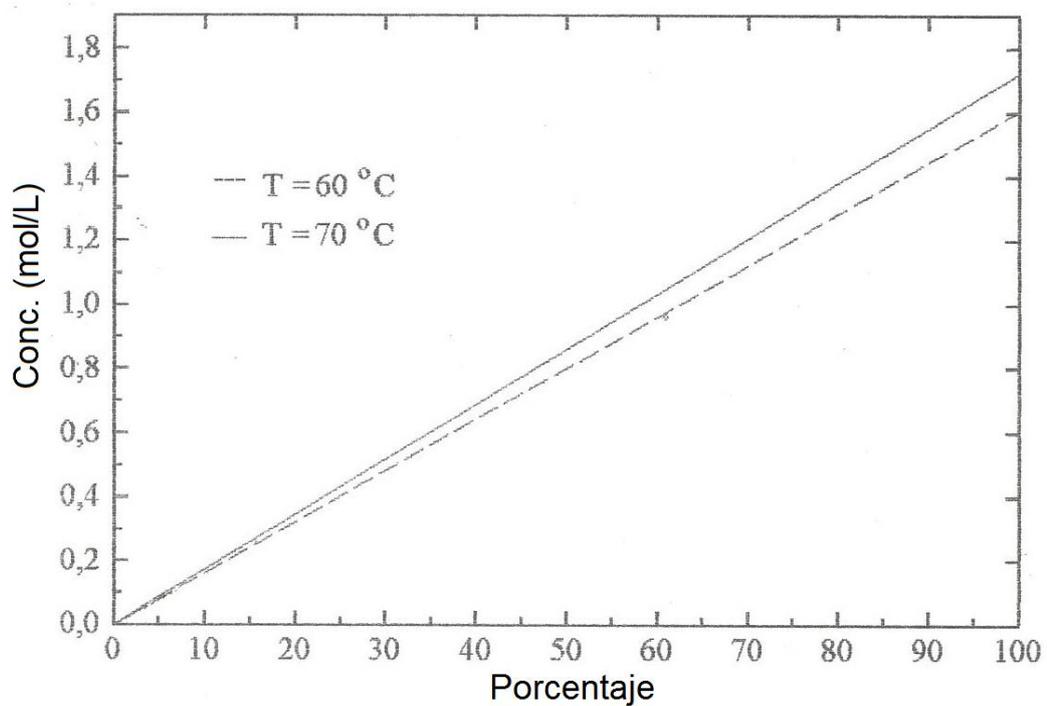
- [42] Schmitz, W.R. and co-workers. (1954). *J. Am. Oil Chem. Soc.* 31, 363.
- [43] *Shell Chem. Corp.* (1957). New York. Hydrogen Peroxide in Epoxidation and Hydroxylation Reactions, p.52.
- [44] Thomas, J. y Thomas, N. J. (1967). *Introducción a los principios de la catálisis heterogénea*. Academic. Press, Londres, 31, 916.
- [45] Thiele, E. W. (1939). *Ind. Eng. Chem.*, 31, 916.
- [46] Ucciani, E. et Rafaralahitsimba, G. (1990). *Rev. Fr. Corps. Gras*, 37, 97.
- [47] *U.S. Pat. 2, 813, 878* (July 30, 1957), F.P. Greenspan and R.J. Gall (To FMC Corp.).
- [48] Weisz, P.B. Prater, C. D. (1954). *Advan. Catal.* 6, 143.
- [50] Wisniak, J. and Navarrete, E.(1970). *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 9 (1), 33.
- [51] Whohler, H.C. Sack, M. and Le Van, H.P. (1958). *Ind. and Eng. Chem.* 50(11). 1685.
- [52] Zaher, F.A. EL- Mallah, M.H. and EL-Hefnawy, M.M. (1989). *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 66, 5, 698.

ANEXOS

ANEXO 1
MATRIZ DE CONSISTENCIA

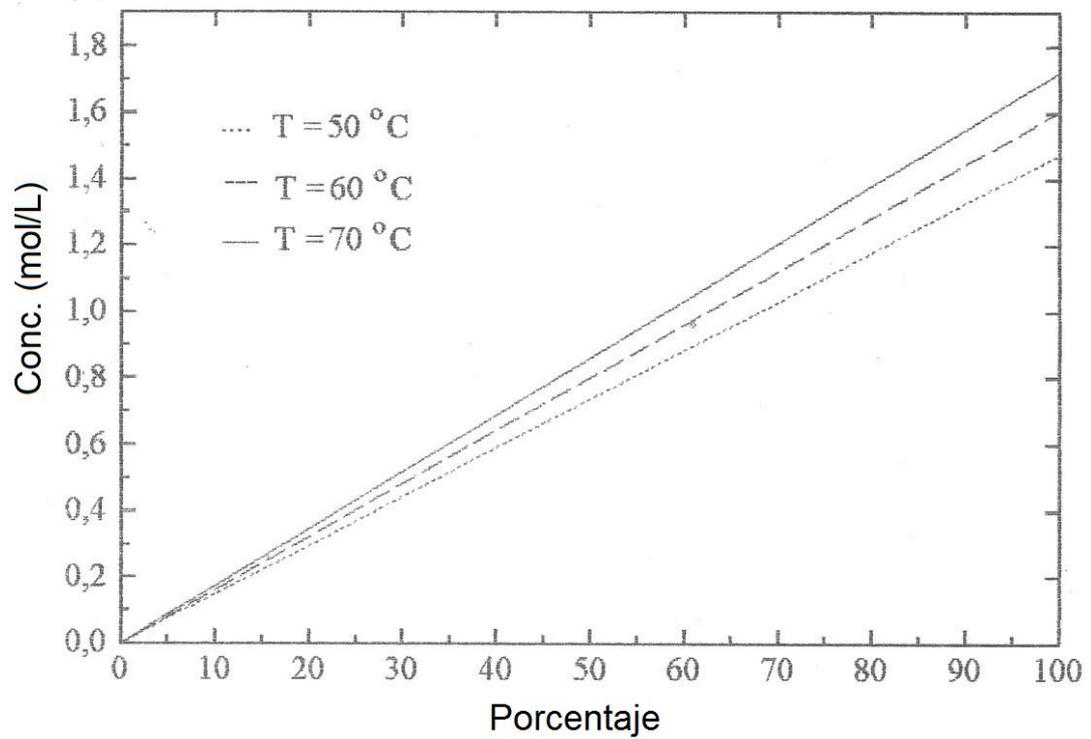
FORMULACION DEL PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPOTESIS	VARIABLES	METODOLOGIA DE LA INVESTIGACION
<p>Problema General ¿Cómo se determinará el modelado cinético de la velocidad de formación <i>in situ</i> de ácido peracético usando resinas de intercambio iónico como catalizador en el proceso de epoxidación de aceite vegetal?</p> <p>Problemas Específicos.</p> <p>1. ¿Cuál será el modelo cinético de la velocidad de formación <i>in situ</i> de ácido peracético usando resina de intercambio iónico como catalizador en el proceso de epoxidación de aceite vegetal incorporando el mecanismo de reacción y los efectos de transferencia de masa y calor interna y externa con reacción simultánea sobre la partícula catalítica?</p> <p>2. ¿Cómo se determinara experimentalmente los parámetros que incluyen el modelado cinético de la velocidad de formación <i>in situ</i> de ácido peracético usando resina de intercambio iónico como catalizador en el proceso de epoxidación de aceite vegetal?</p>	<p>Objetivo General.- Determinar el modelado cinético de la velocidad de formación <i>in situ</i> de ácido peracético usando resinas de intercambio iónico como catalizador en el proceso de epoxidación de aceite vegetal</p> <p>Objetivos Específicos</p> <p>1. Analizar y determinar en detalle el modelo cinético de la velocidad de formación <i>in situ</i> de ácido peracético usando resina de intercambio iónico como catalizador e incorporando el mecanismo de reacción y los efectos de transferencia de masa y calor interna y externa con reacción simultánea sobre la partícula catalítica para un sistema de reacción heterogénea multifásicos líquido- líquido-sólido (catalizador) en el proceso de epoxidación.</p> <p>2. Demostrar experimentalmente los parámetros que influyen el modelado cinético de la velocidad de formación <i>in situ</i> de ácido peracético usando resina de intercambio iónico como catalizador en el proceso de epoxidación de aceite vegetal.</p>	<p>Hipótesis General.- Evaluando el impacto de todas las variables que afectan a la velocidad de formación del ácido peracético, incluyendo materias primas, tipo de catalizador, e incorporando los fenómenos de transporte nos permite obtener el modelo cinético a las condiciones óptimas de operación</p> <p>Hipótesis Específica.-</p> <p>1. La velocidad de formación del ácido peracético bien elaborada y analizada en detalle nos permite determinar un modelo cinético que incorpora los fenómenos de transporte y la reacción química en formas simultánea cuya resolución del modelo planteado involucrará la aplicación de técnicas de obtención de las constantes del modelo multiparamétricos</p> <p>2. El diseño experimental bien formulado nos permite determinar las variables del modelado cinético de la velocidad de formación del ácido peracético en el proceso de epoxidación de aceite vegetal.</p>	<p>Las variables son las siguientes: $Y = f(X_1, X_2, X_3)$</p> <p>Variable dependiente: Y = Modelado cinético de la velocidad de formación <i>in situ</i> de ácido peracético usando resinas de intercambio iónico como catalizador en el proceso de epoxidación de aceite vegetal</p> <p>Variables independientes: X₁ = Relación molar: aceite, ácido acético y peróxido de hidrogeno. X₂ = Temperatura X₃ = % de catalizador(resina de intercambio iónico)</p> <p>Variables intervinientes:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Eficiencia del equipo • Instrumento de análisis 	<p>Se utilizará la siguiente metodología:</p> <p>Tipo de la Investigación.- Este trabajo es una investigación tecnológica sustantiva, y operativa.</p> <p>Diseño de la investigación.-</p> <p>a) Definir el escenario de la investigación.- El presente trabajo de investigación tiene como escenario el Laboratorio de Investigación, Desarrollo e Innovación de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao.</p> <p>b) Preparación de la solución de peróxido de hidrogeno al 50%.</p> <p>c) Acondicionamiento y activación del catalizador. La resina de intercambio iónico comercial, Amberlite IR120 se debe activar con ácido clorhídrico al 15%</p> <p>d) Diseño del equipo experimental. Se va evaluar las características del equipo experimental utilizado en el proceso de epoxidación de aceite vegetal.</p> <p>e) Determinar las variables de operación.- Se va utilizar la información científica relevante, para cuantificar los indicadores de las principales variables como: relación molar aceite: ácido acético: peróxido de hidrogeno, temperatura, % de catalizador señalas en el diseño experimental con los propósitos de determinar los parámetros del modelado cinético de la velocidad de formación de ácido acético</p>

ANEXO N° 2.
CALIBRACION EN EL CROMATOGRAFO DEL ACIDO PERACETICO
FORMADO



Fuente: Elaboracion propia

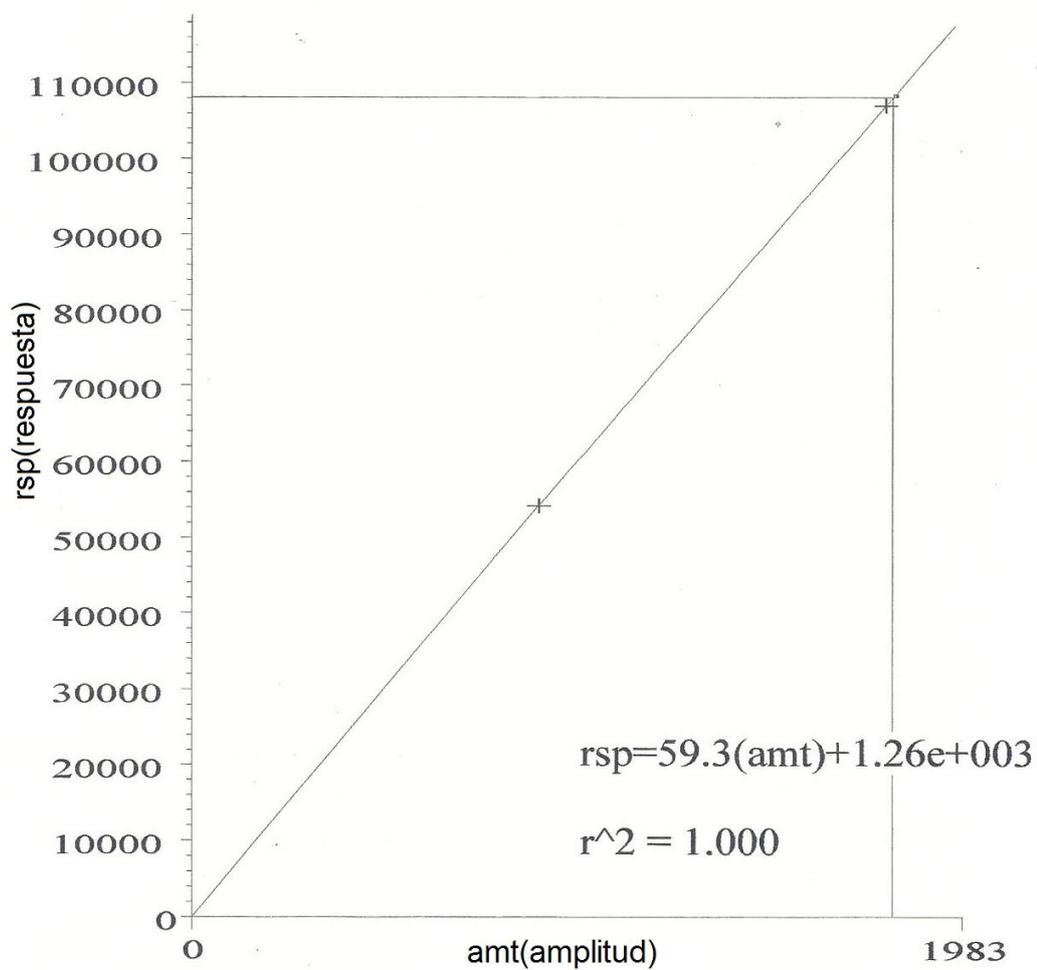
ANEXO N° 3
CALIBRACION EN EL CROMATOGRAFO DE LA CONCENTRACION
DE ACIDO PERACETICO FORMADO A T: 50 °C, 60 °C, 70 °C



Fuente: Elaboracion propia

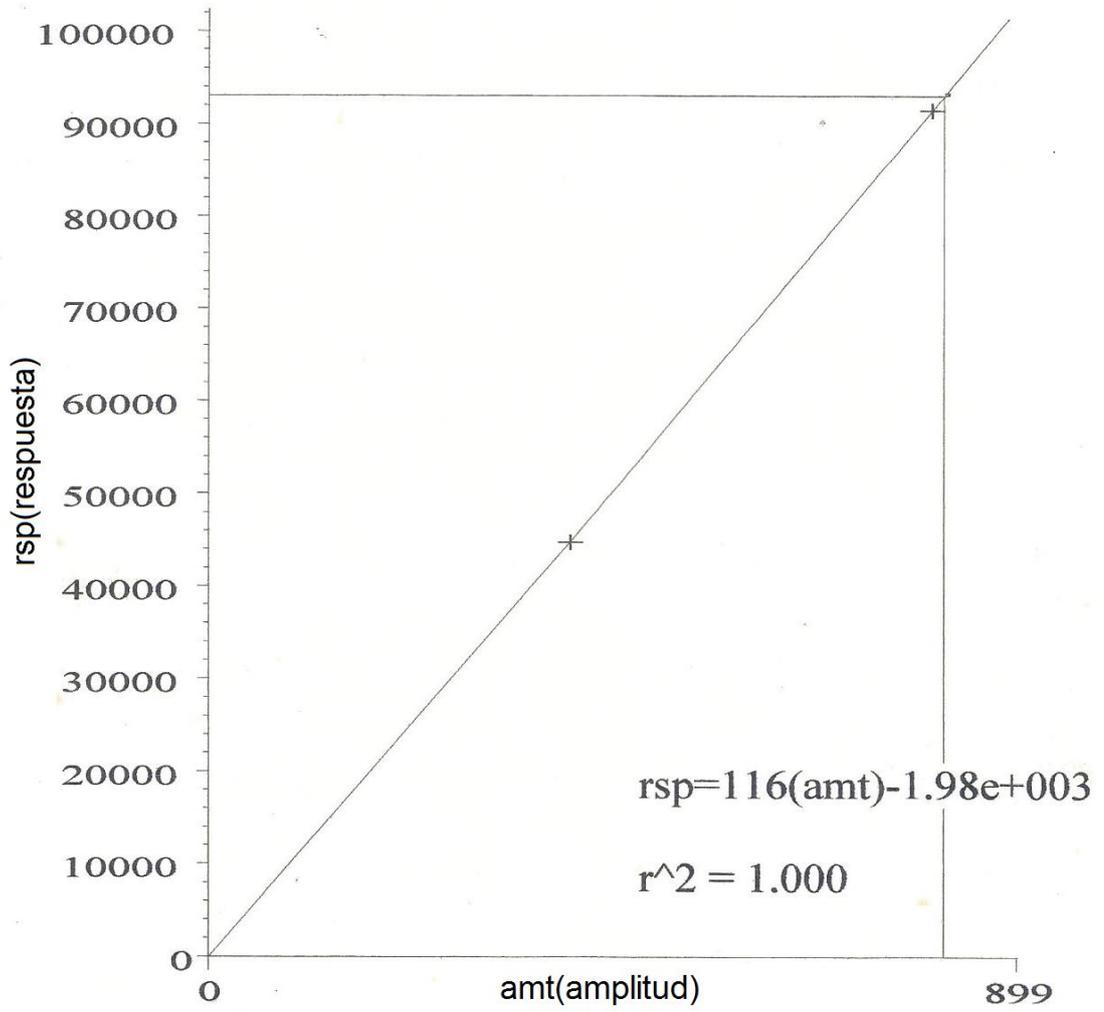
ANEXO N° 4.

CALIBRACION DEL SULFURO P-TOLIL DE METILO EN EL CROMATOGRAFO



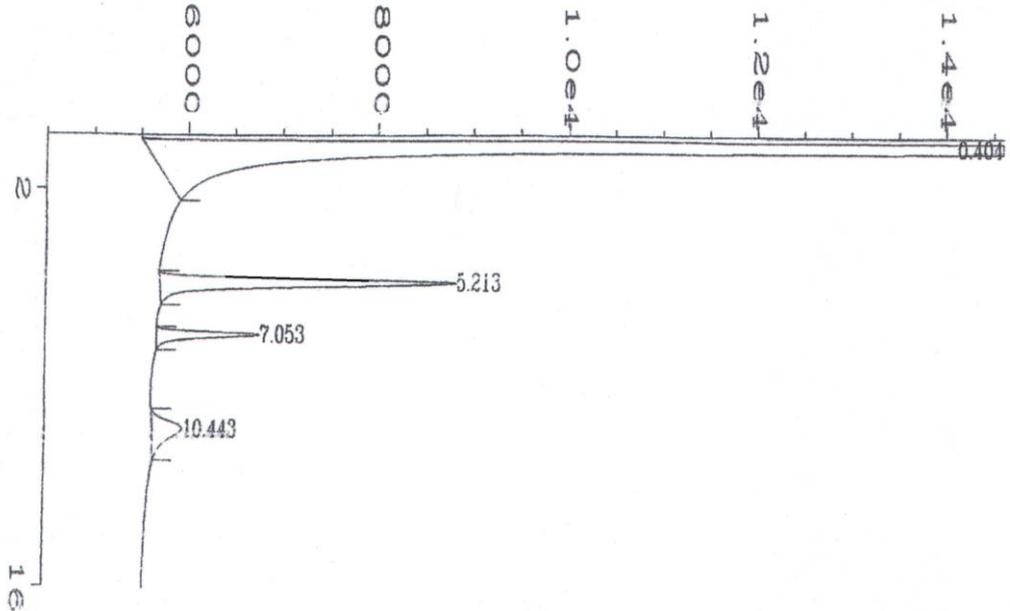
Fuente: Elaboracion propia

ANEXO N° 5
CALIBRACION DEL SULFOXIDO P- TOLIL DE METILO



Fuente: Elaboracion propia

ANEXO N° 6
CROMATOGRAMA DEL ESTANDAR INTERNO



Internal Standard Report

```

Data File Name   : C:\HPCHEM\2\DATA\SIG20055.D
Operator         : P.L.
Instrument        : INSTRUMEN
Sample Name      :
Run Time Bar Code:
Acquired on     : 06 Mar 2017 07:36 PM
Report Created on: 07 Mar 2017 11:56 AM
Last Recalib on : 03 NOV 2016 04:08 PM
Multiplier      : 1
Page Number     : 1
Vial Number     :
Injection Number:
Sequence Line   :
Instrument Method: PERACIDO.MTH
Analysis Method : PERACIDO.MTH
Sample Amount   : 0
ISTD Amount     : 149.9
    
```

Sig. 2 in C:\HPCHEM\2\DATA\SIG20055.D

Ret Time	Area	Type	Width	Ref#	ng/ul	Name
5.213	58649	BB	0.283	1	639.346	SULFURO
7.053	16099	BB	0.225	1-I	149.860	OCTADECANO
10.443	14299	BB	0.677	1	206.427	SULFOXIDO

Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 7
 REPORTE DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL ACIDO
 PERACETICO POR EL CROMATOGRAFO MALLA +30

CONCENTRACIONES INICIALES

Relación 1.0 : 0.5 : 1.1

Temperatura = 60°C

Agitación = 375 RPM

W_{catal} = 31,1 g

Malla +30(gruesa)

C_{A0} = 3.55575216

C_{B0} = 7.822654

C_{C0} = 0

C_{D0} = 34.45962

Factor = 0.00434059

Muestra	Tiempo, min	malla +30 (gruesa)			
		C _{sulfuro no reaccionado, ng/μL}	C _{sulfuro reaccionado, ng/μL}	C _{AcOOH mol/L}	Conversión
1	0	713.036	0	0.000000	0.000000
2	20	566.233	146.803	0.637212	0.179206
3	35	518.192	194.844	0.845738	0.237851
4	45	513.881	199.155	0.864450	0.243113
5	60	506.883	206.153	0.894826	0.251656
6	75	495.558	217.478	0.943983	0.265480
7	105	489.877	223.159	0.968642	0.272415
8	135	493.735	219.301	0.951896	0.267706
9	180	486.685	226.351	0.982497	0.276312
10	240	484.902	228.134	0.990236	0.278489
11	435	498.725	214.311	0.930236	0.261614
12	720	496.772	216.264	0.938713	0.263999

Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 8
 REPORTE DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL ACIDO
 PERACETICO POR EL CROMATOGRAFO MALLA -270

CONCENTRACIONES INICIALES

Relación 1.0 : 0.5 : 1.1

Temperatura =60°C

Agitación = 375 RPM

W_{catal} = 31,1 g

Malla -270 (fina)

C_{A0} = 3.55575216

C_{B0} = 7.822654

C_{C0} = 0

C_{D0} = 34.45962

Factor = 0.00434059

malla -270 (Fina)					
Muestra	Tiempo, min	C _{sulfuro no reaccionado,} ng/μL	C _{sulfuro reaccionado,} ng/μL	C _{AcOOH} mol/L	Conversión
1	0	802.66	0	0.000000	0.000000
2	6	780.569	22.091	0.095888	0.026967
3	12	745.847	56.813	0.246602	0.069353
4	26	685.689	116.971	0.507723	0.142789
5	32	696.256	106.404	0.461856	0.129890
6	37	690.505	112.155	0.486819	0.136910
7	45	674.188	128.472	0.557644	0.156829
8	56	665.922	136.738	0.593524	0.166919
9	66	631.959	170.701	0.740943	0.208379
10	86	637.181	165.479	0.718276	0.202004
11	116	625.692	176.968	0.768146	0.216029
12	161	604.172	198.488	0.861555	0.242299
13	221	587.896	214.764	0.932202	0.262167
14	300	584.78	217.88	0.945728	0.265971
15	380	574.06	228.6	0.992259	0.279057
16	545	599.653	203.007	0.881170	0.247815

Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 9
REPORTE DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL ACIDO
PERACETICO POR EL CROMATOGRAFO MALLA +30 CON FASE
OLEOSA

CONCENTRACIONES INICIALES

Relación 1.0 : 0.5 : 1.1

Temperatura= 60°C

Agitación = 375 RPM

Wcatal = 31,1 g

Malla +30 (gruesa)

C_{AO} = 3.55575216

C_{BO} = 7.822654

C_{CO} = 0

C_{DO} = 34.45962

Factor = 0.00434059

Muestra	Tiempo, min	malla +30			
		C _{sulfuro no reaccionado,} ng/μL	C _{Sulfuro reaccionado,} ng/μL	C _{AcOOH} mol/L	Conversión
1	0	709.8	0	0.000000	0.000000
2	6	680.51	29.29	0.127136	0.035755
3	12	655.053	54.747	0.237634	0.066831
4	26	630.066	79.734	0.346093	0.097333
5	37	601.583	108.217	0.469726	0.132103
6	56	572.208	137.592	0.597230	0.167962
7	86	543.501	166.299	0.721836	0.203005
8	116	519.813	189.987	0.824656	0.231922
9	161	509.993	199.807	0.867280	0.243909
10	221	486.007	223.793	0.971394	0.273189
11	300	478.763	231.037	1.002837	0.282032
12	380	474.91	234.89	1.019561	0.286736
13	545	498.906	210.894	0.915404	0.257443

Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 10
 REPORTE DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL ACIDO
 PERACETICO POR EL CROMATOGRAFO RELACION 1,0:0,5:1,4: 60°C

CONCENTRACIONES INICIALES

Relación 1.0 : 0.5 : 1.4

Temperatura = 60°C

Agitación = 375 RPM

W_{catal} = 15.1363 g

Malla +30 (gruesa)

C_{A0} = 2.92047122

C_{B0} = 8.1773194

C_{C0} = 0

C_{D0} = 36.0219537

Factor = 0.00434059

Muestra	Tiempo, min	malla +30			
		C _{sulfuro no reaccionado,} ng/μL	C _{sulfuro reaccionado,} ng/μL	C _{AcOOH} mol/L	Conversión
1	0	709.8	0	0.000000	0.000000
2	6	687.152	22.648	0.098306	0.033661
3	12	677.917	31.883	0.138391	0.047387
4	18	656.93	52.87	0.229487	0.078579
5	24	640.774	69.026	0.299614	0.102591
6	35	630.784	79.016	0.342976	0.117439
7	55	589.244	120.556	0.523284	0.179178
8	86	551.846	157.954	0.685614	0.234761
9	116	533.785	176.015	0.764009	0.261605
10	161	530.835	178.965	0.776814	0.265989
11	221	518.636	191.164	0.829765	0.284120
12	300	507.645	202.155	0.877472	0.300456
13	380	489.122	220.678	0.957873	0.327986
14	545	500.535	209.265	0.908334	0.311023

Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 11
REPORTE DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL ACIDO
PERACETICO POR EL CROMATOGRAFO RELACION 1,0:1,1:1,1: 60°C

CONCENTRACIONES INICIALES

Relación 1.0 : 1.1 : 1.1

Temperatura = 60°C

Agitación = 375 RPM

W_{catal} = 9.1271 g

Malla +30 (gruesa)

C_{A0} = 6.29396516

C_{B0} = 5.4524

C_{C0} = 0

C_{D0} = 27.72558

Factor = 0.00434059

Muestra	Tiempo, min	malla +30			
		C _{sulfuro no reaccionado,} ng/μL	C _{sulfuro reaccionado,} ng/μL	C _{AcOOH} mol/L	Conversión
1	0	709.8	0	0.000000	0.000000
2	6	669.525	40.275	0.174817	0.027775
3	12	642.546	67.254	0.291922	0.046381
4	18	626.632	83.168	0.360998	0.057356
5	24	611.02	98.78	0.428763	0.068123
6	35	578.723	131.077	0.568952	0.090396
7	55	533.779	176.021	0.764035	0.121392
8	86	469.281	240.519	1.043994	0.165872
9	116	431.821	277.979	1.206593	0.191706
10	161	389.363	320.437	1.390886	0.220987
11	221	371.579	338.221	1.468079	0.233252
12	300	341.278	368.522	1.599603	0.254149
13	380	326.982	382.818	1.661656	0.264008
14	545	333.709	376.091	1.632457	0.259369

Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 12
 REPORTE DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL ACIDO
 PERACETICO POR EL CROMATOGRAFO RELACION 1,0:2,2:1,1: 60°C

CONCENTRACIONES INICIALES

Relación 1.0 : 2.2 : 1.1

Temperatura = 60°C

Agitación = 375 RPM

W_{catal} = 4.6876 g

Malla +30 (gruesa)

C_{A0} = 8.815

C_{B0} = 4.6338

C_{C0} = 0

C_{D0} = 20.4125

Factor = 0.00434059

		malla +30			
Muestra	Tiempo, min	C _{sulfuro no reaccionado,} ng/μL	C _{sulfuro reaccionado,} ng/μL	C _{AcOOH} mol/L	Conversión
1	0	771.883	0	0.000000	0.000000
2	6	725.096	46.787	0.203083	0.023038
3	12	695.813	76.07	0.330189	0.037458
4	18	654.512	117.371	0.509459	0.057795
5	24	621.333	150.55	0.653476	0.074132
6	35	580.606	191.277	0.830255	0.094187
7	55	509.515	262.368	1.138832	0.129193
8	86	433.033	338.85	1.470809	0.166853
9	116	394.059	377.824	1.639979	0.186044
10	161	379.158	392.725	1.704658	0.193382
11	221	342.847	429.036	1.862269	0.211261
12	300	299.709	472.174	2.049514	0.232503
13	380	303.485	468.398	2.033124	0.230644
14	545	322.461	449.422	1.950757	0.221300

Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 13
 REPORTE DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL ACIDO
 PERACETICO POR EL CROMATOGRAFO RELACION 1,0:4,4:1,1: 60°C

CONCENTRACIONES INICIALES

Relación 1.0 : 4.4 : 1.1

Temperatura= 60°C

Agitación = 375 RPM

W_{catal} = 9.311308 g

Malla +30 (gruesa)

C_{A0} = 12.134

C_{B0} = 3.03353

C_{C0} = 0

C_{D0} = 13.363

Factor = 0.00434059

Muestra	Tiempo, min	malla +30			
		C _{sulfuro no reaccionado,} ng/μL	C _{sulfuro reaccionado,} ng/μL	C _{AcOOH} mol/L	Conversión
1	0	771.883	0	0.000000	0.000000
2	6	698.231	73.652	0.319693	0.027231
3	12	662.927	108.956	0.472933	0.040284
4	18	636.113	135.77	0.589322	0.050198
5	24	626.298	145.585	0.631925	0.053827
6	35	582.072	189.811	0.823892	0.070178
7	55	545.286	226.597	0.983565	0.083779
8	86	504.212	267.671	1.161850	0.098965
9	116	461.177	310.706	1.348647	0.114876
10	161	413.947	357.936	1.553653	0.132338
11	221	378.795	393.088	1.706234	0.145335
12	300	348.375	423.508	1.838275	0.156582

13	380	348.638	423.245	1.837133	0.156485
14	545	348.541	423.342	1.837554	0.156521

Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 14
 REPORTE DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL ACIDO
 PERACETICO POR EL CROMATOGRAFO RELACION 1,0:0,5:1,1: 70°C

CONCENTRACIONES INICIALES

Relación 1.0 : 0.5 : 1.1

Temperatura = 70°C

Agitación = 375 RPM

W_{catal} = 31.1194 g

Malla +30 (gruesa)

C_{A0} = 3.55575216

C_{B0} = 7.822654

C_{C0} = 0

C_{D0} = 34.45962

Factor = 0.00434059

Muestra	Tiempo, min	malla +30			
		C _{sulfuro no reaccionado, ng/μL}	C _{sulfuro reaccionado, ng/μL}	C _{AcOOH mol/L}	Conversión
1	0	771.883	0	0.000000	0.000000
2	6	679.811	92.072	0.399647	0.112394
3	12	638.917	132.966	0.577151	0.162315
4	18	614.053	157.83	0.685075	0.192667
5	24	588.141	183.742	0.797549	0.224298
6	35	560.654	211.229	0.916858	0.257852
7	55	513.948	257.935	1.119590	0.314867
8	86	501.141	270.742	1.175180	0.330501
9	116	493.074	278.809	1.210196	0.340349
10	161	502.96	268.923	1.167284	0.328281
11	221	493.915	277.968	1.206545	0.339322

12	300	493.817	278.066	1.206970	0.339442
13	380	517.758	254.125	1.103052	0.310216
14	545	602.354	169.529	0.735856	0.206948

Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 15
 REPORTE DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL ACIDO
 PERACETICO POR EL CROMATOGRAFO 1,0:0,5:1,1: 60°C

CONCENTRACIONES INICIALES

Relación 1.0 : 0.5 : 1.1

Temperatura = 50°C

Agitación = 375 RPM

W_{catal} = 31.0925 g

Malla +30 (gruesa)

C_{AO} = 3.55575216

C_{BO} = 7.822654

C_{CO} = 0

C_{DO} = 34.45962

Factor = 0.00434059

Muestra	Tiempo, min	malla +30			
		C _{sulfuro no reaccionado,} ng/μL	C _{sulfuro reaccionado,} ng/μL	C _{AcOOH} mol/L	Conversión
1	0	771.883	0	0.000000	0.000000
2	8	759.613	12.27	0.053259	0.014978
3	16	748.981	22.902	0.099408	0.027957
4	24	730.683	41.2	0.178832	0.050294
5	32	709.946	61.937	0.268843	0.075608
6	42	684.295	87.588	0.380184	0.106921
7	55	661.05	110.833	0.481081	0.135296
8	86	626.725	145.158	0.630071	0.177198
9	116	600.891	170.992	0.742206	0.208734
10	161	584.469	187.414	0.813487	0.228781

11	221	569.475	202.408	0.878570	0.247084
12	300	555.183	216.7	0.940606	0.264531
13	380	552.884	218.999	0.950585	0.267337
14	545	551.337	220.546	0.957300	0.269226

Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 16
 REPORTE DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL ACIDO
 PERACETICO POR EL CROMATOGRAFO RELACION 1,0:0,25:1,1: 60°C

CONCENTRACIONES INICIALES

Relación 1.0 : 0.25 : 1.1

Temperatura= 60°C

Agitación = 375 RPM

W_{catal} = 20.95 g

Malla +30 (gruesa)

C_{A0} = 1.97805693

C_{B0} = 8.70340

C_{C0} = 0

C_{D0} = 38.33961

Factor = 0.00434059

		malla +30			
Muestra	Tiempo, min	C _{sulfuro no reaccionado,} ng/μL	C _{sulfuro reaccionado,} ng/μL	C _{AcOOH} mol/L	Conversión
1	0	771.883	0	0.000000	0.000000
2	6	718.657	53.226	0.231032	0.116798
3	12	690.665	81.218	0.352534	0.178222
4	18	673.616	98.267	0.426537	0.215634
5	24	650.876	121.007	0.525242	0.265534
6	35	629.791	142.092	0.616763	0.311803
7	55	609.631	162.252	0.704269	0.356041
8	86	592.301	179.582	0.779492	0.394069
9	116	581.706	190.177	0.825480	0.417319

10	161	595.061	176.822	0.767512	0.388013
11	221	595.818	176.065	0.764226	0.386352
12	300	607.47	164.413	0.713649	0.360783
13	380	599.909	171.974	0.746469	0.377375
14	545	600.286	171.597	0.744832	0.376547

Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 17
 REPORTE DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL ACIDO
 PERACETICO POR EL CROMATOGRAFO RELACION 1,0:0,125:1,1:
 60°C

CONCENTRACIONES INICIALES

Relación 1.0 : 0.125 : 1.1

Temperatura= 60°C

Agitación = 375 RPM

W_{catal} = 39.231191 g

Malla +30 (gruesa)

C_{A0} = 1.04803021

C_{B0} = 9.222666

C_{C0} = 0

C_{D0} = 40.62682

Factor = 0.00434059

Muestra	Tiempo, min	malla +30			
		C _{sulfuro no reaccionado,} ng/μL	C _{sulfuro reaccionado,} ng/μL	C _{AcOOH} mol/L	Conversión
1	0	771.883	0	0.000000	0.000000
2	6	697.288	74.595	0.323786	0.308947
3	12	685.674	86.209	0.374198	0.357049
4	18	674.37	97.513	0.423264	0.403866
5	24	654.897	116.986	0.507788	0.484517
6	35	640.635	131.248	0.569694	0.543585
7	55	648.505	123.378	0.535533	0.510990

8	86	645.538	126.345	0.548412	0.523279
9	116	656.35	115.533	0.501481	0.478499
10	161	657.561	114.322	0.496225	0.473483
11	221	649.918	121.965	0.529400	0.505138
12	300	651.905	119.978	0.520775	0.496909
13	380	654.248	117.635	0.510605	0.487205
14	545	655.725	116.158	0.504194	0.481088

Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 18
 REPORTE DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL ACIDO
 PERACETICO POR EL CROMATOGRAFO RELACION 1,0:0,5:1,1: 50°C

CONCENTRACIONES INICIALES

Relación 1.0 : 0.5 : 1.1

Temperatura= 50°C

Agitación = 375 RPM

W_{catal} = 31,1 g

Malla +30 (gruesa)

C_{A0} = 3.55575216

C_{B0} = 7.822654

C_{C0} = 0

C_{D0} = 34.45962

Factor = 0.00434059

		malla +30			
Muestra	Tiempo, min	C _{sulfuro no reaccionado,} ng/μL	C _{Sulfuro reaccionado,} ng/μL	C _{AcOOH} mol/L	Conversión
1	0	804.5	0	0.000000	0.000000
2	10	753.472	51.028	0.221492	0.062291
3	16	732.842	71.658	0.311038	0.087475
4	23	710.486	94.014	0.408076	0.114765
5	31	689.509	114.991	0.499129	0.140372
6	42	669.719	134.781	0.585029	0.164530

7	56	665.85	138.65	0.601823	0.169253
8	86	636.644	167.856	0.728594	0.204906
9	116	632.51	171.99	0.746538	0.209952
10	161	584.06	220.44	0.956840	0.269096
11	221	578.081	226.419	0.982792	0.276395
12	380	563.189	241.311	1.047432	0.294574
13	440	573.274	231.226	1.003657	0.282263

Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 19
 RESULTADOS REPORTADO POR EL CROMATOGRFO
 (Temp: 50°C, 60 °C, 70°C)

```

DATOS DE ENTRADA
16
0.000000000000000E+000 0.000000000000000E+000
6.000000000000000 9.588800000000000E-002
12.000000000000000 2.466020000000000E-001
26.000000000000000 5.077233000000000E-001
32.000000000000000 4.618562000000000E-001
37.000000000000000 4.868190000000000E-001
45.000000000000000 5.576444000000000E-001
56.000000000000000 5.935237000000000E-001
66.000000000000000 7.409432000000000E-001
86.000000000000000 7.182767000000000E-001
116.000000000000000 7.681457000000000E-001
161.000000000000000 8.615552000000000E-001
221.000000000000000 9.322027000000000E-001
300.000000000000000 9.457279000000000E-001
380.000000000000000 9.922590999999999E-001
545.000000000000000 9.567300000000000E-001
3.555752000000000 7.822654000000000 34.459620000000000
1.139200000000000E-001

INITIAL SUM OF SQUARES 3.88822D-01
PRELIMINARY PARAMETERS ESTIMATES
5.00000D-03

END OF MINIMISATION.RELATIVE CHANGE IN SUM OF SQUARES LESS THAN
1.0000D-06 - 6 ITERATIONS WERE PERFORMED

FINAL PARAMETER ESTIMATES
9.06127599095991D-03

DERIVATIVES OF THE SUM OF SQUARES FUNCTION WITH RESPECT TO THE
PARAMETERS
3.9935D-02
0LAMBDA= 1.563D-04 SUM OF SQUARES AFTER REGRESSION
7.0318027D-02
STEP = 1.0000D+00

INDIVIDUAL CONFIDENCE LIMITS
AT 95% PROBABILITY LEVEL
PARAMETER ESTIMATE STD.DEV. LOW.LIM. UPP LIM. t(ref.0)
PAR(1) .9061E-02 .5918E-03 .7800E-02 .1032E-01 .1531E+02
0 ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE .F. MEAN SQUARE F
TOTAL SUM OF SQUARES .75018885E+01 16 .46886803E+00
SUM OF SQRS DUE TO REGRESSION .78349286E+01 1 .78349286E+01 1671.3200
RESIDUAL SUM OF SQRS .70318027E-01 15 .46878685E-02

```


DATOS DE ENTRADA

13
 0.0000000000000000 0.000000000000000E+000
 10.0000000000000000 2.214916800000000E-001
 16.0000000000000000 3.110380700000000E-001
 23.0000000000000000 4.080763200000000E-001
 31.0000000000000000 4.991289000000000E-001
 42.0000000000000000 5.850292000000000E-001
 56.0000000000000000 6.018229400000000E-001
 86.0000000000000000 7.285942399999999E-001
 116.0000000000000000 7.465382500000000E-001
 161.0000000000000000 9.568398800000000E-001
 221.0000000000000000 9.827922700000000E-001
 380.0000000000000000 1.0473235000000000
 440.0000000000000000 1.0036574900000000
 3.5557500000000000 7.8226550000000000 34.4596200000000000
 9.648200000000000E-002

INITIAL SUM OF SQUARES 4.72860D-01
 PRELIMINARY PARAMETERS ESTIMATES
 5.00000D-03

AUXILIARIES--MATRIX D =XTX
 3.50273D+04

FINAL PARAMETER ESTIMATES
 1.06672865051535D-02

DERIVATIVES OF THE SUM OF SQUARES FUNCTION WITH RESPECT TO THE
 PARAMETERS
 1.2238D-02
 0LAMBDA= 3.906D-05 SUM OF SQUARES AFTER REGRESSION
 8.5103982D-02
 STEP = 1.00000D+00

INDIVIDUAL CONFIDENCE LIMITS
 AT 95% PROBABILITY LEVEL
 PARAMETER ESTIMATE STD.DEV. LOW.LIM. UPP LIM. t(ref.0)
 PAR(1) .1067E-01 .9678E-03 .8558E-02 .1278E-01 .1102E+02
 0 ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	F.	MEAN SQUARE	F
TOTAL SUM OF SQUARES	.63397162E+01	13	.48767048E+00
SUM OF SQRS DUE TO REGRESSION	.66023346E+01	1	.66023346E+01 930.9554
RESIDUAL SUM OF SQRS	.85103982E-01	12	.70919985E-02
STANDARD DEVIATION=	.84214004E-01		

MULTIPLE CORRELATION COEFFICIENT= 1.041424

VARIANCE-COVARIANCE MATRIX OF PARAMETER ESTIMATES
 , 9.3673D-07

CORRELATION COEFFICIENTS BETWEEN PARAMETER ESTIMATES
 , 1.0000D+00

DATOS DE ENTRADA

13

0.0000000000000000	0.0000000000000000E+000	
8.0000000000000000	5.3259050000000000E-002	
16.0000000000000000	9.9408220000000001E-002	
24.0000000000000000	1.7883240000000000E-001	
32.0000000000000000	2.6884320000000000E-001	
42.0000000000000000	3.7150250000000000E-001	
55.0000000000000000	4.8108070000000000E-001	
86.0000000000000000	6.3007150000000000E-001	
116.0000000000000000	7.4220630000000000E-001	
161.0000000000000000	8.1348750000000000E-001	
221.0000000000000000	8.7857030000000000E-001	
300.0000000000000000	9.4060610000000000E-001	
380.0000000000000000	9.5729990000000000E-001	
50.0000000000000000	3.5557520000000000	7.8226550000000000
34.4596200000000000	9.7091200000000000E-002	

12

0.0000000000000000	0.0000000000000000E+000	
6.0000000000000000	3.9960000000000000E-001	
12.0000000000000000	5.7720000000000000E-001	
18.0000000000000000	6.8500000000000001E-001	
24.0000000000000000	7.9800000000000000E-001	
35.0000000000000000	9.1700000000000000E-001	
55.0000000000000000	1.1200000000000000	
86.0000000000000000	1.1780000000000000	
116.0000000000000000	1.2101960000000000	
161.0000000000000000	1.1700000000000000	
221.0000000000000000	1.2065450000000000	
300.0000000000000000	1.2069710000000000	
70.0000000000000000	3.5557500000000000	7.8226500000000000
34.4596000000000000	9.7290000000000000E-002	

12

0.0000000000000000	0.0000000000000000E+000	
6.0000000000000000	1.2713590000000000E-001	
12.0000000000000000	2.3763430000000000E-001	
26.0000000000000000	3.4609270000000000E-001	
37.0000000000000000	4.6972570000000000E-001	
56.0000000000000000	5.9723059999999999E-001	
86.0000000000000000	7.2183590000000000E-001	
116.0000000000000000	8.2465580000000000E-001	
161.0000000000000000	8.6728050000000000E-001	
221.0000000000000000	9.7139390000000000E-001	
300.0000000000000000	1.0028370000000000	
380.0000000000000000	1.0195610000000000	
60.0000000000000000	3.5557500000000000	7.8226550000000000
34.4596200000000000	9.6482000000000000E-002	

13

0.0000000000000000	0.0000000000000000E+000	
6.0000000000000000	9.8305700000000000E-002	
12.0000000000000000	1.3839110000000000E-001	
18.0000000000000000	2.2948700000000000E-001	
24.0000000000000000	2.9961360000000000E-001	
35.0000000000000000	3.4297620000000000E-001	
55.0000000000000000	5.2328430000000000E-001	
86.0000000000000000	6.8561370000000000E-001	
116.0000000000000000	7.6400910000000000E-001	
161.0000000000000000	7.7681389999999999E-001	
221.0000000000000000	8.2976470000000000E-001	
300.0000000000000000	8.7747220000000000E-001	

380.0000000000000000	9.1455960000000000E-001	
60.0000000000000000	2.9204700000000000	8.1773200000000000
36.0219500000000000	9.2350000000000000E-002	
13		
0.0000000000000000	0.0000000000000000E+000	
6.0000000000000000	1.7487300000000000E-001	
12.0000000000000000	2.9192210000000000E-001	
18.0000000000000000	3.6099830000000000E-001	
24.0000000000000000	4.2876360000000000E-001	
35.0000000000000000	5.6895169999999999E-001	
55.0000000000000000	7.6403520000000000E-001	
86.0000000000000000	1.0439950000000000	
116.0000000000000000	1.2065930000000000	
161.0000000000000000	1.3908860000000000	
221.0000000000000000	1.4680790000000000	
300.0000000000000000	1.5996030000000000	
380.0000000000000000	1.6312390000000000	
60.0000000000000000	6.2939700000000000	6.2939700000000000
27.7255800000000000	5.4524000000000000E-002	
13		
0.0000000000000000	0.0000000000000000E+000	
6.0000000000000000	2.0310000000000000E-001	
12.0000000000000000	3.5000000000000000E-001	
18.0000000000000000	5.4800000000000000E-001	
24.0000000000000000	7.1850000000000000E-001	
35.0000000000000000	8.5080000000000000E-001	
55.0000000000000000	1.1380000000000000	
86.0000000000000000	1.4710000000000000	
116.0000000000000000	1.6400000000000000	
161.0000000000000000	1.7047000000000000	
221.0000000000000000	1.8623000000000000	
300.0000000000000000	2.0495140000000000	
380.0000000000000000	2.0111380000000000	
60.0000000000000000	9.2676400000000000	4.6338200000000000
20.4125000000000000	4.1220000000000000E-002	
14		
0.0000000000000000	0.0000000000000000E+000	
6.0000000000000000	3.1969320000000000E-001	
12.0000000000000000	4.7293340000000000E-001	
18.0000000000000000	5.8932200000000000E-001	
24.0000000000000000	6.3192490000000000E-001	
35.0000000000000000	8.2389190000000000E-001	
55.0000000000000000	9.8356490000000000E-001	
86.0000000000000000	1.1618500000000000	
116.0000000000000000	1.3486480000000000	
161.0000000000000000	1.5536540000000000	
221.0000000000000000	1.7062340000000000	
300.0000000000000000	1.8382750000000000	
380.0000000000000000	1.8371330000000000	
545.0000000000000000	1.8375540000000000	
60.0000000000000000	12.1341000000000000	3.0335300000000000
13.3630000000000000	2.7013000000000000E-002	
14		
0.0000000000000000	0.0000000000000000E+000	
6.0000000000000000	2.3103230000000000E-001	
12.0000000000000000	3.5253410000000000E-001	
18.0000000000000000	4.2653690000000000E-001	
24.0000000000000000	5.2524190000000000E-001	
35.0000000000000000	6.1676320000000000E-001	
55.0000000000000000	7.0426960000000001E-001	

86.00000000000000 7.79492000000000E-001
 116.00000000000000 8.25480600000000E-001
 161.00000000000000 7.67511980000000E-001
 221.00000000000000 7.64226150000000E-001
 300.00000000000000 7.13649589999999E-001
 380.00000000000000 7.46468800000000E-001
 545.00000000000000 7.63094500000000E-001
 60.00000000000000 1.97805700000000 8.70340500000000
 38.33961000000000 1.73210000000000E-001

14
 0.00000000000000 0.00000000000000E+000
 6.00000000000000 3.23786400000000E-001
 12.00000000000000 3.74198000000000E-001
 18.00000000000000 4.23264100000000E-001
 24.00000000000000 5.07788400000000E-001
 35.00000000000000 5.69693900000000E-001
 55.00000000000000 5.35533400000000E-001
 86.00000000000000 5.48411970000000E-001
 116.00000000000000 5.01481500000000E-001
 161.00000000000000 4.96225040000000E-001
 221.00000000000000 5.29400180000000E-001
 300.00000000000000 5.20775430000000E-001
 380.00000000000000 5.10605420000000E-001
 545.00000000000000 5.24035360000000E-001
 60.00000000000000 1.04803000000000 9.22266600000000
 40.62682000000000 3.43698000000000E-001

INITIAL SUM OF SQUARES 4.67612D+00
 PRELIMINARY PARAMETERS ESTIMATES
 1.8000D+08 1.5400D+04

END OF MINIMISATION.RELATIVE CHANGE IN SUM OF SQUARES LESS THAN
 1.000D-06 - 16 ITERATIONS WERE PERFORMED

FINAL PARAMETER ESTIMATES
 7.22577567834434D+08 1.60514661284862D+04

DERIVATIVES OF THE SUM OF SQUARES FUNCTION WITH RESPECT TO THE
 PARAMETERS
 2.0754D-10 -2.1439D-04
 0LAMBDA= 1.250D-03 SUM OF SQUARES AFTER REGRESSION
 3.0003799D+00
 STEP = 1.0000D+00

INDIVIDUAL CONFIDENCE LIMITS
 AT 95% PROBABILITY LEVEL

PARAMETER	ESTIMATE	STD.DEV.	LOW.LIM.	UPP LIM.	t(ref.0)
PAR(1)	.7226E+09	.2957E+10	-.5192E+10	.6637E+10	.2444E+00
PAR(2)	.1605E+05	.2709E+04	.1063E+05	.2147E+05	.5924E+01

0 ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE .F. MEAN SQUARE F
 TOTAL SUM OF SQUARES .91533009E+02 118 .77570347E+00
 SUM OF SQRS DUE TO REGRESSION .94899380E+02 2 .47449690E+02 1834.4890
 RESIDUAL SUM OF SQRS .30003799E+01 116 .25865344E-01
 0STANDARD DEVIATION= .16082706E+00

MULTIPLE CORRELATION COEFFICIENT= 1.036778

, VARIANCE-COVARIANCE MATRIX OF PARAMETER ESTIMATES

, 8.7441D+18 8.0115D+12
, 8.0115D+12 7.3413D+06

CORRELATION COEFFICIENTS BETWEEN PARAMETER ESTIMATES

, 1.0000D+00 9.9993D-01
, 9.9993D-01 1.0000D+00

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

1.900557800171624
2.770394482176549
2.096518573605132
2.318753696153013
2.202651905442671
2.369599724992349
2.268221686266906
3.093034472085029
4.731095608692232

Fuente: Elaboración propia

ANEXO N°20
CÁLCULO Y PROCESAMIENTO DEL RESULTADO PARA MALLA -270, T: 60°C

CONCENTRACIONES
INICIALES

$$C_{A0} = 3.555752$$

$$C_{B0} = 7.822654$$

$$C_{C0} = 0$$

$$C_{D0} = 34.45962$$

CONSTANTE DE
EQUIBRIO

$$C_{Ceq} = 0.9567300$$

$$X_{Aeq} = 0.2690654$$

$$K_e = 1.89882196$$

CALCULOS
PRELIMINARES

$$a = 3.555752$$

$$b = 7.822654$$

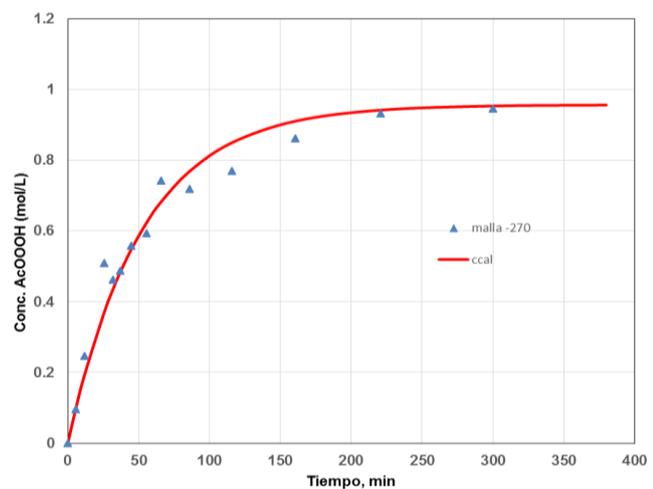
$$d = 34.45962$$

$$\alpha = 0.4733576$$

$$\beta = -29.5263$$

$$\gamma = 27.815417$$

		malla -270		
i	Tiempo, min	C_{cexpi} mol/L	k_{2i}	C_{ccalc} mol/L
1	0	0	0	0.000000
2	6	0.09588	0.000605851	0.103420
3	12	0.246602	0.000856182	0.195521
4	26	0.5077233	0.00100544	0.373254
5	32	0.4618562	0.000711541	0.435984
6	37	0.486819	0.000663878	0.483035
7	45	0.5576444	0.000671797	0.549578
8	56	0.5935237	0.000598246	0.626004
9	66	0.7409432	0.000781963	0.682902
10	86	0.71822767	0.000559599	0.768931
11	116	0.7681457	0.000485361	0.849982
12	161	0.8615552	0.00049777	0.910937
13	221	0.9322027	0.000576816	0.941903
14	300	0.9457279	0.000518266	0.953369
15	380	0.9922591		0.955982
		k_{2prom}	0.000656362	



Fuente: Elaboración Propia

ANEXO N° 21
CÁLCULO Y PROCESAMIENTO DEL RESULTADO PARA MALLA +30, T: 60°C, SIN FASE OLEOSA

CONCENTRACIONES
INICIALES

$C_{A0} = 3.55575$
 $C_{B0} = 7.822655$
 $C_{D0} = 34.45962$
 $C_{C0} = 0$

CONSTANTE DE
EQUIBRIO

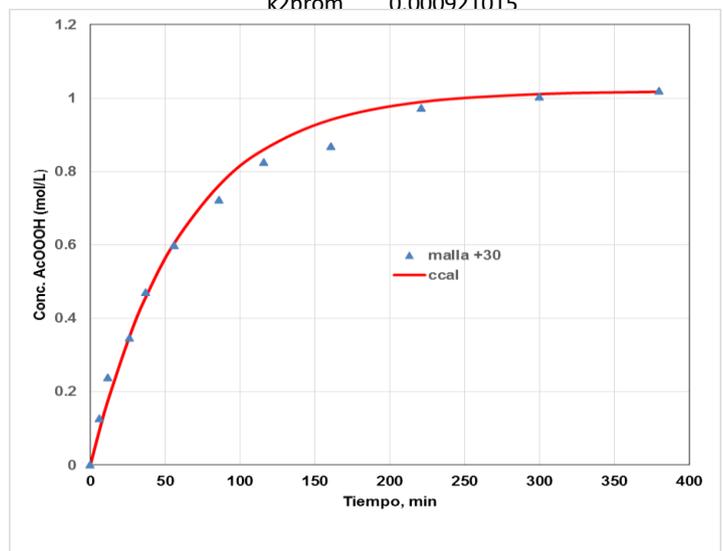
$C_{Ceq} = 1.01956100$
 0.28673585
 $K_e = 2.09651857$

CALCULOS
PRELIMINARES

$\alpha = 0.52301877$
 $\beta = -27.814997$
 $\Upsilon = 27.8154055$
 $a = -54.563495$
 $b = -1.0664991$
 $c = 26.7484977$
 $d = 0.52301877$

		malla +30, sin fase oleosa		
i	Tiempo, min	C_{cexpi} mol/L	k_{2i}	C_{ccalc} mol/L
1	0	0		0.000000
2	6	0.1271359	0.001548553	0.075903
3	12	0.2376343	0.001467921	0.150876
4	26	0.3460927	0.001009376	0.317950
5	37	0.4697257	0.001000561	0.437420
6	56	0.5972306	0.000891348	0.611954
7	86	0.7218359	0.000764284	0.802457
8	116	0.8246558	0.000721445	0.909838
9	161	0.8672805	0.000582354	0.982010
10	221	0.9713939	0.000627956	1.010875
11	300	1.002837	0.000596352	1.018316
12	380	1.019561		1.019387

$k_{2norm} = 0.000921015$



Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 22
 CÁLCULO Y PROCESAMIENTO DEL RESULTADO DE LA INFLUENCIA DE TAMAÑO DE
 PARTICULA (MALLA +30, MALLA -270 T: 60°C)

CONCENTRACIONES
 INICIALES

$C_{A0} = 3.55575$
 $C_{B0} = 7.822655$
 $C_{D0} = 34.45962$
 $C_{C0} = 0$

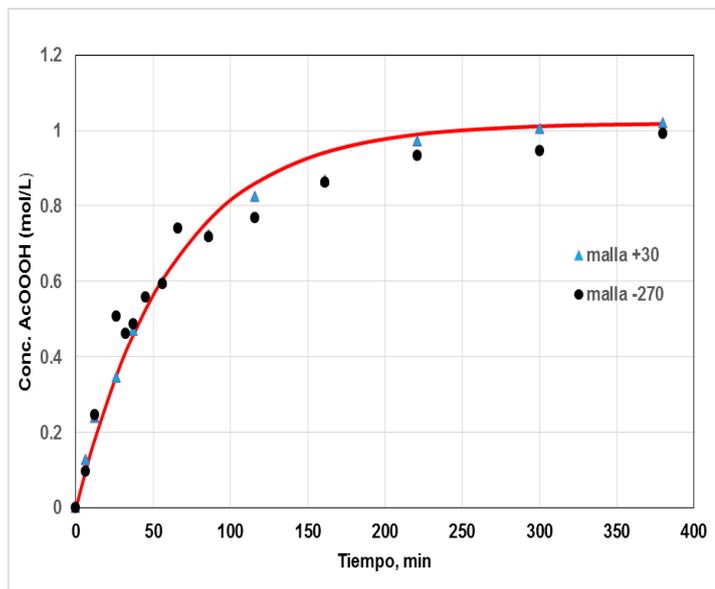
CONSTANTE DE
 EQUIBRIO

$C_{Ceq} = 1.01956100$
 0.28673585
 $K_e = 2.09651857$

CALCULOS
 PRELIMINARES

$\alpha = 0.52301877$
 $\beta = -27.814997$
 $\gamma = 27.8154055$
 $a = -54.563495$
 $b = -1.0664991$
 $c = 26.7484977$
 $d = 0.52301877$

i	Tiempo, min	malla +30		
		C_{cexpi} mol/L	k_{2i}	C_{ccalc} mol/L
1	0	0		0.000000
2	6	0.1271359	0.001548553	0.075903
3	12	0.2376343	0.001467921	0.150876
4	26	0.3460927	0.001009376	0.317950
5	37	0.4697257	0.001000561	0.437420
6	56	0.5972306	0.000891348	0.611954
7	86	0.7218359	0.000764284	0.802457
8	116	0.8246558	0.000721445	0.909838
9	161	0.8672805	0.000582354	0.982010
10	221	0.9713939	0.000627956	1.010875
11	300	1.002837	0.000596352	1.018316
12	380	1.019561		1.019387
		k_{2prom}	0.000921015	



Fuente: Elaboracion propia

ANEXO N° 23
CÁLCULO Y PROCESAMIENTO DEL RESULTADO PARA MALLA +30, T: 60°C, CON FASE OLEOSA

CONCENTRACIONE INICIAL

$$C_{A0} = 3.55575$$

$$C_{B0} = 7.822655$$

$$C_{D0} = 34.45962$$

$$C_{C0} = 0$$

CONSTANTE DE EQUIBRIO

$$C_{ceq} = 1.04732350$$

$$0.29454363$$

$$K_e = 2.18807502$$

CALCULOS PRELIMINARES

$$\alpha = 0.54297728$$

$$\beta = -27.127234$$

$$\gamma = 27.8154055$$

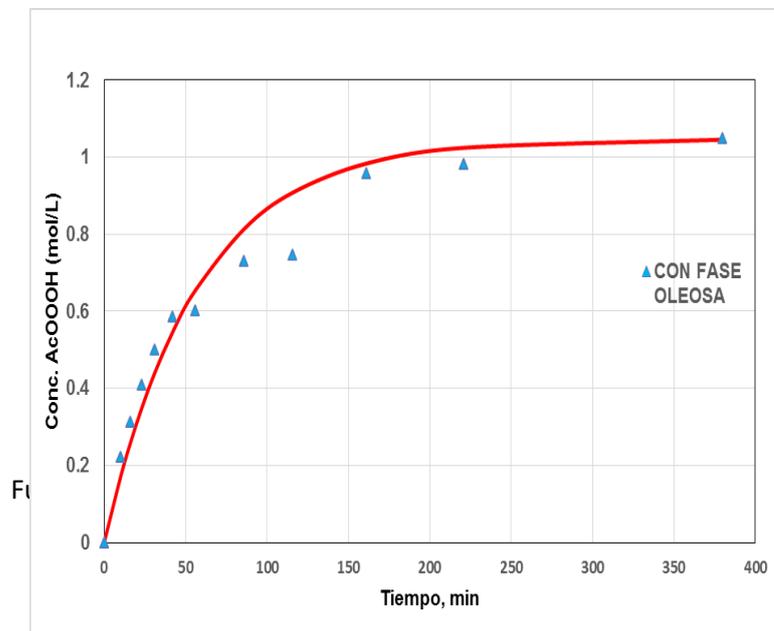
$$a = -53.117123$$

$$b = -1.1373457$$

$$c = 25.9898886$$

$$d = 0.54297728$$

i	Tiempo, min	CON FASE OLEOSA		
		C_{cexpi} mol/L	k_{2i}	C_{ccalc} mol/L
1	0	0		0.000000
2	10	0.22149168	0.001637956	0.143037
3	16	0.31103807	0.001460909	0.226503
4	23	0.40807632	0.001366289	0.320023
5	31	0.4991289	0.001278603	0.420225
6	42	0.5850292	0.001148681	0.543950
7	56	0.60182294	0.000893871	0.675483
8	86	0.72859424	0.000764567	0.865187
9	116	0.74653825	0.000589347	0.962795
10	161	0.95683988	0.000737874	1.021780
11	221	0.98279227	0.000598611	1.042288
12	380	1.0473235		1.047257
		k_{2prom}	0.001047671	



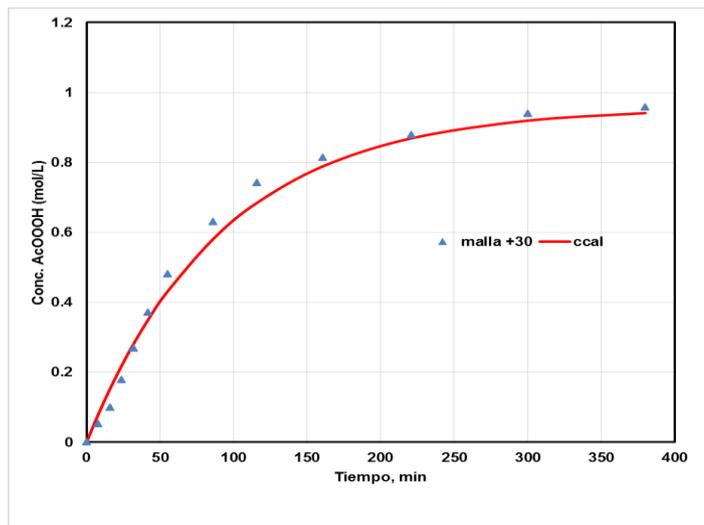
Fuente: Elaboracion propia

ANEXO N° 24

CÁLCULO Y PROCESAMIENTO DEL RESULTADO PARA MALLA +30, T: 50°C, CON FASE OLEOSA

		malla +30		
	i	Tiempo, min	C _{cexpi} mol/L	C _{ccalc} mol/L
CONCENTRACIONES INICIALES	1	0	0	0.000000
C _{A0} = 3.555752	2	8	0.0532591	0.079911
C _{B0} = 7.822654	3	16	0.09940822	0.153064
C _{C0} = 0	4	24	0.1788324	0.220045
C _{D0} = 34.45962	5	32	0.2688432	0.281385
CONSTANTE DE EQUIBRIO	6	42	0.3715025	0.350863
C _{Ceq} = 0.95729990	7	55	0.4810807	0.430529
X _{Aeq} = 0.26922572	8	86	0.6300715	0.580550
K _e = 1.90055808	9	116	0.7422063	0.684734
	10	161	0.8134875	0.789432
CALCULOS PRELIMINARES	11	221	0.8785703	0.869251
a = 3.555752	12	300	0.9406061	0.919619
b = 7.822654	13	380	0.9572999	0.941338
d = 34.45962			k2prom	0.00037524

$\alpha = 0.47383876$
 $\beta = -29.509722$
 $\gamma = 27.8154176$



Fuente: Elaboracion propio

ANEXO N° 25

CÁLCULO Y PROCESAMIENTO DEL RESULTADO PARA MALLA +30, T: 70°C, CON FASE OLEOSA

		CON FASE OLEOSA			
	l	Tiempo, min	C _{cexpi} mol/L	k _{2i}	C _{ccalc} mol/L
CONCENTRACIONES INICIALES	1	0	0		0.000000
C _{A0} = 3.55575	2	6	0.4213	0.00312697	0.277250
C _{B0} = 7.822655	3	12	0.574	0.00235775	0.489347
C _{C0} = 0	4	18	0.6408	0.0018462	0.652107
C _{D0} = 34.45962	5	24	0.745	0.00176126	0.777306
CONSTANTE DE EQUIBRIO	6	35	0.826	0.00145354	0.937134
C _{ceq} = 1.20300000	7	55	1.122	0.00216887	1.089591
X _{Aeq} = 0.33832525	8	86	1.16	0.00171588	1.172591
K _e = 2.75465831	9	116	1.03	0.00073673	1.194478
			k _{2prom}	0.0018959	

CALCULOS PRELIMINARES

a = 3.55575

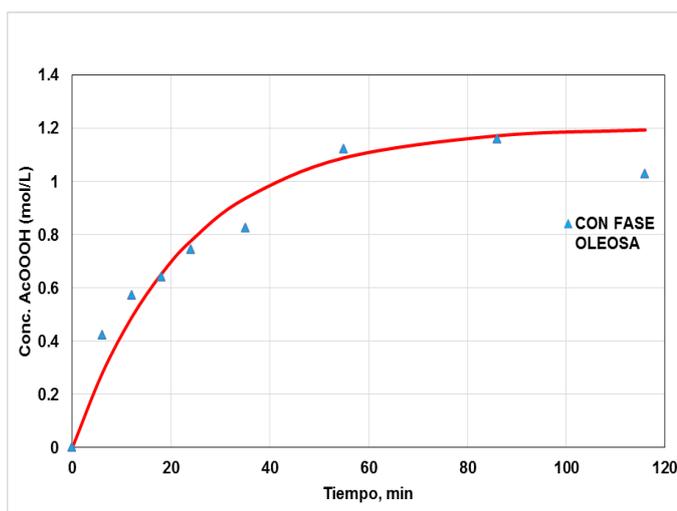
b = 7.822655

d = 34.45962

α = 0.63697857

β = -23.887986

γ = 27.8154055



Fuente: Elaboracion propia

ANEXO N° 26
CÁLCULO Y PROCESAMIENTO DEL RESULTADO PARA MALLA +30, T: 70°C, SIN FASE OLEOSA

CONCENTRACIONES INICIALES

$$C_{A0} = 3.555752$$

$$C_{B0} = 7.822654$$

$$C_{C0} = 0$$

$$C_{D0} = 34.45962$$

CONSTANTE DE EQUIBRIO

$$C_{ceq} = 1.21019600$$

$$X_{Aeq} = 0.34034882$$

$$K_e = 2.78322201$$

		SIN FASE OLEOSA		
i	Tiempo, min	C_{cexpi} mol/L	k_{2i}	C_{ccalc} mol/L
1	0	0		0.000000
2	6	0.3996	0.002923506	0.307420
3	12	0.5772	0.002370875	0.535278
4	18	0.685	0.002039944	0.704809
5	24	0.798	0.001978458	0.831299
6	35	0.917	0.001790537	0.986267
7	55	1.12	0.002099764	1.123778
8	86	1.168	0.001739885	1.190358
9	116	1.210196		1.205414

$$k_{2prom} = 0.00213471$$

CALCULOS PRELIMINARES

$$a = 3.555752$$

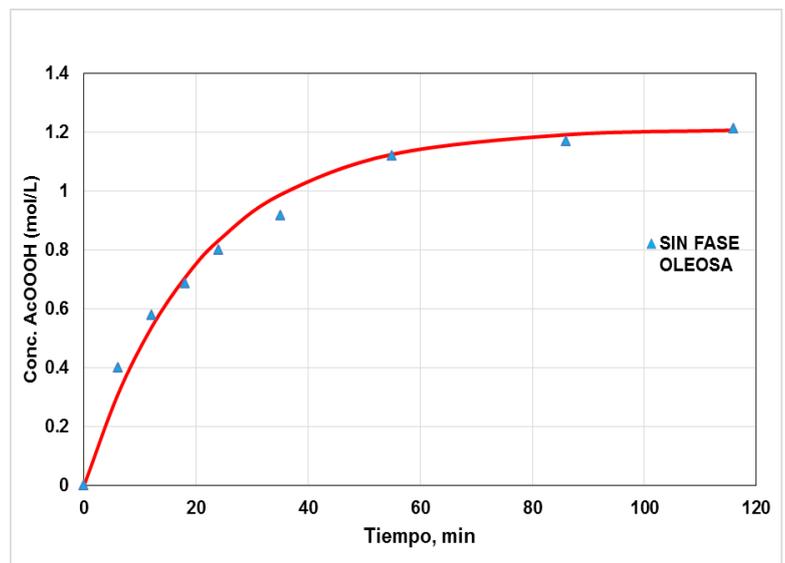
$$b = 7.822654$$

$$d = 34.45962$$

$$\alpha = 0.64070419$$

$$\beta = -23.759603$$

$$\gamma = 27.8154176$$



Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 27
CÁLCULO Y PROCESAMIENTO DEL RESULTADO DE LA INFLUENCIA FASE OLEOSA

MALLA +30, T: 70°C

CONCENTRACIONES
INICIALES

$$C_{A0} = 3.555752$$

$$C_{B0} = 7.822654$$

$$C_{C0} = 0$$

$$C_{D0} = 34.45962$$

CONSTANTE DE
EQUIBRIO

$$C_{Ceq} = 1.2101960$$

$$X_{Aeq} = 0.3403488$$

$$K_e = 2.78322201$$

		SIN FASE OLEOSA		
i	Tiempo, min	C_{cexpi} mol/L	k_{2i}	C_{ccalc} mol/L
1	0	0		0.000000
2	6	0.3996	0.002923506	0.307420
3	12	0.5772	0.002370875	0.535278
4	18	0.685	0.002039944	0.704809
5	24	0.798	0.001978458	0.831299
6	35	0.917	0.001790537	0.986267
7	55	1.12	0.002099764	1.123778
8	86	1.168	0.001739885	1.190358
9	116	1.210196		1.205414

$$k_{2prom} = 0.00213471$$

CALCULOS
PRELIMINARES

$$a = 3.555752$$

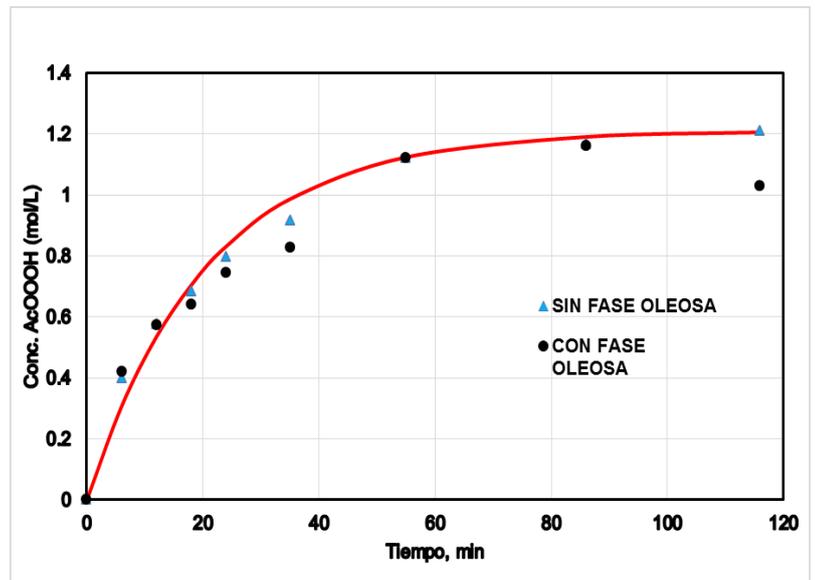
$$b = 7.822654$$

$$d = 34.45962$$

$$\alpha = 0.6407041$$

$$\beta = -23.759603$$

$$\gamma = 27.815417$$



Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 28
CÁLCULO Y PROCESAMIENTO DEL RESULTADO DE LA INFLUENCIA FASE OLEOSA
MALLA +30, T: 60°C

CONCENTRACIONES
INICIALES

$$C_{A0} = 3.555752$$

$$C_{B0} = 7.822654$$

$$C_{C0} = 0$$

$$C_{D0} = 34.45962$$

CONSTANTE DE
EQUIBRIO

$$C_{Ce} = 1.01956100$$

$$X_{Aeq} = 0.286735689$$

$$K_e = 2.096517228$$

CALCULOS
PRELIMINARES

$$a = 3.555752$$

$$b = 7.822654$$

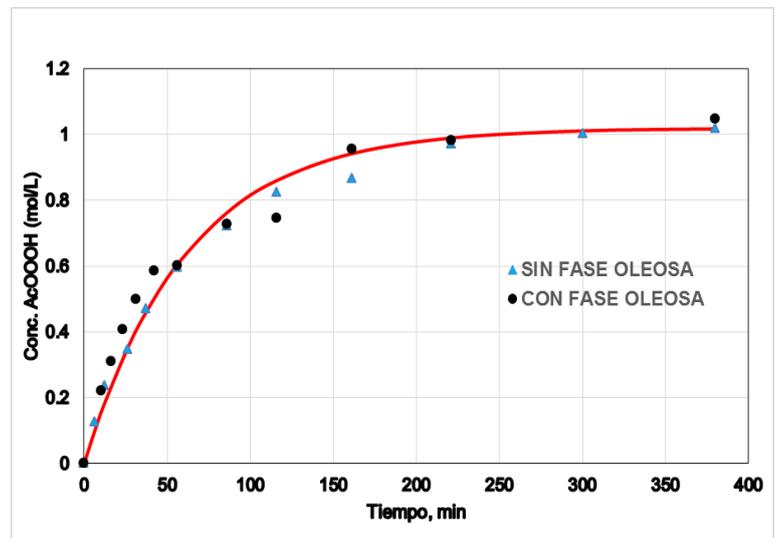
$$d = 34.45962$$

$$\alpha = 0.523018468$$

$$\beta = 27.81500835$$

$$\gamma = 27.81541761$$

		SIN FASE OLEOSA		
i	Tiempo, min	C_{cexpi} , mol/L	k_{2i}	C_{ccalc} , mol/L
1	0	0	0	0.000000
2	6	0.1271359	0.000814653	0.094190
3	12	0.2376343	0.000812507	0.179538
4	26	0.3460927	0.000586703	0.348939
5	37	0.4697257	0.000614798	0.457442
6	56	0.5972306	0.000580689	0.604830
7	86	0.7218359	0.000529054	0.762596
8	116	0.8246558	0.000528124	0.860162
9	161	0.8672805	0.000437625	0.941586
10	221	0.9713939	0.000513185	0.989471
11	300	1.002837	0.000509794	1.010965
12	380	1.019561		1.017143
		k_{2prom}	0.000592713	



Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 29
BALANCE DE MATERIA

Temperatura (°C) =	25		
Temperatura (K) =	298.2		
Relación =	1	0.5	1.1
Volumen de Aceite =	285	mL	
Densidad del Aceite =	0.919	g/mL	
Densidad del Ácido Acético =	1.0468	g/mL	
Densidad del Peróxido de Hidrogeno al 50% =	1.1914	g/mL	
Densidad de la Resina =	0.87	g/mL	
% de Resina =	12	%	
Índice de Iodo =	136.5	g de Iodo/100 g Aceite	
Peso Molecular del Iodo =	254	g/mol	
Peso Molecular del Ácido Acético =	60.053	g/mol	
Peso Molecular del Peróxido de Hidrogeno =	34.02	g/mol	
Peso Molecular del Agua =	18.02	g/mol	
Calculo de moles -C=C-/kg de Aceite =	5.37402		
Cantidad de Aceite =	261.915	g	
Calculo de moles iniciales -C=C- =	1.40754	moles	
Moles de Ácido Acético =	0.70377	moles	
Gramos de Ácido Acético =	42.2635	g	
Volumen de Ácido Acético =	40.374	mL	
Moles de Peróxido de Hidrogeno =	1.54829	moles	
Gramos de Peróxido de Hidrogeno =	52.67283	g al 100%	
Gramos de Peróxido de Hidrogeno =	105.34566	g al 50%	
Volumen de Peróxido de Hidrogeno =	88.42174	mL al 50%	

Cantidades	W, g	V, mL	Moles	%W	%V
H ₂ O ₂ , 50%	105.3457	88.42174	1.54829	23.8904	19.65268
AcOH glacial	42.2635	40.374	0.70377	9.584561	8.973556
Aceite de Soja	261.915	285	1.40754	59.39736	63.34432
Resina	31.09896	36.12621		7.127683	8.029439
Total	440.954	449.922		100	100

Fuente: Elaboración propia

ANEXO N° 30

ACONDICIONAMIENTO Y ACTIVACIÓN DE LA RESINA

La resina Amberlite IR 120 comercialmente disponible en su forma sódica con tamaños de partícula comprendidas entre 841 y 420 μm (un 80.64% mayor que 595 μm) fue triturada y separada por tamizado en fracciones con tamaños entre 177, 149, 125, 105, 74, 63 y 53 μm . Los indeseables residuos finos adheridos a cada fracción fueron completamente eliminados mediante agitación y decantación a través de sucesivos lavados con agua destilada.

La activación de la resina de intercambio se realizó usando una solución de ácido clorhídrico al 10%, manteniendo la uniformidad de la suspensión sólido-líquido mediante agitación (30 min). Luego de una decantación (60 min.), el ácido clorhídrico empobrecido fue eliminado. La capacidad de intercambio de la resina fue determinada volumétricamente mediante titulación ácido-base, y se determinó una capacidad de intercambio de 4.507 meq. Por cada gramo de resina (base seca).

Técnicas analíticas

La determinación de acético fue realizada volumétricamente por titulación con hidróxido de sodio 0.1.N. Asimismo, la determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno también fue realizada volumétricamente por titulación con permanganato de potasio 0.1.N.

Fuente: Elaboración propia