

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA
UNIDAD DE INVESTIGACIÓN



INFORME FINAL DE INVESTIGACIÓN

**“DISEÑO DE UN REACTOR PARA LA EPOXIDACION
CATALITICA *IN SITU* DEL ACEITE DE SOYA A NIVEL
BANCO”**

AUTOR:

ING° Mg LEONARDO FELIX MACHACA GONZALES

PERIODO DE EJECUCIÓN: Del 01/03/2023 al 28/02/24

Resolución de aprobación N° 171-2023-R

Callao, 2024

PERÚ

[Handwritten signature]

DEDICATORIA

A los que tuvieron paciencia:

Mi esposa VILMA y mis hijos: VALERIA Y
SEBASTIAN.

A mis estudiantes de la FIQ-UNAC

A handwritten signature in blue ink, located in the bottom right corner of the page. The signature is stylized and appears to be a personal name.

Agradecimientos

Mis agradecimientos al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional del Callao por la aprobación del trabajo de investigación y la asignación del Fondo Especial de Desarrollo Universitario (FEDU) para el financiamiento en el desarrollo del presente trabajo de investigación.



INDICE

	Pág.
INDICE	1
TABLAS DE CONTENIDO	3
INDICE DE TABLAS	3
INDICE DE FIGURAS	4
RESUMEN	5
ABSTRACT	6
INTRODUCCIÓN	7
I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.	10
1.1. Descripción de la realidad problemática.	10
1.2. Formulación del problema (general y específico).	12
1.2.1 Problema general.	12
1.2.2 Problemas específicos.	12
1.3. Objetivo (general y específicos)	12
1.3.1. Objetivo general.	12
1.3.2. Objetivos específicos.	12
1.4. Limitantes de la investigación. (Teórica, temporal, espacial).	13
II. MARCO TEÓRICO.	14
2.1. Antecedentes: Internacionales y nacionales.	14
2.1.1. Antecedentes internacionales	14
2.1.2. Antecedentes nacionales	17
2.2. Bases teóricas	19
2.2.1. Proceso de epoxidación catalítica de aceite vegetal	19
2.2.2. Cinética de la reacción de epoxidación y de la formación del ácido peracético.	25
2.2.3. Reactores heterogéneos catalíticos líquido-sólido	33
2.3. Marco conceptual	37
2.4. Definición de términos básicos.	38

III. HIPOTESIS Y VARIABLES.	42.
3.1.Hipótesis (general y específicos).	42
3.1.1. Hipótesis general	42
3.1.2. Hipótesis específica	42
3.2. Definición conceptual de las variables.	42
3.2.1. Operacionalización de variable	44
IV. DISEÑO METODOLOGICO.	45
4.1. Tipo y diseño de la investigación.	45
4.2. Método de investigación.	45
4.3. Población y muestra.	45
4.4. Lugar de estudio y periodo desarrollado.	45
4.5. Técnicas e instrumento para la recolección de la información.	46
4.6. Análisis y procesamiento de datos.	46
V. RESULTADOS	75
5.1. Resultados descriptivos	75
5.2. Resultados inferenciales.	75
5.3. Otro tipo de resultados estadísticos.	75
VI. DISCUSION DE RESULTADOS	75
6.1. Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados	75
6.2. Contrastación de los resultados con otros estudios similares.	77
6.3. Responsabilidad ética de acuerdo a los reglamentos vigentes.	77
CONCLUSIONES	78
RECOMENDACIONES	79
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	80
ANEXOS.	86
Matriz de consistencia	86

TABLAS DE CONTENIDO
ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Operacionalización de la variable.	44
Tabla 2. Balance de materia.	50
Tabla 3 Gravedades específicas	52
Tabla 4. Datos de construcción del reactor para la epoxidación catalítica in situ del aceite de soya	74



INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Etapas del procesos de epoxidación catalítica in situ de aceite de soya	53
Figura 2. 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 aceite/AcOH/H ₂ O ₂ 1.0/0.5/ 1.1 con fase oleosa	58
Figura 3. Efecto de la presencia de una fase oleosa (estearina) sobre la formación del del ácido peracético para una relación molar: aceite/AcOH/H ₂ O ₂ 1.0/0.5/ 1.1 y sin fase oleosa a 60 °C.	59
Figura 4. Dimensiones del Reactor para la epoxidación catalítica in situ del aceite de soya a nivel banco y sus accesorios	72

RESUMEN

Se ha diseñado el reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco, para llevar a cabo experimentos y obtener datos directamente aplicables al diseño del reactor industrial. Para el diseño del reactor de epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco, se realizaron cálculos de ingeniería de diseño, como el balance de materia, cinética de las reacciones de epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya, y cálculos de ingeniería de detalles. El equipo contiene: un reactor cilíndrico, abocinado, y cerrado con un volumen de 10 litros de acero 316, con las siguientes dimensiones: diámetro de 21,68 cm, altura del reactor de 35,12 cm, altura de la mezcla reaccionante de 24,46 cm, fondo tipo plato con 5,64 cm de altura, espesor del acero 316 para la construcción de la parte cilíndrica y fondo abocinado de 3/32 pulgadas cada uno, dosificador del peróxido de hidrogeno de 1,5 cm de diámetro, con orificios de 1/8". Se ha empleado el modelo de diseño de un reactor heterogéneo catalítico de lecho suspendido trifásico semicontinuo con agitación mecánica para la epoxidación del aceite de soya, y se presentan los fundamentos y los procedimientos de diseño del reactor en su conjunto. Finalmente se presentan los cálculos y criterios correspondientes para el diseño del reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco y, las especificaciones con los datos de construcción del reactor se mencionan en el cuadro de resultados.

Palabra claves: Diseño de reactor, epoxidación catalítica.

ABSTRACT

The reactor has been designed for the in situ catalytic epoxidation of soybean oil at bench level, to carry out experiments and obtain data directly applicable to the design of the industrial reactor. For the design of the bench-level in situ catalytic epoxidation of soybean oil reactor, design engineering calculations were carried out, such as material balance, kinetics of the in situ catalytic epoxidation reactions of soybean oil, and engineering calculations. of details. The equipment contains: a cylindrical, flared, closed reactor with a volume of 10 liters of 316 steel, with the following dimensions: diameter of 21.68 cm, reactor height of 35.12 cm, height of the reaction mixture of 24 .46 cm, saucer-type bottom with 5.64 cm height, thickness of 316 steel for the construction of the cylindrical part and flared bottom of 3/32 inches each, hydrogen peroxide dispenser with 1.5 cm diameter, with 1/8" holes. The design model of a semi-continuous three-phase suspended bed catalytic heterogeneous reactor with mechanical stirring has been used for the epoxidation of soybean oil, and the fundamentals and design procedures of the reactor are presented. Finally, the calculations and corresponding criteria for the design of the reactor for the in situ catalytic epoxidation of soybean oil at bench level are presented and the specifications with the construction data of the reactor are mentioned in the results table.

Key words: Catalytic epoxidation, reactor design.

INTRODUCCION.

Un plastificante es una sustancia no volátil de alto punto de ebullición, que se incorpora al plástico, para que incremente su ductilidad, manejabilidad y elasticidad, disminuyendo la dureza y rigidez (Carrasco, 2016).

Los aceites epoxidados son productos plastificantes estabilizadores naturales más usados en reemplazo de los plastificantes de tipo de ftalato como el dioctil ftalato (DOP) debido a su toxicidad, siendo un riesgo para el ecosistema y al medio ambiente (De Haro, 2016).

La epoxidación de aceites vegetales, es decir, de sus triglicéridos insaturados, es una reacción comercialmente importante, ya que los epóxidos obtenidos a partir de estos recursos renovables tienen una amplia aplicación. Se utilizan directamente como plastificantes y estabilizadores de polímeros, como componentes de pinturas y revestimientos, como lubricantes, pero también como productos intermedios para la producción de alcoholes, glicoles, alcanolaminas, polioles y polímeros (como poliuretanos, poliésteres y resinas epoxi) debido a su alta reactividad del anillo de epoxi. A escala industrial, la epoxidación de aceites vegetales se realiza actualmente con un ácido percarboxílico, como el ácido peracético o perfórmico, obtenido normalmente in situ mediante la peroxidación catalizada por ácido del ácido orgánico correspondiente con peróxido de hidrógeno. El ácido mineral soluble, generalmente el ácido sulfúrico, o la resina ácida de intercambio catiónico, como la Amberlite tipo poliestireno sulfonado, se usan comúnmente como catalizadores para esta reacción (Jankovic, 2017).

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, por esta razón la reacción de epoxidación catalítica tiene tantas peculiaridades que su análisis matemático es muy compleja. 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 (Machaca, 2000).

La presente propuesta del proyecto de investigación se justifica por lo siguiente:

Se ha logrado profundizar el conocimiento del uso de reactores químicos para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a escala industrial para uso comercial como plastificantes y estabilizadores de polímeros, como componentes de pinturas y revestimientos, como lubricantes, pero también como productos intermedios para la producción de alcoholes, glicoles, alcanolaminas, polioles y polímeros (como poliuretanos, poliésteres y resinas epoxi) debido a su alta reactividad. del anillo de epoxi.

Ha permitido determinar las variables de diseño de un reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a las condiciones de operación viables para la producción del epóxido de aceite vegetal con un alto valor económico en el mercado nacional e internacional

Se pretende implementar el diseño de un reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco, en el cual la metodología a utilizar constituye una implicancia de tipo teórico - experimental y observacional, asimismo el ordenamiento y sistematización teórica, que constituye un aporte científico para el planteamiento del problema

Los resultados obtenidos contribuyen a la búsqueda de la tecnología para el proceso de epoxidación catalítica *in situ* utilizando el aceite de soya como la materia prima, el peróxido de hidrógeno como agente oxidante, el ácido acético como el transportador de oxígeno y la resina de intercambio iónico como catalizador en la obtención del epóxido de aceite de soya de uso comercial, esto permitirá crear nuevas fuentes de trabajo para la población dando acceso a una mejor calidad de vida.

La Ingeniería de diseño de reactores químicos industriales, es la ciencia que desarrolla y enfoca los métodos para dimensionar el reactor heterogéneo catalítico de lecho suspendido (Slurry) y las unidades que lo componen, es decir que nos proporciona los fundamentos para diseñar un reactor químico industrial, de tal manera que éste cumpla con su objetivo: de epoxidar al aceite de soya para uso comercial (Machaca, 2015).

A partir de aquí, se estima que el fundamento y procedimiento de diseño ha permitido llegar al diseño de un reactor heterogéneo catalítico de lecho suspendido trifásico semicontinuo con agitación mecánica para la epoxidación del aceite de soya (Machaca, 2013 y Walas, 1990).



I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

1.1. Descripción de la realidad problemática. –

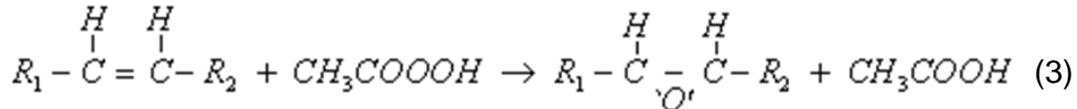
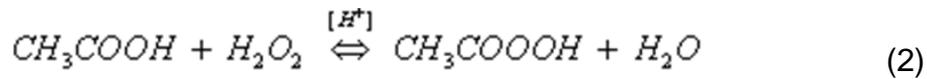
El epóxido de aceite vegetal es el producto obtenido de la epoxidación de un aceite insaturado (por ejemplo, de soja), que tiene un aspecto líquido límpido viscoso, inodoro, no tóxico, con valores de oxígeno epoxi de 5,8 – 6,5% en promedio, color Gardner = 3, índice de iodo =3, índice de acidez =1, densidad a 25 °C = 0.99 gr/ cc., viscosidad a 25 °C, = 445 c.s. (Machaca, 2000)



El interés en la epoxidación de aceites vegetales crece constantemente en la industria química. El proceso más común se basa en la oxidación de los enlaces insaturados por peroxiácidos generados *in situ*, en fase acuosa, utilizando peróxido de hidrógeno concentrado y el ácido orgánico correspondiente en presencia de un ácido mineral como catalizador. La reacción de epoxidación general es altamente exotérmica, por lo tanto, las condiciones de operación siempre deben abordarse con consideraciones de seguridad relacionadas con la posibilidad de reacciones fuera de control. Por ello es importante controlar las condiciones de operación y las consideraciones de seguridad en una red de reacción compleja para la epoxidación de aceite de soja, que incluye las reacciones de descomposición del ácido peracético generado durante la epoxidación (Phyu Thin,2019).

La epoxidación de aceite de soja con ácido peracético formado *in situ* a partir de ácido acético y peróxido de hidrógeno en presencia de una resina ácida de intercambio iónico implica una reacción catalizada por ácido de formación de ácido peracético (ecuación (2)), una reacción no catalizada de formación de anillo epoxi (ecuación (3)) y también reacciones secundarias catalizadas por ácido de la escisión del anillo epoxi que se forma en el reactor

donde se lleva a cabo la reacción de epoxidación y ocurren simultáneamente las siguientes reacciones:



Por eso, se ha analizado el comportamiento del proceso de la epoxidación catalítica para obtener productos de uso comercial en reactores a nivel banco y luego escalar a nivel industrial

El proceso de epoxidación está significativamente influenciado por las variables de reacción. Por lo tanto, se debe estudiar los efectos de la relación molar de los reactivos, el tipo de catalizador, la carga del catalizador, la temperatura, la velocidad de agitación y la presencia de un disolvente inerte como variables de diseño de un reactor. Aunque existen numerosas referencias sobre la influencia de las variables de reacción en la epoxidación *in situ* de diferentes aceites vegetales como soja, semilla de algodón, palma, karanja y mahua, y, más recientemente, canola, algunas tratan sobre la cinética del proceso.

Por lo tanto, es fundamental el diseño del reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soja a nivel banco con el conocimiento de la ingeniería de diseño de reactores, empleando modelos matemáticos que describen los procesos involucrados en el proceso de epoxidación catalítica obteniéndose productos de uso comercial, es el objetivo primordial de expandir esta investigación al sector industrial para el desarrollo de tecnologías sostenibles.

Con el propósito de alcanzar los objetivos y metas que se pretenden, se ha diseñado el reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soja a nivel banco para la obtención del epóxido de aceite de soja.

1.2. Formulación del problema. –

El diseño de un reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco abarca varios aspectos, entre los cuales los más relevantes, y teniendo en cuenta a la descripción inicial del objeto de investigación, se podrá plantear la siguiente pregunta, tal como:

1.2.1. Problema general. -

¿Cómo se diseñará el reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco?

1.2.2. Problemas Específicos.

1. ¿Cómo es el proceso y la cinética de la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya?
2. ¿Cómo y con qué fundamento se diseñará el reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco?
3. ¿Cómo se diseñará detalladamente el reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco?

1.3. Objetivos. -

1.3.1. Objetivo General. -

Diseñar el reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco.

1.3.2. Objetivos Específicos

1. Analizar el proceso y la cinética de la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya
2. Analizar el fundamento de diseño de un reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco.
3. Diseñar detalladamente el reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco.

1.4. Limitantes de la investigación (Teórica, temporal, espacial).

1.4.1. Teórica. -

El diseño de un reactor para la epoxidación catalítica in situ del aceite de soya a nivel banco está limitado por los fundamentos y procedimiento de diseño de reactores químicos que incluye el conocimiento de la termodinámica, de la cinética de las reacciones químicas heterogéneas catalíticas y el proceso heterogéneo catalítico líquido – líquido- sólido, que incluye la reacción de epoxidación y la transferencia de materia en fase líquida que ocurre simultáneamente en el proceso de epoxidación.

1.4.2. Temporal. -

La investigación tiene carácter teórico-experimental y observacional, pues que fue programado para ser desarrollado en el periodo aproximado de 1 año comprendido desde 01/03/2023 a 28/02/2024.

1.4.3. Espacial. -

La investigación que cubre tiene el carácter tecnológico sustantivo, operativo, y comunicativo por que propone una alternativa de solución de producir el epóxido de aceite de soya industrialmente, para ello es necesario el análisis de la fundamentación y el procedimiento de diseño de un reactor para la epoxidación catalítica in situ del aceite de soya a nivel banco.



II. MARCO TEORICO. -

2.1. Antecedentes: Internacionales y nacionales. -

Los antecedentes que se han encontrado en materia de investigación bibliográfica son los siguientes:

2.1.1. Antecedentes internacionales. -

Phyu Thin Wai *et.al.* (2019) han publicado los procesos de la epoxidación catalítica de aceites vegetales y métodos de análisis de productos epoxidados y mencionan que el procesamiento de los aceites vegetales, incluidos los aceites de cocina comestibles, no comestibles y de desecho en epóxidos de aceite vegetal, está recibiendo una gran atención por parte de muchos investigadores académicos y de la industria porque son renovables, versátiles, sostenibles, no tóxicos, y ecológicos, y pueden reemplazar parcial o totalmente los plastificantes de ftalatos nocivos. La epoxidación de aceites vegetales a escala industrial ya ha sido desarrollada por el sistema catalítico homogéneo utilizando perácidos. Asimismo, mencionan que, debido a los inconvenientes de este método, otros sistemas que incluyen resinas de intercambio iónico ácidas, polioxometalatos y enzimas se están convirtiendo en catalizadores alternativos para la reacción de epoxidación. También, mencionan que, han revisado todos los sistemas catalíticos, incluidos sus beneficios y desventajas, los mecanismos de reacción, la intensificación de cada sistema de diferentes maneras, así como las propiedades fisicoquímicas de los aceites vegetales y epóxidos de aceite vegetal y los nuevos hallazgos en los últimos años. Finalmente, indican también que, describen brevemente los métodos actuales que incluyen métodos volumétricos, así como ATR-FTIR y ¹H NMR para la determinación de conversión, epoxidación y selectividad de aceites vegetales epoxidados.

Desalegn *et. al.* (2017) han estudiado la epoxidación de aceite de vernonia en resina ácida de intercambio iónico. En este estudio, mencionan que, el aceite de vernonia epoxidado fue sintetizado mediante la epoxidación del aceite de vernonia utilizando ácido perfórmico, formado in situ por la reacción de peróxido de hidrógeno y ácido fórmico en presencia de una resina ácida de intercambio iónico (Amberlite IR-120 en forma acida) como catalizador. Por lo que, mencionan que este método de epoxidación ha dado

como resultado un producto con una conversión de aproximadamente del 78%. Finalmente indican que han descubierto que las reacciones de epoxidación catalizadas por resinas de intercambio ácido son prometedoras para minimizar la apertura del anillo de oxirano.

Jankovic et al.(2017) propusieron un modelo cinético para la epoxidación de aceites vegetales con ácido peracético formado in situ a partir de ácido acético y peróxido de hidrógeno en presencia de una resina ácida de intercambio iónico como catalizador. El modelo es pseudo homogéneo con respecto al catalizador. Además de las reacciones principales de ácido peracético y formación de anillos epoxi, el modelo tiene en cuenta la reacción secundaria de apertura del anillo epoxi con ácido acético. Se consideró la partición de ácido acético y ácido peracético entre las fases acuosa y orgánica y el cambio en los volúmenes de las fases durante el proceso.

Asimismo, mencionan que, la dependencia de la temperatura de los coeficientes de velocidad de reacción aparentes se describe mediante una ecuación de Arrhenius reparametrizada. Las constantes del modelo que propusieron fueron estimadas ajustando los datos experimentales obtenidos para las epoxidaciones de aceite de soja realizadas en condiciones de reacción definidas. El mayor rendimiento de epoxi de 87,73% se obtuvo a 338 K cuando la relación molar de insaturación de aceite: ácido acético: peróxido de hidrógeno fue 1:0,5:1,35 y cuando la cantidad de catalizador Amberlite IR-120H fue 4,04% en peso de aceite. En comparación con los otros modelos pseudo homogéneos informados, el modelo que propusieron en este estudio correlaciona mejor el cambio de contenido de doble enlace y grupo epoxi durante el proceso de epoxidación.

De Haro et. al.(2016) han publicado la epoxidación selectiva de aceite de soja con ácido peracético catalizada por resinas ácidas de intercambio iónico, en este trabajo han estudiado la epoxidación de aceite de soja con peróxido de hidrógeno acuoso y ácido fórmico, en presencia de resinas ácidas de intercambio iónico como catalizadores. Ellos han encontrado que el Amberlyst 16 promovía activa y altamente selectivamente esta reacción, y también tenía buena resistencia a la temperatura y la física de degradación. Asimismo,

mencionan que estas propiedades también permiten que esta resina se utilice en procesos continuos. También han realizado un estudio detallado para determinar las mejores condiciones de operación para el epoxidación de aceite de soja en reactores semidiscontinuos. Finalmente, indican que las corridas se realizaron en un reactor tubular de lecho empacado continuo.

Sinadinović-Fišer *et. al.*(2012) han publicado la epoxidación de aceite de ricino con ácido peracético formado in situ en presencia de una resina de intercambio iónico, donde han examinado la influencia de las variables de reacción en la epoxidación de aceite de ricino en benceno con solvente con ácido peracético generado in situ a partir de ácido acético y peróxido de hidrógeno en presencia de una resina de intercambio iónico como catalizador. El mayor rendimiento relativo de epoxi del 78,32 % han logrado a 323 K después de 8 h cuando usaron 0,5 mol de ácido acético y 1,5 mol de peróxido de hidrógeno acuoso al 30 % en peso por mol de doble enlace en aceite en presencia de 15 mol de ácido acético. % de Amberlite IR-120. Estos investigadores mencionan que, los datos experimentales se ajustaron mediante el modelo cinético pseudohomogéneo propuesto que considera la reacción secundaria de la ruptura del anillo epoxi que implica la formación de hidroxiacetato además de las reacciones de formación del ácido peracético y el compuesto epoxi. También mencionan la dependencia de la temperatura de los parámetros cinéticos que expresan mediante una ecuación de Arrhenius reparametrizada. Asimismo, han determinado las constantes de la ecuación de Arrhenius ajustando datos experimentales utilizando el método de Marquardt. Ellos mencionan que, un aumento de todos los coeficientes de velocidad para las reacciones consideradas con la temperatura y una buena concordancia de las concentraciones calculadas de reactivo y producto con los datos experimentales indican la corrección del modelo cinético propuesto. Este modelo fue comparado con modelos pseudohomogéneos reportados en la literatura.

2.1.2. Antecedentes nacionales. -

Machaca *et.al.* (2019) han estudiado 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. Asimismo, mencionan que, la cinética de la velocidad de formación del ácido peracético fue estudiada experimentalmente 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 $6,6448 \pm 0,11 \times 10^{-3} (meq/g)^{-1} (mol/L)^{-2} (min)^{-1}$ 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.

Machaca (2017) ha diseñado los reactores de digestión y precipitación a escala banco para la producción de citrato de calcio y magnesio a partir de conchas de choro (*Aulacomya ater*) usando el modelo de diseño de reactores tanque agitado sin flujo (batch) con lecho suspendido del sistema de reacciones heterogéneo fluido- solido no catalítico con tamaños de partículas decrecientes para el reactor digestor, y el modelo de diseño de reactores tanque agitado sin flujo (batch) para el reactor de precipitación con sistema de reacciones heterogéneas fluido- solido no catalíticas con tamaño de partículas crecientes. Finalmente, presenta los fundamentos de diseño, el análisis de la cinética de las reacciones heterogéneas no catalítica solido- líquido y los procedimientos de diseño para los dos reactores.

Machaca (2015) ha diseñado el reactor rotatorio de lecho móvil no catalítico para la incineración de los residuos sólidos hospitalarios peligrosos, en artículo presentan los fundamentos de diseño, el análisis de la cinética de las reacciones heterogéneas no catalítica gas-sólido y los criterios correspondientes para el diseño de un reactor rotatorio no catalítico de lecho móvil. Asimismo, menciona que, para el diseño de un reactor se ha empleado el modelo de diseño de un reactor de lecho móvil con flujo en contracorriente en forma continua, con cinética del núcleo sin reaccionar, evaluado las variables de diseño de un reactor correspondiente y que todo el conjunto de este reactor diseñado consta de: 2 Reactores cilíndricos, uno no catalítico y el otro catalítico con sus quemadores respectivos.

Machaca *et.al.* (2000) mencionan que el aceite de soya, de un valor de yodo de 137, fue epoxidado in situ con peróxido de hidrógeno y ácido acético glacial en presencia de la resina de intercambio iónico (Ambertlite IR120) como catalizador, para determinar el efecto de las variables de operación del máximo contenido de oxígeno oxirano deseado. Los parámetros estudiados son: tiempo de reacción, temperatura, naturaleza y cantidad del catalizador, grado de concentración y proporción del peróxido de hidrógeno, y del ácido acético glacial. Asimismo, mencionan que, en el rango de las variables de operación estudiadas en la epoxidación del aceite de soya obtuvieron un producto con las siguientes características: aspecto líquido límpido viscoso, inodoro, no tóxico, con valores de oxígeno epoxi de 5,8 % en promedio, color Gardner = 3, índice de yodo = 3.4, índice de acidez = 1, densidad a 25 °C = 0.99 gr/ cc., viscosidad a 25 °C, = 445 c.s. El aceite de soya epoxidado con estas características, fue preparado operando a 60 °C, usando una solución de peróxido de hidrógeno al 505p/p, en una proporción de 1,1 moles/mol de doble enlace insaturado, y 0,5 moles de ácido acético glacial/mol de doble enlace insaturado en presencia de 12% de resina catalítica de Amberlite IR 120, de malla 30, con un tiempo de reacción de 7 horas.

2.2. Bases teóricas. -

2.2.1. Proceso de epoxidación catalítica de aceite vegetal. -

Gall et.al. (1955) estudiaron la epoxidación de una variedad de compuestos olefínicos, así como el aceite de soja y el aceite de semilla de algodón; y desarrollaron un procedimiento de epoxidación in situ a nivel de laboratorio empleando como reactivos el ácido acético y el peróxido de hidrógeno en presencia del 2 % de ácido sulfúrico como catalizador en un rango de temperatura de 60 a 65°C. En estos experimentos, compararon las relaciones molares de ácido acético a doble enlace insaturado y obtuvieron que el rendimiento óptimo de los compuestos epoxidados, es formado con una relación molar de 0,5 moles de ácido acético por un mol de doble enlace insaturado en presencia de benceno como solvente inerte. El tiempo de reacción varía de 8-14 horas, y los tiempos cortos de reacción (5-6 horas) es obtenido cuando se usa peróxido de hidrógeno en exceso.

A relaciones molares altas de ácido acético a peróxido de hidrógeno causan la descomposición del anillo oxirano.

Entre las otras variables que estudiaron fueron la influencia de la temperatura, del catalizador y del solvente en la eficiencia de la reacción, y encontraron que el rango de temperatura óptima está entre 60-65°C, y que la velocidad de reacción a bajas temperaturas son lentas, mientras que, el catalizador de mayor actividad catalítica fue la resina de intercambio iónico (Dowex 50x), y cuando se investigó el efecto del solvente encontraron que aumenta la eficiencia de la reacción y el rendimiento del producto fue usando benceno o hexano en una cantidad del 20 % en peso en relación al peso del aceite, y finalmente cuantificaron el contenido del oxígeno oxirano en el epóxido usando el método modificado de Swern, y el método de Hanus, fue empleado para determinar el número de iodo.

Greenspan y Gall (1956) actualizaron la preparación y las propiedades plastificantes de los epóxidos de aceites vegetales mencionados en el trabajo anterior, y justifican que estos epóxidos son excelentes plastificantes para la resina vinílica. Proponen un nuevo proceso de epoxidación in situ de Becco y compararon experimentalmente con el proceso standard, encontrando que el

nuevo proceso dió mayores rendimientos que el otro proceso mencionado. El proceso de epoxidación in situ de Becco emplea el control de la relación molar del ácido acético a peróxido de hidrógeno en presencia de un ácido fuerte como catalizador, siendo observado a temperaturas altas, notablemente entre 60-70°C y a una relación molar de 0,5 mol de ácido acético por 1 mol de peróxido de hidrógeno, y dieron excelentes conversiones a epóxidos. Asimismo, enfatizaron, que, aunque el uso del ácido peracético preformado para la epoxidación es un excelente método de preparación, sin embargo, el proceso de epoxidación in situ resulta ser más económico. Observaron que, cuando es empleado el ácido peracético pre formado para la epoxidación, el ácido mineral como catalizador debe ser amortiguado para disminuir la ruptura del anillo oxirano como producto indeseable. También argumentaron que en el proceso in situ, que es razonable cuando el peróxido de hidrógeno es adicionado lentamente a la mezcla de la solución del ácido alifático y el material olefínicos, el ácido peracético formado es consumido por material olefínicos, y hacen notar que, la presencia del ácido mineral como catalizador, las relaciones altas del ácido alifático a peróxido de hidrógeno, altas temperaturas, etc, son los que favorecen la ruptura del anillo oxirano, y confirman que la eficiencia de la conversión del epóxido es superior cuando es empleado de la resina de intercambio iónico como catalizador. A bajas temperaturas en un rango de 25-30°C la velocidad de reacción es lenta y la cantidad del material insaturado reaccionado es baja. Finalmente concluyen que, en el proceso in situ de Becco, el cambio del catalizador depende generalmente de la naturaleza de la materia epoxidable empleada y de la facilidad del procesamiento.

Gall y Greenspan (1957) desarrollaron dos nuevos procedimientos prácticos y económicos para la epoxidación in situ del aceite vegetal con resina catalítica, siendo éstos:

- 1) Una técnica más notable, es la circulación continua de la mezcla reaccionante a través del lecho fijo de la resina catalítica.
- 2) La otra, es un proceso simple, práctico y económico, empleando cantidades suficientes de la resina catalítica, esta técnica es una modificación del proceso

in situ, descrito en su artículo publicado en 1955, empleando temperaturas altas.

En el ensayo del uso continuo de la resina catalítica en un procedimiento batch (25% nivel de lecho), comprobaron que, la resina catalítica presenta una degradación, agotamiento y una fragilidad pronunciada, y ésta resina degradada dificulta la filtración continua y disminuye gradualmente el rendimiento de la epoxidación, esto hace que el movimiento sucesivo sea deficiente. Como consecuencia de este ensayo, idearon, que fijando el catalizador en un lecho se podría minimizar la acción mecánica como una causa de fragilización y reducir el manipuleo de la resina.

Esta técnica consiste en hacer circular la mezcla reaccionante continuamente sobre el lecho de la resina, adicionando lentamente el peróxido de hidrógeno al 50%, durante 2 horas a la temperatura de 60°C. La velocidad de reciclo (240 cc/min) fué medido después de la adición del peróxido de hidrógeno y al final de la reacción. Para este sistema hicieron varias corridas para determinar el número máximo de ciclos posibles. Después de 8 a 10 corridas, encontraron que la resina fué degradada y debilitada, y el flujo de recirculación se reduce a la mitad de la velocidad inicial, y observaron que la parte de la resina degradada se encontraba impregnada como una película insoluble de la resina en la pared interna del reactor, asimismo el filtrador fué encontrado taponeado.

Sin embargo, a pesar de esta dificultad, el volumen de la resina activa remanente fué determinado removiendo la resina de la cámara catalítica, y fué preparado y valorado para ser usado en el lote subsiguiente.

En los trabajos continuos realizados en el laboratorio encontraron que la resina atacada estaba estrechamente asociada con el metal contaminante de la resina. Esto inicialmente puede resultar de la resina, del reactante o de la pared del recipiente; y postularon que la vida útil de la resina puede prolongarse eliminando los contaminantes.

Finalmente concluyen, que el rendimiento óptimo del epóxido de aceites vegetales en el proceso in situ de Becco modificado con cantidades suficientes de la resina catalítica fueron encontrados a una relación molar de 0,5 moles de

ácido acético a 1,0 mol de doble enlace insaturado a una temperatura de 75-80°C en presencia de la resina catalítica del intercambio iónico.

Gurbanov et.al.(2009) abordaron el estudio del rendimiento en la reacción de epoxidación y consideran que, en muchos procesos de epoxidación, los rendimientos son inferiores porque la cantidad sustancial del producto epoxidado son convertidos por descomposición de los mismos. En consecuencia, para mejorar tales rendimientos por reducción de la descomposición, desarrollaron dos nuevos métodos. En uno, es usado el ácido peracético parcialmente preformado, y en el otro, la velocidad de agitación es controlada, y usaron como modelo olefínicos al aceite de soja. Estos autores, sugieren erróneamente que en la epoxidación convencional con ácido peracético formado in situ, con cantidades completas de ácido acético y el ácido sulfúrico como catalizador que se presentan en la mezcla reaccionante inicial, dan la oportunidad a descomponer al ácido. En el nuevo método que propusieron, el ácido acético y el ácido sulfúrico es mezclado con el peróxido de hidrógeno antes de la reacción con la olefina, en cantidades similares al método in situ, luego de mantener por 20 horas a la temperatura ambiente alcanza el equilibrio, la mezcla fué analizada y encontraron casi el 25% de la conversión del peróxido de hidrógeno. Esta solución conteniendo un 15% en exceso de peróxido de hidrógeno fué adicionado uniformemente al recipiente conteniendo al aceite de soja durante 2 horas, y agitándose continuamente. Encontraron que los valores altos del oxígeno oxirano en el epóxido resulta parcialmente de la formación adicional del oxirano durante el período de adición, como un resultado de ácido peracético de concentraciones superiores y la reducción parcial de la descomposición del ácido durante el avance de la reacción.

En el otro método que desarrollaron proponen que, usando el método de epoxidación con ácido peracético parcialmente preformado, que previamente fué descrito, la epoxidación es llevada a cabo usando varias velocidades de agitación, y utilizaron un agitador de paletas de teflón semiluna. La velocidad de agitación fué periódicamente chequeada con un tacómetro y moviendo a altas velocidades, encontraron que el medio de agitación produce la máxima

cantidad del oxígeno oxirano en el epóxido. Además, consideraron que cuando la agitación es alta o inferior al óptimo la velocidad de epoxidación y el rendimiento del epóxido decrece. Estos resultados fué interpretado por un lado considerando la descomposición como una reacción heterogénea de dos fases, y la epoxidación como una reacción de fase simple, asimismo remarcan que la descomposición del producto (epóxido) es catalizada por el ácido sulfúrico remanente de la fase acuosa, dando la probabilidad que esta reacción heterogénea esté ocurriendo en la interfase de la fase acuosa y la fase oleosa. Por lo tanto, afirmaron que, aumentando la velocidad de agitación incrementan el área interfacial, en consecuencia, incrementan la velocidad de descomposición del producto. Asimismo, demostraron que la velocidad de descomposición del producto (oxirano) es de orden cero con respecto a la concentración del epóxido.

Finalmente concluyen que:

- Cuando la relación molar del ácido acético a peróxido de hidrógeno es de mayores de 0,5, causan excesiva descomposición, y por debajo de 0,4, la reacción es denotable para la mezcla ácido acético-peróxido de hidrógeno, y en rango de 0,4 a 0,5 es el óptimo.
- Si la velocidad de agitación es suficiente para mantener la fase oleosa y la fase acuosa, a una velocidad moderada el ácido peracético en la fase acuosa y en la fase oleosa son controlados. Sin embargo, si la agitación es decreciente el ácido peracético se transfiere a la fase oleosa, y el ácido acético regenerado a la fase acuosa es reducido, y la velocidad de epoxidación es decreciente porque la concentración del ácido peracético en la fase oleosa es reducida. Así la reacción es prolongada y es más conveniente para la descomposición del producto resultante. Además, que el epóxido al descomponerse consume al ácido acético, dando una pérdida favorable en el equilibrio en la reacción con el peróxido de hidrógeno.
- Bajo las condiciones utilizadas, la velocidad de agitación óptima es del orden de 140 rpm, y que la emulsión es fácilmente visto en la mezcla agitada y la velocidad es justo y suficiente para prevenir la formación de capas en las dos fases.

Martínez de la Cuesta et al. (1985) con el objeto de obtener el máximo rendimiento en producto epoxidado al cabo de un cierto tiempo de reacción, estudiaron la epoxidación del aceite de oliva refinado, mediante el hidroperóxido de Cumeno en presencia de acetyl acetanato de molibdeno como catalizador. Analizaron la influencia de las distintas variables de la reacción, para el cual realizaron una serie de experiencias, correspondientes a fin de localizar el punto máximo del rendimiento. En este trabajo encontraron que el rendimiento máximo fue del 79% al cabo de una hora, para una temperatura de 136°C, una relación molar de 0,657 moles de doble enlace insaturado por mol de hidroperóxido y para $1,247 \times 10^{-3}$ moles de catalizador por mol de hidroperóxido. Finalmente, observaron que para tiempos cortos de reacción el aumento de la concentración del catalizador ejerce un efecto favorable sobre la formación de epóxidos; para tiempos largos su influencia es prácticamente despreciable.

Martínez de la Cuesta et.al (1991) propusieron la epoxidación del aceite de soja mediante el contacto directo con oxígeno molecular en presencia de acetyl-acetanato de molibdenilo como catalizador y azo-diisobutiro-nitrilo como iniciador, para la formación in situ de hidroperóxido. Las variables que estudiarón fueron la influencia de la temperatura, concentración del catalizador y la concentración inicial de insaturación sobre la formación del epóxido. Trabajando en un rango de temperatura de 90°C y 110°C, con concentraciones iniciales de aceite de soja, referida a la insaturación entre 2,4 a 3,6 mol/L, y con acetyl-acetonato de molibdenilo entre $2,5 \times 10^{-4}$ y $7,5 \times 10^{-4}$ mol/L observaron que, al aumentar la temperatura, la concentración del catalizador y la concentración inicial de instauración, favorecen tanto a la velocidad de formación del epóxido como en la desaparición de los dos ésteres grasos mayoritarios, para tiempos cortos de la reacción (6 horas), y concluyeron que la epoxidación directa con oxígeno molecular de aceites vegetales dan menores rendimientos que la epoxidación mediante hidroperóxidos (peróxido de hidrógeno).



2.2.2. Cinética de la reacción de epoxidación y de la formación del ácido peracético.

Jankovic et. al. (2017) estudiaron experimentalmente la cinética de epoxidación para ácidos monoinsaturados 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 termodinámica y cinéticas. El orden de reacción y constante de la velocidad específica, fueron estudiados con algunos detalles para determinar si era de segundo orden, y usaron el modelo de Arbuzow y Richailow (1930). Los resultados encontrados a tres temperaturas separadas indican que dentro del error experimental comprobaron que la reacción de epoxidación fue precisamente de segundo orden global y de primer orden con respecto a cada componente. También analizaron el efecto del ácido carboxílico en la velocidad de reacción, para tal fin agregaron a la mezcla de la reacción ácido benzoico con una concentración equivalente, observaron que la presencia de este ácido no actuó recíprocamente con los productos ni con los reactantes y no hubo cambio significativo de la constante de velocidad y comprobaron que el ácido benzoico formado como producto de reacción no afecta a la velocidad de reacción.

Entre las otras variables estudiadas fueron, el efecto del isomerizo y sustitución en la velocidad de reacción, efecto de proximidad del grupo carboxilo para el doble enlace en la velocidad de reacción, efecto del solvente polar y/o sales en la velocidad de reacción. En base a los resultados obtenidos en la epoxidación de ácidos octadecenoicos llegaron a las siguientes conclusiones:

1. La reacción esta adversamente efectuada por la proximidad del grupo carboxil.
2. El efecto del grupo carboxil en el lugar de la reacción es insignificante (dentro del error experimental).
3. El cambio de la configuración trans a cis, resulta aproximadamente 50% de crecimiento en la reacción estudiada.

4. El reemplazo de un grupo hidroxil sustituyendo con hidrógeno resulta aproximadamente un crecimiento del 20% en la velocidad en el rango de temperatura estudiada.
5. La entropía de activación aumenta en 0,8 u. e. al pasar de la configuración cis a trans, y en 0,3 u. e. cuando el hidrógeno fue reemplazado por un grupo hidroxil.
6. La energía libre de activación aumentó en 260 cal/mol al pasar de la configuración cis a trans, y en 85 a 90 cal/mol con el reemplazo de un hidrógeno con un grupo hidroxil.
7. Las energías libres de activación para las reacciones estudiadas fueron aproximadamente 10 a 20 kcal, y las entropías fueron aproximadamente -20 u. e.

Wisniak y Navamete (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.

Carlson et.al. (1985) 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: $r = k [\text{AcOH}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]$

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 expresado como:

$$r = k[\text{H}_2\text{O}_2] [\text{AcOH}] / [\text{H}_2\text{O}] \quad (4)$$

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

$$r = k [\text{AcOH}] [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2] / [\text{H}_2\text{O}] \quad (5)$$

Y luego demostraron experimentalmente, cual 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 r.p.m., 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:

$$r_o = k [H_2O_2]^{1,05} [CH_3 COOH]^{0,97} [H^+]^{1,02} \quad (6)$$

donde: $k = 2,98 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1}$ 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 (Chao y Chang 1930, Chou y Lin 1983, Chao y Lee 1985).
- La velocidad de epoxidación depende de la concentración del ácido acético, peróxido de hidrógeno y el catalizador cargado, y solamente es independiente de la concentración del ácido oleico. Ello indica que la velocidad de la etapa determinante es la formación del ácido peracético en la solución acuosa, y la ecuación de velocidad de los resultados experimentales obtenidos es independientes de la secuencia de las etapas de la reacción después de la velocidad de la etapa determinante.
- En la región del control de la reacción, la ecuación de velocidad de epoxidación fue encontrado ser del primer orden con respecto a las

concentración del ácido acético, peróxido de hidrogeno y del catalizador cargado, expresado como:

$$r = k [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{CH}_3 \text{COOH}] [\text{H}^+] \quad (7)$$

con $k = 2,98 \times 10^{-2} \text{ L}^2 / \text{mol}^2 \text{ min}$ (temperatura: 35°C)

Martínez de la Cuesta (1991) propusieron un modelo cinético para la epoxidación del aceite de soja por contacto directo con oxígeno molecular en presencia de acetil acetato de molibdenilo. A partir de un modelo teórico, simularon la reacción de epoxidación experimentalmente, a las temperaturas de 83°C, 90°C, 110°C, y 117°C, variando las concentraciones del doble enlace insaturado y del catalizador entre 2,4 a 3,6 mol/L y $2,5 \times 10^{-4}$ a $7,5 \times 10^{-4}$ mol/L respectivamente, y midiendo las velocidades iniciales de la formación del epóxido, estimaron los valores de las constantes de velocidad de reacción para cada temperatura, y la energía de activación correspondiente, y estos son:

$$k = 0,83, 0,95, 1,1, 1,2, 1,3, \text{ L/mol seg}$$

$$k^1 = 1,8 \times 10^{-5}, 2,0 \times 10^{-5}, 2,5 \times 10^{-5}, 2,8 \times 10^{-5} \text{ L/mol seg}$$

$$E_a = 3,01 \text{ y } 3,66 \text{ cal/mol}$$

y el modelo propuesto para la velocidad de formación del epóxido fue:

$$d[\text{E}] / dt = k [\text{A}] [\text{R}_1\text{CH} = \text{CHR}_2] - k^1 [\text{E}] \quad (8)$$

siendo: [E]: concentración del epóxido

[A]: concentración del complejo formado entre el catalizador y α -hidroperóxido.

Concluyeron que, al proponer un modelo teórico para la epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular se debe tener en cuenta que este tiende a atacar en primer lugar otros centros distintos del doble enlace, y que el punto de ataque principal es el átomo de carbono adyacente al doble enlace insaturado con formación de α -hidroperóxido. Estos hidroperóxidos así formados reaccionan subsiguientemente con los doble enlace, formando epóxido. Así mismo afirman que, simultáneamente a las reacciones principales, se producen otras, que dan lugar a una mezcla de muchos productos de oxidación, y que posteriormente provoquen la apertura del anillo epoxi.

De Haro et al. (2016) estudiaron la cinética para la epoxidación del éter metílico de aceite de palma con ácido peracético generado in situ por la reacción del ácido acético con peróxido de hidrógeno en presencia del ácido sulfúrico como catalizador.

Los experimentos fueron hechos en rangos de concentraciones del acético y peróxido de hidrógeno al 30% de 0,629 a 0,735 mol/L y de 1,804 a 2,178 mol/L, a las temperaturas de 20°C, 25°C, 40°C, 60°C, y 80°C respectivamente, y la cantidad del catalizador (ácido sulfúrico) de 1,5% p/p, en presencia de 40 ml de benceno como solvente. Observaron que la presencia del benceno tiene el efecto estabilizante en el oxirano formado. El efecto se vuelve más aparente a temperaturas más altas (80°C), el cual muestra claramente menos destrucción del oxirano en la presencia del benceno. Todas las observaciones experimentales fueron descritas asumiendo que no hay consumo de ácido acético, y usando el siguiente modelo cinético:

$$dC_E / dt = k (C_{ACOH}) (C_{H_2O_2}) \quad (9)$$

$$dC_E / dt = k (C_{ACOH}^0) (C_{H_2O_2}^0 - C_E) = k_{ob} (C_{H_2O_2}^0 - C_E) \quad (10)$$

donde : C_E = concentración del epóxido mol/L

C_{ACOH} = concentración del ácido acético mol/L

$C_{H_2O_2}$ = peróxido de hidrógeno

Testeando los datos experimentales obtenidos, observaron que producen líneas rectas para aquellas reacciones con apertura del anillo oxirano insignificante, y para las reacciones con sustancial apertura del anillo oxirano, producen desviaciones de la linealidad; y así mismo obtuvieron aceptablemente bien la cinética global con una expresión de pseudo primer orden respecto a la concentración del peróxido de hidrógeno, los valores de las pseudo constantes cinéticas y parámetros de activación encontrados fueron:

$$k = 3,3 \times 10^{-3} \text{ L/mol-min} \quad \text{sin solvente} \quad T = 60^\circ\text{C}$$

$$k = 3,9 \times 10^{-3} \text{ L/mol-min} \quad \text{con solvente} \quad T = 60^\circ\text{C}$$

$$E_a = 14,82 \text{ Kcal/mol} \quad AS^\ddagger = -33,7 \text{ cal/mol} \quad ^\circ\text{K} \text{ sin solvente}$$

$E_a = 15,06 \text{ Kcal/mol AS}^\ddagger = -32,0 \text{ cal/mol } ^\circ \text{ K con solvente}$

Finalmente, concluyeron que:

- El ataque del ácido peracético en el doble enlace insaturado es cerca de 100 veces más rápido ($k \cong 1 \times 10^{-1} \text{ L/mol-min}$), de aquí los resultados muestran equivocadamente que el paso determinante de la velocidad del proceso de epoxidación es la formación del ácido peracético.
- Los valores de la constante de velocidad, energía de activación y entropía de activación obtenidos fueron casi idénticos a aquellos obtenidos por la epoxidación del caucho natural reportado anteriormente por Gan (1986)
- El éster metílico de aceite de palma epoxidado con casi, con la conversión completa del carbono saturado y con la descomposición del anillo oxirano insignificante, fue obtenida satisfactoriamente por la técnica in situ.

Patwardhan et al. (2006) desarrollaron un modelo de dos fases que describe el proceso de epoxidación analizando las reacciones que ocurren en cada fase, y utilizaron la concentración local de la fase para calcular la velocidad de reacción, y la velocidad de transferencia de masa, es decir, son los moles de un componente en particular en una fase determinada dividida por el volumen de esa fase. La constante cinética es, por consiguiente, también basado en la concentración local y dividida por el volumen de la fase. Asimismo, afirman que este modelo permitirá aproximarse a la ecuación de velocidad por ser aplicada para cualquier composición de la mezcla de aceite, ácido acético y peróxido de hidrógeno. El proceso de epoxidación in situ fueron descompuesto en una etapa de un sistema de etapas, y la constantes de velocidad fue determinada para cada etapa.

Con los experimentos de equilibrio en fases verificaron que, el agua, el peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico son esencialmente insolubles en la fase oleosa y viceversa. La concentración del ácido acético y peracético en la fase acuosa y la fase oleosa son relacionados por el coeficiente de partición. Para eliminar las limitaciones de transferencia de energía utilizaron un equipo convencional equipada con serpentines de enfriamiento, de modo que sean

observados la cinética real de la epoxidación in situ. Cuando las limitaciones de transferencia de masa y calor son eliminadas, el modelo de dos fases predice adecuadamente la cinética de epoxidación sobre un amplio rango de temperatura (50-90°C).

Según los autores, el modelo de dos fases consta de tres parámetros fundamentales: la constante de velocidad directa (k_+) y la inversa (k_-) para la formación del ácido peracético, y la constante de velocidad intrínseca de la reacción de epoxidación irreversible (k^1). Para determinar los valores de estas constantes diseñaron dos series de experimentos, una para la epoxidación intrínseca y la otra para la epoxidación in situ.

- Para el primer caso, la epoxidación en fase simple fue realizada para obtener la constante de velocidad intrínseca de la reacción de epoxidación (k^1) en ausencia de la velocidad limitada debido a la formación del ácido peracético transferido entre las dos fases, y eliminando el calor de la mezcla. El ácido peracético preformado utilizado fue hecho con anhídrido acético, peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, este perácidos fue mezclado con 40 moles en exceso de aceite de soja a 40°C. El gran exceso del aceite de soja, y la baja temperatura de reacción permitieron completar la eliminación del calor de reacción. La mezcla resultante fue de una fase aceite-ácido. La solución del ácido peracético, y el peróxido de hidrógeno fueron analizados antes de usar. Para evaluar los datos cinéticos, utilizaron la siguiente expresión:

$$d[R_1CH=CHR_2] / dt = k^1 (C_{R_1CH=CHR_2}) (C_{PAA}) \quad (11)$$

La conversión sustancial (> 75%) fueron efectuados en 20 segundos, y las muestras fueron tomadas en el mismo tiempo; y afirmaron que, la velocidad de epoxidación intrínseca es casi de segundo orden de una magnitud alta que la velocidad de formación del ácido peracético (Gan 1992), y por lo tanto una estimación aproximada de la velocidad de epoxidación es necesaria.

En consecuencia, los resultados que obtuvieron son:

constante de velocidad intrínseca: $k^1 = 3,4 \text{ L/mol-min}$ a 40°C

y la energía de activación fue $E_a = 18,3 \text{ Kcal/mol}$.

-Para el segundo caso, la cinética de la epoxidación fue estudiada para determinar las constantes de velocidad directa (k_+) e inversa (k_-) para la reacción de formación del ácido peracético a tres diferentes temperaturas, 52°C, 70°C, y 90°C respectivamente, con una relación molar de aceite: ácido acético: peróxido de hidrógeno de 1,0:0,4:1,16, y con 1,4% p/p de ácido sulfúrico como catalizador. Todos los corridos experimentales fueron hechos con una velocidad de agitación de 400 r.p.m.

El modelo usado, fueron ajustados para los datos iniciales usando el coeficiente de partición y la constante de velocidad intrínseca que fueron encontradas anteriormente, y asumiendo que el proceso no está limitado por la transferencia de masa. Asimismo, afirmaron que los datos experimentales obtenidos muestran un comportamiento del tipo de Arrhenius, puesto que la velocidad de reacción depende de la temperatura, por consiguiente, graficando $\ln k$ vs $1/T$ obtuvieron la energía de activación igual a 17,8 Kcal/mol, e interpretaron que, para este valor, la transferencia de materia no puede ser la velocidad de la etapa limitante. Por otro lado, mencionaron que los experimentos hechos a diferentes velocidades de agitación (400, 600, y 800 r.p.m.) no muestran diferencias en la velocidad inicial (aunque hay diferencias después), y confirmaron que los procesos no fueron limitados por la velocidad de transferencia de masa del ácido peracético.

Los resultados que obtuvieron para este estudio fueron:

constante de velocidad directa: $k_+ = 3,32 \times 10^{-3} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \text{ min}$ (60°C)

constante de velocidad de inversa: $k_- = 4,53 \times 10^{-3} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \text{ min}$ (60°C)

energía de activación: $E_a = 18,6 \text{ Kcal/mol}$

constante de velocidad intrínseca: $k^1 = 20,2 \text{ L/mol-min}$

Finalmente, concluyeron que la etapa limitante del proceso de epoxidación es la formación del ácido peracético.

2.2.3. Reactores heterogéneos catalíticos líquido-sólido.-

En la industria química, un reactor químico es el sistema o una unidad de proceso diseñada para llevar a cabo una o varias reacciones químicas

catalíticas y no catalíticas, heterogéneas y homogéneas. Esta definición generalmente implica un sistema bien delimitado, casi siempre un recipiente cerrado, con líneas de entrada y salida claramente especificadas y un estricto algoritmo de control. Sin embargo, esta definición no agota el campo de aplicación de los contenidos de la Ingeniería de las reacciones químicas. Es cierto que la mayor parte de las aplicaciones caen dentro de la definición anterior. No obstante, los ingenieros químicos han extendido la aplicación de los principios de la cinética y de la Ingeniería de reactores a situaciones claramente fuera del ámbito de las unidades de proceso industriales. Quizás el ejemplo más cotidiano sea el de los reactores catalíticos (convertidores) de automoción, donde los gases procedentes de un reactor (el motor de explosión) pasan a un segundo reactor, en este caso una unidad equipada con un sofisticado catalizador sobre soporte monolítico

Diseñar reactores consiste en determinar la capacidad del sistema para transformar el reactante en producto mediante las condiciones de operación establecidas, es decir, con el tamaño determinado debe lograr la eficiencia deseada (Rase, 1977; Smith, 1981; Machaca, 2017).

Los reactores químicos se clasifican típicamente según la dinámica del flujo, geometría, fases presentes y el régimen térmico. De acuerdo con el primer criterio los sistemas pueden ser discontinuos o continuos, según que el proceso se realice por cargas o con flujo ininterrumpido de alimentación y descarga (también existen reactores semicontinuos); atendiendo al segundo criterio los reactores se dividen en dos grandes tipos (Machaca, 2017)

1. Reactores tanques agitados.- Son recipientes en general cilíndricos, empleados para operaciones discontinuas (batch) o continuas (CSTR) con flujo de mezcla perfecta.

2. Reactores tubulares.- Normalmente cilindros alargados de gran longitud relativa a su diámetro, empleados en operaciones continuas (TFR).

Las funciones de un reactor para que en su seno se lleven a cabo las reacciones químicas de un modo apropiado pueden resumirse en tres:

a) Proporcionar el tiempo de contacto necesario entre los reactivos, y catalizadores en su caso: el tiempo que permanece un elemento reaccionante

en el reactor se denomina tiempo de residencia, parámetro que está determinado por la fluidodinámica del sistema, y por la posibilidad de mezcla o difusión; su conocimiento es determinante en el tamaño del reactor para una producción y conversión dadas, así como para prever diferencias en los productos obtenidos a causa de las distribuciones en los tiempos de residencia. Los reactores ideales son aquellos en que el tiempo de residencia es igual para todos los elementos (lo cual solo es rigurosamente cierto para reactores discontinuos). En los reactores reales existe una dispersión de tiempos de permanencia; este fenómeno ocurre en todos los sistemas continuos (tubulares y tanques agitados), aunque pueden hacerse aproximaciones teóricas considerándolos ideales (reactores de flujo de pistón, y de mezcla completa); sin embargo, excepto en los primeros, siempre existen tiempos de residencia diferentes del fluido a lo largo de los caminos de flujo en el reactor, aunque en los últimos con una distribución estadística perfectamente determinada).

b) Facilitar la mezcla de las fases presentes en la reacción: la mezcla puede producirse de modo natural, provocada por la propia fluidodinámica del reactor como ocurre en las reacciones gaseosas, o bien se produce de forma forzada, con ayuda de agitación o mezcladores estáticos como ocurre normalmente en sistemas condensados. Los reactores homogéneos son aquellos donde los reactivos, inertes y/o catalizadores se hallan en la misma fase (líquido en reactores tipo tanque o fluido en los tubulares). Los reactores heterogéneos involucran dos o más fases reactivas (gas-sólido, líquido-gas, sólido-líquido o líquido-líquido), de contacto en torres o reactores agitados. Los reactivos o catalizadores sólidos se disponen en forma de lechos: fijos (reposición discontinua), o lechos móviles y fluidizadas (con posible transporte neumático y regeneración), a través de los cuales se mueve la fase fluyente; también se emplean tanques de suspensión de lodos (agitados), emulsiones líquidas y borbotado de gases.

c) Suministrar o eliminar calor al sistema: la termodinámica nos proporciona la información necesaria respecto a la energía absorbida o desprendida durante la reacción, magnitud que debe conocerse para efectuar el diseño adecuado; en su caso, debe hacerse uso de los conocimientos sobre transmisión de calor,



para el diseño de los dispositivos de calefacción o refrigeración. Los reactores isotérmicos son aquellos donde la operación transcurre a temperatura constante, mientras que en los adiabáticos lo que se restringe es todo intercambio de calor; cuando no existe ninguna de ambas restricciones se habla en general de reactores no isotérmicos, y en particular se llaman programados cuando se controla el intercambio térmico para producir una pauta definida de temperaturas.

Tipos de reactores heterogéneo-catalíticos fluido-sólido.

1. Reactores de lecho fijo

- a. Reactor de lecho fijo bifásico, trabaja con $d_p = 1/4''$ a $1/8''$
- b. Reactor de lecho fijo trifásico, o lecho escurrido Reactor "Trickle Bed" trabaja con $d_p = 1/8''$ a $1/32''$

2. Reactores de lecho móvil

- a. Reactor de lecho móvil o reactor de transporte, $d_p = 1/8''$ a $1/4''$
- b. Reactor de lecho fluidizado – bifásico, $d_p = 10$ a $250\mu\text{m}$
- c. Reactor de lodo o Slurry – trifásico, $d_p = 60\mu\text{m}$

Los reactores de lecho suspendido pueden operar por lotes o continuo (semicontinuo), fácil control de temperatura y recuperación de calor, se puede mantener una actividad catalítica global añadiendo pequeñas cantidades de catalizador por cada reutilización durante por lotes o con alimentación constante durante la operación continua.

El régimen de circulación será de borboteo según sea VSG, D y las propiedades fisicoquímicas del sistema, así como de la presencia de sólido.

Los reactores de tanque agitado se usan preferentemente en reacciones que implican grandes relaciones líquido/gas, o en reacciones exotérmicas, ya que la agitación aumenta la transferencia de calor. Estos reactores también permiten altas áreas interfaciales.

Existen 2 tipos de reactores Slurry:

1. Reactor de lecho suspendido tanque agitado mecánicamente.
2. Reactor de Columna de borboteo con sólidos en suspensión

2.3. Marco conceptual. -

En el presente trabajo se ha investigado y analizado las condiciones óptimas del proceso y de la cinética de la epoxidación catalítica *in situ* de aceite de soya, y en base a ello se ha diseñado el reactor para la epoxidación catalítica *in situ* de aceite de soya a nivel banco.

En un equipo llamado reactor, 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 heterogéneo (resina de intercambio iónico Amberlite IR120). Como estos cuatro elementos son respectivamente líquido-líquido-sólido, 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 sistema heterogéneo donde existen separaciones de fases, 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 total de epoxidación de manera intrínseca.

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 inmisible, el cual se expone a otro correactante de la fase líquida, de manera que, este correactante debe penetrar a la fase oleosa para que ocurra la reacción de epoxidación. Esto implica la elección de las condiciones de operación del proceso de epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya que satisfaga las normas de productos establecidos y la instalación de un equipo que asegure el buen rendimiento en el proceso de obtención del epóxido de aceite vegetal, primero se ha analizado el proceso y la cinética de epoxidación catalítica *in situ* de aceite de soya termodinámicamente posible de la reacción

del ácido peracético y el aceite de soya, y se hacen la comparación entre los resultados obtenidos para finalmente predecir las variables de diseño a escala Industrial. Por consiguiente, el diseño final del equipo no es un proceso a priori, sino que está dado a través de una realimentación.

También se han evaluado las diversas alternativas de diseño de reactores y sus unidades, en función de las alternativas seleccionadas para dar mayor estabilidad y/o mejores propiedades al producto.

Luego se inicia el diseño de un reactor con el planteamiento de los datos y de las variables de diseño, calculando la capacidad o volumen, que nos conduce a la obtención de datos reales para el dimensionamiento detallado del reactor para la epoxidación catalítica in situ de aceite de soya a nivel banco obteniéndose el epóxido de aceite de soya de uso industrial, es decir la determinación de la geometría del reactor, de lo cual se obtienen los datos de construcción, luego se han determinado las especificaciones de los materiales a usar para la construcción del reactor, y este sería el procedimiento de diseño de un reactor para la epoxidación catalítica in situ de aceite de soya a nivel banco.

Finalmente se ha evaluado el impacto de todas las variables que afectan al diseño de un reactor para la epoxidación catalítica in situ de aceite de soya a nivel banco, incluyendo materias primas y/o tipo de agente oxidante, efecto de transferencia de masa para dar con las condiciones óptimas de operación, y de esta manera aportar una tecnología selectiva técnica y económicamente rentable para procesos industriales.

2.4. Definiciones de términos básicos. -

Diseñar. - Consiste en delinear una figura cualquiera, dar forma a un objeto cualquiera, describir las cualidades de un objeto, dimensionar a un objeto, determinar el volumen o la capacidad del objeto. Desarrollar un proceso siguiendo una secuencia

Tecnología- Es el conjunto de reglas técnicas que se apoyan en un fundamento científico, necesarias para la fabricación de uno o más productos, y para establecer una empresa con ese fin (El saber hacer)

Cinética de las reacciones químicas. - Es la rapidez de las reacciones químicas y estudian los factores que influyen en la rapidez de un proceso químico, como lo son la temperatura, los cambios de concentración de reactantes, la adición de catalizadores, modificación de pH (potencial de hidrógeno), constante dieléctrica, etc.

Procesos. – Secuencia de un conjunto de fases sucesivas de un fenómeno natural o artificial.

Procesos heterogéneos catalíticos. – Son aquellos donde la reacción química involucra a los reactantes y el catalizador en diferentes fases (Gas-sólido, sólido-líquido, gas-líquido-sólido) para transformar en nuevas formas moleculares llamados productos.

Reactor. - Recipiente o sistema donde ocurre una transformación de las reacciones químicas a las condiciones de operación favorables.

Reacción. - Es la transformación de carácter químico.

Diseño detallado de ingeniería. -

Es el conjunto de cálculos matemáticos, diagramas detallados y hojas de especificaciones que se deben llevar a cabo para producir planos y documentos complementarios que sirvan posteriormente para la adquisición, instalación, fabricación de equipos, así como extractores, tanques a presión, intercambiadores, hornos, tuberías.

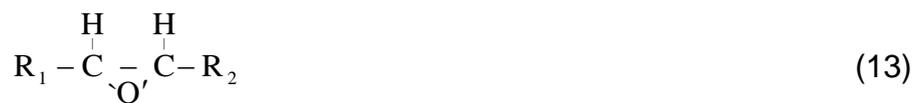
Sistemas reaccionantes heterogéneos - Son aquellos sistemas donde se considera una clase importante de reacciones, que involucran un reactante gaseoso o un líquido inmiscible, el cual se expone a un correactante contenido en una fase líquida. Los sistemas reaccionantes en los que se emplean catalizadores 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.

Velocidad de formación del ácido peracético.- 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 es un modelo cinético que incorpora los fenómenos de

transporte por etapas para una reacción heterogénea líquido-sólido; y la selectividad intrínseca del proceso para el sistema reaccionante mencionado.

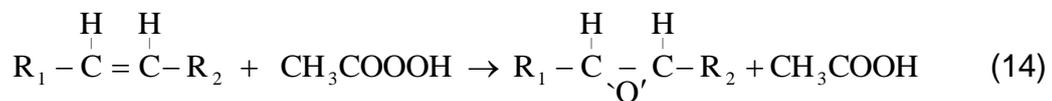


Epóxido de aceite vegetal.- El epóxido de aceite vegetal es el producto obtenido de la epoxidación de un aceite insaturado (por ejemplo, de soja) que tiene un aspecto líquido límpido viscoso, inodoro, no tóxico, con valores de oxígeno epoxi de 5.8-6.5% en promedio, color Gardner = 3, índice de iodo =3, índice de acidez =1, densidad a 25 °C = 0.99 g/ cc., viscosidad a 25 °C, = 445 c.s. (Machaca, 2000).



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

Epoxidación de aceites vegetales- Consiste en la transferencia de un átomo de oxígeno de un hidroperóxido (H₂O₂, 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:



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

Diseño de reactores heterogéneos catalíticos

Diseñar reactores consiste en determinar la capacidad del sistema para transformar el reactante en producto mediante las condiciones de operación establecidas, es decir, con el tamaño determinado debe lograr la eficiencia deseada.

Reactor de lecho suspendido catalítico líquido-líquido- sólido.- - Son recipientes cilíndricos donde las partículas catalíticas y los fluidos correactantes, se mantienen en suspensión con o sin agitación mecánica



III. HIPOTESIS Y VARIABLES. -

3.1. Hipótesis

3.1.1. Hipótesis General. -

La aplicación del fundamento de la ingeniería de diseño de reactores catalíticos incide de manera significativa en el diseño de un reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco.

3.1.2. Hipótesis Específica. -

1. La aplicación de los fundamentos de la ingeniería de procesos nos permitirá analizar el proceso de epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya.
2. La aplicación de los fundamentos de la ingeniería de diseño bien formulada nos permitirá evaluar las variables, y el modelo de diseño de un reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco.
3. La aplicación del procedimiento de diseño de ingeniería de detalles nos permitirá diseñar detalladamente el reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco.

3.2. Definición conceptual de las variables. -

Las variables son las siguientes:

$$X = f (Y_1, Y_2) \quad (15)$$

Variable dependiente:

X = Diseño de un reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco.

Variables independientes:

Y₁ = Cinética de la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya

Y₂ = Fundamento y procedimiento de la ingeniería de diseño de un reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco.

Variables intervinientes:

- Rendimiento de la reacción.
- Eficiencia del equipo

3.2.1. Operacionalización de la variable (dimensiones, indicadores, índices, métodos y técnica). -

La definición operacional de la variable para el proyecto de investigación se muestra en la tabla 1.



Tabla 1
Operacionalización de variable

VARIABLE DEPENDIENTE	DIMENSIONES	INDICADORES	MÉTODO
X = Diseño de un reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco.	m ³ m m	- Volumen del reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco. - Altura del equipo - Diámetro del equipo	Lógico-hipotético-deductivo Analítico. Observacional - experimental. Modelación
VARIABLES INDEPENDIENTES	DIMENSIONES	INDICADORES	MÉTODO
Y ₁ = Cinética de las reacciones de epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya.	Mol/m ³ s	Velocidad de reacción de epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya.	Lógico- hipotético deductivo. Observacional-experimental. Analítico. Modelación.
Y ₂ = Fundamento y procedimiento de la ingeniería de diseño de un reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco.	m ³ /s m ³ /s atm, °C h	a) Flujo de alimentación del aceite de soya. b) Flujo de alimentación del ácido acético c) Flujo de alimentación del peróxido de hidrogeno. d) Condición de operación (presión, temperatura). e) Tiempo de reacción	Lógico- hipotético deductivo. Observacional-experimental. Analítico. Modelación.

IV.- DISEÑO METODOLOGICO.

4.1. Tipo y diseño de la investigación.

4.1.1. Tipo de la Investigación. -

El presente trabajo es una investigación predictiva y aplicada, y se encuentra ubicado dentro del área de Ingeniería y tecnología química con la codificación de acuerdo con la UNESCO 3303.09 otros (Diseño de un reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco), porque responde a los fundamentos de la Ingeniería de diseño y a los aspectos tecnológicos industriales.

4.1.2. Diseño de la investigación. -

a) Investigación bibliográfica:

Revisión de la bibliografía sobre el diseño de un reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco.

Búsqueda, recopilación, organización, valoración, crítica, selección e información bibliográfica sobre procesos y cinética de epoxidación catalítica heterogénea *in situ* del aceite de soya.

b) Análisis del proceso y de la cinética de epoxidación catalítica heterogénea *in situ* del aceite de soya.

c) Análisis y diseño de un reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco.

d) Determinación del modelo y de las variables de diseño de un reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco.

e) Diseño detallado del reactor del reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco.

4.2. Método de investigación

Método lógico-hipotético-deductivo.

Método observacional-experimental.

Método analítico.

Método de la modelación

4.3. Población y muestra. -

El criterio de población y muestra no es aplicable al presente trabajo por ser una investigación sustantiva tecnológica comunicativa.

4.4. Lugar de estudio. -

El presente trabajo de investigación tiene como lugar de estudio el Laboratorio de Investigación, Desarrollo e Innovación de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao en el periodo de 12 meses (01/03/2023 al 28/03/2024).

4.5. Técnicas e instrumentos para la recolección de la información. -

Las técnicas del procedimiento lógico que se ha utilizado para la recolección de la información son:

- Técnica deductivo, observacional y cuantitativo de evaluación del proceso de epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya.
- Técnica experimental, y observacional para la determinación de los parámetros de diseño de un reactor.
- Técnica cuantitativa de ingeniería de diseño, para el diseño detallado del reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco.

4.6. Análisis y procesamiento de datos.

En el trabajo de investigación planteado, el procesamiento de datos se ha llevado a cabo mediante las siguientes unidades de análisis:

4.6.1. Fundamento de diseño del reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco.

El éxito de una planta química para un proceso de transformación industrial, en gran medida condiciona el diseño del reactor químico. Entre los diferentes pasos en el diseño del reactor, es la determinación del sistema de reacciones del proceso de epoxidación con cinética desconocida, siendo esto, un problema desafiante (Machaca, 2011 y, 2019).

Los reactores de lecho en suspensión tienen diversas aplicaciones en procesos catalíticos y han adquirido creciente importancia en la industria química. Se pueden citar, a título ilustrativo, los siguientes: 1) Hidrogenación de aceites insaturados 2) Reacción de Fischer-Tropsch para síntesis de hidrocarburos. 3) Reacciones de polimerización. 4) Remoción de gases contaminantes de una corriente gaseosa (SO₂, SH₂ etc.). Debido a la naturaleza heterogénea de estos reactores el reactante gaseoso debe transferirse del gas al líquido y después del líquido al catalizador sólido,

antes de que se verifique la reacción. Por lo tanto, se deben presentar las siguientes etapas para que la reacción tenga lugar: 1) transferencia de masa del seno de la fase gaseosa hasta la interfase gas-líquido. 2) transferencia de masa desde la interfase gas-líquido al seno del líquido. 3) transferencia de masa desde el seno del líquido a la superficie externa de las partículas. 4) difusión en los poros del catalizador. 5) adsorción y reacción sobre los sitios activos del catalizador (Machaca, 2011 y Smith, 1981). Todas las etapas están en serie excepto las dos últimas las cuales se verifican en serie-paralelo.

En los 6 reactores de lecho en suspensión los gradientes de temperatura entre las fases son generalmente despreciables debido a los altos coeficientes de transferencia de calor. De la misma manera, la variación de temperatura en la partícula puede ser considerada despreciable dado los pequeños tamaños de estas. Esto es válido aún para reacciones altamente exotérmicas (100 kcal/ mol) (Chaudhari y Ramachandran, 1980). En virtud de este comportamiento es innecesario considerar el balance de energía en estos. En virtud de este comportamiento es innecesario considerar el balance de energía en estos sistemas. Se puede apreciar, en conclusión, que la conversión en los reactores de lecho en suspensión está fuertemente influenciada por los procesos de transporte de masa, además de la cinética intrínseca de la reacción.

Los reactores convencionales para los sistemas gas- líquido, gas-líquido- sólido, fueron establecidos y caracterizados ampliamente por Shah (1978); Froment and Bischoff (1979); Ramachandran y Chaudari (1983). Ellos observaron que estos reactores funcionan óptimamente para el sistema bifásico, trifásico para muchos procesos industriales.

Cada investigador ha demostrado experimentalmente la funcionabilidad de estos tipos de reactores con las condiciones limitantes de la velocidad del gas a través de las partículas suspendidas; así también Surati (1975), Limaye (1976) fueron los que estudiaron las condiciones de operación de estos reactores.



Ralston (1983) sin embargo ha escrito, que el hecho que esté presente una pequeña partícula sólida aumenta la estabilidad. Asimismo ha analizado el comportamiento del reactor con pequeñas partículas sólidas que se disuelven en la fase líquida realizándose la reacción química en esta fase observándose que el efecto de transferencia de masa aumenta; y en forma similar ha experimentado el comportamiento del reactor cuando las pequeñas partículas no se disuelven, incrementa la estabilidad en el rango de las condiciones de operación contactando con los reactantes de la fase gaseosa y la fase líquida estableciéndose una operación que se lleva a cabo en un reactor de lecho suspendido trifásico conocido como reactor Slurry.

Pasión- Bronikowska y Sokolowshi (1983), ha estudiado la oxidación del sulfito de sodio para la producción de tiosulfato de sodio en un reactor semi batch y en un reactor de lecho fluidizado usando aire como medio de oxidación.

El estudio, análisis, y la evaluación de estos principios permiten llevar a cabo el diseño detallado del reactor para la epoxidación catalítica de aceites vegetales en forma clara y sustentada para que opere industrialmente con la eficiencia óptima y la seguridad funcional requerida; por lo que, se va a analizar y desarrollar estos principios en forma ordenada.

Existen distintos tipos de reactores industriales y cada uno de ellos responden a las necesidades y condiciones de operación de un proceso específico que pueden ser homogéneos catalíticos y no catalíticos, heterogéneos catalíticos y no catalíticos, bifásico (gas-líquido, gas-sólido, líquido- sólido), trifásico (gas-líquido-sólido, gas-líquido-líquido, líquido-líquido-sólido, gas-líquido-líquido-sólido), etc. (Ramachandran y Chaudari, 1983 y Machaca, 2011).

El análisis y diseño de los reactores gas-líquido-sólido, gas-líquido-líquido, han sido ampliamente desarrollados; mientras que para los reactores gas-



liquido-liquido-solido, liquido-liquido-solido existe la necesidad de investigar (e.q. oxiranos).

La discusión aquí sería por lo tanto limitada para factores especiales de estos reactores que usan catalizadores sólidos suspendidos por agitación mecánica.

El objetivo es ahora usar los resultados experimentales obtenidos de la velocidad global de epoxidación de aceite vegetal, donde involucra al sistema de reacciones heterogéneas catalíticas trifásico liquido-liquido-sólido (aceite – ácido acético - catalizador sólido) estudiadas y obtenidas por Machaca y Ramírez (2019), para diseñar y predecir el funcionamiento del reactor semi batch con catalizador en suspensión por agitación mecánica, con camisa de calentamiento y el serpentín de enfriamiento (Slurry) a nivel banco para el proceso de epoxidación del aceite de soya, combinando con las correlaciones semiteóricas estudiadas.

4.6.2. Procedimiento de diseño del reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco.

El tipo de reactor para el proceso de epoxidación catalítica *in situ* de aceite de soya, se ha seleccionado al reactor tanque agitado mecánicamente semi continuo con lechos suspendidos a nivel banco (reactor heterogéneo catalítico trifásico liquido - liquido – solido), y se ha diseñado tomando los datos de los parámetros de operación obtenidos a nivel de laboratorio para este tipo de proceso por los investigadores Machaca, L *et.al* (2000, 2019).

Por otro lado, la cantidad necesaria de materia prima y reactivos para el diseño del reactor de epoxidación catalítica, han sido determinados en base a la cantidad calculada por balance estequiométrico, cuya capacidad aproximada es de 7692 ml de solución de la mezcla reaccionante, y por el criterio de escala banco de Palluzi, R. (2003), la capacidad del reactor tiene un volumen entre 5 a 22 litros.

Estas cantidades del balance de materia son mostradas en la tabla 2

Tabla 2

Balance de materia

Material	Cantidad, gramos	Cantidad, ml
H₂O₂ al 50%	1826,85	1538,4
AcOH glacial	323,05	682,7
Aceite de soya	4422,9	4817,1
Resina, Amberlite IR 120	538,44	653,82
Total	7111,24	7692

El reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco se ha diseñado mediante el siguiente procedimiento:

1) Bases de diseño:

- a) Producto:** Aceite de soya epoxidado
- b) Escala de producción:** a nivel banco
- c) Tipo de proceso:** Epoxidación catalítica.
- d) Condiciones de operación:**

- V_0 = Volumen cargado inicialmente: aceite de soya, ácido acético y catalizador = 6153,67 mL
- F_B = Flujo de alimentación del peróxido de hidrogeno al 50%
 $F_B = 8,484$ mol/h.
- $C_{B0} = 0,03498$ mol/mL
- Conversión del proceso: 89,1%
- Tiempo de reacción, y de calentamiento: 6,34 horas (calculado experimentalmente)
- Que debe ser sometido a la correspondiente reacción de epoxidación a la temperatura de 60 °C y a la presión atmosférica.
- Cantidad de solución total para el calentamiento: 7692 ml

- Condiciones de calentamiento:
Temperatura inicial: 20 °C
Temperatura final: 60 °C
- Escala de agitación para sistema solido-liquido: 9

e) Propiedades físicas del aceite de soya:

Según Castro *et. al.* (2006) y Bhardwaj *et.al.*(2007)

- Índice de yodo: 136,5
- Numero de acidez: 5
- Peso molecular: 238,2 g/molg
- Densidad a 25°C: 0,924 - 0,926 kg/m³
- Viscosidad a 60 °C: 1,5x10⁻¹ g/cm s
- Calor especifico a 60 °C: 0,475 cal/g °C
- Conductividad térmica a 60 °C: 2,30x10⁻⁴ cal/ cm °C s
- Solubilidad en agua: inmisible, miscible en alcohol absoluto, en éter, éter de petróleo.

f) Propiedades físicas del peróxido de hidrogeno:

Según Solvay Chemicals, inc.(2019)

- Peso molecular: 34,02 g/molg
- Densidad de H₂O₂ al 50% a 25°C: 1,1914 g/mL
- Viscosidad de H₂O₂ al 50% a 20°C : 1,17 cp.
- Relacion concentración /volumen: 198
- Calor especifico a 20 °C: 0,790 cal/g °C
- Solubilidad en agua: miscible, soluble en agua y etanol.

g) Propiedades físicas del ácido acético:

Según ISQUISA corporativo (2020)

- Índice de acidez (pKa): 4,756.
- Peso molecular: 60,05 g/molg
- Densidad a 60 °C: 1,0166 g/cm³
- Viscosidad a 60 °C: 7,08x10⁻³ g/cm s
- Calor especifico a 60 °C: 0,530 cal/g °C



- Conductividad térmica a 60 °C: $4,10 \times 10^{-4}$ cal/ cm °C s
- Solubilidad en agua: miscible, soluble en agua y etanol.

h) Propiedades físicas de la resina Amberlite IR 120, catalizador:

Según Dow Chemical Company (2017)

- Forma iónica : H⁺
- Grupo funcional: ácido sulfónico
- Matriz : gel
- Tipo catiónica: ácido fuerte
- Capacidad de intercambio iónico: $\geq 1,8$ eq-g/L (H⁺)
- Tamaño de partícula : malla 30
- Peso molecular: 311,74 g/molg
- Densidad a 20 °C: 1,28 g/cm³
- Calor específico a 60 °C: 0,50 cal/g °C
- Solubilidad en agua: inmisible en agua.
- Rango de temperatura: 5 a 120 °C
- Forma física: café oscuro, perlas esféricas



i) Propiedades del fluido en suspensión:

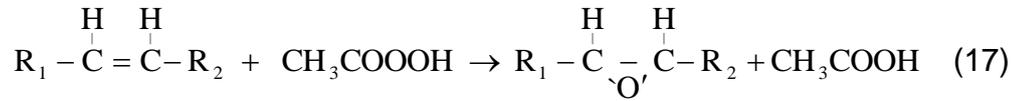
Gravedades específicas para sistema de agitación sólido-líquido:

Tabla 3

Gravedades específicas.

% sólido	12
(Sg) _{SL}	1,0597
(Sg) _S	1,28
(Sg) _L	1,0614
Tamaño de partículas	Malla 30
Fw	0,9352

g) Sistema de las reacciones químicas en el proceso de epoxidación:

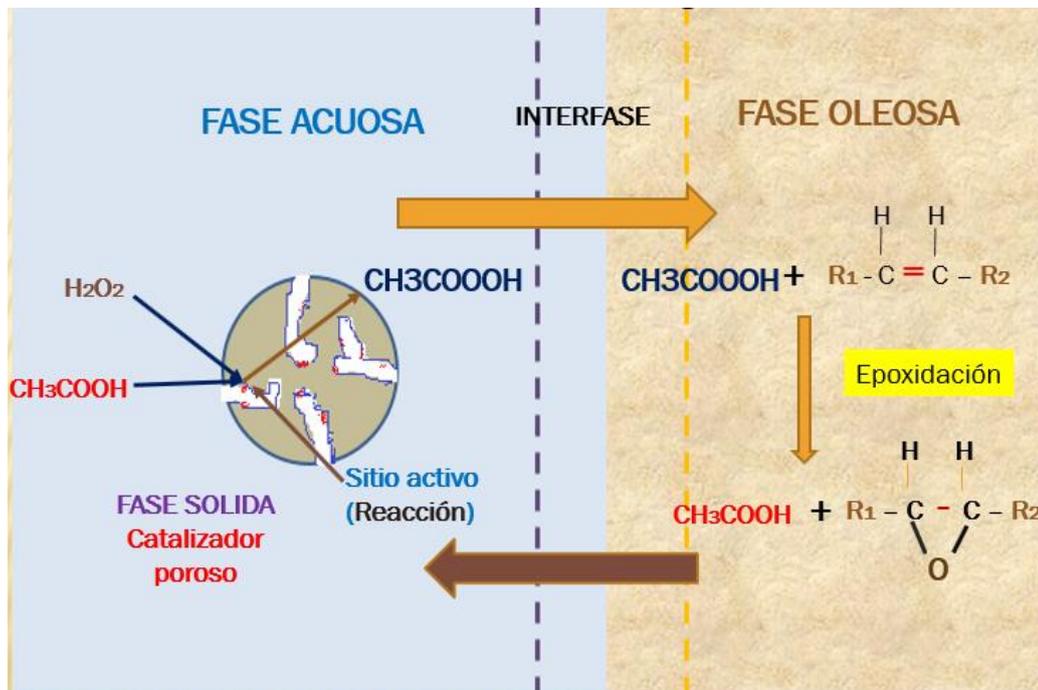


h) Cinética de las reacciones químicas en el proceso de epoxidación:

La velocidad de epoxidación del aceite de soja se lleva a cabo con una reacción catalizada en partículas de la resina de intercambio iónico para la formación del ácido peracético y a la vez transfiriéndose en forma simultáneamente hacia la fase oleosa para producir el epóxido de aceite de soja según las siguientes etapas:

Figura 1

Etapas del procesos de epoxidación catalítica in situ de aceite de soja



1. Difusión del ácido acético 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 acético 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 en la superficie del sitio activo del catalizador y el peróxido de hidrógeno no tiene afinidad con la actividad catalítica con la resina de intercambio iónico.
4. Reaccion química entre el ácido acético adsorbido en la superficie del sitio activo con el peróxido de hidrogeno no adsorbido.
5. Desorción del ácido peracético formado del sitio activo del catalizador.
6. Difusión del ácido peracético formado dese el interior del poro catalítico hacia la superficie externa del catalizador (difusión interna).
7. Difusión del ácido peracético desde la superficie del catalizador hacia la fase acuosa
8. Difusión del ácido peracético de la fase acuosa hacia la fase oleosa .
9. Reaccion del ácido peracético con el aceite de soya en la fase oleosa
10. Difusión del ácido acético de la fase oleosa a la fase acuosa

Las etapas 1 al 7 son la velocidad de formación del ácido peracético, la reaccion es lenta siendo esto la etapa limitantes y las etapas del 8 al 10 son muy rápidas, por lo tanto, no interfiere en la velocidad total del proceso, lo cual fue demostrado experimentalmente por Machaca y Ramírez (2019) .

Por lo que la velocidad total del proceso de epoxidación es:

$$r_{\text{total}} = r_{\text{TMreac}} + r_{\text{ad}} + r_{\text{rx}} + r_{\text{des}} + r_{\text{TMprod}} + r_{\text{rxepo}} \quad (18)$$

$$r_{\text{total}} = r_{\text{TMreac}} + r_{\text{ad}} + r_{\text{rx}} + r_{\text{des}} + r_{\text{TMprod}} \quad (19)$$

La etapa de formación del ácido peracético involucra la etapa química (etapa 3,4,5) y la física (etapa 1,2 y 6,7), siendo su velocidad en la etapa química:

$$r_C = \frac{k_s K_1 [X_0] \{ [CH_3COOH] [H_2O_2] - \frac{1}{K_{eq}} [CH_3COOOH] [H_2O] \}}{1 + K_1 [CH_3COOH] + K_2 [CH_3COOOH]} \quad (20)$$

Definimos que: $k_{obs} = k_s K_1 [X_0]$, y

$C_A = [CH_3COOH]$; $C_B = [H_2O_2]$, $C_C = [CH_3COOOH]$; $C_D = [H_2O]$, en la ecuación (20) el ácido peracético formado no tiene afinidad catalítica con la resina de intercambio iónico y la ecuación (20) se reduce:

$$r_C = \frac{k_{obs} \{ [CH_3COOH] [H_2O_2] - \frac{1}{K_{eq}} [CH_3COOOH] [H_2O] \}}{1 + K_1 [CH_3COOH]} \quad (21)$$

Ordenando y simplificando se tiene:

$$r_C = \frac{k_{obs} \left[\left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \right) C_C^2 - \left(C_{Bo} + C_{Ao} + \frac{C_{Do}}{K_{eq}} \right) C_C + C_{Ao} C_{Bo} \right]}{1 + K_A C_{Ao}} \quad (22)$$

Haciendo cambio de variable, tenemos:

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

C_{Ao} = concentración inicial del ácido acético.

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

C_{Do} = 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 sito activo del catalizador

La ecuación (7) se toma la siguiente forma:

$$r_c = \frac{k_{obs} [\alpha C_{Cb}^2 + \beta C_{Cb} + \gamma]}{1 + K_A C_{A0}} \quad (23)$$

La ecuación (23) muestra que, la velocidad total sigue la cinética de Langmuir- Hinshelwood- Hougen-Watson, y de Eley Rideal, que involucra adsorción, reacción, desorción. Ahora bien, según Machaca y Ramírez (2019) menciona que, el término de adsorción $1 + K_A C_{A0}$, es despreciable debido a que $1 \gg K_A C_{A0}$, por lo que, la adsorbabilidad es débil, entonces la ecuación (23) se reduce a:

$$r_c = k_{obs} [\alpha C_{Cb}^2 + \beta C_{Cb} + \gamma] \quad (24)$$

j) Análisis de la ecuación de velocidad de reacción global en reactores de lecho suspendido:

Las etapas de reacción en un reactor de lecho suspendido es:

1. Difusión del ácido acético y el peróxido de hidrógeno desde el seno del fluido hacia la superficie externa de la resina de intercambio iónico (difusión externa).

$$r_A = N_A k_c a_c w [C_{Ab} - C_{As}^s] \quad (25)$$

En la ecuación (21), según los datos experimentales obtenidos por Machaca y Ramírez (2019), debido al flujo de mezcla perfecta por la



buena agitación de la mezcla reaccionante la $C_{Ab} \approx C_{As}^s$, por ello no hay efecto de transferencia de masa y calor externo

2. Difusión y reacción química del ácido acético y el peróxido de hidrógeno el interior del poro del catalizador.

$$r_A = \eta \left[w k (\alpha C_{Cb}^2 + \beta C_{Cb} + \gamma) \right] \quad (26)$$

$$r_A = \eta \left[k_{obs} (\alpha C_{Cb}^2 + \beta C_{Cb} + \gamma) \right] \quad (27)$$

Para la difusión y reacción simultánea, el factor de efectividad interno isotérmico (η) que relaciona la velocidad real u observada con la velocidad esperada según las condiciones de la fase fluida es:

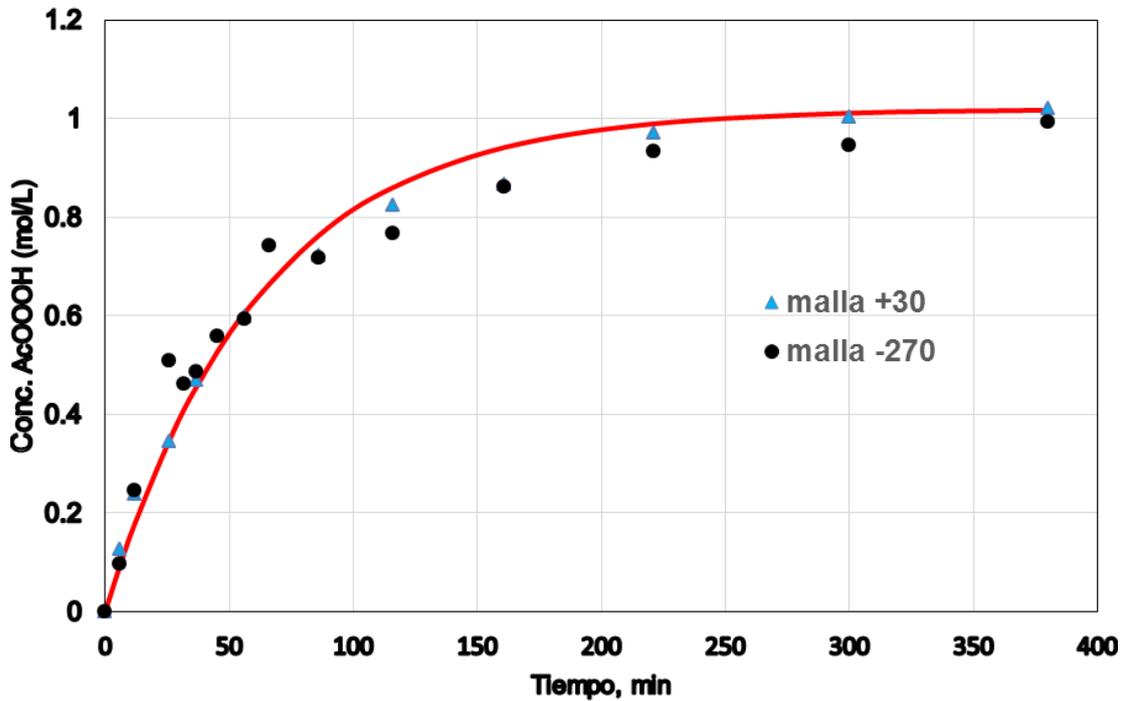
$$\eta = \frac{\text{velocidad real u observada}}{\text{velocidad de reacción a las condiciones externas de la partícula catalítica}}$$

(28)

La evaluación experimental de la 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 aceite/AcOH/H₂O₂ 1.0/0.5/ 1.1 con fase oleosa que se muestra en la figura 2, se observa que no hay efecto de transferencia de masa y calor sobre la velocidad de epoxidación catalítica del aceite de soya, por lo que la velocidad real u observada es igual a la velocidad de reacción a las condiciones externas de la partícula catalítica, por lo que $\eta = 1$

Figura 2.

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 aceite/AcOH/H₂O₂ 1.0/0.5/ 1.1 con fase oleosa



Fuente: Machaca y Ramírez, (2019)

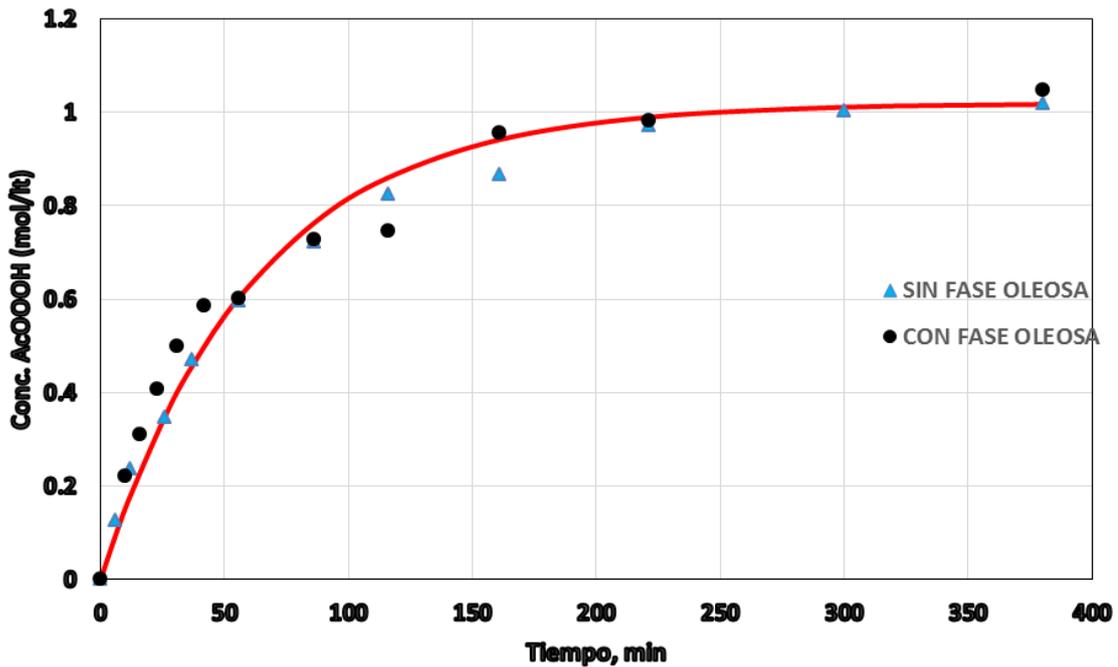
De acuerdo con este análisis, la ecuación (23) se reduce:

$$r_A = k_{\text{obs}} \left(\alpha C_{\text{Cb}}^2 + \beta C_{\text{Cb}} + \gamma \right) \quad (29)$$

Esta ecuación (29) es de la velocidad de formación del ácido peracético, el cual se transfiere a la fase oleosa y reacciona con el aceite de soya produciéndose el epóxido de aceite de soya, esta reacción es muy rápida, por lo tanto, no tiene influencia sobre la velocidad total del proceso de epoxidación catalítica, tal como se muestra en la figura 3.

Figura 3.

Efecto de la presencia de una fase oleosa (estearina) sobre la formación del ácido peracético para una relación molar: aceite/AcOH/H₂O₂ 1.0/0.5/ 1.1 y sin fase oleosa a 60 °C.



Fuente: Machaca y Ramírez, (2019)

Este resultado, me permite plantear el siguiente modelo cinético de la velocidad total de la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya con resina de intercambio iónico Amberlite IR 120:

$$r_{\text{total}} = k_{\text{obs}} \left(\alpha C_{\text{Cb}}^2 + \beta C_{\text{Cb}} + \gamma \right) \quad (30)$$

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

En consecuencia, la ecuación para determinar el tiempo de reacción para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya, se ha planteado la siguiente ecuación para una reacción de 2° orden reversible:

$$\frac{d[\text{HO}_2\text{Ac}]}{dt} = k_2 \left\{ [\text{HOAc}][\text{H}_2\text{O}_2] - \frac{1}{K_{\text{eq}}} [\text{HO}_2\text{Ac}][\text{H}_2\text{O}_2] \right\} \quad (31)$$

Integrando la ecuación (27) se tiene:

$$t = \frac{C_{\text{Ao}}}{k_2 \sqrt{b^2 - 4ac}} \ln \left[\frac{(2a x_A + b - \sqrt{b^2 - 4ac})(b + \sqrt{b^2 - 4ac})}{(2a x_A + b + \sqrt{b^2 - 4ac})(b - \sqrt{b^2 - 4ac})} \right] \quad (32)$$

Donde:

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

Siendo:

$$\alpha = 1 - K_{\text{eq}}^{-1}, \quad \gamma = [\text{AcOH}][\text{H}_2\text{O}_2], \quad \beta = -[\text{AcOH}][\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{AcHO}_2\text{H}] K_{\text{eq}}^{-1}$$

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 .

reemplazando valores en la ecuación (28) se tiene que:

$$t = 6,34 \text{ horas}$$

k) Tipo de reactor: Con los parámetros de la cinética de reacciones evaluados, se ha seleccionado al reactor Tanque agitado de mezclado perfecto con lecho suspendido heterogéneo catalítico líquido – líquido – sólido semi continuo.

2) Cálculo de la capacidad:

Del balance de materia tenemos:

Caudal volumétrico de la mezcla reaccionante: 7692 ml/ lote.

Velocidad de rotación del impulsor: 375 RPM (dato real solución correspondiente a la escala 10)

Ecuación de diseño para reactor tanque agitado de mezcla perfecta para la reacción de epoxidación:

$$V_R = \left[V_0 + \frac{F_B}{C_{B0}} * t_R \right] * 1,3 \quad (33)$$

V_0 = Volumen cargado inicialmente: aceite de soya, ácido acético y catalizador

$$V_0 = 6153,67 \text{ mL}$$

F_B = Flujo de alimentación del peróxido de hidrogeno al 50% = 8484 mol/h.

$$F_B = 8484 \text{ mol/h.}$$

$$C_{B0} = 0,03498 \text{ mol/L}$$

$$\text{Conversión} = 0,891$$

Reemplazando los datos en la ecuación (33) tenemos:

$$V_R = \left[6153,67 \text{ mL} + \frac{8,484 \text{ mol/h}}{0,03498 \text{ mol/mL}} * 6,34 \right] * 1,3$$

$$V_{\text{total mezcla}} = 7692 \text{ mL}$$

$$V_R = 7692 \text{ mL} * 1,3 = 9999,6 \approx 10000 \text{ mL} = 10 \text{ L}$$

$$V_R = 10 \text{ litros}$$

Esta capacidad está entre 7 a 22 L el rango recomendable para escala banco según Palluzi, R. (2003),

3) Dimensionamiento o diseño de detalles:

3.1. Diseño del recipiente (espesor del recipiente):

El volumen del reactor es 10 litros = 10000 cm³ ; para calcular el diámetro del reactor intermitente usamos la relación altura diámetro (Machaca, 2013):

$$\frac{H}{D} = 1,25 \quad \text{y} \quad \frac{h_2}{D} = 0,26 \quad (0,17 \text{ a } 0,34)$$

El reactor consta de: parte cilíndrica y el fondo principal abocinado tipo plato.

Diseño del recipiente de la parte cilíndrica.

* Cálculo del diámetro del recipiente

$$D = \sqrt[3]{\frac{V_R \times 4}{\pi \times 1,25}} \quad (34)$$

Reemplazando datos en la ecuación (34)

$$D = \sqrt[3]{\frac{10000 \text{ cm}^3 \times 4}{\pi \times 1,25}} = 21,68 \text{ cm}$$

$$D = 21,68 \text{ cm}$$

Cálculo de la altura del reactor

$V_R =$ Volumen de la parte superior + volumen del fondo

Volumen del fondo de tipo plato

$V_f = 6 \% V_R$ (Machaca, 2013)

$V_f = 0,06 \times 10000 \text{ mL} = 600 \text{ mL}$

$$V_{\text{cilíndrica}} = V_R - 2V_f \quad (35)$$

$$V_{\text{cilíndrica}} = 10000 - 2(600) = 8800 \text{ cm}^3$$

$$V_{R\text{cil}} = \frac{\pi}{4} D^2 H_{\text{cil}} \quad (36)$$

$$8800 \text{ cm}^3 = \frac{\pi}{4} (21,68 \text{ cm})^2 H_{\text{cil}}$$

$$H_{\text{cil}} = 23,84 \text{ cm}$$

$$\frac{h_2}{D} = \frac{h_f}{D} = 0,26$$

$$h_f = 0,26 \times 21,68 \text{ cm} = 5,64 \text{ cm}$$

Altura total del reactor (H_T)

$$H_T = H_{cil} + 2 h_f \quad (37)$$

$$H_T = H_{cil} + 2 h_f = 23,84 \text{ cm} + 2 \times 5,64 \text{ cm}$$

$$H_T = 35,12 \text{ cm.}$$

Cálculo de la altura del líquido (Z_L)

$$V_{liq} \text{ en la parte cilíndrica} = V_{MEZCLA} - V_f = 7092 \text{ cm}^3$$

$$V_{liq} = \frac{\pi}{4} D^2 Z_{Lc} \rightarrow Z_{Lc} = 19,21 \text{ cm}$$

$$Z_L = Z_{Lc} + h_f \rightarrow Z_L = 24,86 \text{ cm}$$

Cálculo de las dimensiones de baffles

$$\text{Ancho del baffle : } \frac{W_b}{D} = 0,1 \rightarrow W_b = 0,1 \times 21,68 = 2,17 \text{ cm}$$

$$\text{Longitud del baffle : } L_w = Z_{Lc} \times 1,05 = 20,17 \text{ cm}$$

Cálculo del espesor de la parte cilíndrica del reactor para recipientes de paredes con acero 306

$$t = \frac{P_D \times R}{SE - 0,6 P_D} + C \quad (38)$$

Donde:

P_D = Presión del diseño del reactor.

R = Radio del reactor.

S = Esfuerzo admisible del material o de la placa.

E = Eficiencia de las juntas del casco y el fondo.

C = Tolerancia a la corrosión, 1/16" a 1/8".

La presión de diseño, cuando la presión de operaciones menores a 250

Psi, se puede calcular con:

$$P_D = P_{operación} + 15 \text{ psi} \quad (39)$$

$$\text{Donde } P_D = P_{D_{\text{interno}}} + P_{D_{\text{externo}}} \quad (40)$$

Presión a carga del fluido que golpea las paredes:

$$P = \gamma_{\text{liq}} \times H_{\text{liq}}$$

$$P = 1059,7 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \times \frac{0,1921 \text{ m}}{10000} \times 14,22 = 0,2895 \text{ lbf/in}^2$$

$$P_{\text{operación.}} = 14,696 \text{ psi} + 0,2895 \text{ psi} = 14,98 \frac{\text{lbf}}{\text{pulg}^2} < 250 \text{ psi}$$

$$P_D = 14,9855 \text{ Psi} + 15 \text{ Psi} = 29,9855 \text{ Psi} \leq 250 \text{ Psi}$$

La temperatura de diseño (T_D), se calcula con:

$$T_D = T_{\text{operación}} + 10 \text{ }^\circ\text{C} \quad (41)$$

$$T_D = 60 \text{ }^\circ\text{C} + 10 \text{ }^\circ\text{C} = 70 \text{ }^\circ\text{C} = 158 \text{ }^\circ\text{F}$$

Con $T_D = 158^\circ\text{F}$ se tiene los valores de S y E para acero SA 240 grado

316 L con cedencia de 25 000 lbf/in² y unión de 70 000 lbf/in², S= 15700

lbf/in², E= 0,65, en juntas circunferenciales únicamente, no examinadas por

zonas.

$$t = \frac{29,9855 \text{ lbf/in}^2 \times 4,2677 \text{ in}}{15\,700 \text{ lbf/in}^2 \times 0,65 - 0,6 (29,9855) \text{ lbf/in}^2} + 0,0625 = 0,075062''$$

$$t = 3/32''$$

Cálculo del espesor del fondo abocinado el reactor.

$$t = \frac{P_D \times D \times K}{2 S E - 0,2 P_D} + C \quad (42)$$

P_D = Presión del diseño del reactor.

D = Diámetro del reactor.

S = Esfuerzo admisible del material o de la placa.

E= Eficiencia de las juntas del casco y el fondo.

K = Factor de corrección, de tablas (Rase, 1977 y Machaca, 2013) = 1,83

Cálculo de la presión:

$$\text{Área del fondo: } \frac{\pi}{6}(D^2 - d^2) = 16,23 \text{ in}^2$$

Peso del fluido: 3,377 kg.

$$P_{op} = 0,4585 \text{ lbf/m}^2 + 14,696 \text{ lbf/in}^2 = 15,1545 \text{ lbf/in}^2$$

$$P_D = P_{op} + 15 \text{ Psi} = 30,1545 \text{ lbf/in}^2$$

$$t = \frac{30,1545 \text{ lbf/in}^2 \times 8,5354 \text{ in}^2 \times 1,83}{2 \times 15700 \text{ lbf/in}^2 \times 0,65 - 0,2(30,1545)} + 0,0625$$

$$t = 0,085584 \cong 3/32''$$

Como el espesor del fondo y parte cilíndrica coincide, entonces t de 3/32''.

3.2. Diseño del sistema de agitación:

El sistema de agitación consta de: impulsor, eje del impulsor y motor del impulsor.

Diseño del impulsor de turbina radial (Rase, 1977 y Machaca, 2013)

* Diámetro del impulsor (dag)

$$d_{ag} = (0,1 - 0,25) D \Rightarrow d_{ag} = 5,42 \text{ cm}$$

* Cálculo de N° de impulsores.

$$\frac{Z_{liq}}{D} = \frac{24,86}{21,86} \cong 1,15 < 1,3 \text{ por lo que le corresponde 1 impulsor.}$$

* Cálculo de la altura el espacio libre del impulsor desde el fondo principal hasta la cuchilla del impulsor.

$$\frac{h_2}{D} = 0,26 = 0,26 \times 21,68 = 5,64 \text{ cm}$$

* Cálculo de la longitud del eje del impulsor

$$L_{\text{eje}} = (H_{\text{cil}} + 2 h_f - h_2) * 1,2 \cong 35,51 \text{ cm}$$

* Cálculo del diámetro del impulsor d_{ag} :

$$d_{\text{ag}} = 0,337 \times 21,68 = 7,31 \text{ cm}$$

* Diámetro del disco del agitador = $2/3 d_{\text{ag}} = 4,87 \text{ cm}$

Largo de la paleta: $L = 1/4 d_{\text{ag}} = 1,83 \text{ cm}$.

Ancho de la paleta: $W = 1/5 d_{\text{ag}} = 1,462 \text{ cm}$

* Diámetro del eje del impulsor (Rase, 1977 y Machaca, 2013):

$$d_{\text{eje}} = 8,36 [T L / G \alpha]^{1/3} \quad (43)$$

Donde:

T= Momento de torsión.

L= Longitud del eje del impulsor en número de veces.

G= Modelo de elasticidad del material, $\cong 9 \times 10^{10}$

α = ángulo de deformación.

Cálculo el momento de torsión:

$$T = 9549 \text{ W/N} \quad (44)$$

Donde:

W = Potencia el motor, Kw.

N = Velocidad del eje del impulsor 375 R.P.M.

Diseño del motor del impulsor (Rase, 1977 y Machaca, 2013)

* Cálculo de consumo de la potencia el motor del impulsor.

Para calcular la potencia de instalación del sistema de agitación se ha usado la siguiente ecuación (Rase, 1977 y Machaca, 2013):

$$d_{\text{ag in}} = 394 \times \left[\frac{H_p}{\eta \times N^3 \times (Sg)_{sl}} \right]^{0.2} \quad (45)$$



Donde:

P = Potencia consumida por el motor, Hp.

η = Número de impulsores = 1

N = velocidad de rotación del impulsor, = 375 rpm

dag = Diámetro del impulsor = 8,53 in.

(S_g)_{sl} = gravedad específica de la suspensión = 1,0597

$$8,53 \text{ in} = 394 \times \left[\frac{\text{Hp}}{1 \times (375)^3 \times 1,0597} \right]^{0.2} = 0,27 \text{ Hp} \cong \frac{1}{4} \text{ Hp} :$$

Potencia del motor 0,27 Hp = 201,339 watts

Momento de torsión:

$$T = 9545 \frac{\text{W}}{\text{N}} = 9545 \times \frac{0,20142 \text{ kw}}{375 \text{ rpm}} = 5,1268 \text{ joule} \quad (46)$$

El diámetro del eje del impulsor es:

$$d_{\text{eje}} = 8,36 \left[\frac{5,1268 \times 50}{9 \times 10^{10} \times 1} \right]^{1/3} = 0,012 \text{ m} = 1,2 \text{ cm} \approx 1/2 \text{ pulgada}$$

3.3. Diseño de la camisa de calentamiento (Rase, 1977 y Machaca, 2013):

$$Q_T = U \text{ Ah LMTD} \quad (47)$$

Donde:

Q_T = Carga térmica

U = Coeficiente global de transferencia de calor.

Ah = Área de transferencia e calor.

LMTD = Diferencia de la temperatura media logarítmica.

* Calculo de la Carga Térmica:

Q_c = Calor de condensación.

Q_s = carga de calor de calentamiento

$$Q_s = \dot{m}_f C_e (T_2 - T_1)$$

Donde:

\dot{m}_f = masa del material a calentar.

$$T_2 = 333,2 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$T_1 = 293,2 \text{ } ^\circ\text{K}$$

C_e = calor específico de material a calentarse.

$$Q_c = \dot{m} \lambda v$$

$$Q_s = \dot{m} C_e \Delta T \quad (48)$$

$$Q_c = 7,111 \text{ kg} \times 846 \text{ kJ/kg} = 6015,91 \text{ kJ}$$

$$Q_s = 7,111 \text{ kg} \times 1,9791 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C} (333,2 - 293,2) \text{ } ^\circ\text{C} = 562,94 \text{ kJ}$$

$$Q_T = \dot{m} C_e \Delta T \quad (49)$$

$$Q_T = Q_c + Q_s \quad (50)$$

$$Q_T = 6578,84 \text{ kJ/h}$$

c) Calculo de la potencia del baño calentador:

Potencia del calefactor = Carga térmica total x 2

$$P_{\text{Calefactor}} = 6578,85 \text{ kJ/h} \cong 1,828 \text{ kW} \times 1,6 = 2,9248 \text{ kW} \cong 3,0 \text{ kW}$$

$$P_{\text{Calefactor}} = 3,0 \text{ kW}$$

$$Q_s = 7,111 \text{ kg} \times 1,2 \frac{\text{KJ}}{\text{Kg}} [333,2 \text{ } ^\circ\text{K} - 293,2 \text{ } ^\circ\text{K}]$$

$$Q_s = 341,4 \text{ Kcal}$$

$$Q_c = -\Delta H_r \cong 88,5 \text{ KJ/mol} \times 2,76 \text{ moles}$$

$$Q_c = 58,38 \text{ Kcal}$$

$$Q_T = 438,448 \text{ Kcal}$$

* Cálculo de coeficiente global de transferencia de calor de tablas de Jhon Perry

* Calculo de la diferencia media logarítmica de las temperaturas

$$LMTD = \frac{\Delta t_1 - \Delta t_2}{\ln \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}} = \frac{20}{\ln \frac{40}{20}} = 28,85^\circ\text{C}$$

En ecuación (47) se tiene:

$$Ah = \frac{438,44 \text{ Kcal}}{153,49 \frac{\text{Kcal}}{\text{h. m}^2\text{°C}} \times 28,854^\circ\text{C}} = 990 \text{ cm}^2$$

A_h = Área de fondo + área de cilindro.

$$\text{Área de cilindro} = L \cdot \pi \cdot D_{oj}$$

Longitud de la camisa de la parte cilíndrica

$$L_{\text{camisa}} = Z_{\text{cil}} + \frac{1}{3} h_f = 26,74 \text{ cm}$$

$$\text{Área del cilindro} = 16,62 \pi \times 15,17 = 792,1 \text{ cm}^2$$

$$\text{Área del fondo} = \pi \left[\frac{D^2}{4} + d^2 \right] = 197,36 \text{ cm}^2$$

$$Ah_{\text{total}} = 792,1 + 197,36 \cong 990 \text{ cm}^2 \text{ (comprobado).}$$

$$\text{Área anular} = \frac{\pi}{4} [D_e^2 - D_i^2] \times L$$

$$792,1 \text{ cm}^2 = \frac{\pi}{4} [D_e^2 - 15,17^2] \times 16,62 \text{ cm}$$

$$D_e = 17,053 \text{ m}$$

Cálculo del espesor de la camisa de calentamiento:

$$J_w = D_e - D_i$$

$$J_w = 1,883 \cong 2 \text{ cm}^2$$

4. Especificaciones

Datos operativos:

- Debe tener un recipiente de acero inoxidable tipo 316, según normas americanas resistentes a la acción de ácidos y compuestos orgánicos.
- Debe tener 3 baffles instalados a 120° cada uno , en la pared del recipiente.
- Debe tener una camisa de calentamiento con electricidad de 990 cm².
- Debe tener agitador de turbina radial con disco y 6 palas con motor eléctrico estándar de tipo AGMA de una potencia de ¼ de Hp.
- Fondo tipo plato.
- Debe tener termocuplas para el control de temperatura de reacción con un conmutador , ajustado en un tablero de control.
- Debe tener toma muestra y un aerómetro para marcar las concentraciones en Be.

5. Datos de construcción:

Recipiente del reactor:

Diámetro : 21,68 cm.

Altura de reactor : 38,3 cm.

Altura de líquido : 24,86 cm.

Fondo principal tipo plato:

Volumen del fondo : 600 mL.

Altura del fondo : 5,64 cm.

Altura de la parte cilíndrica: 23,84 cm

Espesor de la chapa para el fondo y parte cilíndrica: 3/32"

Baffle : Largo L_w : 20,17 cm.

Ancho W_b : 2,17 cm.

Nipple de carga (2) : 3 mm diámetro

Nipple de descarga : 3 mm diámetro

Sistema de agitación :

Impulsor :

Diámetro del impulsor, d_{ag} : 7,31 cm

Diámetro del disco, d_{disco} : 4,87 cm

Diámetro del eje del impulsor : ½ pulgada

Longitud del eje del impulsor : 35,51 cm

Motor eléctrico : Potencia : ¼ Hp = 0,20134 kW.

Camisa de calentamiento del reactor

Área de transferencia de calor, A_h : 990 cm²

Diámetro equivalente, D_e : 17,053 cm

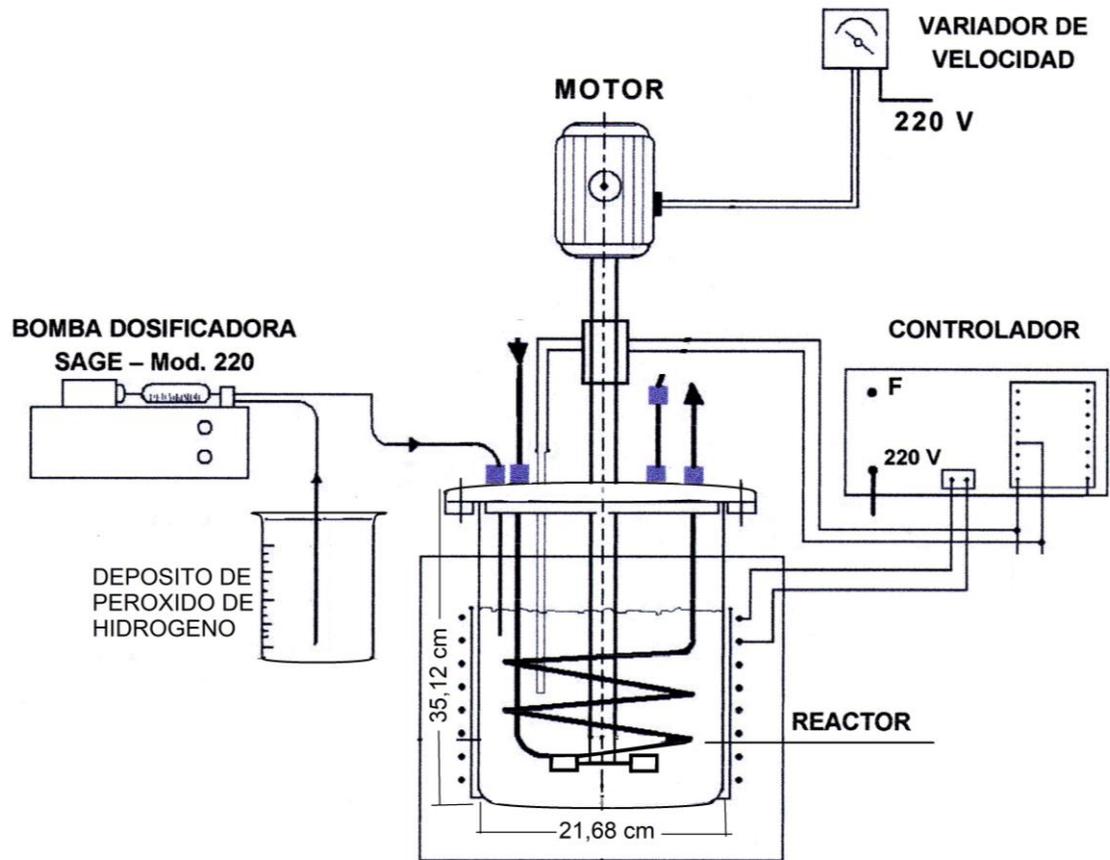
J_w = espesor de la camisa de calentamiento: 2 cm

Longitud de la camisa de calentamiento : 26,70 cm.

6. Elaboración del plano: Ver figura 4

Figura 4

Dimensiones del Reactor para la epoxidación catalítica in situ del aceite de soya a nivel banco y sus accesorios



V. RESULTADOS

5.1. Resultados descriptivos. -

No es del caso su aplicación al presente trabajo de investigación, puesto que los resultados descriptivos son aquellos resultados recopilados en unos valores numéricos al aplicar:

- a) Medidas de centralización: moda, media, mediana, deciles, cuartiles, y percentiles.
- b) Medidas de dispersión: desviación típica varianza, rango, rango intercuartílico.
- c) Medidas de forma: coeficiente de variación de Pearson.
- d) Relación entre variables: coeficiente de correlación lineal, recta de regresión.



5.2. Resultados inferenciales. -

Los resultados inferenciales son provenientes de la muestra de una población del diseño metodológico, el cual se apoya fuertemente en el cálculo de probabilidades, debido a este criterio de población y muestra no fue aplicado a este trabajo de investigación, por lo cual no es del caso.

5.3. Otro tipo de resultados de acuerdo con la naturaleza del problema y la hipótesis.

En el presente trabajo de investigación los resultados se han obtenido aplicando el fundamento y el procedimiento de la ingeniería de diseño detallado para el reactor tanque agitado mecánicamente con lecho catalítico suspendido, los cuales se muestran en las tablas de resultados 4 y Figura 4.

Tabla 4.

Datos de construcción del reactor para la epoxidación catalítica in situ del aceite de soya

COMPONENTES DEL REACTOR TANQUE	DIMENSIONES Y UNIDADES
Caudal molar de alimentación del peróxido de hidrogeno al 50%	8,484 mol/h
Volumen cargado inicialmente: aceite de soya, ácido acético, y catalizador	6153,67 mL
Volumen del reactor	10 L
Diámetro del reactor	21,68 cm
Altura del reactor	35,12 cm
Altura del líquido + catalizador	24,86 cm
Fondo tipo plato:	
Volumen del fondo	600 mL.
Altura del fondo	5,64 cm
Espesor del recipiente de acero 316 de la parte cilíndrica	3/32 pulgadas
Espesor del recipiente de acero 316 del fondo tipo plato	3/32 pulgadas
Equipo de agitación:	
Diámetro del agitador	7,31 cm
Diámetro del disco del agitador	4,87cm
Diámetro del eje del agitador	½ pulgada
Longitud del eje del impulsor	35,51 cm
Potencia del motor	¼ Hp
Longitud de la pala del impulsor	1,83 cm
Ancho de la pala del impulsor	1,462 cm

VI. DISCUSION DE RESULTADOS

6.1. Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados. -

EL diseño del reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco, se analizó el fundamento y procedimiento de diseño de todo los accesorios que compone el reactor, cuyo resultado se muestra en la figura 4.

Para la selección y especificación de las partes que componen el equipo completo del reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco, se tuvo en cuenta su facilidad para la construcción en el mercado nacional. Esto para evitar que, por difícil consecución de una unidad o parte, el equipo entero quede inutilizado y relegado a un rincón del laboratorio de investigación.

Se han evaluado los parámetros que influyen en el diseño del reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco, considerando la escala de producción, condición de operación, propiedades físicas de los reactantes, y del catalizador, sistema de reacciones de la epoxidación catalítica, la cinética de las reacciones heterogéneas catalíticas Líquido-líquido- sólido, evaluando la etapa química (modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson y Eley Rideal, en la etapa física se ha evaluado el factor de efectividad interno y la influencia del transporte de materia y energía sobre la velocidad total del procesos de epoxidación catalítica, la termodinámica de las reacciones químicas analizando la constante de equilibrio en función de la temperatura, balance de materia y la relación de aceite: ácido acético: peróxido de hidrógeno(1,0:0,5:1,1) parámetros que permitieron seleccionar el tipo de reactor tanque con agitación mecánica semicontinuo con suspensión de lecho suspendido para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco.

La ventaja del equipo diseñado radica que permite determinar las variables de diseño de un reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a las condiciones de operación a escala banco, con estos parámetros diseñar el reactor a escala industrial para la producción del epóxido de aceite

vegetal y comercializar con un alto valor económico en el mercado nacional e internacional, puesto que el reto tecnológico está en el escalamiento del reactor de escala banco a escala industrial.

6.2. Contrastación de los resultados con otros estudios similares. -

Machaca (2011). Ha estudiado la transferencia de masa acompañada de una reacción química en sistemas gas-líquido tiene una gran importancia industrial, fisiológica, biológica y ambiental. También ha tomado en cuenta la cinética de las reacciones químicas heterogéneas no catalíticas gas- líquido.

Machaca *et.al.* (2019) han estudiado 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, pero no han diseñado el reactor para el proceso de epoxidación.

Machaca (2017) ha diseñado los reactores de digestión y precipitación a escala banco para la producción de citrato de calcio y magnesio a partir de conchas de choro (*Aulacomya ater*) usando el modelo de diseño de reactores tanque agitado sin flujo (batch) con lecho suspendido del sistema de reacciones heterogéneo fluido- sólido no catalítico con tamaños de partículas decrecientes para el reactor digestor, y el modelo de diseño de reactores tanque agitado sin flujo (batch) para el reactor de precipitación con sistema de reacciones heterogéneas fluido- sólido no catalíticas con tamaño de partículas crecientes

Phyu Thin Wai *et.al.* (2019) han publicado los procesos de la epoxidación catalítica de aceites vegetales y métodos de análisis de productos epoxidados y mencionan que el procesamiento de los aceites vegetales, incluidos los aceites de cocina comestibles, no comestibles y de desecho en epóxidos de aceite vegetal, está recibiendo una gran atención por parte de

muchos investigadores académicos y de la industria porque son renovables, versátiles, sostenibles, no tóxicos, y ecológicos, y pueden reemplazar parcial o totalmente los plastificantes de ftalatos nocivos. La epoxidación de aceites vegetales a escala industrial ya ha sido desarrollada por el sistema catalítico homogéneo utilizando perácidos, pero no han diseñado el reactor para este sistema.

Sinadinović-Fišer *et. al.*(2012) han publicado la epoxidación de aceite de ricino con ácido peracético formado in situ en presencia de una resina de intercambio iónico, donde han examinado la influencia de las variables de reacción en la epoxidación de aceite de ricino en benceno con solvente con ácido peracético generado in situ a partir de ácido acético y peróxido de hidrógeno en presencia de una resina de intercambio iónico como catalizador. El mayor rendimiento relativo de epoxi del 78,32 % han logrado a 323 K después de 8 h cuando usaron 0,5 mol de ácido acético y 1,5 mol de peróxido de hidrógeno acuoso al 30 % en peso por mol de doble enlace en aceite en presencia de 15 mol de ácido acético. % de Amberlite IR-120, pero no han diseñado el reactor correspondiente para este proceso.

6.3. Responsabilidad ética. - El presente trabajo de investigación es netamente teórico-experimental, y se ha procedido con mucha responsabilidad ética en su desarrollo especialmente en la obtención y análisis de los datos y de variables de diseño del reactor para la epoxidación catalítica in situ del aceite de soya a nivel banco.

CONCLUSIONES. -

1. Se ha diseñado el reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco para llevar a cabo experimentos y obtener datos directamente aplicables al diseño del reactor industrial.

2. Se ha analizado el proceso y la cinética de la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya, el cual, me ha permitido plantear el siguiente modelo cinético de la velocidad total de la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya con resina de intercambio iónico Amberlite IR 120:

$$\frac{d[\text{HO}_2\text{Ac}]}{dt} = k_2 \left\{ [\text{HOAc}][\text{H}_2\text{O}_2] - \frac{1}{K_{\text{eq}}} [\text{HO}_2\text{Ac}][\text{H}_2\text{O}_2] \right\}, \text{ y al integrar esta ecuación, se}$$

ha encontrado que el tiempo de reacción es:

$$t = \frac{C_{\text{Ao}}}{k_2 \sqrt{b^2 - 4ac}} \ln \left[\frac{(2a x_A + b - \sqrt{b^2 - 4ac})(b + \sqrt{b^2 - 4ac})}{(2a x_A + b + \sqrt{b^2 - 4ac})(b - \sqrt{b^2 - 4ac})} \right]$$

3. Se ha analizado el fundamento de diseño de un reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco, en base a este análisis, se ha seleccionado al reactor tanque agitado mecánicamente semi continuo con lechos suspendidos a nivel banco (reactor heterogéneo catalítico trifásico líquido - líquido - sólido), y me permitido plantear el

siguiente modelo: $V_R = \left[V_o + \frac{F_B}{C_{Bo}} * t_R \right] * 1,3$.

4. Se ha diseñado detalladamente el reactor para la epoxidación catalítica *in situ* del aceite de soya a nivel banco, y se han obtenido el siguiente resultado: El reactor consta de un recipiente cilíndrico, abocinado, y cerrado de acero 316, con un volumen de 10 litros, con las siguientes dimensiones: diámetro de 21,68 cm, altura del reactor de 35,12 cm, altura de la mezcla reaccionante de 24,46 cm, fondo tipo plato con 5,64 cm de altura, espesor del acero 316 para la construcción de la parte cilíndrica y fondo abocinado de 3/32 pulgadas cada uno, dosificador del peróxido de hidrogeno de 1,5 cm de diámetro, con orificios de 1/8".

RECOMENDACIONES. -

Al concluir el presente trabajo de investigación, se recomienda:

- 1.** Construir el reactor para la epoxidación catalítica in situ del aceite de soya a nivel banco con los datos de construcción y las especificaciones técnicas obtenidas como resultados del diseño detallado para tener como un prototipo en el estudio de la epoxidación de aceite de soya a nivel industrial.
- 2.** Realizar el estudio de escalamiento a nivel industrial con los datos de diseño detallado obtenidos a escala banco.
- 3.** Realizar investigaciones para evaluar las condiciones de operación a nivel piloto, y luego a escala industrial con sus respectivos instrumentos de control.
- 4.** Realizar investigaciones el diseño de reactores químicos aplicados a la industrialización de aceites vegetales.



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS. –

- Bhardwaj, H. L., Hamama, A. A., Dierig, D. A., (2007). Fatty Acids in Vernonia Produced in the Mid-Atlantic Region of the United States., J Amer Oil Chem Soc, 84: 393–397.
- Carlson, K. D, Chang, S. P., (1985). Chemical epoxidation of natural unsaturated epoxy seed oil from vernonia galamensis and a look at epoxy oil markets. J. Am. Oil Chem. Soc., 62, 934–939.
- Castro, W., Pérez, J.M., Sevim, Z., Erhan, Z. (2006). A Study of the oxidation and wear properties of vegetable oils: soybean oil without additives. J. Amer Oil Chem Soc, 83: 47393–397.
- De Haro, J.C., Izarra, I., Rodríguez, J. F., Pérez, Á., y Carmona, M., (2016). Epoxidación selectiva de aceite de soja con ácido per fórmico catalizada por resinas ácidas de intercambio iónico. *J. Cleaner Prod.*, **138**, 70–76.
- Desalegn, Z. T., Melaku, A.Y. (2017), *Epoxidation of Vernonia Oil in Acidic Ion Exchange Resin*. Am. J. Appl. Chem., **5**, 1–6.
- Dinda, S., Patwardhan, A. V., Goud, V. V., Pradhan, N. C., (2008). Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalyzed by liquid inorganic acids. *Bioresource Technol.* 3737-3744. 
- Dow Chemical Company (2017). Hoja de datos de seguridad, propiedades fisicoquímicas del Amberlite™ IR120 NA Intercambio Iónico p.4-9.
- Dyer, J. M., Stymne, S., Green, A. G., Carlsson, A. S., (2008). High-value oils from plants. *The Plant Journal*, 54, 640–65.
- Guner, F. S., Yagci, Y., Erciyes, A. T., (2006). *Polymers from triglyceride oils*. Prog. Polym. Sci. 31, 633–670.
- Gunstone, F. D., (2001). Basic Oleochemicals, Oleochemical Products and New Industrial Oils. In: *Oleochemical Manufacture and Applications*; Gunstone F. D., Hamilton R. J. (eds). Sheffield Academic Press: Sheffield.
- Gurbanov, M. S., and Mamedov, B. A., (2009). *Epoxidation of Flax Oil with Hydrogen Peroxide in a Conjugate System in the presence of Acetic*

Acid and Chlorinated Cation Exchanger KU-2x8 as Catalyst. Russian J. App. Chem., 82, 1483-1487.

Freites, A.S., (2019). Epoxidation of vegetable oils – process intensification for biomass conversion. Facultad de Ciencias e Ingeniería / Ingeniería Química. Universidad Åbo Akademi- Finlandia. ISBN 978-952-12-3894-9 (printed version)/ ISBN 978-952-12-3895-6 (electronic version) ISSN 2669-8315 (Acta technologiae chemicae Aboensia A/2).

ISQUISA corporativo (2020). Hoja de datos de seguridad, propiedades fisicoquímicas del ácido acético glacial p. 6-9.

Jankovic, M., Sinadinovic-Fiser, S., Govedarica, O., Pavlicevic, and Budinski-Simendic, J., (2017). *Kinetics of soybean oil epoxidation with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin: Pseudo-homogeneous model.* Chem. Ind. Chem. Eng. Q., **23**, 97–111.

Findley, T.W., and co-workers, (1945). J. Am. Chem. Soc. 67, 412.

Freites Aguilera, A., Tolvanen, P., Leveneur, S., Salmi, T., (2019). *Process intensification in epoxidation of vegetable oils in the presence of heterogeneous catalysis in a superior recycled reactor system.* International Conference on Unconventional Catalysis, Reactors and Applications UCRA. Zaragoza, Spain. Oral presentation.

Lide, D.R. (2007). Handbook of Chemistry and Physics (87th ed.)

Machaca, L. (2005). *Análisis, Diseño, y Construcción del Reactor Catalítico de Lecho Fijo a nivel banco para la obtención de derivados del etanol.* Trabajo de Investigación presentado al VRI-UNAC, Callao-Perú.

Machaca, L. (2011). Texto: “*Ingeniería de las Reacciones Químicas II (Catalíticas y no catalíticas)*”, Trabajo de Investigación presentado al VRI_UNAC, Callao-Perú.

Machaca, L. (2013). *Texto: Diseño de Plantas Químicas (Volumen I)*, Trabajo de Investigación presentado al VRI - UNAC, Callao-Perú.

- Machaca, L. (2015). *Diseño del reactor de lecho móvil para la incineración de residuos sólidos hospitalarios*. Trabajo de Investigación presentado al VRI-UNAC, Callao-Perú.
- Machaca, L. (2017). *Diseño del reactor para la producción de citrato de calcio y magnesio a partir de conchas de choro (Aulacomya ater)*. Trabajo de Investigación presentado al VRI-UNAC, Callao-Perú.
- Machaca, L., Ramírez, B., (2019). *Modelamiento cinético de la velocidad de formación in situ 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 presentado a la unidad de posgrado de la Facultad de Ingeniería Química de la Escuela de posgrado de la Universidad Nacional del Callao. Callao-Perú.
- Machaca, L., Ramírez, B., (2000). *Epoxidación catalítica in situ de aceite vegetal*. Boletín de la Sociedad Química del Perú. Vol. 66, Num.1 Mar Pag 1-8.
- Martínez de la Cuesta, J., Martínez, E.R., Cotoruelo, L.M., (1985). Afinidad tomo XLII, 171.
- Martínez de la Cuesta, J., Martínez, E.R., Cotoruelo, L.M., (1991). Grasas y Aceites, **42**, 1, 38.
- Gall, R. J., and Greenspan, F.P. (1955). Ind. and Eng. Chem., 47, 1, 147
- Michael, A. R., Jurgen, O. M., Ulrich, S. S., (2007). *Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer sciences*. Chem. Soc. Rev., 36, 1788–1802.
- Moreno, C.V., Russo, V., Tesser, R., Di Serio, M., Salzano, E., (2017). *hermal risk in semi-batch reactors: The epoxidation of soybean oil*. Process Safety and Environmental Protection. Volume 109, Pages 529-537.

- Okieimen, F. E., Pavithran, C., Bakare, I. O., (2005). *Epoxidation and hydroxylation of rubber seed oil: one-pot multi step reactions*. Euro. J. Lipid Sci. & Tech, 107, 864-870.
- Pares, X. P. X., Bonnet, C., and Morin, O., (1999). Synthesis of New Derivatives from Vegetable Oil Methyl Esters via Epoxidation and Oxirane Opening, in Recent Developments in the Synthesis of Fatty Acid Derivative (Knothe, G. and Derksen, J. T. P., Eds.) AOCS Press, Champaign, IL, 141-156.
- Patwardhan, A. V., Goud, V. V., Pradhan, N. C., (2006). *Epoxidation of Karanja (Pongamiaglabra) Oil by H₂O₂*. J. Am. Oil Chem. Soc., 83, 247-252.
- Perdue, R. E. Jr., Carlson, K. D., Gilbert, M. G., (1986). *Vernonia galamensis*, potential new crop source of epoxy fatty acid. Economic botany 40, 54-68.
- Phyu Thin Wai, Pingping Jiang, Yirui Shen, Pingbo Zhang, Qian Gu and Yan Leng, (2019). *Desarrollo de la epoxidación catalítica de aceites vegetales y métodos de análisis de productos epoxidados*. RSC Adv. Royal Society Chemistry **9**, 38119-38136. 
- Palluzi, R. (2003) Ullman's Encyclopedia of industrial Chemistry Sixth Edition.
- Pino, G. (2006). *Metodología de la Investigación*. Editorial. San Marcos, (2da. Edición) Lima, Perú, p. 187.
- Rase, F. (1977). *Chemical Reactor Design for Process Plants*. Volume One: Principles and Techniques, Wiley, New York.
- Riveros, H. y Rosas, L. (1990). *El método científico aplicado a las ciencias experimentales*. Editorial Trillas, México p.62.
- Ruiz, L. (2019), *Investigación experimentales*. Monografía. Oaxaca de Juárez. México.

- Sinadinović-Fišer, S., Janković, M., Borota, O., (2012). Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed *in situ* in the presence of an ion exchange resin. *Chem. Eng. Process.*, **62**, 106–113
- Smith, M. (1981). *Chemical engineering kinetics*. 3rd ed. Aukland Madrid: McGraw-Hill 24.
- Solvay Chemicals, inc. (2019). Peróxido de hidrógeno, seguridad y manejo, hoja de datos técnicos., p. 2-13.
- Trambouze, P. et al. (1988). *Chemical reactors: Design engineering operation*. Paris, Technip.
- U.S. Pat. 2, 458, 160 (Oct. 18, 1949), W.D. Niederhauser and co-workers (To General Mills).
- U.S. Pat. 2, 813, 878 (July 30, 1957), F.P. Greenspan and R.J. Gall (To FMC Corp.)
- Vlcek, T., Petrovic, Z. S., (2006). *Optimization of the chemoenzymatic epoxidation of soybean oil*. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83, 247–252.
- Walas, S. (1990). *Chemical process equipment, selection and design*. Departamento de Ingeniería Química y Petróleo de la Universidad de Kansas, U.S.A. Primera Edición, pp. 459-493.
- Wang, X., Zhang, H., Wang, Z., Jiang, B., (1997). In situ epoxidation of ethylene propylene diene rubber by performic acid. *Polymer*, 38, 5407–5410.
- Wagner, F. S., (1978). *Acetic acid*. In Grayson M (ed.). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (3rd ed.). John Wiley & Sons. New York.
- Wisniak, J., and Navarrete, Findley, E. (1945) and co-workers, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 412.



Wisniak, J., and Navarrete, Findley, E., (1970) and co-workers, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **9**, 1, 33.

Yang, L., Dai, H., Yi, A., Lin, B., Li, G., (2008). Structure and properties of partially epoxidized soybean oil. Journal of thermal Analysis and calorimetry, 93, 875-879.



ANEXOS.

Matriz de consistencia: DISEÑO DE UN REACTOR PARA LA EPOXIDACION CATALITICA *IN SITU* DEL ACEITE DE SOYA A NIVEL BANCO

FORMULACION DEL PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPOTESIS	VARIABLES	METODOLOGIA DE LA INVESTIGACION
<p>Problema General</p> <p>¿Cómo se diseñará el reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco?</p> <p>Problemas Específicos.</p> <p>1. ¿Cómo es el proceso y la cinética de la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya?</p> <p>2. ¿Cómo y con qué fundamento se diseñará el reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco?</p> <p>3. ¿Cómo se diseñará detalladamente el reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco?</p>	<p>Objetivo General. -</p> <p>Diseñar el reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco.</p> <p>Objetivos Específicos</p> <p>1. Analizar el proceso y la cinética de la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya</p> <p>2. Analizar el fundamento de diseño de un reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco.</p> <p>3. Diseñar detalladamente el reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco.</p>	<p>Hipótesis General. -</p> <p>La aplicación del fundamento de la ingeniería de diseño de reactores catalíticos incide de manera significativa en el diseño de un reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco.</p> <p>Hipótesis Específica. -</p> <p>1. La aplicación de los fundamentos de la ingeniería de procesos nos permitirá analizar el proceso de epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya.</p> <p>2. La aplicación de los fundamentos de la ingeniería de diseño bien formulada nos permitirá evaluar las variables, y el modelo de diseño de un reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco.</p> <p>3. La aplicación del procedimiento de diseño de ingeniería de detalles nos permitirá diseñar detalladamente el reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco.</p>	<p>Las variables son las siguientes: $X = f(Y_1, Y_2)$</p> <p>Variable dependiente:</p> <p>X = Diseño de un reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco.</p> <p>Variables independientes:</p> <p>Y_1 = Cinética de la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya</p> <p>Y_2 = Fundamento y procedimiento de la ingeniería de diseño de un reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco.</p> <p>Variables intervinientes:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Rendimiento de reacción. • Eficiencia del equipo 	<p>Se utilizará la siguiente metodología:</p> <p>Tipo de la Investigación. -</p> <p>El presente trabajo es una investigación predictiva y aplicada, y se encuentra ubicado dentro del área de Ingeniería y tecnología química con la codificación de acuerdo con la UNESCO 3303.09 otros (Diseño de un reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco), porque responde a los fundamentos de la Ingeniería de diseño y a los aspectos tecnológicos industriales.</p> <p>Diseño de la investigación. -</p> <p>a) Investigación bibliográfica: Revisión de la bibliografía sobre el diseño de un reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco. Búsqueda, recopilación, organización, valoración, crítica, selección e información bibliográfica sobre procesos y cinética de epoxidación catalítica heterogénea <i>in situ</i> del aceite de soya.</p> <p>b) Análisis del proceso y de la cinética de epoxidación catalítica heterogénea <i>in situ</i> del aceite de soya.</p> <p>c) Análisis y diseño de un reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco.</p> <p>d) Determinación del modelo y de las variables de diseño de un reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco.</p> <p>e) Diseño detallado de un reactor para la epoxidación catalítica <i>in situ</i> del aceite de soya a nivel banco.</p>