

16.7



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

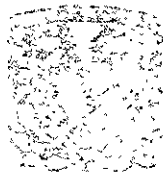
**DISEÑO DE UN REACTOR CONTINUO PARA
PRODUCCIÓN DE ACEITE EPOXIDADO DE
SOYA POR EL MÉTODO *IN SITU***

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
LUIS FERNANDO PÉREZ LARA



MEXICO, D.F.

2001



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
FACULTAD DE QUÍMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. CARITINO MORENO PADILLA

VOCAL: Prof. JOSÉ ANTONIO ORTIZ RAMÍREZ

SECRETARIO: Prof. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ

1er. SUPLENTE: Prof. CELESTINO MONTIEL MALDONADO

2do. SUPLENTE: Prof. EDUARDO VIVALDO LIMA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio E-212, Conjunto E, Facultad de Química , UNAM

ASESOR:



Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

SUSTENTANTE:



Luis Fernando Pérez Lara

DEDICATORIAS

A Dios...

Por todos los privilegios que he recibido y las cosas que me has dado.

A mi Madre...

Por todo su amor y sacrificio para que yo lograra mis metas. Por el apoyo que dio a mis decisiones, por hacer de mí lo que soy y enseñarme lo que es la fortaleza ante la adversidad

A mi Padre...

Por saber perdonar mis errores con el amor en las manos; por todo lo que me has dado y porque aun con tu carácter haces importante mi opinión. Sigamos luchando juntos es la única forma.

A mi Esposa Mirian...

Por todo el amor que me has brindado, la paciencia, la insistencia y la ayuda que me entregaste para hacer este trabajo (de no ser por ti, ¿dónde estaría este trabajo?); por todo lo que compartimos juntos y porque juntos consigamos nuestras metas, por que te amo y por todo aquello que nos hace felices.

A mis Hermanos...

Marco por ser mi mejor amigo, mi orgullo y ser mi compañero de aventuras. No soy más que tu, solo tomamos caminos diferentes, tú eres muy bueno y podrás ser el mejor sigue creciendo; siempre contarás conmigo como sé que yo cuento contigo.

Cristian quien me ha enseñado a perder. Ve el ejemplo, lucha por lo que quieres, con todas tus fuerzas y lo lograras, yo sé que puedes y siempre estaré contigo si requieres un empujón.

Cecilia por tu inocencia de niña, espero que logres todo lo que te propones, sigue siempre por el buen camino y no olvides que todos te queremos, apóyate en nosotros.

A mis Abuelitos...

Papá Toño y Tita por todo el amor que me han brindado incondicionalmente, por todos los recuerdos de momentos maravillosos juntos y por el apoyo que me brindaron a Mirian y a mí, cuando emprendimos la aventura de casarnos, estaré siempre agradecido.

A los hermanos de mi Madre...

Por los ejemplos de lucha, dignidad y constancia que me han dado, en especial para Abel por la fortaleza para regresar del abismo, a Francisco por todas sus enseñanzas, su fuerza, su amistad y su ejemplo y a Ricardo por ser mi gran amigo, mi hermano mayor, porque siempre me apoyo y por ser un ejemplo de lucha para salir adelante.

A la Familia Guzmán Espinoza...

Mis suegros Luz y Juan y mis cuñados Rubén, Liliana y Erika, por todo el apoyo que nos han brindado a Mirian y a mí y el afecto que de ellos he recibido y por aceptarme como parte de su familia.

A mi familia Tabasqueña...

Por todas las porras y elogios que he recibido de ellos.

A la Música...

Por ser mi fuente de inspiración y además de vida.

A todos mis Amigos...

José Luis, Sara, José, Oscar, Yenín y a todos aquellos que pasaron por mi vida y por ciertas circunstancias no he vuelto a ver.

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** por todas las oportunidades que me brindo y en especial a la **Facultad de Química**.

A todos mis profesores de la **ENP No. 2** y de la **Facultad de Química** por sus enseñanzas y motivación para siempre aprender más y ser mejor. A todas aquellas personas que en el transcurso de mi vida estudiantil contribuyeron a mi formación.

A mis compañeros y amigos en la Facultad José, Oscar, Mirian y Yenín, porque juntos lo logramos y fuimos los mejores

Al Dr. Javier Cruz, por todo el apoyo, por acogerme en su laboratorio, el apoyo a la realización de este trabajo y por toda la experiencia que brindo en el tiempo que estuve ahí.

A todas las personas que contribuyeron en éste trabajo, en especial a la IQ Mirian Guzmán y el Dr Miguel Hernández.

A todos mis compañeros en la Facultad y a todas aquellas personas que pasaron por mi vida y dejaron sus enseñanzas, gracias a todos.

ÍNDICE

	pag
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivos	2
1.2 Metas	2
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	4
2.1 Historia	4
2.2 Descripción del proceso <i>in situ</i>	5
2.3 Descripción del proceso <i>preformado</i>	7
2.4 Mecanismo de epoxidación	7
2.5 Usos y aplicaciones	8
2.6 Demanda	10
2.7 Fundamentos de cinética química	12
2.7.1 Influencia de la concentración sobre la rapidez de reacción	13
2.7.2 Influencia de la temperatura sobre la rapidez de reacción	14
2.7.3 Cinética de reacciones heterogéneas	16
2.7.4 Métodos de análisis	19
2.8 Tipos de reactores	19
2.8.1 Conservación de la masa en los reactores	21
2.8.2 Reactor ideal de tanque con agitación por lotes	21
2.8.3 Reactor ideal de tanque con agitación de flujo de estado estable	22
2.8.4 Serie de reactores de tanque con agitación	22
2.8.5 Reactor ideal de flujo tubular (flujo tapón)	24
2.8.6 Reactor ideal de flujo con recirculación	26
2.8.7 Reactores no isotérmicos de flujo tubular	28
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
3.1 Determinación de la cantidad de catalizador	30
3.2 Determinación de la cinética de reacción y parámetros de Arrhenius	31
3.3 Determinación del calor de reacción	35

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
4.1 Determinación de la cantidad de catalizador	36
4.2 Determinación de la cinética de reacción a diferentes temperaturas	37
4.3 Determinación de los parámetros de la ecuación de Arrhenius	52
4.4 Determinación del calor de reacción	53
CAPÍTULO 5. CÁLCULO DEL REACTOR	56
5.1 Reactor de tanque agitado	57
5.2 Reactor tubular	57
5.3 Cálculo del reactor continuo	59
5.3.1 Cálculo de la batería de reactores continuos de tanque agitado	60
5.3.2 Cálculo del reactor tubular continuo	67
5.3.3 Diseño de un reactor utilizando un RCTA y un RTC en serie	76
5.4 Selección del equipo auxiliar	78
5.4.1 Bombas para Proceso del RCTA	78
5.4.2 Bombas para Proceso del Reactor Tubular	80
5.4.3 Agitadores para RCTA	81
5.4.4 Mezclador Estático	82
CAPITULO 6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	84
6.1 Conclusiones	84
6.2 Recomendaciones	86
BIBLIOGRAFÍA	88
APENDICES	
APÉNDICE I. Propiedades de los reactivos	90
APÉNDICE II. Métodos de análisis	104
APÉNDICE III. Hojas de reacción	109
APÉNDICE IV. Listado de programa para calcular el reactor RTC	118
APÉNDICE V. Hoja de datos de mezcladores estáticos	139

ÍNDICE TABLAS

	pag
Tabla 1. Aplicaciones de las resinas epóxicas.	10
Tabla 2. Ecuaciones de velocidad para reacciones irreversibles	14
Tabla 3. Datos para cada una de las corridas para determinar la cantidad de catalizador óptima.	31
Tabla 4. Datos de cada una de las corridas para determinar cinética.	33
Tabla 5. Resultados para las pruebas de cantidad de catalizador óptima	36
Tabla 6. Cálculo de las constantes de la ecuación de Arrhenius.	52
Tabla 7. Datos del balance de materia del proceso	59
Tabla 8. Alimentación al reactor en términos de flujos másicos de materias primas	59
Tabla 9. Resultados de corridas efectuadas para un reactor tubular.	73
Tabla 10. Resultados de corridas efectuadas para un reactor tubular con recirculación modificando el área de flujo.	74

ÍNDICE FIGURAS

	pag
Figura 1. Demanda interna de poli(cloruro de vinilo), PVC y de resinas epóxicas	11
Figura 2. Comportamiento de la interfase para la reacción en fase líquida: $A(\text{líquido}) + B(\text{líquido}) \rightarrow \text{producto}(\text{líquido})$, correspondiente a todo el intervalo de reacciones entre la velocidad de reacción y la velocidad de transporte de materia	17
Figura 3. Operación estable de una serie de reactores de tanque con agitación	24
Figura 4. Reactor ideal de flujo tubular.	25
Figura 5. Reactor ideal de flujo tubular con recirculación	28
Figura 6. Esquema del equipo utilizado para la determinación de la cinética de reacción.	34
Figura 7. Esquema del calorímetro construido para determinar el calor de reacción	35
Figura 8. Esquema básico de la batería de reactores RCTA.	66
Figura 9. Esquema básico del reactor tubular con recirculación.	76
Figura 10. Esquema básico del sistema combinado de reactores RCTA y RTC	77

ABREVIATURAS

- k = constante de rapidez de reacción (L / mol min)
 A = factor de frecuencia o pre-exponencial (L / mol min)
 E_a = energía de activación (J / mol)
 R_g = constante universal de los gases (J / mol K)
 T = temperatura (K)
 T_g = temperatura de transición vítrea
 P = presión (Bar)
 V = volumen (m^3)
 A = área de transferencia de masa
 r = rapidez de reacción
 C_i = composición de la especie i (mol / L)
 ΔH = energía de formación (kcal/mol)
 t = tiempo (min)
 q = flujo volumétrico (L / hr)
 F = flujo molar (mol / hr)
 θ_i = tiempo promedio de residencia en el reactor i ésimo (min)
 X = conversión
 C_p = capacidad calorífica molar (BTU / lb R)
 μ = viscosidad, (cP)
 ρ = densidad, (mg / mL)
 PM = peso molecular, (mg / mol)
 A_h = área efectiva de transferencia de calor (m^2)
 h_o = coeficiente total de transferencia de calor (BTU / hr ft^2 R)
 ΔH_R = calor molar de reacción (J/mol)
 U = coeficiente global de transferencia de calor (BTU / hr ft^2 R)
 Q = calor (BTU / hr)
RCTA = Reactor Continuo de Tanque Agitado

RTC = Reactor Tubular Continuo
 PVC = Poli (Cloruro de Vinilo)
 LDPE = Propileno de Baja Densidad
 HDPE = Propileno de Alta Densidad
 PP = Propileno
 I.I = índice de iodo
 I.O. = índice de oxirano
 I.P. = índice de peróxido

Subíndices

aq = fase acuosa
 org = fase orgánica
 f = alimentación
 e = salida
 DE = dobles enlaces
 PE = peróxido de hidrógeno
 W = agua
 OX = grupos epóxido
 AF = ácido fórmico
 o = alimentación

Superíndices

α, β = orden de reacción
 n = número de reactores

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El epoxidado de soya es un plastificante secundario, que junto con cualquier plastificante primario, es usado, entre otras cosas, para plastificar y estabilizar al polí (cloruro de vinilo), mejor conocido como PVC.

Actualmente en Resinas y Materiales, S.A. de C.V. (RYMSA), una empresa mexicana, dedicada principalmente a la producción de plastificantes, se emplea un reactor batch para la producción del epoxidado de soya. En este, se llevan a cabo dos reacciones *in situ*: primero una oxidación y posteriormente la epoxidación del aceite de soya. Como las reacciones son muy exotérmicas el reactor requiere de un sistema de enfriamiento adecuado para eliminar el calor liberado y así controlar la reacción. Este proceso de fabricación tiene como consecuencia tiempos de residencia largos, lo cual representará una desventaja importante cuando la demanda del producto aumente.

El incremento continuo en el consumo del polí (cloruro de vinilo), que actualmente es el tercer plástico en volumen de producción⁽¹⁾, ha causado un incremento en la demanda del aceite epoxidado de soya. Debido a lo anterior, se podría correr el riesgo de que una parte del mercado no abastecido sea tomado por productores extranjeros; para evitar esto, se requiere hacer el diseño de un reactor continuo con lo que se podrá satisfacer la creciente demanda del producto.

Se propone por lo tanto, seleccionar el tipo más adecuado de reactor continuo a utilizar, para lo cual se realizará una comparación entre la posibilidad de utilizar varios reactores de tanque agitado y la alternativa de emplear un reactor tubular. Una vez seleccionado el tipo de reactor continuo que dé mejor operación, se procederá a realizar un diseño físico previo.

1.1 Objetivos

- a) Determinar la cinética de la reacción de epoxidación del aceite de soya *in situ* con peróxido de hidrógeno y ácido fórmico como catalizador.
- b) Realizar un diseño preliminar de un reactor continuo para producir 15 toneladas diarias de aceite epoxidado de soya, a partir de aceite de soya y peróxido de hidrógeno al 70% utilizando ácido fórmico como precursor del peróxido.

1.2 Metas

I) Determinar los parámetros cinéticos de la reacción de epoxidación del aceite de soya con peróxido de hidrógeno

- a) Determinar la constante de rapidez (k) a tres diferentes temperaturas de reacción y los exponentes (α y β) de la ecuación: $r = k [C_{\text{O}_2}]^{\alpha} [C_{\text{H}_2\text{O}_2}]^{\beta}$.
- b) Mediante un análisis estadístico, encontrar las constantes termoquímicas, energía de reacción (E), y la constante de Arrhenius (A), para la reacción en estudio, de la ecuación: $k = A * e^{-\frac{E}{RT}}$

II) Obtener los parámetros termoquímicos de la reacción de epoxidación del aceite de soya con peróxido de hidrógeno en presencia de ácido fórmico concentrado en cantidad a determinar.

- a) Determinar teóricamente, mediante datos reportados, y experimentalmente el valor del calor total de reacción.
- b) Determinar la cantidad de ácido fórmico a agregar como catalizador de la reacción de epoxidación, basándose en una relación calor de reacción, rapidez y costo, con el fin de encontrar la óptima.

III) Establecer el diseño preliminar del reactor, utilizando las ecuaciones de balance de materia y energía para un reactor ideal continuo, utilizando el tipo más adecuado y las condiciones ideales de operación para obtener el mejor rendimiento y considerando que la emulsión no sufre variación.

- a) Con la ecuación para un reactor tubular continuo, la ecuación para el balance de energía y por medio de un análisis diferencial se determinará la longitud óptima para la producción deseada y una relación temperatura – longitud en el reactor
- b) Con la ecuación para un reactor continuo de tanque con agitación, la ecuación para el balance de energía y por medio de un análisis diferencial se determinará el volumen y la cantidad de reactores necesarios para la producción deseada y una temperatura de operación adecuada.
- c) Con el tipo de reactor que presente mejor operación se realizará un diseño previo del equipo físico para manejar las condiciones térmicas que presenta la reacción de epoxidación con peróxido de hidrógeno y el rendimiento deseado.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Historia

Las resinas epoxi constituyen uno de los materiales más nuevos y versátiles de los plásticos modernos, habiendo sido sintetizadas simultáneamente por Pierre Castan en Suiza y por S.O. Greenlee en Estados Unidos. En el Año de 1938 causaron una evolución en la industria de los revestimientos protectores⁽²⁾.

En 1944, el Dr. Daniel Swern⁽²⁾ y colaboradores en Filadelfia, Pennsylvania, por primera vez epoxidan aceite de soya, con ácido peracético *preformado* por reacción del ácido acético con peróxido de hidrógeno. Posteriormente, Niederhauser de Rohm and Hass⁽³⁾, desarrolló el proceso del ácido perfoómico *in situ* y reportó el valor del aceite epoxidado de soya como plastificante para el PVC y su proceso fue el primero en producir este plastificante a escala comercial.

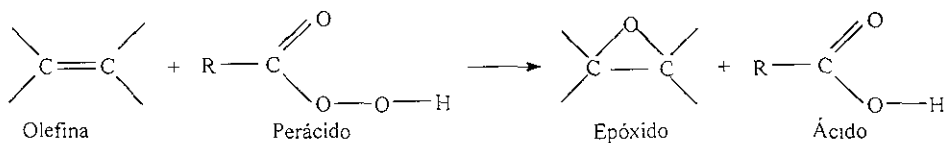
El aceite de soya, tiene como principal constituyente los ácidos oleico, *linoleico* y *linoléico*⁽⁴⁾ que presentan dobles enlaces en sus moléculas, la oxidación de estos ácidos, permite la obtención de plastificantes de permanencia, flexibilidad, resistencia química y fluidez de las resinas sintéticas; de otro modo serían frágiles e inelásticas.

La epoxidación de estos ácidos insaturados se hace por medio de agentes electrofílicos (donadores de oxígeno activo), llamados perácidos⁽⁵⁾. Estos perácidos son formados a partir de ácidos carboxílicos y de un agente electrofílico débil como el peróxido de hidrógeno. Industrialmente existen dos procesos para la epoxidación del aceite de soya.

- 1) Proceso In Situ
- 2) Proceso preformado

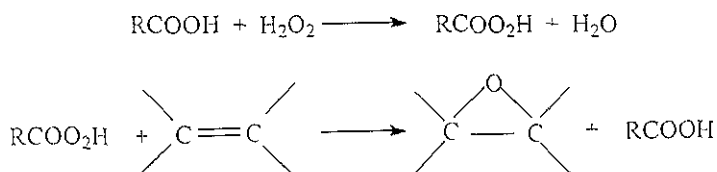
2.2 Descripción del proceso *in situ*

Los ácidos percarboxílicos (o perácidos, simplemente) son agentes epoxidantes de olefinas muy eficientes.



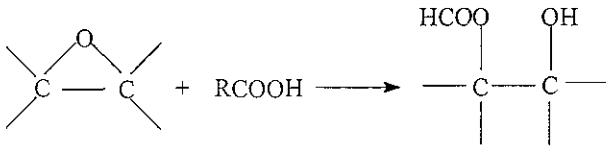
Esta reacción es conocida desde principios de este siglo⁽⁶⁾ y es el fundamento del método utilizado en la epoxidación de olefinas.

El proceso más común de epoxidación del aceite de soya es el método *in situ*, donde el perácido es generado en el medio de reacción por oxidación del ácido carboxílico con peróxido de hidrógeno.



Los ácidos empleados generalmente son el fórmico y el acético. El ácido carboxílico actúa como catalizador, ya que se regenera tras la epoxidación para quedar nuevamente disponible en la reacción con el peróxido de hidrógeno.

Se utiliza una cantidad reducida de ácido carboxílico debido a que esto disminuye las pérdidas de epóxido por la apertura del anillo, especialmente en el caso del ácido fórmico, que es considerablemente fuerte, generando glicóesteres como subproducto



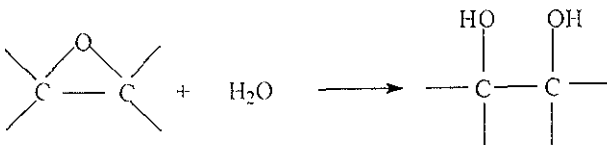
La mezcla de reacción se halla en dos fases líquidas (acuosa y aceitosa), las cuales forman una emulsión debido a la agitación (que no debe ser muy enérgica). El tiempo de reacción es de 10 a 12 horas, la temperatura es de 60 °C y la presión de reacción es atmosférica⁽⁷⁾. Tras la reacción, se neutraliza el ácido con NaOH y se lava el producto con agua. Finalmente el epoxidado se deshidrata por calentamiento hasta 130 °C y se filtra

Con el proceso in situ que usa ácido fórmico se obtienen rendimientos de doble enlace (es la proporción de dobles enlaces convertidos que se epoxidan) entre 80 y 90%

Debido a la lentitud de la reacción, el rendimiento de dobles enlaces no es muy alto, a causa de la ruptura del anillo oxirano por los ácidos

La ventaja del proceso in situ es la seguridad, ya que el perácido nunca se va a concentrar en grandes cantidades, debido a que se consume conforme reacciona con el grupo vinilo.

La desventaja que presenta dicho proceso, es el agua producida como subproducto de la formación del perácido, la cual inhibe la reacción de epoxidación e incluso ataca al grupo epóxido generando glicoles.



En la actualidad el método in situ es el más comúnmente empleado de epoxidación del aceite de soya

2.3 Descripción del proceso *preformado*

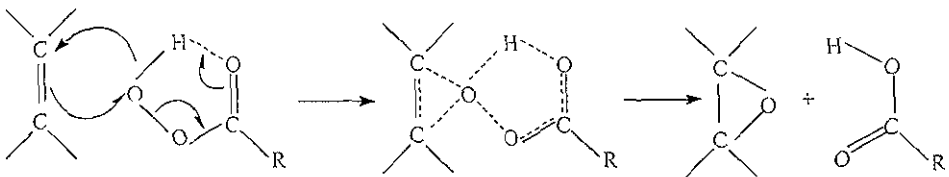
En los procesos preformados se elabora cuidadosamente el perácido concentrado o diluido, posteriormente se agrega estequiométricamente el aceite de soya para que se lleve a cabo la epoxidación.

Este proceso tiene como ventajas la alta selectividad hacia la epoxidación del aceite de soya, la disminución de reacciones secundarias y el corto tiempo de reacción. El ácido carboxílico obtenido como subproducto es destilado y comercializado⁽⁸⁾.

Sin embargo, la fabricación del perácido es toda una tecnología, ya que forma mezclas explosivas con el aire, al contacto con metales, calor, luz, etc., y debe ser almacenado en lugares oscuros y fríos.

2.4 Mecanismo de epoxidación

Bartlett⁽⁹⁾ propuso el siguiente mecanismo de epoxidación, el cual es el más aceptado actualmente.



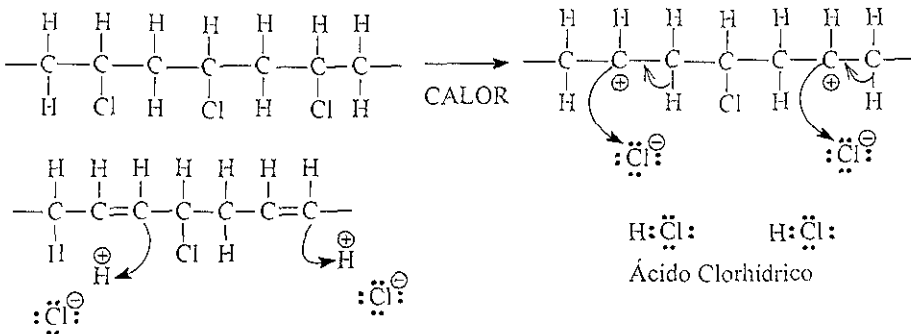
Los parámetros más importantes en la epoxidación son el índice de iodo (I.I.), que da la producción de dobles ligaduras que hay en una muestra, el índice de peróxido (I.P) que proporciona la cantidad de peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción y por último el índice de oxirano (I.O.), que da la proporción de grupos oxiranos en una muestra.

2.5 Usos y aplicaciones

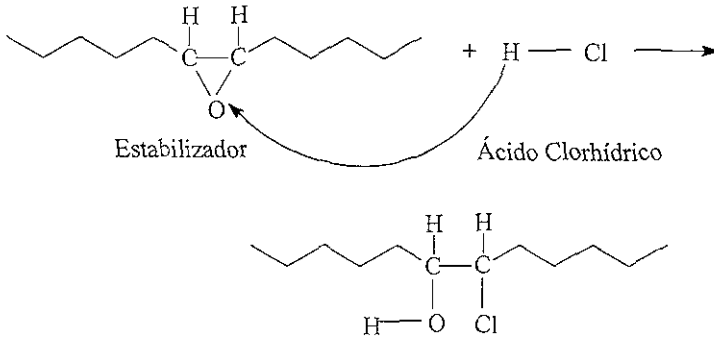
El epoxidado de soya tiene un valor como plastificante secundario ya que contribuye con su efecto reblandecedor al del plastificante primario, pero también tiene una importante función estabilizante.

Los estabilizadores son utilizados principalmente para proteger compuestos de PVC que son altamente sensibles a la degradación térmica que puede ocurrir a las temperaturas que se genera al mezclarse y durante su procesamiento. El resultado de la degradación térmica es la pérdida de propiedades mecánicas y decoloración del producto moldeado.

La inestabilidad del PVC se debe a la presencia de átomos de cloro en su molécula. Cuando es expuesto al calor o a la luz solar se promueve el desprendimiento de moléculas de ácido clorhídrico en presencia de la humedad ambiental, lo cual amarilenta al polímero y posteriormente lo vuelve quebradizo.



Los estabilizadores como el aceite epoxidado de soya, retardan el desarrollo de estas reacciones químicas, atrapando al HCl que se desprende y neutralizando al PVC, de tal manera que se puede transformar sin riesgo de perder propiedades en el producto final.



Las ventajas de la utilización de los compuestos epoxidados como estabilizadores secundarios es su efectividad para dar mezclas sinérgicas y la capacidad para ser utilizados en aplicaciones sanitarias (como en las áreas alimenticia y farmacéutica). El porcentaje a utilizar de este tipo de estabilizadores en PVC es de aproximadamente 5% ⁽¹⁰⁾⁽¹⁹⁾.

El PVC estabilizado con compuestos epoxidados, es utilizado por ejemplo en la fabricación de bolsas para sangre, en tapicerías y pisos, por mencionar sólo algunas de sus aplicaciones (ver tabla 1)

Otra de las funciones de los aceites epoxidados es servir como aditivo para incrementar el procesamiento, las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros como el PVC. Estos aditivos solvatan las partículas de la resina de PVC cuando el plastificante sustituye a los enlaces polímero – polímero de la resina, por los de plastificantes – polímero, facilitando el movimiento en los segmentos de la cadena polimérica y provocando el incremento de la flexibilidad. Además, reducen la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero, su efecto en el PVC, permite que se pueda procesar a temperaturas más bajas.

Tabla 1. Aplicaciones de las resinas epóxicas⁽¹¹⁾.

SECTOR	APLICACIONES	SUSTITUYE	VENTAJAS
Construcción	Recubrimiento en pisos industriales Pavimentación de carreteras.	Vinílicas	Mayor durabilidad
Recubrimientos y protectores	Acabados industriales y acabados para barcos.	Poliuretanos, alquídicas, vinílicas	Mayor resistencia química
Industria electrónica	Formulaciones de vaciado en la encapsulación de componentes electrónicos	Elastómeros	Proporciona aislamiento eléctrico

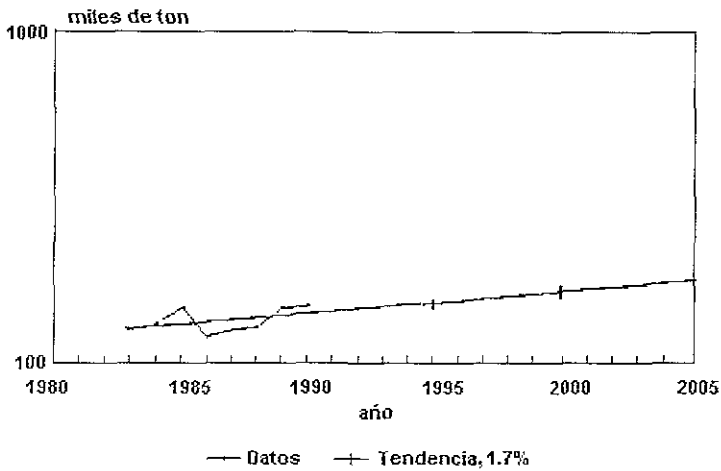
2.6 Demanda

La demanda de las resinas epóxicas está directamente relacionada con el consumo del poli (cloruro de vinilo), sobre el cual actúan principalmente como estabilizador y plastificante secundario.

Actualmente el PVC se encuentra ubicado en el cuarto lugar como plástico de mayor consumo en México⁽¹²⁾, solo en 1998, presentó un consumo aproximado de 490 miles de toneladas, en este año el máximo consumo fue el de propileno de baja (LDPE) y alta (HDPE) densidad con valores de alrededor de 664 y 595 miles de toneladas y el propileno (PP) con un consumo de 504 miles de toneladas.

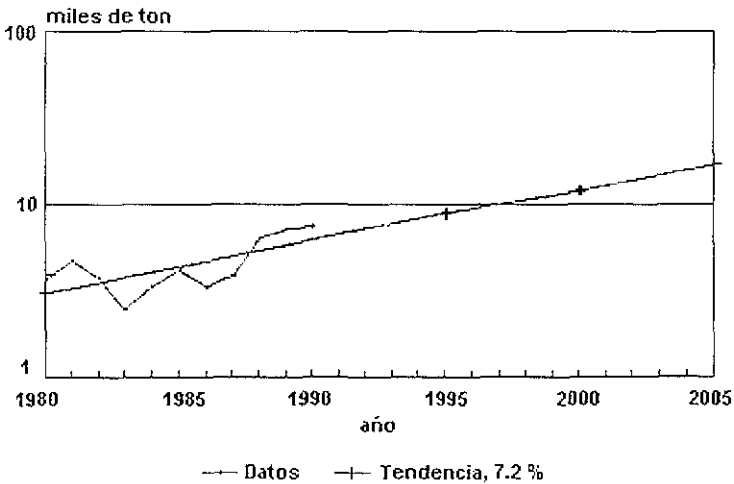
En la figura 1 se presenta información concerniente a la demanda interna del PVC y de resinas epóxicas, en el periodo comprendido de 1980 a 1990 y proyectado al 2005 ⁽¹³⁾

**POLICLORURO DE VINILO (PVC)
(Demanda Interna)**



Fuente: INEGI

**RESINAS EPÓXICAS
(Demanda Interna)**



Fuente: INEGI

Figura 1 Demanda Interna de poli(cloruro de vinilo), PVC y de resinas epóxicas

2.7 Fundamentos de cinética química

El análisis de una reacción química consta fundamentalmente de tres aspectos. termodinámico, cinético y mecanismo de reacción.

A partir de los principios de la termodinámica y de ciertos datos termodinámicos como son el calor de reacción y la conversión al equilibrio, podemos obtener información acerca de la viabilidad del proceso; sin embargo esta información es limitada ya que se refiere a los estados inicial y final del sistema, y no ayuda a determinar cual es la rapidez con la que tendrán lugar las transformaciones viables.

Por su parte el campo de estudio de la cinética química es la rapidez y los mecanismos por medio de los cuales una especie química se transforma en otra⁽¹⁴⁾. Por lo anterior, la cinética química complementa a la termodinámica al proporcionar información que permite apoyar o eliminar los mecanismos propuestos de transformación de los reactivos a productos.

La rapidez de reacción depende de varios aspectos, siendo los más importantes la temperatura (T), la presión (P) y la composición de las especies de la mezcla reaccionante (C_i).

En general la rapidez de reacción se define como la masa en moles de un producto formado o de un reactivo consumido por unidad de tiempo y unidad de volumen de la mezcla reaccionante⁽¹⁴⁾. En base a estas restricciones la rapidez de reacción se puede expresar como:

$$r = V f(P, T, C_i) + A f(P, T, C_i)$$

donde V es el volumen y A es el área de transferencia de masa.

En una reacción heterogénea se despreja el término V f(P,T,C_i) y la rapidez de reacción se expresa por:

$$r = A f(P, T, C_i)$$

A diferencia de lo anterior, lo que sucede en una reacción homogénea, es que el término A f(P, T, C_i) se despreja y la ecuación se expresa de la forma:

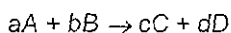
$$r = V f(P, T, C_i)$$

Al iniciar el estudio cinético de una reacción química es necesario plantear la ecuación estequiométrica que la represente, para esto, es necesario conocer su mecanismo de reacción, el cual se define como la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado es la transformación de los reactivos en productos⁽¹⁴⁾.

Por último, otro de los factores que modifican la rapidez de una reacción es la presencia de un catalizador en el seno de ella. Un catalizador es una entidad que modifica sensiblemente la rapidez, sin alterar el valor de la constante de equilibrio de una reacción y sin aparecer en la estequiometría de la misma⁽¹⁴⁾.

2.7.1 Influencia de la concentración sobre la rapidez de reacción

Frecuentemente encontramos que la velocidad con la que transcurre una reacción irreversible en la que intervienen las sustancias A y B expresada de la siguiente forma:



está dada por la expresión

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta$$

En donde, α es el orden de la reacción con respecto a A , y β es el orden de la reacción con respecto a B . De esta manera el orden de reacción es el exponente al que están elevadas las concentraciones. Por su parte, la constante de proporcionalidad k , llamada constante de la velocidad de reacción, es independiente de las concentraciones.

No es necesario que el orden y la estequiometría concuerden; esto es, α no es necesariamente igual a a y β a b . Esta diferencia puede ser explicada considerando que la formación de productos a partir de los reactantes originales tiene lugar por medio de una serie de etapas elementales dadas por el mecanismo de reacción.

Las ecuaciones de velocidad para los diferentes ordenes de reacción se mencionan a continuación.

Tabla 2. Ecuaciones de velocidad para reacciones irreversibles⁽¹⁴⁾.

Reacción	Orden	Ecuación de velocidad	Formas integradas
A→B	Cero	$-\frac{dC_A}{dt} = k_0$	$C_A = (C_A)_0 - k_0 t$
A→B	Primero	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$	$\ln \frac{C_A}{(C_A)_0} = -k_1 t$
A+A→P	Segundo, Tipo I	$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{(C_A)_0} = k_2 t$
Aa+bB→P	Segundo, Tipo II	$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B$	$\frac{1}{(C_B)_0} - \left(\frac{b}{a}\right) \frac{1}{(C_A)_0}$ $\ln \left[\frac{1}{C_A} \left\{ (C_B)_0 - \frac{b}{a} [(C_A)_0 - C_A] \right\} \right]$ $- \ln \frac{(C_B)_0}{(C_A)_0} = k_2 t$

El término molecularidad se usa para designar el número de moléculas involucradas en la reacción elemental y se ha encontrado que tiene un valor de uno, dos y en ocasiones, tres.

2.7.2 Influencia de la temperatura sobre la rapidez de reacción

En el apartado anterior, se habló de la influencia de la concentración sobre la rapidez de reacción, pero ¿qué sucede con las otras variables?. La constante específica de velocidad k incluye los efectos de las demás variables, entre ellas la más importante es la temperatura.

La relación entre k y la temperatura para un proceso elemental obedece a la ecuación de Arrhenius

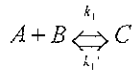
$$k = A e^{-\frac{E_a}{R_0 T}} \quad (1)$$

donde A es el factor de frecuencia (o preexponencial) que expresa el número de colisiones efectivas entre las moléculas de reactivos que se transforman en productos y E es la energía de activación.

Partiendo de las variaciones de la constante de equilibrio en función de la temperatura para una reacción elemental enunciadas en la ecuación de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{R_g T^2}$$

y suponiendo que la reacción es



con k_1 y k_1' siendo las constantes de velocidad directa e inversa. Entonces, la constante de equilibrio y de velocidad se relacionan entre si por medio de la expresión

$$K = \frac{k_1}{k_1'}$$

la variación de éstas con la temperatura debe seguir el mismo esquema que la constante de equilibrio.

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{\Delta H_1}{R_g T^2}$$

$$\frac{d \ln k_1'}{dT} = \frac{\Delta H_1'}{R_g T^2}$$

integrando cualquiera de estas ecuaciones y haciendo que la constante de integración sea igual a $\ln A$, se obtiene un resultado conocido como Ley de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{R_g T}}$$

en donde ΔH es la energía de activación frecuentemente denotada con E_a .

La ecuación de Arrhenius no proporciona una base para discernir el valor de E. Sin embargo indica que la energía de activación debe ser superior al calor de la reacción total, para un caso endotérmico. En el caso de una reacción

exotérmica, puesto que las velocidades suelen aumentar con la temperatura, la energía de activación es positiva.

A partir de datos experimentales de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas, es posible obtener un valor numérico de E , utilizando la forma logarítmica de la ecuación de Arrhenius

$$\ln k = -\frac{Ea}{R_g} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (2)$$

Por tanto, una gráfica de $\ln k$ en función de $1/T$, llamada curva de Arrhenius, produce una pendiente igual a $-Ea/R_g$.

2.7.3 Cinética de reacciones heterogéneas

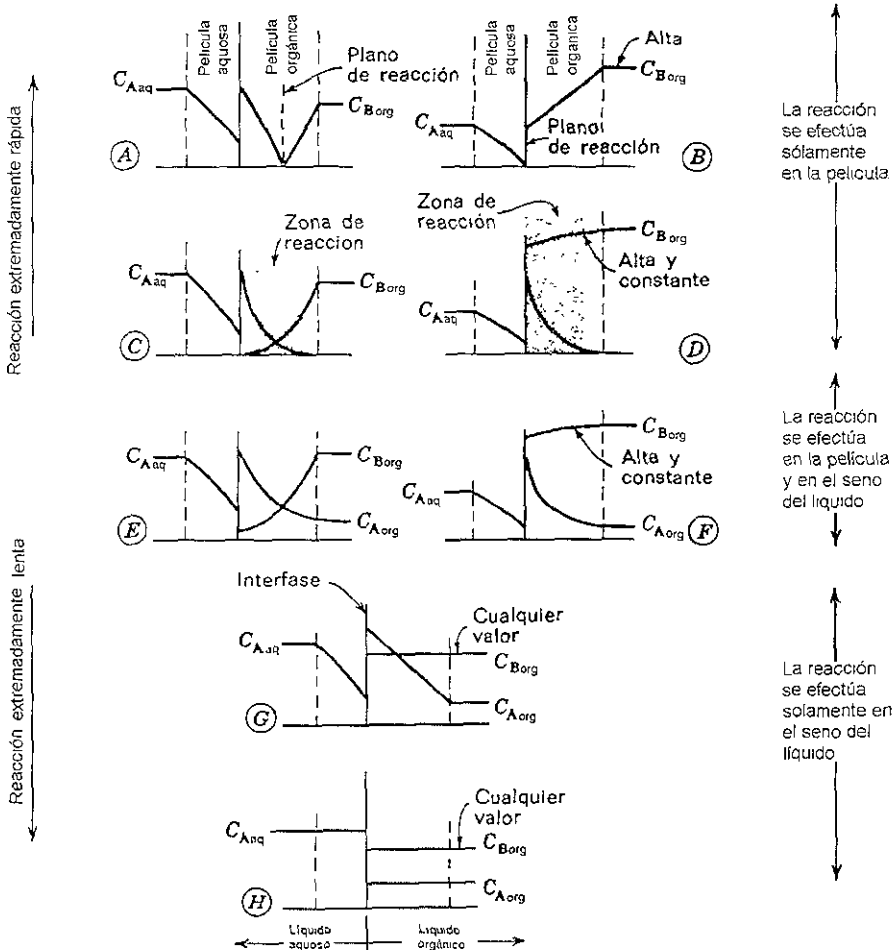
Las reacciones heterogéneas líquido-líquido se llevan a cabo por tres principales razones ya sea por el interés particular del producto de la reacción de los reactantes inmiscibles, por la facilidad de separación de un componente contenido en el líquido ó para tener una distribución más favorable del producto en reacciones múltiples en fase homogénea de la que podría obtenerse utilizando una sola fase.

El método de diseño empleado en los sistemas fluido-fluido está determinado por los siguientes factores.

1. La velocidad de transporte de materia y la velocidad de la reacción química.
2. La solubilidad de equilibrio
3. El método de contacto.

Por lo tanto, para obtener la expresión global de velocidad se debe tomar en cuenta la resistencia al transporte de materia (para poner en contacto los reactantes entre sí) y la resistencia de la etapa de reacción química. Como el valor relativo de estas dos resistencias puede variar ampliamente, se tendrán varios regímenes cinéticos.

De acuerdo con la teoría de la doble capa de Lewis y Whitman (1924), en la figura 2 se describen los distintos casos que pueden presentarse cuando el valor relativo de las velocidades de transporte y la reacción química varían de un extremo a otro



En el caso A se considera una reacción instantánea con respecto al transporte de material, en donde la reacción se efectuará en un plano situado entre el líquido en fase acuosa que contiene al reactante A y el líquido en fase orgánica que contiene al reactante B, de tal manera que para alcanzar este plano de reacción, las velocidades de difusión de A y B determinarán la velocidad global, por lo que al variar C_{Aaq} o C_{Borg} este plano se desplazará en un sentido o en el contrario.

El caso B considera una reacción instantánea, con C_{Borg} alta, desplazando el plano de reacción hasta la interfase líquido-líquido, por lo que la velocidad global estará controlada por la difusión de A a través de la película líquida en fase orgánica

Si se considera una reacción rápida, como se aprecia en el caso C, el plano de reacción correspondiente al caso A, el cual se convertirá en una zona de reacción en la que estarán presentes A y B, siendo la cinética de segundo orden.

Debido a que C_B es alta y no desciende apreciablemente dentro de la película, como se observa en el caso D, podemos suponer que permanece constante dentro de ella y que la cinética de segundo orden (caso C) se simplifica para dar una expresión cinética de primer orden, que resulta más fácil de resolver

En los casos E y F se está considerando una velocidad intermedia con respecto al transporte de materia, en donde la reacción es lo suficientemente lenta para que parte de A se difunda a través de la película hasta el líquido en fase orgánica. En consecuencia, A reacciona tanto dentro de la película como en el seno del fluido.

Si se considera una reacción lenta con respecto al transporte de materia se tendrá que la reacción se efectúa en el seno del líquido, sin embargo, la película líquida todavía presentará una resistencia al transporte de A, como se observa en el caso G.

En el caso H, la reacción es infinitamente lenta, por lo que la resistencia al transporte de materia es despreciable, siendo uniformes las composiciones de A y B en el líquido, y la velocidad estará determinada solamente por la cinética química

Cada caso requiere un análisis particular y el primer paso a dar es el de identificar y seleccionar aquel régimen cinético que ajuste a la situación física considerada.

2.7.4 Métodos de análisis

Para analizar los datos cinéticos obtenidos experimentalmente se utilizan dos métodos: el integral y el diferencial. En el método integral se comparan las concentraciones observada y estimada en función del tiempo. Al usar este método es necesario integrar la ecuación de velocidad para predecir la relación de C_t en función de t . Por su parte, el método diferencial requiere una diferenciación de los datos experimentales de C_t en función de t , para obtener una velocidad experimental. La velocidad se compara entonces con la obtenida en base a la ecuación de velocidad propuesta.

Cada uno de estos métodos representa ventajas y desventajas específicas. El método integral es más fácil de aplicar y está recomendado cuando se ensayan mecanismos específicos o expresiones cinéticas relativamente sencillas, o cuando los datos están tan dispersos que no pueden calcularse, con suficiente exactitud, las derivadas necesarias para aplicar el método diferencial. El método diferencial es útil en casos más complicados, pero requiere más exactitud o más cantidad de datos. En general se recomienda que se intente en primer lugar el método integral, y que se ensaye después el método diferencial, si aquél no resulta satisfactorio.

2.8 Tipos de reactores

Una de las clasificaciones de los reactores se basa en el método de operación, así se tienen los llamados *reactores por lotes o intermitentes* que se caracterizan por la variación en el grado de reacción y en las propiedades de la mezcla reaccionante con el transcurso del tiempo y por otro lado se tienen los *reactores de flujo continuo*, en los cuales el grado de reacción puede variar con respecto a la posición en el reactor, pero no en función del tiempo.

Otra de las clasificaciones se refiere a la forma. Un recipiente en el cual existen uniformidad de las propiedades (por ejemplo, composición y temperatura), recibe el nombre de *reactor de tanque con agitación (RTA)*, mientras que, si no existe mezclado en la dirección del flujo en el recipiente cilíndrico, aunque sí en la dirección perpendicular a él, se está hablando de un *reactor ideal de flujo tubular o flujo tapón*.

Cuando se habla de reactores reales se debe tomar en cuenta todo lo que pueda afectar las condiciones de mezclado requeridas, de esta manera el diseño del agitador y su velocidad, pueden afectar las condiciones de buen mezclado de un recipiente tipo tanque; por otro lado, la velocidad de flujo y el método de inyección en la alimentación pueden tener influencia sobre el flujo tapón de un reactor de flujo tubular.

Las dos clasificaciones mencionadas anteriormente, no están necesariamente interrelacionadas. De esta forma, un reactor tubular puede actuar como un reactor por lotes recirculando la mezcla reaccionante a altas velocidades a través del tubo, por medio de un circuito cerrado. A este sistema se le llama *reactor intermitente con recirculación*.

La última clasificación hace referencia al número de fases en el sistema reaccionante, por lo que se cuenta con reactores del tipo homogéneo y heterogéneo

El procedimiento de diseño del tipo específico de reactor consiste en las siguientes etapas:

1. Formulación de las ecuaciones de conservación.
2. Introducción de las expresiones apropiadas para las velocidades de transferencia de masa y energía pertinentes al sistema
3. Introducción de las expresiones apropiadas para la ecuación de la velocidad de reacción.
4. La resolución de las ecuaciones de conservación resultantes.

2.8.1 Conservación de la masa en los reactores

El principio de conservación para cualquier reactor exige que la masa de la especie i en un elemento de reactor de volumen ΔV obedezca el siguiente enunciado.

$$\left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de alimentación de} \\ i \text{ al elemento de volumen} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de salida de } i \text{ del} \\ \text{elemento de volumen} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de producción de} \\ i \text{ en el elemento de volumen} \end{array} \right] \\ = \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de acumulación de } i \\ \text{en el elemento de volumen} \end{array} \right]$$

2.8.2 Reactor ideal de tanque con agitación por lotes

En el reactor de tanque con agitación (RTA) operado por lotes, sólo se aplican los dos últimos términos de la ecuación de conservación, para un elemento de volumen V , el balance de masa es

$$r_i V = \frac{d(C_i V)}{dt} \quad (3)$$

donde C_i es la concentración de la especie i en cualquier momento y donde r_i es la velocidad intrínseca de producción. Si el volumen de la mezcla reaccionante es constante, entonces la ecuación (3) se transforma en

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (\text{Volumen constante}) \quad (4)$$

2.8.3 Reactor ideal de tanque con agitación de flujo de estado estable

Para el estado estable, el último término de la ecuación de balance de materia es cero. Si Q es la velocidad volumétrica total de flujo y f y e se refieren a la alimentación y a la salida, el balance de masa es:

$$Q_f(C_i)_f - Q_e(C_i)_e + r_iV = 0$$

o

$$Q_f(C_i)_f - Q_e(C_i)_e = -r_iV \quad (5)$$

Para velocidades de flujo iguales, $Q_e=Q_f=Q$. La ecuación anterior se reduce a

$$(C_i)_f - (C_i)_e = r_i \left(\frac{V}{Q} \right) = -r_i\theta \quad (\text{velocidad de flujo constante}) \quad (6)$$

donde $\theta (=V/Q)$ es el tiempo promedio de residencia del fluido en el volumen del reactor.

Las ecuaciones (4) y (6) son aplicables al cálculo de la velocidad de reacción a partir de datos de concentración en función del tiempo en un reactor de laboratorio o a partir de datos de diferencias de concentración en función de la velocidad de flujo (Q) obtenidos en un reactor de laboratorio de flujo continuo.

2.8.4 Serie de reactores de tanque con agitación

En algunos casos puede ser deseable usar una serie de reactores de tanque con agitación, donde la corriente de salida del primer reactor constituye la alimentación del segundo y así sucesivamente.

Considerando una serie de reactores con volúmenes idénticos, si la concentración del reactivo que sale del primer reactor se designa por C_1 y la del segundo reactor por C_2 , la ecuación (6) aplicada al segundo reactor se transforma en

$$C_2 = \frac{C_1}{1 + r_1 \theta_2}$$

o

$$\frac{C_1 - C_2}{C_1} = (\text{fracción convertida en el reactor 2}) = 1 - \frac{1}{1 + r_1 \theta_2}$$

Puesto que $\theta_2 = \theta_1$, la fracción convertida en el segundo reactor, será la misma que en el primero. Por tanto, se pueden escribir las siguientes reacciones para cada uno de los reactores:

$$\frac{C_0 - C_1}{C_0}, \quad \frac{C_1 - C_2}{C_1}, \quad \frac{C_2 - C_3}{C_2}$$

La ecuación C_3 puede generalizarse en la siguiente forma

$$C_n = \left(\frac{1}{1 + r_1 \theta_1} \right)^n C_0$$

o

$$1 - \frac{C_n}{C_0} = 1 - \frac{1}{(1 + r_1 \theta_1)^n} = (\text{fracción convertida en reactores}) \quad (7)$$

donde n es el número de reactores en serie, y θ_1 es el tiempo de residencia en cada etapa

Si se elimina la restricción de tiempos de residencia iguales en todos los reactores, la ecuación (7) se transforma en

$$x_n = 1 - \frac{1}{(1 + r_1 \theta_1) \cdots (1 + r_1 \theta_i) \cdots (1 + r_1 \theta_n)} \quad (8)$$

donde x_n es la conversión del efluente del reactor n y $\theta_i = V_i/Q$ es el tiempo medio de residencia en el reactor *iésimo*.

Para el caso de reactores con volumen diferente y conociendo la velocidad de flujo y la concentración de reactantes (Q y C_0) de la alimentación, así como los volúmenes de los reactores, la ecuación (6) aplicada a la primera etapa es:

$$\frac{V_1}{Q} = \theta_1 = \frac{C_0 - C_1}{r_1}$$

donde r es la velocidad de desaparición del reactivo. Esta expresión puede reordenarse en forma de una relación lineal entre r y C :

$$r_1 = \left(\frac{Q}{V_1}\right)C_0 - \left(\frac{Q}{V_1}\right)C_1$$

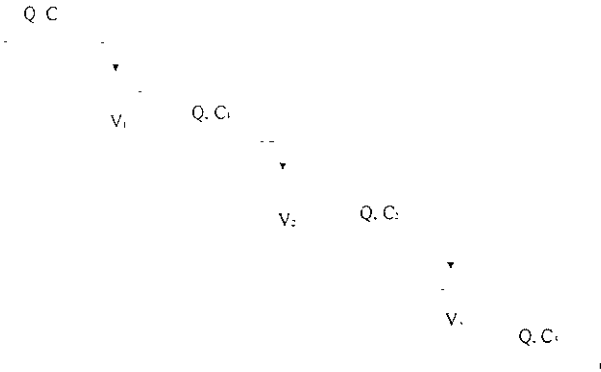


Figura 3. Operación estable de una serie de reactores de tanque con agitación.

2.8.5 Reactor ideal de flujo tubular (flujo tapón)

En este caso las concentraciones varían a lo largo de la coordenada de longitud, Z , pero no a lo largo de la coordenada radial, r . Se puede deducir por tanto que la velocidad de reacción varía con la longitud del reactor y por consiguiente, el elemento de volumen en el balance de masa debe ser de longitud diferencial, pero puede prolongarse a lo largo de la totalidad del diámetro del reactor (figura 4)

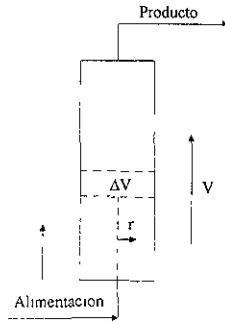


Figura 4. Reactor ideal de flujo tubular.

Para el caso especial de velocidad de flujo con volumen constante Q , la ecuación (10) se expresa de la siguiente forma

$$r_i = Q \frac{dC_i}{d(V/Q)} = \frac{dC_i}{d\theta} \quad (Q \text{ constante}) \quad (11)$$

La velocidad volumétrica de flujo Q , así como C_i , pueden variar en forma significativa con la longitud del reactor, debido a cambios de temperatura y de número total de moles en una reacción. Por esta razón suele expresarse la ecuación (10) en términos de conversión en lugar de concentración como

$$x_A = \frac{Q_f C_{A_f} - Q C_A}{Q_f C_{A_f}} \quad (12)$$

Puesto de $Q_f C_{A_f}$ es la velocidad molar de alimentación constante F_A del reactante A, la ecuación (12) se puede diferenciar con respecto al volumen del reactor para obtener

$$\frac{d(QC_A)}{dV} = -Q_f C_{A_f} \frac{dx_A}{dV} \quad (13)$$

Ahora bien, si la especie i es el reactante A, la ecuación (10) puede combinarse con la ecuación (13) para obtener el balance de masa en términos de la conversión

$$\frac{dx_A}{dV} = -\frac{r_A}{Q_f C_{A_f}} = -\frac{r_A}{F_A} \quad (14)$$

o integrando formalmente

$$\frac{V}{F_A} = - \int_{x_A=0}^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} = - \int_{x_A=0}^{x_A} \frac{dx_A}{r_p} \quad (15)$$

Estas dos últimas ecuaciones son las formas más comunes del balance de masa para un reactor de flujo tapón.

2.8.6 Reactor ideal de flujo con recirculación

En base a la ecuación de conservación y omitiendo el subíndice i , un balance de masa con respecto a la totalidad del sistema de la figura 5 nos da

$$Q_f C_f - Q_c C_c + \int^R r dV_r = 0 \quad (16)$$

donde f y c se refieren a las corrientes de alimentación nueva y de efluente. Si el reactor tiene un volumen pequeño y opera con una alta velocidad de recirculación, de tal manera que el cambio en la concentración entre la entrada y la salida del reactor es pequeño, entonces, la integral en la ecuación anterior para la velocidad de producción de i se transforma en rV_R y la ecuación puede escribirse como

$$r = - \frac{Q_f C_f - Q_c C_c}{V_R} \quad (17)$$

Para una reacción en fase líquida o una reacción gaseosa isotérmica sin cambio en el número de moles, la velocidad de flujo Q será casi igual a la de la alimentación nueva, Q_f . Entonces la ecuación (17) se transforma a

$$r = - \frac{Q_f}{V_R} (C_f - C_c) \quad (18)$$

Las dos ecuaciones anteriores pueden usarse para calcular la velocidad de reacción a partir de mediciones de concentraciones, velocidad de flujo y volumen del reactor.

Cuando existe un cambio de concentración significativo, la ecuación (16) sigue siendo válida, pero resulta más simple usar la ecuación de reactor de flujo tubular basada en la velocidad de flujo del reactante A sin convertir esto equivale a

la siguiente ecuación, obtenida para un reactor de flujo tubular con una alimentación parcialmente convertida.

$$\frac{V}{(F_A)_0} = - \int_{x_M}^{x_e} \frac{dx_A}{r_A} \quad (19)$$

Considerando que la velocidad volumétrica de flujo no es afectada por la reacción, de tal manera que $Q_e = Q_f$. Entonces,

$$(F_A)_0 = Q_R C_M + Q_f C_M = C_M (Q_R + Q_f) \quad (20)$$

o bien, en términos de la relación de recirculación

$$(F_A)_0 = C_M Q_f (R + 1) \quad (21)$$

la ecuación (19) se transforma en

$$\frac{V}{Q_f} = -C_f (R + 1) \int_{X_1}^{X_e} \frac{dx}{r} \quad (22)$$

donde X_1 representa la conversión que entra al reactor y X_e es la conversión en el efluente. En términos de concentraciones la ecuación anterior se expresa de la siguiente forma

$$\frac{V}{Q_f} = (R + 1) \int_{C_1}^{C_e} \frac{dC}{r} \quad (23)$$

Para Q constante, la forma integrada de la ecuación (10) es idéntica a la ecuación (23) con $R=0$. Cuando R es alta, la velocidad resulta constante y la ecuación (23) se reduce a

$$\frac{V}{Q_f} = (R + 1) \frac{C_e - C_1}{r} \quad (24)$$

La concentración de alimentación, C_1 , se obtiene mediante un balance de masa con respecto al punto de mezclado P de la figura 5. De esta forma,

$$C_1 = \frac{Q_f (C_f + RC_e)}{RQ_f + Q_f} = \frac{C_f + RC_e}{R + 1} \quad (25)$$

Introduciendo esta expresión en la ecuación (24) se tiene

$$\frac{V}{Q_f} = \left[\frac{R + 1}{r} \right] \frac{C_e (R + 1) - (C_f + RC_e)}{R + 1} = \frac{C_e + C_f}{r} \quad (26)$$

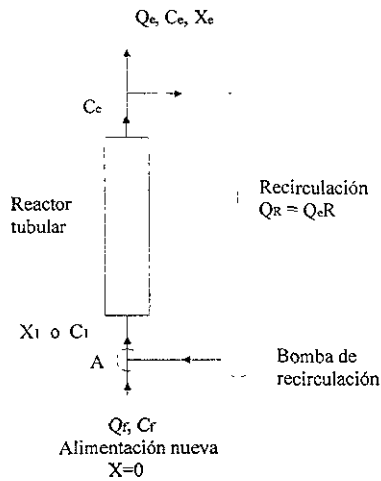


Figura 5. Reactor ideal de flujo tubular con recirculación.

2.8.7 Reactores no isotérmicos de flujo tubular

Puesto en que en los reactores de flujo tubular se requiere un elemento diferencial de volumen, resulta apropiado escribir la ecuación de conservación de energía como

$$dQ' = dH' \quad (27)$$

donde dH' es la variación de flujo de energía entre las corrientes que salen y entran con respecto al elemento de volumen, y dQ' es la velocidad de transferencia de energía en el elemento diferencial de volumen. La diferencia de entalpía se debe al cambio de temperatura dT y a la variación de composición asociada a la reacción, por tanto la expresión para dH está dada por

$$dH' = F_t c_p dT + \Delta H_R (rdV) \quad (28)$$

donde F_t es la velocidad total de flujo molar en el reactor, C_p es la capacidad calorífica molar (que se supone constante) de la mezcla reaccionante, rdV son las

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para poder realizar el diseño del reactor se siguieron varios pasos, los cuales se enlistan a continuación:

- 1) Determinación de la concentración de catalizador ideal en el aspecto económico (cantidad) y en el de rendimiento de los doble enlaces hacia oxiranos
- 2) Determinación de la cinética de reacción Como es una reacción heterogénea los datos se ajustarán al pseudo orden que mejor los representa (incluso un orden fraccionario, si se llegara a presentar efectos marcados atribuibles a la difusión).
- 3) Obtención de los parámetros de la ecuación de Arrhenius, que representa la variación de la constante de velocidad con respecto a la temperatura.
- 4) Determinación teórica y experimental del calor de reacción.

3.1 Determinación de la cantidad de catalizador

La determinación de la concentración de catalizador ideal se realizó utilizando un matraz de 5 bocas de 500 mL, haciendo cargas de 100 g de aceite con 30% de exceso en mol de peróxido y variando la cantidad de catalizador que se adiciona en las siguientes cantidades: 10%, 12%, 15%, 25%, 35% y 50%. Se determinó la concentración inicial y final de dobles enlaces por índice de iodo y la concentración de los grupos oxiranos, para obtener así un rendimiento en la conversión con respecto a la cantidad de catalizador.

Es importante recalcar que la concentración de catalizador no debe ser mayor que la concentración de exceso del peróxido de hidrógeno, ya que al

consumirse todo el peróxido por reacción, el ácido que quede libre (es decir no como perácido), provocará la apertura del anillo oxirano y un rendimiento muy bajo en la conversión del producto.

Tabla 3. Datos de cada corridas para determinar la cantidad de catalizador óptima.

	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4	Prueba 5	Prueba 6
<i>Aceite de soya (g)</i>	100	109.5	109.5	109.5	109.5	109.5
<i>Dobles enlaces (mol)</i>	0.51182	0.56045	0.56045	0.56045	0.56045	0.56045
<i>Ácido fórmico (g)</i>	2.48	3.5	4.32	6.89	10.2	13.7
<i>Mol de ácido fórmico</i>	0.05122	0.07228	0.08922	0.14229	0.21065	0.28293
<i>Relación de ácido fórmico vs. Dobles enlaces</i>	0.10	0.13	0.16	0.25	0.38	0.50
<i>Peroxido de hidrógeno (g)</i>	32.4	35.6	35.5	35.6	35.4	35.7
<i>Mol de peróxido</i>	0.66706	0.73294	0.73088	0.73294	0.72882	0.73500
<i>Exceso de peróxido (% mol)</i>	30.33%	30.78%	30.41%	30.78%	30.04%	31.15%

3.2 Determinación de la cinética de reacción y parámetros de Arrhenius

Para llevar a cabo la determinación de la cinética de reacción se realizaron corridas a tres diferentes temperaturas. Con el propósito de corroborar los datos experimentales arrojados se hicieron entre dos y tres corridas para cada temperatura.

La reacción se llevó a cabo en un reactor por lotes, con agitación mecánica, en el cual se cargaron completamente los dos reactivos y el ácido fórmico como catalizador, adicionalmente se agregó 30% de exceso en mol de peróxido con respecto a la relación estequiométrica con los dobles enlaces presentes en el

aceite de soya cargado. Las propiedades y el manejo de cada uno de los reactivos se encuentran reportados en el apéndice I.

La carga de aceite de soya promedio para cada una de las corridas fue de 100 g, todo el aceite pertenecía al mismo lote y reportaba un número de iodo de 130 [(m g de I)/g]; por lo tanto para cada carga de aceite de 100 g se agregó en el reactor 0.511 moles de dobles enlaces.

Los moles cargados de peróxido de hidrógeno para una corrida de 100 g de aceite eran 0.6643 moles, que corresponden a 30% de exceso respecto a los dobles enlaces cargados; el ácido fórmico catalizador se cargó en un 10% en mol respecto a los dobles enlaces

Se realizaron corridas para tres temperaturas: 40°C, 50°C y 60°C. A estas corridas se tomaron 4 muestras para análisis cada hora, dos para realizar índice de iodo de entre 0.1 y 0.15 g, y dos para determinación de porcentaje de peróxido de entre 0.3 y 0.4 g. Ambos métodos se reportan en el apéndice II.

Cada reacción se llevó a cabo por 6 horas, por lo que se tomaron 7 determinaciones de concentración, en las que se incluyen las iniciales en el reactor (tabla 4); los datos de cada corrida y los resultados tal cual se obtenían de cada una de estas, se registraban en varias hojas de reacción, cuyo formato se presenta en el apéndice III.

Para controlar la temperatura, el reactor se sumergía en una cubeta de agua perfectamente agitada y a temperatura de reacción controlada mediante un reóstato sumergido. El esquema del equipo utilizado se muestra en la figura 5. Aunque la reacción es exotérmica, el control ejercido por el reóstato sumergido cumplía adecuadamente su función, además como el volumen final de la carga total en el reactor era del orden de los 150 mL, resultaba fácilmente controlable con la cantidad de agua utilizada.

Tabla 4. Datos de cada una de las corridas para determinar cinética.

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Corrida 4
Temperatura (°C)	40	40	50	50
Aceite de soya (g)	100	100	110	100
Índice de iodo (cg iodo /g muestra)	132	132	132	132
Dobles enlaces (mol)	0.51969	0.51969	0.57165	0.51969
Peróxido de hidrogeno 70% (g)	34.52	35.86	38.02	35.59
Moles de peróxido	0.71071	0.73829	0.78276	0.73274
Exceso de peróxido (%mol)	36.76%	42.07%	36.93%	41.00%
Ácido fórmico 95% (g)	2.40	2.52	2.72	2.51
Moles de ácido fórmico	0.04957	0.05204	0.05617	0.05184
Relación molar de ácido fórmico /dobles enlaces	9.54%	10.01%	9.83%	9.97%
	Corrida 5	Corrida 6	Corrida 7	Corrida 8
Temperatura (°C)	50	60	60	50
Aceite de soya (g)	100	100	100	100
Índice de iodo	132	132	132	132
Dobles enlaces (mol)	0.51969	0.51969	0.51969	0.51969
Peróxido de hidrogeno 70% (g)	37.54	38.01	38.26	32.99
Moles de peróxido	0.77288	0.78256	0.78771	0.67921
Exceso de peróxido (%mol)	48.72%	50.58%	51.57%	30.70%
Ácido fórmico 95% (g)	2.50	2.50	2.52	2.27
Moles de ácido fórmico	0.05163	0.05163	0.05204	0.04688
Relación molar de ácido fórmico /dobles enlaces	9.93%	9.93%	10.01%	9.02%

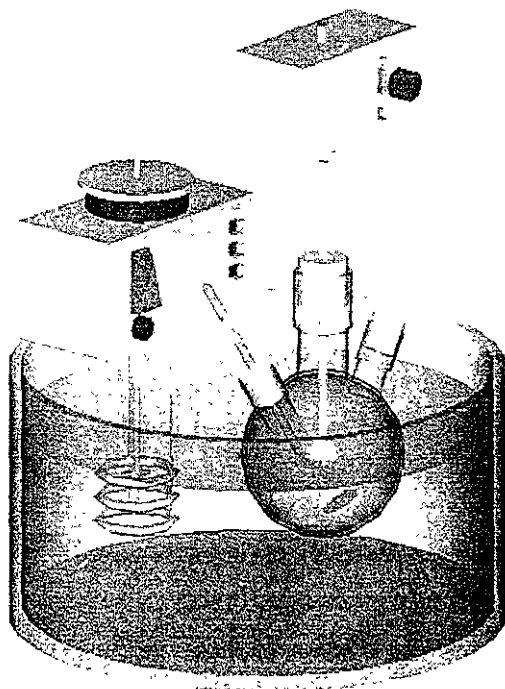


Figura 6. Esquema del equipo utilizado para la determinación de la cinética de reacción.

La reacción se lleva a cabo por contacto entre dos fases, una acuosa, en la cual se da el siguiente equilibrio del catalizador con el peróxido de hidrógeno:



y una fase orgánica, en la que se encontraba el aceite de soya. Para que la reacción se lleve a cabo el "perácido" fórmico debe pasar de la fase acuosa a la fase orgánica donde reaccionará con los dobles enlaces, como ya se mencionó en la descripción del mecanismo de reacción (capítulo 2); debido a esto es importante que en la determinación de la cinética, la agitación sea constante en todos los casos y que además, en lo posible, la variación en la dispersión formada sea despreciable aún cuando exista una pequeña variación en la velocidad de agitación.

3.3 Determinación del calor de reacción

Para la determinación del calor de reacción se construyó un calorímetro de forma rústica, en el cual se colocó la mezcla de reacción por 120 minutos, determinándole su índice de yodo inicial y final.

Se cargaron 50 g de aceite de soya y el estequiométrico de peróxido de hidrógeno al 70% más el 30% de exceso, con el 10% en mol de ácido fórmico respecto a la cantidad de moles cargadas de dobles enlaces. Posteriormente se realizó una estadística de temperatura en el seno de la reacción con respecto a la temperatura del fluido alrededor del reactor, finalmente, se llevó a cabo un balance de energía según los datos obtenidos. La hoja de reacción de esta corrida se presenta en los resultados.

El equipo que se utilizó para determinar el calor de reacción se muestra a continuación.

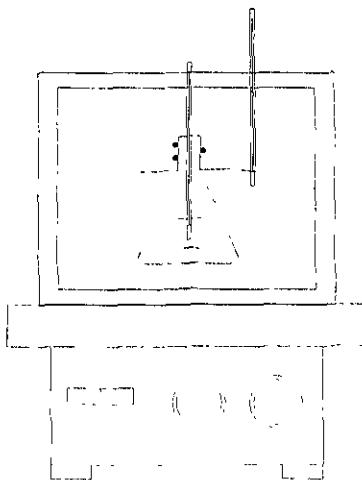


Figura 7. Esquema del calorímetro construido para determinar el calor de reacción

CAPITULO 4

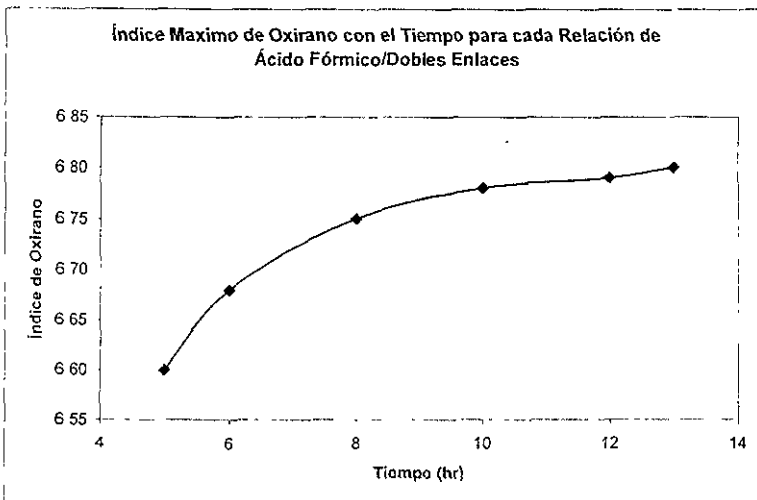
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Determinación de la cantidad de catalizador

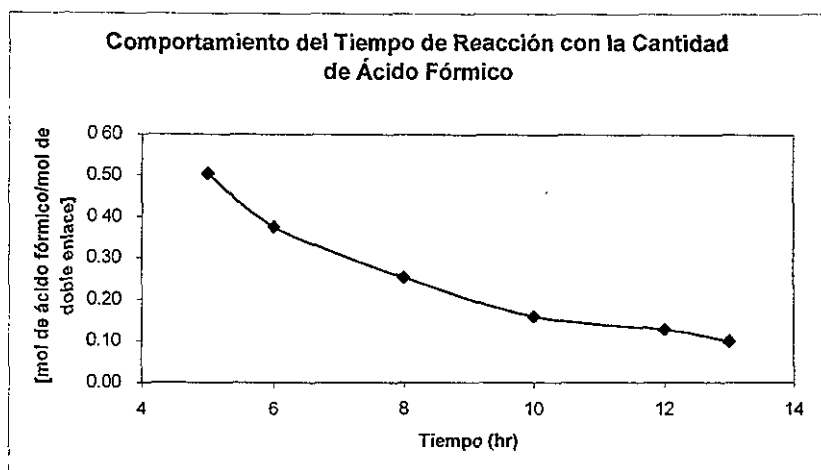
Siguiendo el método experimental propuesto, se realizaron 6 pruebas, en cada una de las cuales, se determinó la conversión final de oxiranos a un tiempo determinado y además a temperatura constante de 60° C. Los resultados se muestran en la siguiente gráfica, en la cual se reporta la relación de moles de catalizador entre moles de dobles enlaces contra el índice de oxirano final.

Tabla 5. Resultados para las pruebas de cantidad de catalizador óptima.

	RESULTADOS					
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4	Prueba 5	Prueba 6
Oxirano a las 8 hrs de reacción	6.1	6.3	6.96	6.75	6.7	6.6
Oxirano final	6.8	6.79	6.78	6.75	6.68	6.6
Tiempo Final	13	12	10	10	10	10
Tiempo al máximo oxirano	13	12	10	8	6	5



De acuerdo con la literatura⁽¹⁾ es recomendable que la relación de catalizador sea entre 0.25 y 0.5 mol de ácido fórmico por mol de dobles enlaces, para evitar la propagación de reacciones secundarias; sin embargo para determinar la cinética es necesario además que la relación del catalizador no afecte el tiempo de reacción y que la eficiencia de epoxidación de dobles enlaces sea la mejor. De aquí que, según los resultados obtenidos, el mejor rango para la relación de catalizador esta entre 0.1 y 0.12 mol de ácido fórmico por mol de dobles enlaces.



4.2 Determinación de la cinética de reacción a diferentes temperaturas

Como se describió en la metodología experimental, se realizaron reacciones a tres diferentes temperaturas, donde a cada hora se obtenían las concentraciones de los reactivos. Los datos fueron procesados por el método de integración para obtener los parámetros de la ecuación cinética a temperatura constante. Las ecuaciones de cinética integradas se presentan en la tabla 2 de los antecedentes.

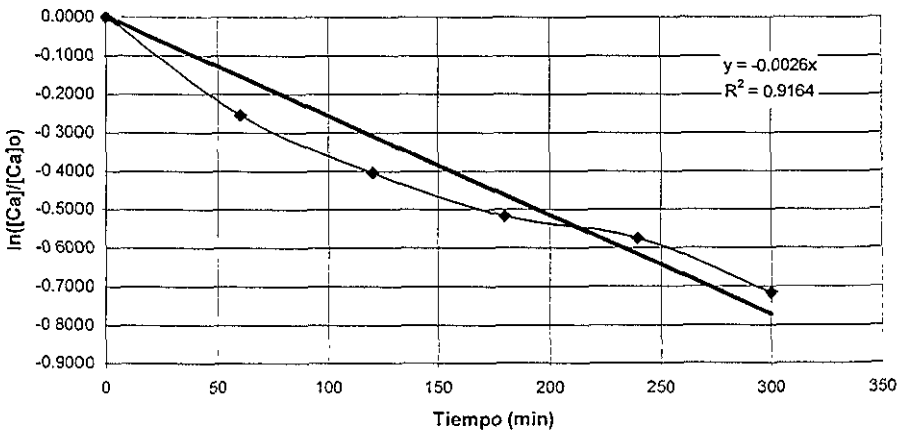
Las tablas y gráficas correspondientes a cada corrida se presentan a continuación. Adicionalmente se presenta el cálculo de la eficiencia de epoxidación con el tiempo y del avance teórico de la reacción.

I. Temperatura 40°C, 1ª corrida

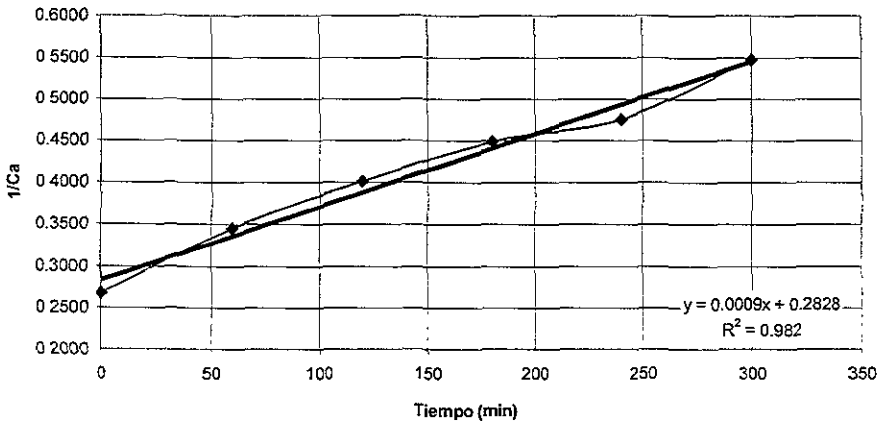
Tiempo [hr]	Moles Totales en el Reactor			Concentración Aparente [Mol/L]				Avance de Reacción	
	Dobles Enlace	Peroxido	Oxirano	Dobles Enlace	Peroxido	Oxirano	Agua	Fracción de avance	Eficiencia de epoxidación
0.00	0.5118	0.6654	0	3.7392	4.8610	0	4.2401	0.000	0.000
1.00	0.3967	0.5098	0.1030	2.8986	3.7245	0.752408	5.3765	0.225	0.895000
2.00	0.3414	0.5058	0.1584	2.4939	3.6954	1.157017	5.4057	0.333	0.929116
3.00	0.3051	0.4966	0.1947	2.2288	3.6283	1.422179	5.4728	0.404	0.941560
4.00	0.2880	0.5171	0.2097	2.1038	3.7780	1.531734	5.3231	0.437	0.936567
5.00	0.2501	0.4905	0.2376	1.8270	3.5838	1.73613	5.5173	0.511	0.907917

Tiempo [min]	Método Integral		
	Primer orden	2° Orden tipo I	2° Orden tipo II
0	0.0000	0.2674	0.233884
60	-0.2547	0.3450	0.291638
120	-0.4050	0.4010	0.331105
180	-0.5174	0.4487	0.363417
240	-0.5752	0.4753	0.38098
300	-0.7162	0.5473	0.426744
Pendiente	-0.0025753	0.0008754	0.0008022
Ordenada	0.0000000	0.2828233	0.2476302
R ²	0.9892000	0.9820418	0.9761330

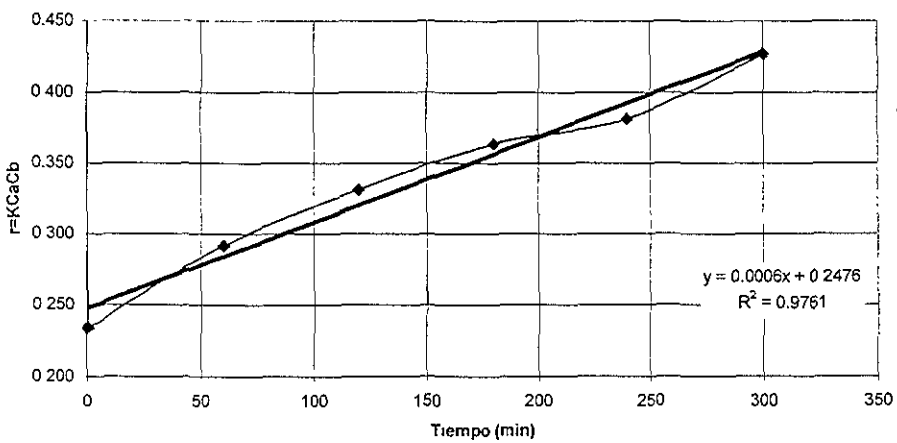
Método Integral
Ajuste a Pseudo Primer Orden



Método Integral
Ajuste a Pseudo Segundo Orden, Tipo I



Método Integral
Ajuste a Pseudo Segundo Orden, Tipo II



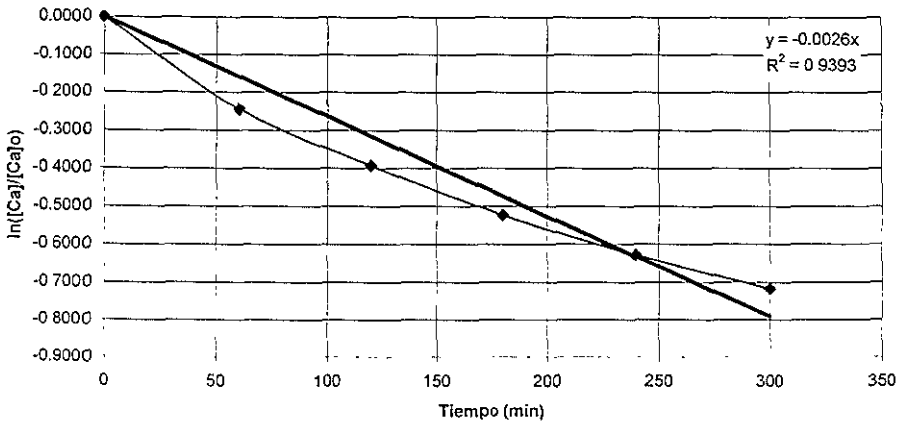
El mejor ajuste para los datos de esta corrida es de segundo orden tipo I, aunque no se puede afirmar aun que la reacción es de segundo orden.

II. Temperatura 40°C, 2ª corrida

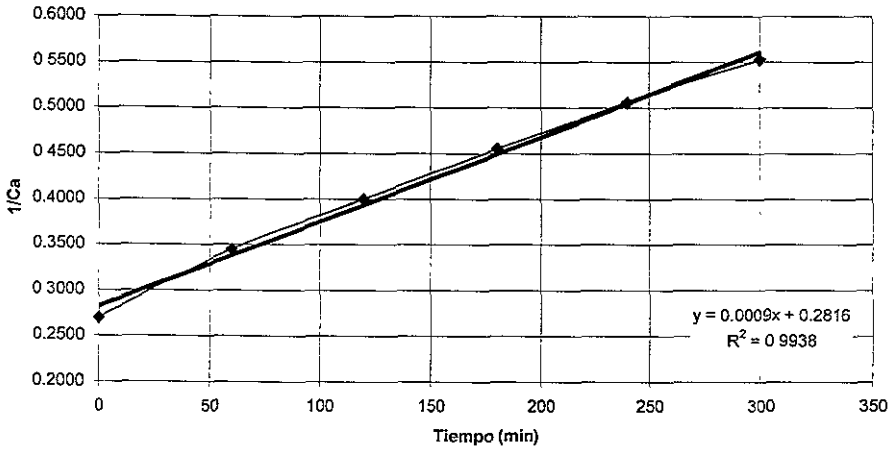
Tiempo [hr]	Moles Totales en el Reactor			Concentración Aparente Mol/L				Avance de Reacción	
	Dobles Enlace	Perox	Oxirano	Dobles Enlaces	Peroxido	Oxirano	Agua	Fracción de Avance	Eficiencia de epoxidación
0.00	0.5118	0.6654	0	3.709	4.821	0	4.3693	0.000	0.00000
1.00	0.4009	0.6517	0.0987	2.905	4.722	0.715489	4.4684	0.217	0.89000
2.00	0.3453	0.6115	0.1543	2.502	4.431	1.118363	4.7595	0.325	0.92672
3.00	0.3032	0.6489	0.1964	2.197	4.702	1.423364	4.4883	0.408	0.94151
4.00	0.2729	0.6113	0.2176	1.978	4.430	1.576796	4.7608	0.467	0.91095
5.00	0.2498	0.5970	0.2359	1.810	4.326	1.709232	4.8646	0.512	0.90043

Tiempo [min]	Método Integral		
	Primer orden	2º Orden tipo 1	2º Orden tipo 2
0	0.0000	0.2696	0.235817
60	-0.2443	0.3443	0.291465
120	-0.3936	0.3997	0.330683
180	-0.5237	0.4552	0.368298
240	-0.6287	0.5056	0.401171
300	-0.7171	0.5524	0.430593
Pendiente	-0.0026373	0.0009301	0.0006384
Ordenada	0.0000000	0.2816233	0.2472466
R ²	0.9393000	0.9938117	0.9877944

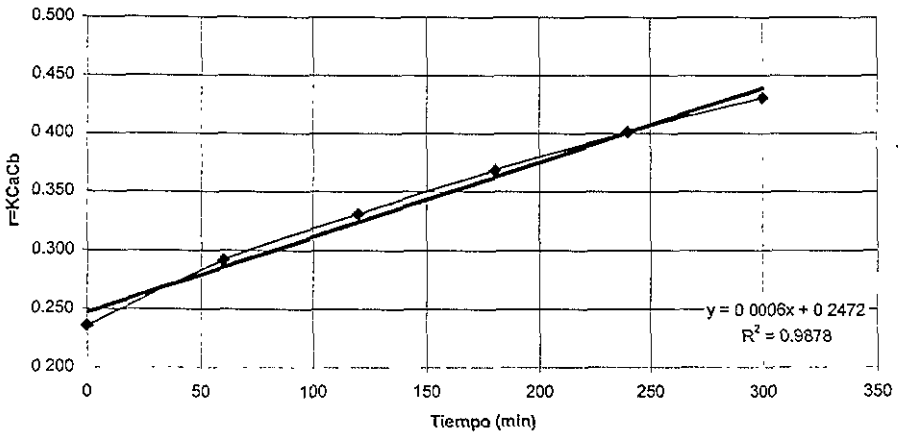
Método Integral Ajuste a Pseudo Primer Orden



Método Integral
Ajuste a Pseudo Segundo Orden, Tipo I



Método Integral
Ajuste a Pseudo Segundo Orden, Tipo II

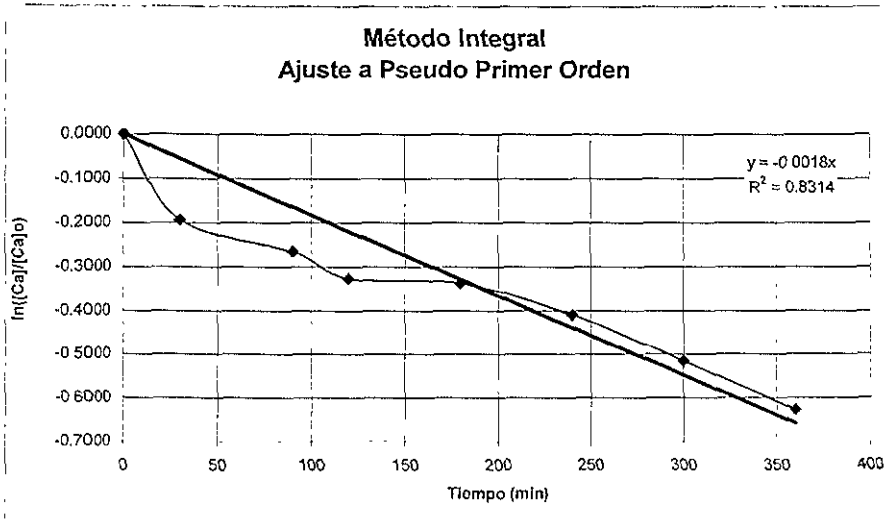


Al igual que en el caso anterior, también el mejor ajuste es para segundo orden, lo cual indica que lo más probable es que todo el comportamiento sea de este tipo.

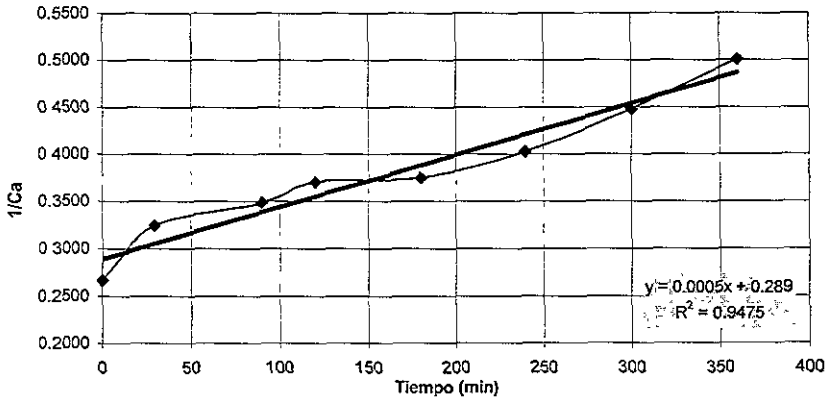
III. Temperatura 50°C, 1ª corrida

Tiempo	Moles Totales en el Reactor			Concentración Aparente Mol/L				Avance de Reacción	
	Ind Iodo	Perox	Oxirano	Iodo	Peroxido	Oxirano	Agua	Fracción de Avance	Eficiencia de epoxidación
0.0	0.5640	0.7562	0	3.743	5.019	0	4.24215	0.000	0.000
0.5	0.4645	0.6281	0.0875	3.083	4.169	0.580827	5.09231	0.176	0.880
1.5	0.4324	0.5763	0.1196	2.870	3.825	0.793891	5.43575	0.233	0.909
2.0	0.4068	0.5367	0.1452	2.700	3.562	0.963881	5.69875	0.279	0.924
3.0	0.4021	0.5006	0.1499	2.669	3.323	0.995204	5.93817	0.287	0.926
4.0	0.3745	0.4745	0.1775	2.486	3.149	1.178397	6.11162	0.336	0.937
5.0	0.3367	0.4622	0.2067	2.235	3.068	1.37195	6.19336	0.403	0.910
6.0	0.3010	0.4330	0.2352	1.998	2.874	1.560943	6.38695	0.466	0.894

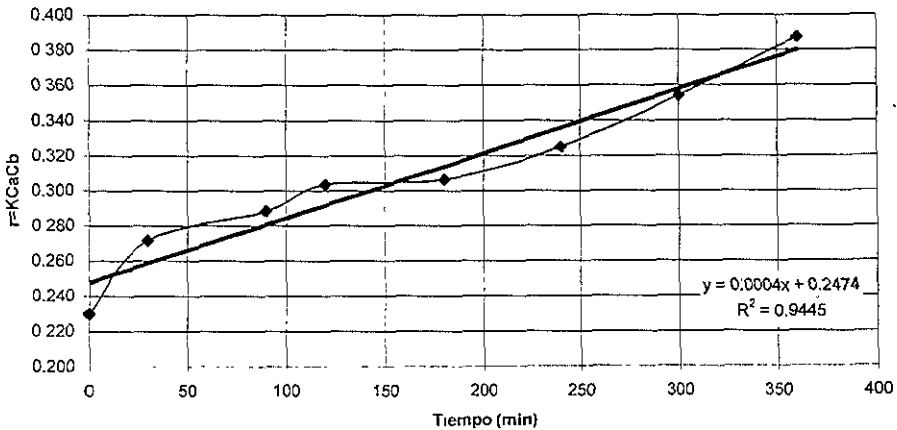
Tiempo [min]	Método Integral		
	Primer orden	2º Orden tipo 1	2º Orden tipo 2
0	0.0000	0.2671	0.2299
30	-0.1940	0.3243	0.2714
90	-0.2656	0.3484	0.2883
120	-0.3266	0.3703	0.3033
180	-0.3383	0.3747	0.3062
240	-0.4094	0.4023	0.3247
300	-0.5157	0.4474	0.3540
360	-0.6280	0.5006	0.3871
Pendiente	-0.0018264	0.0005482	0.0003679
Ordenada	0.0000000	0.2889531	0.2474141
R ²	0.8314000	0.9474830	0.9445331



Método Integral
Ajuste a Pseudo Segundo Orden, Tipo I



Método Integral
Ajuste a Pseudo Segundo Orden, Tipo II



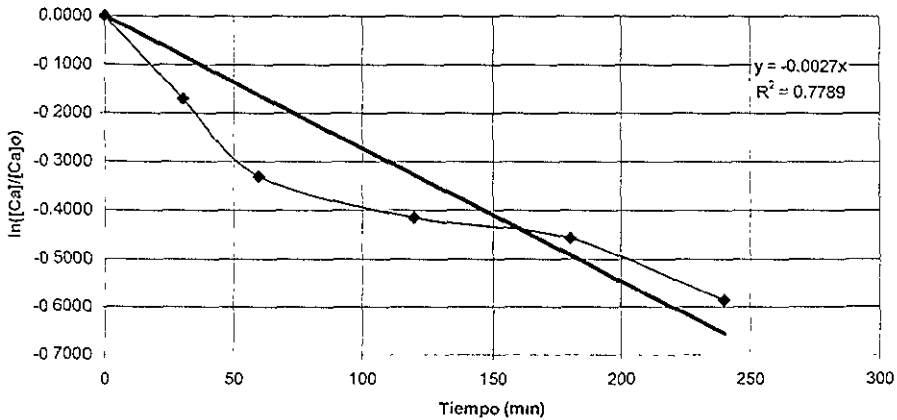
Los datos presentan una mayor desviación en este caso, aun con eso la tendencia que domina es la de segundo orden tipo I.

IV. Temperatura 50°, 2ª corrida

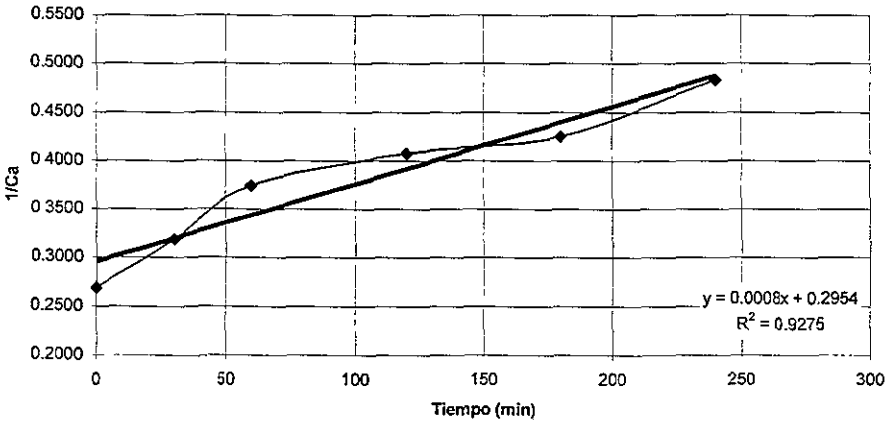
Tiempo	Moles Totales en el Reactor			Concentración Aparente Mol/L				Avance de Reacción	
	Ind. Iodo	Perox	Oxirano	Iodo	Peroxido	Oxirano	Agua	Fración de Avance	Eficiencia de epoxidación
0.0	0.5127	0.6665	0	3.721	4.837	0	4.3426	0.000	0.000
0.5	0.4321	0.5860	0.0701	3.136	4.253	0.508715	4.9273	0.157	0.870
1.0	0.3684	0.5367	0.1285	2.674	3.895	0.932483	5.2845	0.281	0.890
2.0	0.3383	0.5600	0.1586	2.455	4.064	1.150858	5.1157	0.340	0.909
3.0	0.3245	0.5095	0.1724	2.355	3.698	1.251322	5.4821	0.367	0.916
4.0	0.2853	0.4343	0.2053	2.070	3.152	1.489674	6.0277	0.444	0.902

Tiempo [min]	Método Integral		
	Primer orden	2º Orden tipo 1	2º Orden tipo 2
0	0.0000	0.2687	0.2350
30	-0.1710	0.3188	0.2728
60	-0.3305	0.3740	0.3126
120	-0.4157	0.4073	0.3357
180	-0.4575	0.4247	0.3476
240	-0.5863	0.4830	0.3863
Pendiente	-0.0027356	0.0008000	0.0005627
Ordenada	0.0000000	0.2954219	0.2559074
R ²	0.8314000	0.9275460	0.9170481

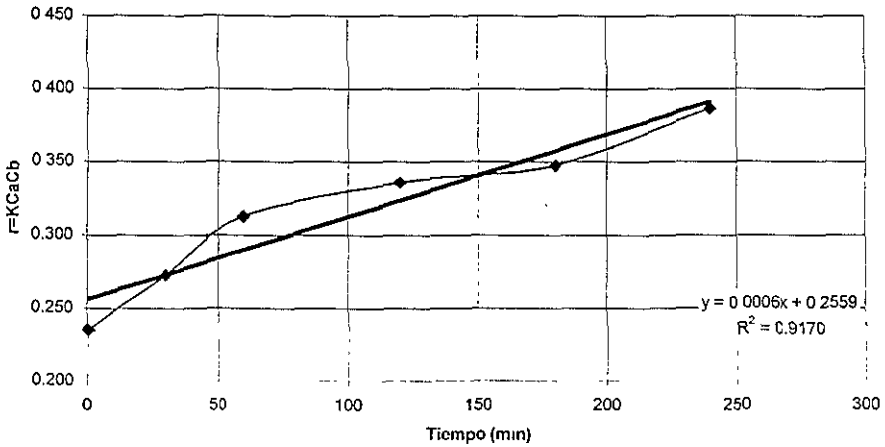
Método Integral
Ajuste a Pseudo Primer Orden



Método Integral Ajuste a Pseudo Segundo Orden, Tipo I



Método Integral Ajuste a Pseudo Segundo Orden, Tipo II



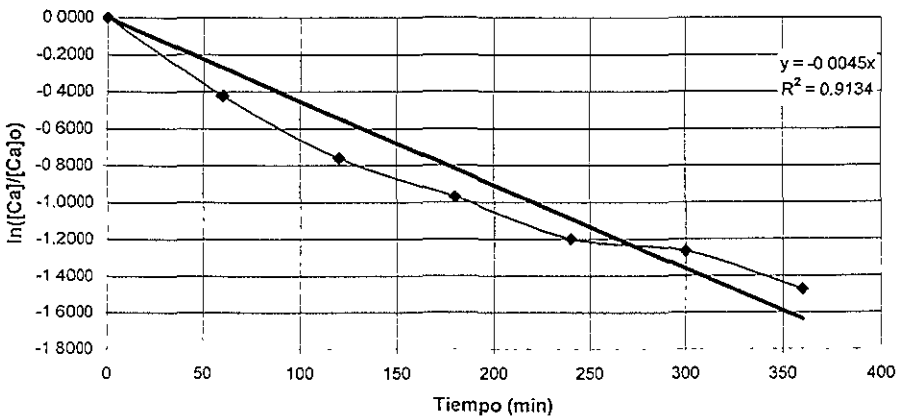
Los datos, en este caso, tienen una dispersión alta pero predomina el ajuste a un modelo de segundo orden tipo I.

V. Temperatura 50°C, 3ª Corrida

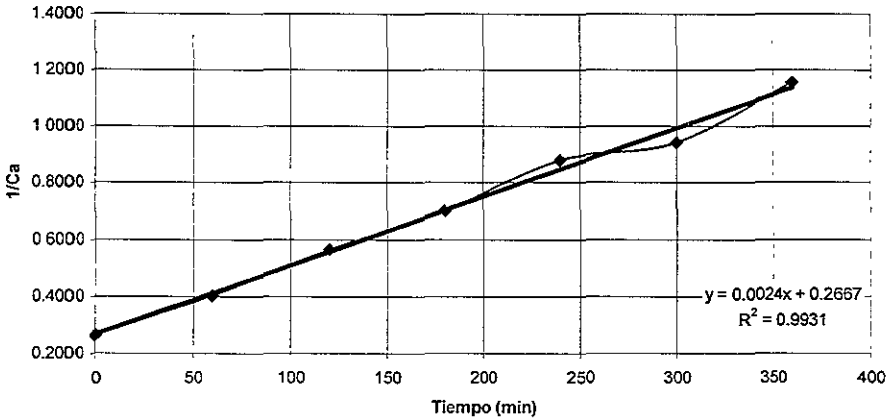
Tiempo	Moles Totales en el Reactor			Concentración Aparente Mol/L				Avance de Reacción	
	Ind Iodo	Perox	Oxirano	Iodo	Peroxido	Oxirano	Agua	Fracción de Avance	Eficiencia de epoxidación
0.00	0.5118	0.6654	0	3.774	4.907	0	4.0908	0.000	0.000
1.00	0.3355	0.5791	0.1587	2.474	4.270	1.170211	4.7272	0.344	0.900
2.00	0.2395	0.5178	0.2547	1.766	3.818	1.878528	5.1793	0.532	0.935
3.00	0.1935	0.4005	0.3007	1.427	2.954	2.217332	6.0438	0.622	0.945
4.00	0.1544	0.3776	0.3397	1.139	2.785	2.505449	6.2126	0.698	0.951
5.00	0.1441	0.3667	0.3431	1.063	2.705	2.529955	6.2930	0.718	0.933
6.00	0.1173	0.3616	0.3625	0.865	2.667	2.673296	6.3307	0.771	0.919

Tiempo [min]	Método Integral		
	Primer orden	2º Orden tipo 1	2º Orden tipo 2
0	0.0000	0.2649	0.23170
60	-0.4223	0.4042	0.33279
120	-0.7596	0.5663	0.43754
180	-0.9726	0.7007	0.51588
240	-1.1981	0.8780	0.60956
300	-1.2673	0.9409	0.64055
360	-1.4734	1.1562	0.73908
Pendiente	-0.0045474	0.0024159	0.0013748
Ordenada	0.0000000	0.2667238	0.2535501
R ²	0.9134000	0.9930924	0.9871249

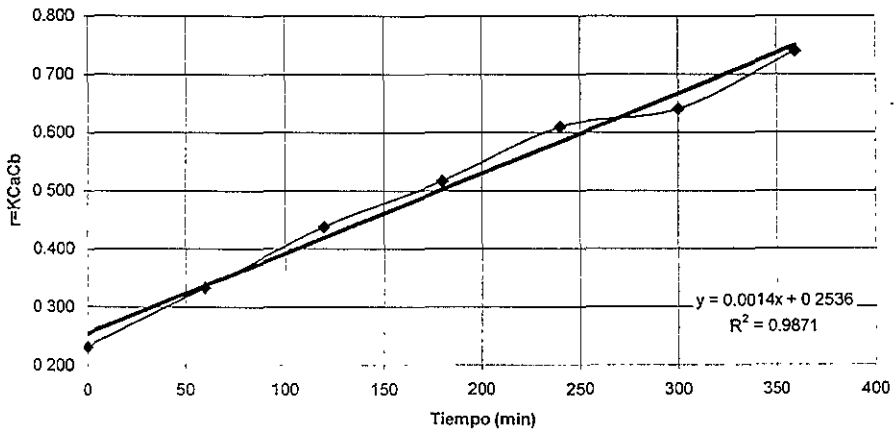
Método Integral Ajuste a Pseudo Primer Orden



Método Integral
Ajuste a Pseudo Segundo Orden, Tipo I



Método Integral
Ajuste a Pseudo Segundo Orden, Tipo II



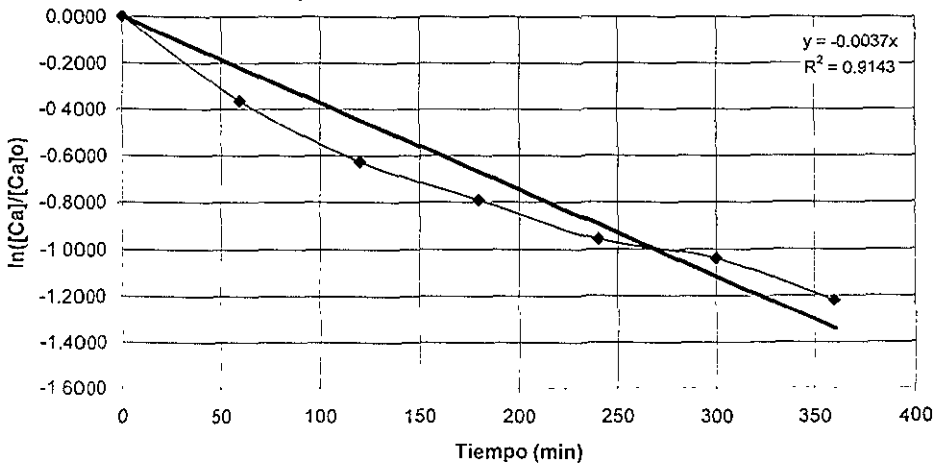
Esta corrida se realizó con el fin de corroborar los resultados obtenidos en las anteriores corridas a 50°C, los cuales habían sido muy dispersos.

VI. Temperatura 60°C, 1ª Corrida

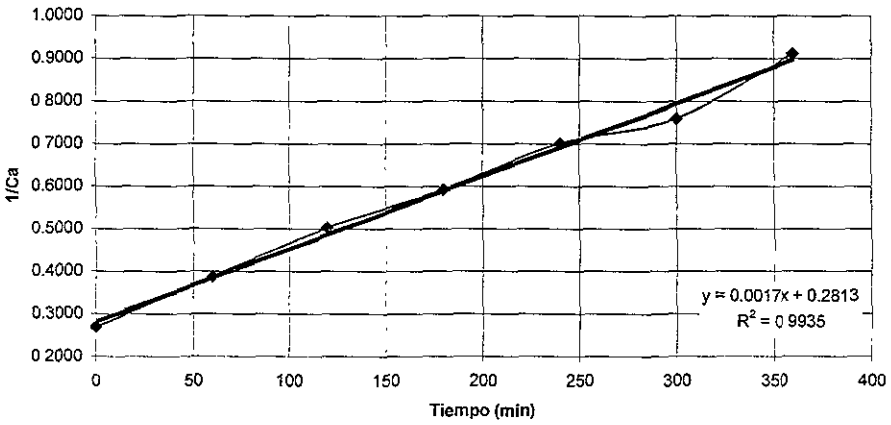
Tiempo	Moles Totales en el Reactor			Concentración Aparente Mol/L				Avance de Reacción	
	Ind Iodo	Perox	Oxirano	Iodo	Peroxido	Oxirano	Agua	Fracción de Avance	Eficiencia de epoxidación
0.0	0.5198	0.6622	0	3.723	4.742	0.000	4.5754	0.000	0.000
1.0	0.3607	0.5409	0.1448	2.583	3.874	1.037	5.4438	0.306	0.910
2.0	0.2779	0.4852	0.2276	1.990	3.475	1.630	5.8427	0.465	0.941
3.0	0.2358	0.4352	0.2697	1.689	3.117	1.932	6.2008	0.546	0.950
4.0	0.1992	0.3956	0.3063	1.427	2.833	2.194	6.4846	0.617	0.955
5.0	0.1839	0.3600	0.3087	1.317	2.578	2.211	6.7393	0.646	0.919
6.0	0.1533	0.3284	0.3325	1.098	2.352	2.381	6.9654	0.705	0.907

Tiempo [min]	Método Integral		
	Primer orden	2º Orden tipo 1	2º Orden tipo 2
0	0.0000	0.2686	0.2374
60	-0.3654	0.3871	0.3263
120	-0.6262	0.5025	0.4057
180	-0.7906	0.5922	0.4633
240	-0.9592	0.7010	0.5289
300	-1.0392	0.7593	0.5623
360	-1.2210	0.9108	0.6442
Pendiente	-0.0037268	0.0017080	0.0010807
Ordenada	0.0000000	0.2813446	0.2580566
R ²	0.9143000	0.9934628	0.9881530

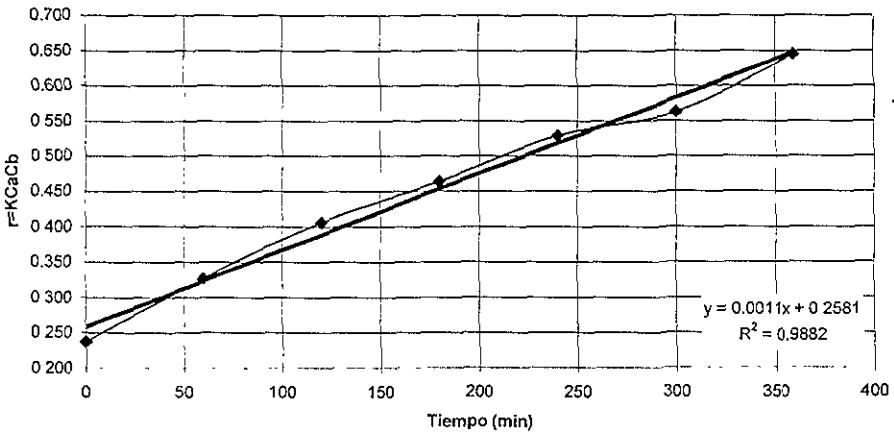
Método Integral
Ajuste a Pseudo Primer Orden



Método Integral
Ajuste a Pseudo Segundo Orden, Tipo I



Método Integral
Ajuste a Pseudo Segundo Orden, Tipo II



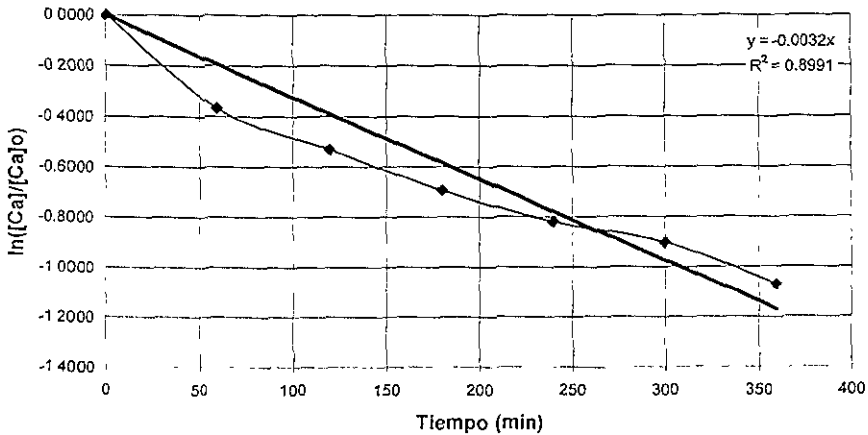
Con los resultados en esta corrida, se puede afirmar que el comportamiento de la reacción es de pseudo segundo orden.

VII. Temperatura 60°C, 2ª corrida

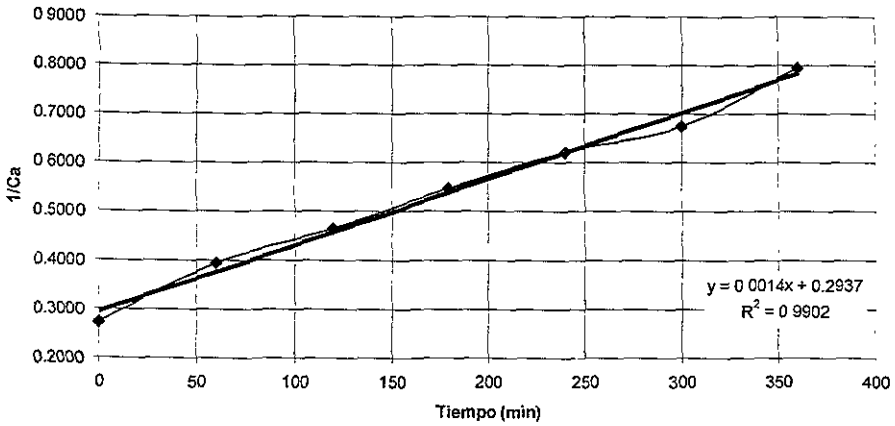
Tiempo	Moles Totales en el Reactor			Concentración Aparente Mol/L				Avance de Reacción	
	Ind. Iodo	Perox	Oxirano	Iodo	Peroxido	Oxirano	Agua	Fracción de Avance	Eficiencia de epoxidación
0.0	0.5127	0.6857	0	3.666	4.903	0.000	4.5994	0.000	0.000
1.0	0.3551	0.5969	0.1419	2.539	4.268	1.014	5.2341	0.307	0.900
2.0	0.3012	0.5273	0.1958	2.153	3.770	1.400	5.7321	0.413	0.925
3.0	0.2560	0.4736	0.2409	1.831	3.387	1.723	6.1157	0.501	0.939
4.0	0.2255	0.4402	0.2714	1.612	3.148	1.941	6.3545	0.560	0.945
5.0	0.2078	0.4004	0.2834	1.486	2.863	2.026	6.6394	0.595	0.929
6.0	0.1761	0.3685	0.3025	1.259	2.635	2.163	6.8673	0.657	0.899

Tiempo [min]	Método Integral		
	Primer orden	2º Orden tipo 1	2º Orden tipo 2
0	0.0000	0.2728	0.2350
60	-0.3674	0.3938	0.3209
120	-0.5321	0.4644	0.3670
180	-0.6944	0.5462	0.4173
240	-0.8214	0.6202	0.4603
300	-0.9033	0.6731	0.4897
360	-1.0686	0.7941	0.5532
Pendiente	-0.0032470	0.0013561	0.0008247
Ordenada	0.0000000	0.2936948	0.2577503
R ²	0.8991000	0.9902380	0.9829067

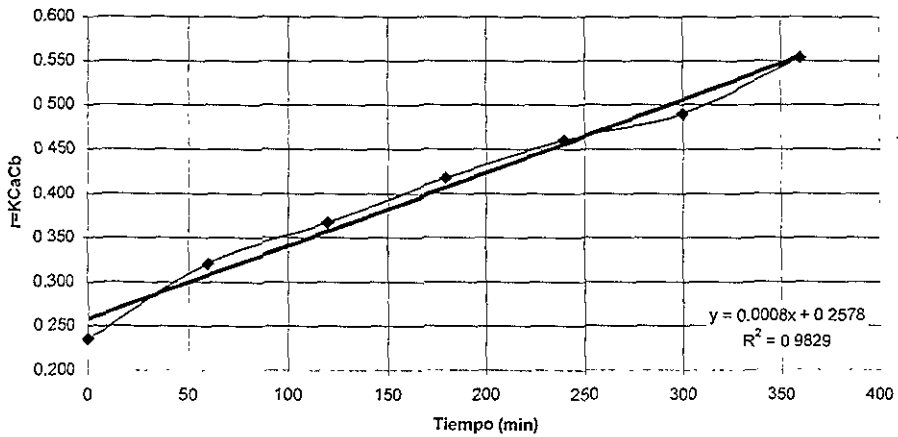
Método Integral
Ajuste a Pseudo Primer Orden



Método Integral
Ajuste a Pseudo Segundo Orden, Tipo I



Método Integral
Ajuste a Pseudo Segundo Orden, Tipo II



Por lo que se puede ver en las gráficas, las concentraciones ajustan a una cinética de pseudo segundo orden, del tipo I, por lo cual se trabajará con los datos obtenidos de esta forma.

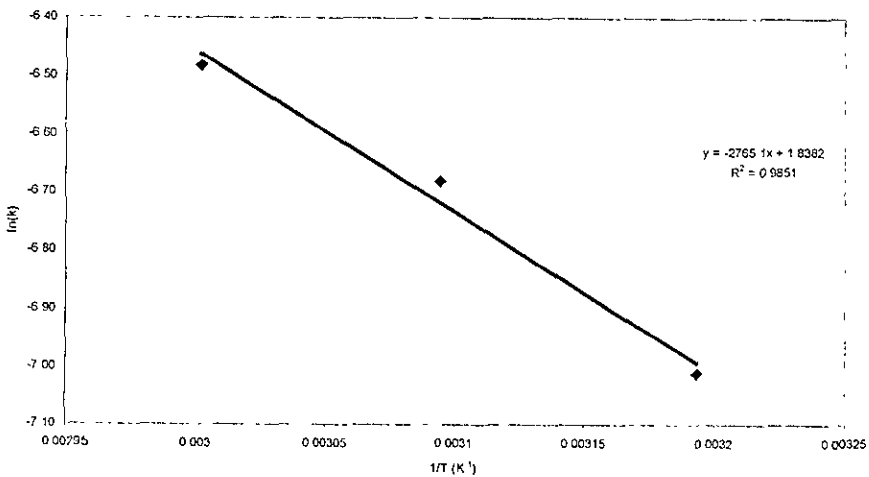
4.3 Determinación de los parámetros de la ecuación de Arrhenius

Con los datos de las constantes de velocidad k para cada una de las temperaturas, se obtienen los promedios y con éstos las constantes de la ecuación de Arrhenius, los cuales se presentan en la tabla 6. La ecuación de Arrhenius se reorganiza de la forma descrita en la ecuación 2 presentada en los antecedentes, para obtener las constantes A y E_a por ajuste lineal.

Tabla 6. Cálculo de las constantes de la ecuación de Arrhenius.

Temperatura [°C]	Cte. de velocidad de reacción (k) [L/(mol·min)]	Temperatura Promedio [°C]	[L/(mol·min)] k promedio	Temperatura [K]	1/T [1/K]	ln (k)
40	0.00087536	40	0.00090275	313.15	0.00319336	-7.01006154
40	0.00093015	50	0.00125470	323.15	0.00309454	-6.68085552
50	0.00054815	60	0.00153207	333.15	0.00300165	-6.48113768
50	0.00080001			$m =$	-2765.10818	
50	0.00241595			$b =$	1.83818242	
60	0.00170800			Energía de Activación (E_a) =	22989.1094	[J/mol]
60	0.00135613			Constante de Arrhenius (A) =	6.2851042	[L/(mol·min)]

Obtención de los Parámetros de Arrhenius



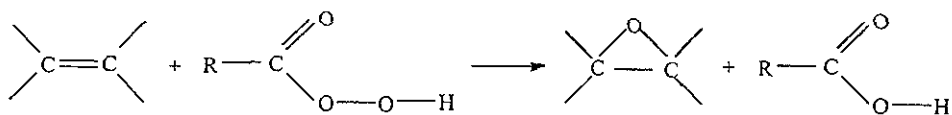
De esta forma se obtienen los datos suficientes para proponer la expresión que representa la cinética de la epoxidación de aceite de soya con peróxido de hidrógeno utilizando 10% de ácido fórmico como catalizador, de la forma siguiente:

$$r = A \cdot e^{\frac{Ea}{Rg \cdot T}} [C_{DE}]^2 = 6.285 \cdot e^{\frac{22989}{R \cdot T}} \cdot [C_{DE}]^2$$

El paso siguiente, una vez obtenida la ecuación anterior, es realizar el cálculo del reactor continuo y su perfil de temperatura.

4.4 Determinación del calor de reacción

Se realizó una revisión bibliográfica para buscar los valores de los calores de ruptura y formación de los enlaces que están involucrados en la reacción de epoxidación, en términos generales, la reacción es de la siguiente forma⁽¹⁷⁾:



En donde los enlaces que se rompen son: el doble enlace, un enlace carbono – oxígeno y un enlace oxígeno – oxígeno, esto según el mecanismo más aceptado para esta reacción; los enlaces que se forman son uno carbono – carbono y dos carbono – oxígeno (del anillo oxirano) además el enlace carbono – oxígeno del ácido fórmico. El cálculo es $\Delta H = (\text{Productos}) - (\text{Reactivos})$.

De tal forma que:

Tipo de Enlace	Energía de Formación (kcal/mol)
C = C	147
C – C	83
C – O	84
O – O	33

Reactivos: C=C, C-O, O-O: $147 + 84 + 33 = 264$ kcal/mol

Productos: C-C, 3(C-O). $83 + 3(84) = 335$ kcal/mol

$\Delta H = (\text{Reactivos}) - (\text{Productos}) = 264 - 335 = -71$ kcal/mol (ver página 55)

A continuación se presenta una tabla con los resultados de la corrida realizada para la determinación del calor de reacción experimental. En esta determinación el tiempo de reacción fue de 120 minutos, con el cual se pretende minimizar la existencia de disipación de calor al medio y además, el avance de la reacción ya puede ser bien identificado.

La carga se realizó con 109.5 g de aceite de soya, 35.5 g de peróxido de hidrógeno y 2.4 g de ácido fórmico, para tener concentración homogénea en el reactor y una buena dispersión de las dos fases, se colocó un pequeño agitador magnético, el cual fue movido a distancia con una parrilla de agitación como se mostró en el esquema del equipo (figura 6).

Datos del experimento

Masa de sustancias	Aceite de Soya [g]	109.5
	Peróxido 70% [g]	35.0
	Ácido fórmico [g]	2.4
	Agua [g]	3800
	Vidrio PIREX [g]	94.86
	Agitadores Magnéticos [g]	17.72

1)	Índice de iodo inicial	132 cg l/g
2)	Índice de iodo final	94 cg l/g
3)	Temperatura inicial [°C]	22
4)	Temperatura final [°C]	29

Con estos datos, se realiza el cálculo del calor absorbido por cada uno de los materiales, la suma de todos estos calores será el calor de reacción, esto es:

Masa [g]	Cp [cal/g°C]	ΔT [°C]	Valor ΔH [cal]
109.50	0.445	7	341.09
35.30	0.730	7	180.38
2.45	0.150	7	2.57
1510.00	1.000	7	10570.00
94.86	0.200	7	132.80
17.72	0.220	7	27.29
			11254.14

El calor de reacción debe ser obtenido por mol de moléculas reaccionadas, para esto se realiza el cálculo de los moles reaccionados en el tiempo que se dejó transcurrir la reacción y luego el valor del calor que ya se obtuvo es dividido por los moles que reaccionaron; en este caso nos basaremos en los moles de doble enlaces que reaccionaron.

Índice de yodo		Dif. de índice de yodo	Moles de dobles enlaces consumidos	Calor de reacción por mol [kcal/mol]
Inicial	Final			
132	94	38	0.1638	68.699*

* ver página 54

El valor que se obtiene experimentalmente del calor de reacción es un poco menor al que se obtiene por el método de disociación de enlace, sin embargo las pérdidas de calor en el rústico calorímetro que se construyó pudieron determinar esta diferencia.

Si la capacidad que se requiere de producción es de 15 toneladas / día de aceite de soya epoxidado, se requiere entonces transformar 15,000 kg / día de aceite de soya, aproximadamente 76.773 kgmol / día de dobles enlaces, el calor total de reacción a remover sería **219,760.85 kcal / hr.**

CAPÍTULO 5

CÁLCULO DEL REACTOR

El proceso de producción de aceite epoxidado de soya es comúnmente del tipo "batch", la reacción tiene la característica de ser lenta y además fuertemente exotérmica, por lo cual para poder controlar la temperatura se requiere de agregar el peróxido de hidrógeno por adiciones, de tal forma que la temperatura no se dispare, esta situación provoca tiempos de operación de hasta 36 horas por lote.

La finalidad de este trabajo es encontrar una mejor alternativa para este proceso con lo que se podrá disminuir el tiempo de operación del mismo. Debido a lo anterior, se requiere diseñar un reactor continuo para producción de aceite epoxidado de soya, para lo cual se analizará la posibilidad de utilizar varios reactores de tanque agitado y compararla con la alternativa de emplear un reactor tipo tubular con recirculación.

Adicionalmente, para retirar la gran cantidad de calor liberado por la reacción es necesario la implementación de una chaqueta de enfriamiento ya sea a lo largo de todo el reactor tubular o en los tanques como serpentín en la pared e interno.

Por otra parte, para lograr el índice de oxirano deseado en el producto, el avance de la reacción debe ser de cuando menos 97% de los dobles enlaces alimentados al reactor, el cual representa un valor final de índice de iodo de 4.0 [mg I/g] y además considerando una eficiencia de conversión mínima de 95.5%. Esta eficiencia es obtenida tomado en cuenta los datos experimentales obtenidos del reactor de laboratorio y como se puede observar, depende fuertemente de la cantidad de ácido en el reactor y de la cantidad de agua, ya que ésta favorece la inversión del equilibrio en favor del ácido y no del perácido.

5.1 Reactor de tanque con agitación

Para este sistema lo que aparentemente es más viable, es la utilización de reactores continuos de tanque agitado en serie, ya que la agitación en estos es más homogénea y no existe problema de separación de fases, es decir, se forma una emulsión estable; este tipo de reactor favorece la operación a temperatura constante porque es más fácil remover calor con él, como la reacción es exotérmica, se puede controlar mejor la temperatura y de esta forma lograr un índice de oxirano de mayor calidad

La experiencia en los reactores por lotes indica que el oxirano es mejor a temperatura constante y que una adición rápida de peróxido de hidrógeno acelera la reacción y da mejor calidad de oxirano. Sin embargo, la restricción del control de temperatura evita que el proceso se lleve a cabo de esta forma, por tanto es probable que para realizar esta reacción en tanques agitados sea necesario el tener un buen sistema de enfriamiento, capaz de retirar todo el calor que se genera en la reacción. Otro inconveniente que surge es que la reacción es lenta, según muestran los resultados experimentales, y los Rectores Contínuos de Tanque con Agitación (**RCTA**), son muy ineficientes a altas conversiones, que es precisamente lo que se requiere en este sistema, para lograr una buena eficiencia de conversión de dobles enlaces a oxiranos.

5.2 Reactor tubular

Uno de los motivos más importantes de este estudio es el encontrar la forma de lograr un avance de reacción tal que se logre índices de oxirano de 7.0, lo cual representa una excelente calidad de producto, mismo que es muy complicado obtener en el proceso por lotes requiriendo de muchas horas de reacción. Esto hace pensar en que es factible utilizar un reactor tubular, ya que proporciona un tiempo de residencia mayor y una buena eficiencia a conversiones

altas; aunque no se tiene una temperatura constante, en éste tipo de reactor se tiene la ventaja de acelerar un poco más a la reacción por utilizar una temperatura mayor de operación sin favorecer la descomposición del peróxido de hidrógeno

El sistema de reacción tiene la adversa característica de ser heterogéneo líquido – líquido, lo cual complica mucho su predicción y diseño. Para determinar la cinética, se consideró una pseudo constante de velocidad, aunque la agitación en el reactor era mecánica y relativamente brindaba una emulsión homogénea que se puede suponer como una agitación ideal, como se requiere para establecer el modelo cinético. En este punto, el reactor tubular también se supone ideal, sin embargo eso implica mezclado radial perfecto, lo cual ya es complicado en un reactor homogéneo; por esta razón, con el fin de acercar el sistema a esta característica se concibe la intervención de mezcladores estáticos colocados en la línea justo antes de entrar al reactor

Los mezcladores estáticos no garantizan mezclado ideal para el reactor pero si garantizan una emulsión uniforme, lo cual no sería posible si no se consideran, además acerca a la operación del mezclado radial

Otro factor importante es la velocidad del fluido en el reactor, para lograr un avance de reacción alto es necesario un volumen alto, este volumen se consigue ajustando la longitud y diámetro. Tomando de antecedente que para este sistema el tiempo de residencia es grande, al mover la longitud del reactor puede llegar a ser tan grande que no sea costeable, por lo que es necesario manipular la magnitud del diámetro, no obstante esto afectaría la velocidad, por lo que se necesita un diámetro capaz de poder mantener la emulsión por un tramo de longitud considerable del reactor y así se evitaría el tener que colocar muchos mezcladores estáticos y a su vez bombas de gran capacidad para meter los fluidos al reactor, por la cantidad enorme de caída de presión provocada por la presencia de estos mezcladores.

Para la situación descrita anteriormente, se propone un reactor multitubular, para que de esta manera, por dentro de un banco de tubos se dé la reacción de epoxidación y por la coraza se haga pasar el fluido de enfriamiento, en primera instancia agua. Esta forma del reactor además de beneficiar con la velocidad y la estabilidad de la emulsión, proporciona una enorme ventaja en la manera de retirar el calor generado por la misma reacción, ya que el área de contacto para el enfriamiento se hace mucho mayor que utilizando un tipo doble tubo.

5.3 Cálculo del reactor continuo

Se realizará el cálculo para un RCTA o mejor dicho, para una batería de RCTA's en serie y para un reactor tubular continuo, considerando mezclado ideal. Adicionalmente se llevará a cabo una comparación que discrimine cual de los dos tipos de reactor es mejor utilizar para un proceso en continuo y cual representaría menor costo de construcción, mantenimiento y operación.

TABLA 7. Datos del balance de materia del proceso.

	Alimentación al Reactor		Salida del Reactor	
	Mol/hr	Fracción mol	Mol/hr	Fracción mol
Aceite de Soya	3200.0	0.31305	96.0	0.00939
H ₂ O ₂	3680.0	0.36005	110.4	0.01080
HCOOH	320.0	0.03130	320.0	0.03130
Aceite Epoxidado	0.0	0	3104.0	0.30366
Agua	3022.0	0.29563	6591.6	0.64484
TOTAL	10222.0		10222.0	

TABLA 8. Alimentación al reactor en términos de flujos máscicos de materias primas.

Aceite de Soya	650 kg/hr	$\rho = 0.92 \text{ kg/L}$	$\mu = 70 \text{ cP}$
Peróxido de hidrógeno al 70%	155.55 kg/hr	$\rho = 1.19 \text{ kg/L}$	$\mu = 1 \text{ cP}$
Ácido fórmico al 95%	14.82 kg/hr	$\rho = 1.22 \text{ kg/L}$	$\mu = 1 \text{ cP}$

5.3.1 Cálculo de la batería de reactores continuos de tanque agitado

A) Secuencia de cálculo

Se considera el volumen de un solo tanque necesario para obtener el 97% de conversión en la reacción de epoxidación y se toman en cuenta los datos de alimentación y las propiedades de las sustancias reaccionantes, mencionadas a continuación.

Para simplificar esta secuencia de cálculo se hizo uso de los siguientes subíndices:

DE: Corresponde a los dobles enlaces

PE: Corresponde al peróxido de hidrógeno

W: Corresponde al agua

OX: Corresponde a los grupos epóxido

AF: Corresponde al ácido fórmico

Propiedades físicas de las sustancias que entran en el reactor:

Peso Molecular:

$$PM_{DE} = 195.38 \frac{mg}{mol}$$

$$PM_{PE} = 34 \frac{mg}{mol}$$

$$PM_{OX} = 211.38 \frac{mg}{mol}$$

$$PM_W = 18 \frac{mg}{mol}$$

$$PM_{AF} = 46 \frac{mg}{mol}$$

Densidades:

$$\rho_{DE} = 0.923 \frac{mg}{mL}$$

$$\rho_{PE} = 1.22 \frac{mg}{mL}$$

$$\rho_{OX} = 1 \frac{mg}{mL}$$

$$\rho_{AF} = 1.11 \frac{mg}{mL}$$

* El peso molecular del aceite de soya, corresponde a los gramos de aceite en los que está contenido un mol de dobles enlaces según el índice de iodo promedio. Para el epoxidado de soya este peso molecular considera la adición de una molécula de oxígeno al doble enlace del aceite

Calor específico de cada componente ⁽²²⁾:

$$C_{p_{H_2O}} = PM_{H_2O} \left(0.445 \frac{BTU}{lbR} \right) \quad C_{p_W} = PM_W \left(1 \frac{BTU}{lbR} \right) \quad C_{p_{Fe}} = 0.73 \frac{cal}{Kmol}$$

$$C_{p_{Al}} = PM_{Al} \left(0.15 \frac{BTU}{lbR} \right)$$

Viscosidad:

$$\mu_{DL} = 35cP \quad \mu_{OX} = 420cP \quad \mu_W = 1cP$$

$$\mu_{Al} = 1.8cP \quad \mu_{Fe} = 1cP$$

Los flujos molares de alimentación de cada reactivo son los siguientes:

$$DE_0 = 3200 \frac{mol}{hr} \quad OX_0 = 0 \frac{mol}{hr} \quad AF_0 = 3200 \frac{mol}{hr}$$

$$PE = DE_0 * 1.15 \quad W_0 = \frac{PE_0 * PM_{Fe} * 0.42857 + AF_0 * PM_{Al} * 0.05263}{PM_H}$$

Se considera que el reactor opera de forma ideal, es decir que el mezclado radial es cercano a perfecto

Los moles totales son:

$$Mt = DE_0 + OX_0 + PE_0 + W_0 + AF_0$$

$$Mt = 1.349 \cdot 10^4 \frac{mol}{hr}$$

La fracción mol de cada especie en el reactor esta dada por la siguiente función, donde "Componente" se refiere al número de moles de la especie a determinar

$$X(\text{Componente}) = \frac{\text{Componente}}{Mt}$$

El flujo volumétrico en el reactor esta dado por:

$$q = AF_0 \frac{PM_{Al}}{\rho_{Al}} + PE_0 \frac{PM_{Pb}}{\rho_{Pb}} + W_0 \frac{PM_W}{\rho_W} + DE_0 \frac{PM_{DL}}{\rho_{DL}}$$

$$q = 972.12 \frac{L}{hr}$$

El valor de x final es:

$$x = \frac{DE_0}{Mt} * 0.97 \quad x = 0.23$$

La temperatura de operación es: $T = 333.15K$ (60 °C)

El volumen de un solo reactor esta dado de la siguiente expresión.

$$V_R = q * \left(\frac{C(DE(x)) - C(DE_0)}{-r(x,T)} \right) \quad V_{R_s} = 947.735 \text{ m}^3$$

Es evidente que el volumen es extraordinariamente grande, por lo que podríamos pensar que se requiere de un recipiente de las siguientes dimensiones

Superficie cuadrada:

$$\text{Longitud} = 12m$$

$$\text{Area} = \text{Longitud}^2$$

$$\text{Altura} = \frac{V_R}{\text{Area}}$$

$$\text{Altura} = 7m$$

Si se considera la utilización de cuatro reactores de volúmenes iguales, para lograr la misma conversión, donde C_1 , C_2 , C_3 y C_4 son las correspondientes concentraciones de salida de cada reactor, se tiene:

$$C_0 = C(DE_0) \quad C_4 = C(DE(x))$$

$$k(T) = A * e^{-\frac{Ea}{RgT}}$$

Se realiza el cálculo por sustituciones múltiples, para encontrar el volumen de los reactores, para tiempo de residencia idéntico, es decir, volumen de cada reactor idéntico, y una vez conocida la concentración de entrada y de salida se resuelve la ecuación resultante de las sustituciones para el valor de V_r o volumen del reactor.

$$C_3(V_r) = C_4^2 * k(T) * \frac{V_r}{q} + C_4$$

$$C_2(V_r) = C_3(V_r)^2 * k(T) * \frac{V_r}{q} + C_3(V_r)$$

$$C_1(V_r) = C_2(V_r)^2 * k(T) * \frac{V_r}{q} + C_2(V_r)$$

$$f(V_r) = V_r - \frac{C_1(V_r) - C_0}{-C_1(V_r)^2 * k(T)} * q$$

La solución de $f(V_r)=0$ es:

$$v_r = \text{root}(f(V_r), V_r) \dots v_r = 15.714 m^3$$

Concentración de dobles enlaces al entrar al primer reactor:

$$C_0 = 3.292 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Concentración de dobles enlaces al salir del primer reactor:

$$C_1(V_r) = 0.719 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Concentración de dobles enlaces al salir del segundo reactor.

$$C_2(V_r) = 0.281 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Concentración de dobles enlaces al salir del tercer reactor:

$$C_3(V_r) = 0.153 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Concentración de dobles enlaces al salir del cuarto reactor:

$$C_4 = 0.099 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Comúnmente tanques de este tamaño manejan alturas de 3.5 a 4 m y diámetros de 2 a 2.5 m, dependiendo de las necesidades de transmisión de calor, en este caso nos conviene un tanque más alto para tener una chaqueta de enfriamiento mejor

El calor que se requiere retirar en cada reactor por producto de la reacción, para mantener la temperatura de reacción a 60 °C es el siguiente.

$$Q_{r1} = \Delta H_r * \left(\frac{C_0 - C_1(V_r)}{C_r} \right) * M_t$$

$$Q_{r1} = -3.045 * 10^6 \frac{\text{BTU}}{\text{hr}}$$

El valor promedio del coeficiente global de transferencia de calor para operación aceite - agua es de:

$$U_1 = 50 \frac{\text{BTU}}{\text{hrft}^2\text{R}} \text{ Suposición constante }^{(16)}$$

Si se cuenta con agua a 23 °C y la temperatura final del agua puede ser de hasta 32 °C, se requiere de un flujo de agua enfriamiento para el primer reactor de:

$$\Delta T = 9K \quad F_{cool} = \frac{-Q_{r1}}{\left(\frac{Cp_w}{PM_w}\right) * \Delta T * \rho_w} \quad F_{cool} = 375.422 \frac{gal}{min}$$

Para obtener el área de transferencia necesaria, se calculo el LMTD, esto es:

$$LMTD_1 = \left[\frac{(60 - 32) - (60 - 23)}{\ln\left(\frac{60 - 32}{60 - 23}\right)} \right] * K \quad LMTD_1 = 32.291 \cdot K$$

El área respectiva será.

$$A_{cool} = \frac{-Q_{r1}}{U_1 * LMTD_1} \quad A_{cool} = 97.35m^2$$

Está es el área necesaria para retirar el calor generado en el reactor y mantener la temperatura constante, está área equivale a tener enchaquetada toda la pared del reactor y además contar con un serpentín interno, que es una construcción muy común en este tipo de reactores. Sin embargo hay que tomar en cuenta que la carga calorífica en el primer reactor no es definitiva sobre el agua de enfriamiento, ya que además la alimentación se realiza a temperatura ambiente y algo del calor generado es absorbido por la masa reactante para calentarse hasta 60 °C. Por otra parte en los siguientes tres reactores la carga calorífica generada es mucho menor, ya que la conversión en cada uno de ellos es menor que en el primero.

B) Descripción del Reactor

Se requieren de 4 tanques con serpentín de enfriamiento interno de 1.5" de diámetro cedula 40 en acero inoxidable industrial, y chaqueta de enfriamiento en la pared con medias cañas de tubería de 1.5", los reactores deben ser de fondo cónico para proporcionar mejor agitación y tapa superior toriesférica. El volumen de los tanques es 15 m^3 con diámetro de 2.5 m y una altura de 3.5 m con un ángulo del cono del fondo de 15° . El material de construcción es acero inoxidable 304 de calibre 10 DWG. El primer reactor tiene dos alimentaciones de 1.5", en la parte superior, la alimentación de aceite de soya se realiza por una de estas y una mezcla de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno por la otra; tiene dos salidas inferiores, una lateral, para conectar al siguiente reactor y una en el fondo para drenar y limpieza. Los otros dos reactores sólo constan de una entrada superior y las mismas dos salidas inferiores que el primer tanque. En la parte superior tendrán una tapa circular de 0.65 m de diámetro. Cada uno contará con su agitador acoplado a un reductor de velocidad en el centro del tipo paleta. Cada reactor se ubicará uno más abajo del otro en orden 1, 2, 3 y 4 con la finalidad de que por gravedad se transfiera la masa reactante de uno a otro.

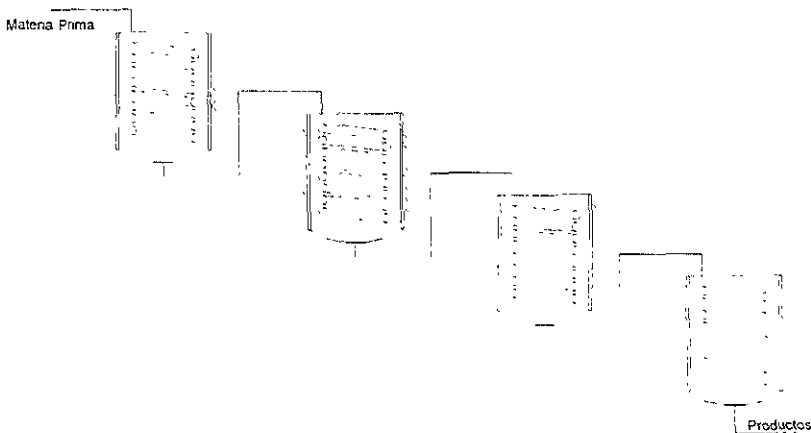


Figura 8. Esquema básico de la batería de reactores RCTA.

5.3.2 Cálculo del reactor tubular continuo

A) Secuencia de cálculo

Tomando como base los datos de la alimentación y las propiedades que se utilizan en la secuencia para calcular la batería de reactores continuos de tanque agitado, se realiza el cálculo del reactor tubular. En este caso, se define las concentraciones iniciales para una sola pasada por el reactor y se propone una conversión final que se acerque a un índice de oxirano de 7.0, tomando en cuenta que la eficiencia de epoxidación es del orden del 96%.

Se considera que el reactor opera de forma ideal, es decir que el mezclado radial es cercano a perfecto

Los moles totales son:

$$M_t = DE_0 + OX_0 + PE_0 + W_0 + AF_0$$

$$M_t = 1.349 \cdot 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

La fracción mol de cada especie en el reactor esta dada por la siguiente función, donde componente es el número de moles de la especie a determinar:

$$X(\text{Componente}) = \frac{\text{Componente}}{M_t}$$

El flujo volumétrico en el reactor esta dado por:

$$q = AF_0 \frac{PM_{Al}}{\rho_{Al}} + PE_0 \frac{PM_{Et}}{\rho_{Et}} + W_0 \frac{PM_w}{\rho_w} + DE_0 \frac{PM_{Df}}{\rho_{Df}}$$

$$q = 972.12 \frac{L}{hr}$$

Se define "x" como la fracción de consumo de dobles enlaces con respecto a los moles totales que entran al reactor.

$$x_{max} = \frac{DE_0}{Mt} \quad \text{por tanto : } x_{max} = 0.237$$

en el inicio del reactor la fracción de avance de reacción es: $x = 0$

Por lo tanto los balances de materia para cada una de las especies en el reactor son las siguientes:

$$\begin{aligned} DE(x) &= DE_0 - Mt * x & OX(x) &= OX_0 + Mt * x & AF(x) &= AF_0 \\ PE(x) &= PE_0 + Mt * x & W(x) &= W_0 + Mt * x \end{aligned}$$

Se define la cinética de la reacción como segundo orden sustentado en los resultados experimentales y las constantes de Arrhenius, según los datos de la constante de velocidad para diferentes temperaturas.

Las constantes de Arrhenius son:

$$\begin{aligned} \text{Energía de Activación:} & \quad \bar{E}_a = 19454.16334 * \frac{J}{mol} \\ \text{Constante Pre-exponencial.} & \quad A = 6.285104201 * \frac{L}{mol \cdot min} \\ \text{Constante universal de los Gases:} & \quad R_g = 8.314 * \frac{J}{mol \cdot K} \end{aligned}$$

Experimentalmente se concluyó que el modelo cinético que más ajustaba los datos obtenidos es el de cinética de segundo orden, por tanto la ecuación de cinética es:

$$r(x, T) = A * e^{-\frac{\bar{E}_a}{R_g T}} * \left(\frac{DE(x)}{q} \right)^2$$

Para el balance de calor se utiliza el calor de reacción, el cual se determinó experimentalmente:

$$\Delta H_r = -304800 \frac{J}{mol}$$

El Cp de la mezcla reaccionante esta dado por la siguiente ecuación donde se calcula por promedio ponderado:

$$Cp(x) = \left(\frac{DE(x)}{Mt} \right) * Cp_{DM} + \left(\frac{W(x)}{Mt} \right) * Cp_W + \left(\frac{PE(x)}{Mt} \right) * Cp_{PL} + \left(\frac{AF(x)}{Mt} \right) * Cp_{AL}$$

Con estos datos se puede plantear entonces el balance de masa y energía sobre el reactor. El balance de masa diferencial para un reactor tubular dice: $r \cdot dV = Mt \cdot dx$; sin embargo se pone la ecuación en función la longitud del reactor, ya que la geometría del tubo no varia y se toman en cuenta las siguientes consideraciones:

Longitud inicial del reactor: $z = 0m$

Diámetro (constante de la geometría del tubo) $d = 2in$

En este caso se propone la existencia de un solo tubo de diámetro 2", esto puede ser modificado para aplicar a la presencia de un banco de tubos de diámetro pequeño, el cual da mayor volumen, por tanto mayor conversión y adicionalmente mejor velocidad de flujo, lo cual puede ser conveniente para mantener la dispersión

Para realizar los cálculos con la ecuación cinética es necesario determinar la concentración de los dobles enlaces en la mezcla reaccionante, esto es:

Función para determinar la concentración de cualquier especie en el reactor

$$C(\text{Componente}) = \frac{\text{Componente}}{q}$$

De esta forma quedan definidas todas las funciones que se necesitan para resolver el reactor. Se realizará el cálculo por medio del método de RUNGE-KUTTA, con esto se obtendrá un perfil para la temperatura y la concentración con respecto a la longitud del reactor:

Condiciones iniciales:

$$\Delta z = 50 \text{ cm}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

Por tanto para el balance de masa la ecuación queda:

$$dx = r \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4 \cdot Mt} dz$$

En términos de diferencias finitas y en forma de función la ecuación es:

$$\Delta x(x, T) = r(x, T) \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4 \cdot Mt} \cdot \Delta z$$

Para el modelo que se utilizará de diseño del reactor, éste no es adiabático, por lo cual tendremos que diseñar también el coeficiente de transferencia de calor del fluido de enfriamiento, considerado como agua. De tal forma que:

La temperatura del agua de enfriamiento es:

$$T_c = 295 \text{ K}$$

$$h_0(T) = 25 * \frac{BTU}{hr \cdot ft^2 \cdot R} \quad \text{Suposición constante, solo en esta hoja de cálculo, }^{(16)}$$

Para el balance de energía la ecuación es de la siguiente forma.

$$dT = \frac{\pi \cdot d \cdot h_0 \cdot (T_s - T) - r \cdot \Delta H \cdot \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot dz}{Mt \cdot Cp}$$

En términos de diferencias finitas y en forma de función la ecuación es:

$$\Delta T(x, T) = \frac{\pi * d * h_0(T) * (T_s - T) - r(x, T) * \Delta H, * \pi * \frac{d^2}{4} * \Delta z}{Mt * Cp(x)}$$

Para realizar el cálculo por el método de RUNGE-KUTTA de 4º orden es necesario evaluar para el tiempo cero la velocidad y de ahí partir, adicionalmente es necesario definir una matriz que contenga el perfil de concentraciones y de temperatura junto con su correspondiente longitud. Dicha matriz se designa con el nombre "F".

Primeros valores de los perfiles de avance de reacción y temperatura.

$$i = 1 \quad \phi z_1 = 0m \quad \phi x_1 = x \quad \phi T_1 = T$$

Ecuaciones para evaluar los valores del método:

$$k_0 = \Delta v(\phi x_i, \phi T_i) \quad k_0 = 1.194 \cdot 10^4$$

$$w_0 = \Delta T(\phi x_i, \phi T_i) \quad w_0 = 0.242 \cdot K$$

$$k_1 = \Delta v(\phi x_i + \frac{k_0}{2}, \phi T_i + \frac{w_0}{2}) \quad k_1 = 1.197 \cdot 10^4$$

$$w_1 = \Delta T \left(\phi x_i + \frac{k_0}{2}, \phi T_i + \frac{w_0}{2} \right) \quad w_1 = 0.239 \cdot K$$

$$k_2 = \Delta x \left(\phi x_i + \frac{k_1}{2}, \phi T_i + \frac{w_1}{2} \right) \quad k_2 = 1.197 \cdot 10^{-4}$$

$$w_2 = \Delta T \left(\phi x_i + \frac{k_1}{2}, \phi T_i + \frac{w_1}{2} \right) \quad w_2 = 0.239 \cdot K$$

$$k_3 = \Delta x \left(\phi x_i + k_2, \phi T_i + w_2 \right) \quad k_3 = 1.2 \cdot 10^{-4}$$

$$w_3 = \Delta T \left(\phi x_i + k_2, \phi T_i + w_2 \right) \quad w_3 = 0.237 \cdot K$$

Entonces el cálculo de los valores del siguiente punto en el perfil de avance y temperatura, con respecto a la longitud del reactor se hace con las siguientes ecuaciones:

$$\phi z_{i+1} = \phi z_i + \Delta z \quad \phi z_2 = 0.5 \cdot m$$

$$\phi x_{i+1} = \phi x_i + \frac{1}{6} (k_0 + 2k_1 + 2k_2 + k_3) \quad \phi x_2 = 0.00012$$

$$\phi T_{i+1} = \phi T_i + \frac{1}{6} (w_0 + 2w_1 + 2w_2 + w_3) \quad \phi T_2 = 298.239 \cdot K$$

i = 1

De esta forma continua el cálculo de los nuevos valores de la cantidad de moles en el reactor y la nueva temperatura en este punto. Estos cálculos se realizan por medio de un programa de cómputo, cuyo listado se encuentra en el apéndice IV, donde se toma en cuenta la variación del calor específico con la temperatura, en los componentes donde había datos disponibles; además no se considera constante el valor de coeficiente de transferencia de calor. Adicionalmente en el programa se propone la utilización de un equipo multitubular para lograr una mejor velocidad del fluido de reacción.

Los resultados de corridas para un reactor de un solo paso y un reactor de recirculación ambos de 5 tubos de $\frac{1}{2}$ " con una coraza de 2.5" y secciones de 6 m de longitud, se presentan en la siguiente tabla además de varias relaciones de recirculación y su efecto en la longitud del reactor.

Tabla 9. Resultados de corridas efectuadas para un reactor tubular

Corrida	Moles de "DE" _{Ini}	Moles de "DE" _{Fin}	Conversión de "DE"	Conversión en el Reactor	Longitud Total	Razón de Recirculación
1	3200	95.37	97.02%	0.30372	22908 m	0.0
2	3200	95.99	97.00%	0.27335	25404 m	10%
3	3200	95.98	97.00%	0.22779	30336 m	25%
4	3200	95.96	97.00%	0.15186	44721 m	50%
5	3200	96.05	96.99%	0.06074	103308m	80%

Los resultados indican que para un equipo de un solo paso, la longitud del reactor necesaria para alcanzar 97% de conversión debe ser de 22,908 m y la temperatura de operación superior a los 60 °C. Para el caso de un RTC con recirculación, la longitud total del reactor debe ser mayor que la del reactor lineal, a pesar de que la conversión necesaria en el reactor debe ser baja, debido al efecto que produce el número de moles totales en la fracción de avance, ya que conforme crece el flujo de moles totales, la fracción disminuye para una misma distancia.

La opción en este caso es cambiar el volumen del reactor, haciendo mayor el diámetro o adicionando más tubos. Esta opción se presenta en la siguiente tabla donde para cada factor de recirculación se hace un cambio en el número de tubos para tratar de neutralizar el efecto del aumento en el flujo molar

Tabla 10. Resultados de corridas efectuadas para un reactor tubular con recirculación modificando el área de flujo.

Corrida	Flujo Mol total en el reactor	Número de tubos	Área de flujo del reactor ^(*)	Conversión en el Reactor	Longitud Total	Razón de Recirculación
1	10220.0	5	0.5376 in ²	0.30372	22908 m	0.0
2	11355.6	10	1.0752 in ²	0.27335	12720 m	10%
3	13626.7	12	1.2902 in ²	0.22779	12672 m	25%
4	20440.0	19	2.0429 in ²	0.15186	11784 m	50%
5	51100.0	48	5.1610 in ²	0.06074	8340 m	80%

(*)Esta área considera la utilización de tubos DWG 16, con diámetro externo idéntico a diámetro nominal y espesor de pared 0.065 in

Aparentemente la mejor opción es la última, en la cual se requiere un reactor de 8,340 m, con 48 tubos de ½" y proporción de recirculación de 80% para lograr un avance de reacción de 97.00 %, lo cual representa un índice de oxirano de 7.0, siempre y cuando la eficiencia de epoxidación se encuentre alrededor del 95.5%. Este reactor presenta la desventaja del gasto energético en bombeo de la recirculación debido a que el flujo es alto.

Aunque en apariencia puede ser una buena opción, en el aspecto de construcción, el reactor es gigantesco, ya que si se toma en cuenta que un tramo del reactor mide 6 m, se requieren 1,390 tramos, que son de 6" para poder contener además 48 tubos de ½" de los cuales se requerirían 66,720 tramos de 6 m, que es como se venden comercialmente.

El aspecto de transferencia de calor pasa a un segundo término en estos casos, ya que el área para poder remover el calor de reacción es tan grande y la reacción tan lenta, que la temperatura a lo largo del reactor se mantiene casi constante e igual a la temperatura del fluido que va por la chaqueta de

enfriamiento, incluso en los cálculos la temperatura de la chaqueta se puso a 75 °C para favorecer un poco la velocidad de la reacción.

B) Descripción del reactor

El reactor deberá constar de una estructura rectangular de 6 m de largo por 1.8 m de alto y 2 m de ancho, con divisiones horizontales de 0.30 m, donde se colocaran varias secciones del reactor de 6 m de longitud, con coraza de 4". Cada sección estará conectada continuamente a otra de la misma longitud y característica ya sea al lado o abajo, según sea el caso en la estructura. En general el reactor estaría formado por secciones de coraza de 6 m, con diámetro de 4" y de hasta 19 tubos de 1/2" de 6 m de largo. Para pasar de una sección a otra el reactor contará con reducciones para 2" y luego conexión a una U para entrar a la otra sección que también tendrá su reducción de 4" a 2" y así sucesivamente. En el caso del reactor con 48 tubos de 1/2" la coraza debe ser de 6" de diámetro para que pueda contenerlos y las uniones entre las secciones deben ser de 6" x 4".

De acuerdo con los resultados obtenidos de la secuencia de cálculo, la longitud total del reactor de un solo paso deberá ser de 22,908 m y para un reactor con recirculación del 80%, la longitud total deberá ser de cuando menos 8,340 m, utilizando 48 tubos

A la entrada de cada sección existirá una bomba, en cuya descarga tendrá un mezclador estático para generar la emulsión de alimentación al reactor, a la mitad de la longitud de la sección se contará con una conexión a una bomba, a la descarga de la cual se encontrará ubicado otro mezclador estático con el cual se restablecerá la emulsión que pudo haberse separado. Las secciones del reactor pueden ser de aproximadamente 128 pasos de 6 metros. Por último al final del reactor existirá una bomba que recirculará al principio del reactor una fracción del flujo, el cual estará dividido por una válvula de control.

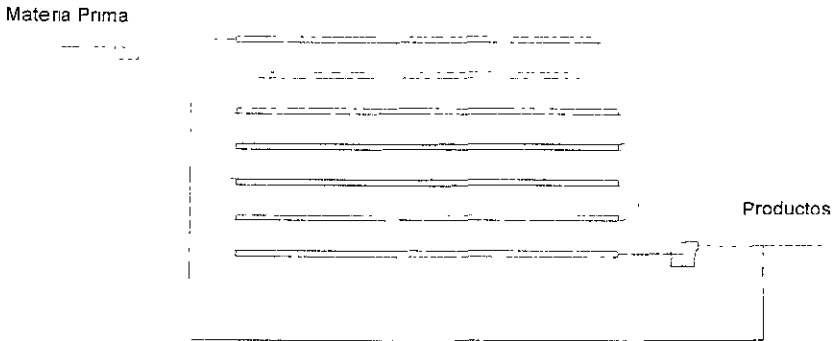


Figura 9. Esquema básico del reactor tubular con recirculación.

5.3.3 Diseño de un reactor utilizando un RCTA y un RTC en serie.

Debido a que el diseño del reactor de tanque agitado y el del reactor tubular involucran la utilización de equipos de gran tamaño, se decidió como última alternativa, analizar la posibilidad de combinación en serie de ambos tipos de reactores, primero un reactor de tanque y posteriormente uno tubular para lograr el avance de reacción final. El tanque agitado puede ser el primer tanque del diseño anterior y solo restaría evaluar la longitud necesaria del reactor tubular para lograr la conversión requerida de 97%.

Como ya se mencionó el reactor del tipo RCTA puede partir del de 15m^3 respetando su diseño; entonces el balance de materia para el flujo de salida de este reactor es.

Mol DE	Mol PE	Mol AF	Mol OX	Mol W	Temperatura	Presión
1304.602	1784.602	320.000	1895.398	4917.476	60°C	1 bar

Utilizando los datos del balance de materia, se realizó en el programa el cálculo para un reactor de un solo paso y una conversión del 97% de los dobles enlaces.

La longitud que el equipo requiere partiendo del balance de materia es de 28,400 m de un reactor de un solo paso en donde la conversión de dobles enlaces pasa del 59.25 al 97% y que representa un avance global de reacción de 0.1855 hasta 0.3037. Las condiciones de operación son las mismas que en el reactor de un solo paso y la geometría del equipo no cambia, sigue siendo un reactor multitubo con 5 tubos de $\frac{1}{2}$ " en secciones de 6 metros.

Si se utiliza en la sección tubular un reactor con recirculación y se considera como fracción de recirculación el 50% del flujo de salida del reactor, se requeriría de un reactor de 4,308 m de longitud, también del tipo multitubular pero en este caso de 48 tubos de $\frac{1}{2}$ "; la conversión de dobles enlaces resultante sería del 97.21% lo cual es el 0.3038 de conversión global con base a los moles totales. Se consideró el 50% de fracción de recirculación porque en los resultados anteriores para el reactor con recirculación se encontró que en recirculaciones pequeñas no disminuye considerablemente la longitud necesaria del reactor y en recirculaciones altas se requiere de un área de flujo mayor, la cual también desemboca en reactores más largos.

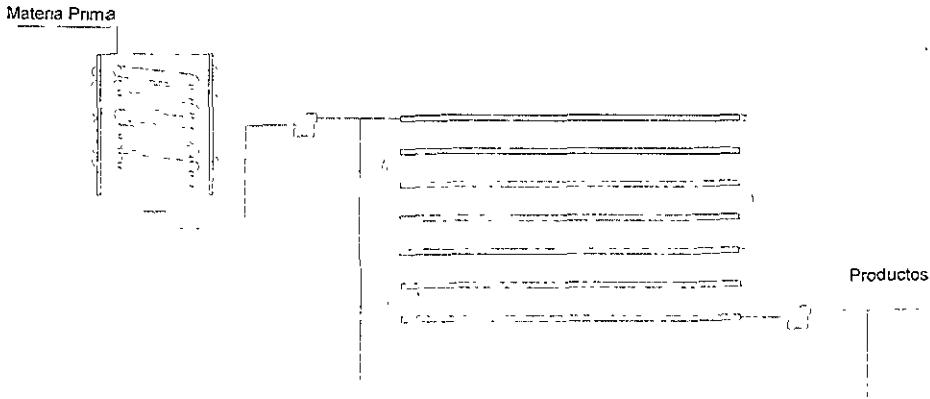


Figura 10. Esquema básico del sistema combinado de reactores RCTA y RCT.

5.4 Selección del equipo auxiliar

En esta sección se hará una breve selección de las características generales que debe tener el equipo auxiliar para el funcionamiento del reactor, los equipos que se incluirán son las bombas, los agitadores, y los mezcladores estáticos necesarios para la operación de los reactores de tanque con agitación y del tubular

5.4.1 Bombas para proceso del RCTA

Para determinar las bombas se toman en cuenta 3 factores fundamentales, estos son: el tipo de bomba, material de construcción y tamaño o capacidad. En el caso del RCTA, sólo se requieren las bombas iniciales para la alimentación al primer reactor, ya que las siguientes partes en el proceso se operan por gravedad.

1. Tipo de Bomba. Se determina por la viscosidad de las sustancias a manejar. Para el caso del peróxido de hidrógeno se debe utilizar una bomba centrífuga que en general pueden manejar fluidos con viscosidades de hasta 500 cP, aunque para este rango la eficiencia mecánica se ve disminuida y es entonces cuando se recomienda la utilización de bombas de desplazamiento positivo; para el aceite de soya se debe utilizar una bomba de desplazamiento positivo de alta velocidad que manejan fluidos con viscosidades en el rango de 1 a 1000 cP.

2. Materiales de construcción: En la selección de los materiales, además de la consideración del líquido mismo, hay otros factores igualmente importantes que pueden jugar un rol decisivo en la selección de los materiales de construcción como la temperatura, contaminación, concentración, etc. Para el caso del peróxido de hidrógeno es recomendable la utilización de bombas de construcción de plástico por la corrosión y con empaquetadura (porque la viscosidad es baja). La

bomba para el aceite de soya deberá ser de Fierro Fundido que es un material económico y compatible con el fluido que se quiere manejar

3. *Capacidad de las Bombas:* Esto se determina con base a los cálculos de caída de presión en la succión y la descarga del sistema, después hay que ajustarla a lo disponible en las curvas de los fabricantes, los cálculos a realizar para cada bomba son los siguientes:

a) Determinación de la cabeza

- Para Reynolds altos: $\Delta P = \frac{f \cdot L \cdot \rho \cdot v^2}{d} z$
- Para flujo laminar $\Delta P = \frac{\mu \cdot L \cdot v}{d^2}$
- Para haz de tubos: $\Delta P = \frac{f G^2 \cdot L \cdot n}{2 \cdot g \cdot \rho \cdot d \cdot \phi_i}$

b) Determinación de la potencia:

$$HP = \frac{\Delta P \cdot \rho}{\eta}$$

Para este caso las bombas deben tener las siguientes características:

Bomba de alimentación de peróxido

$\Delta P = 100$ ft H₂O, Flujo = 2.0 L/min, Potencia = 1Hp

Bomba de alimentación de aceite de soya

$\Delta P = 120$ ft H₂O, Flujo = 12.0 L/min, Potencia = 1 HP

Bomba de Alimentación de Ácido Fórmico

$\Delta P = 80$ ft H₂O, Flujo = 0.5 L/min, Potencia = 0.5HP

5.4.2 Bombas para proceso del reactor tubular

El caso de este reactor es un tanto más drástico, ya que requiere de la implementación de más bombas para las etapas intermedias en el reactor y la de recirculación, adicionalmente requiere de bombas más grandes para alimentar al reactor.

1. *Tipo de Bomba:* Al igual que en el RCTA, para el peróxido de hidrógeno se debe utilizar una bomba centrífuga y para el aceite de soya una de desplazamiento positivo de alta velocidad. Por otra parte para la emulsión es necesario bombas de desplazamiento positivo con reductores de velocidad ya que presenta alta viscosidad.

2. *Materiales de construcción:* Además de las mismas características de construcción que en el caso del RCTA se requiere de bombas que deberán ser de acero inoxidable para soportar la corrosión ejercida por el peróxido de hidrógeno de la emulsión en la mezcla de reacción

3. *Capacidad de las Bombas:* Las bombas en este caso son más grandes que en el reactor RCTA, debido a que es necesario que tengan mayor diferencia de presión, las especificaciones son:

Bomba de alimentación de peróxido

$\Delta P = 300 \text{ ft H}_2\text{O}$; Flujo = 2.0 L/min, Potencia = 1.5Hp

Bomba de alimentación de aceite de soya

$\Delta P = 300 \text{ ft H}_2\text{O}$, Flujo = 12.0 L/min, Potencia = 2 HP

Bomba de alimentación de ácido fórmico

$\Delta P = 300 \text{ ft H}_2\text{O}$, Flujo = 0.5 L/min, Potencia = 0.75HP

Bomba intermedia de emulsión

$\Delta P = 300 \text{ ft H}_2\text{O}$, Flujo = 15 L/min, Potencia = 3HP

Bomba de recirculación

$\Delta P = 300 \text{ ft H}_2\text{O}$, Flujo = 15 L/min, Potencia = 3HP

Para el cálculo de las potencias se consideró las eficiencias de bombas comerciales, las cuales se ubican entre 30% y 60% para estos flujos

5.4.3 Agitadores para RCTA

Los agitadores se dividen en dos clases: los que generan corrientes paralelas al eje del agitador y los que dan origen a corrientes en dirección tangencial o radial. Los primeros se llaman agitadores de flujo axial y los segundos, agitadores de flujo radial.

Los tres tipos principales de agitadores son, de hélice, de paletas y de turbina. Cada uno de estos tipos comprende muchas variaciones y subtipos. Para problemas sencillos, un agitador eficaz está formado por una paleta plana, que gira sobre un eje vertical. Los más frecuentes son agitadores de dos o tres paletas verticales. Las paletas giran a velocidades bajas o moderadas en el centro del tanque, impulsando al líquido radial y tangencialmente, sin que exista movimiento vertical respecto del agitador, a menos que las paletas estén inclinadas. Las corrientes del líquido que se originan se dirigen hacia la pared del tanque y después siguen hacia arriba o hacia abajo. En los tanques de gran altura, se disponen varias paletas unas sobre otras acopiadas al mismo eje.

Los agitadores industriales de paletas giran a una velocidad comprendida entre 20 y 150 rpm. La longitud del rodete de un agitador de paletas es del orden del 50 al 80 % del diámetro interior del tanque. La anchura de la paleta es de un sexto a un décimo de su longitud.

5.4.4 Mezclador Estático

Según los fabricantes de mezcladores estáticos, estos se especifican tomando como base las siguientes características:

- Proporción de las sustancias a mezclar.
- Tipo de sustancia sólidos, líquidos o gases.
- Tipos de mezcla, sólidos en líquidos o líquidos en líquidos
- Dispersión o emulsión.
- Tamaños de partícula en sólidos.
- Tamaño de las gotas en dispersiones o emulsiones.
- Temperatura y caída de presión disponible
- Densidad y viscosidad de cada una de las sustancias.
- Viscosidad final.
- Temperatura

Adicionalmente para su selección es necesario el tipo de material de construcción y una breve descripción de lo que se espera obtener del mezclador.

La emulsión del sistema que se trabajó es del tipo de agua en aceite, la cual tiene una ligera ventaja en estabilidad con respecto al aceite en agua, debido a que la fase continua, el aceite de soya en este caso, tiene mayor viscosidad que el agua y evita que las gotas de agua dispersas se muevan rápido para fusionarse; por tanto la emulsión es un poco más estable, lo cual nos permite pensar en

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

Al analizar los resultados experimentales y del cálculo del reactor se llegó a las siguientes conclusiones:

- 1) Los resultados experimentales muestran que la velocidad de la reacción de epoxidación de aceite de soya *in situ* con peróxido de hidrógeno y ácido fórmico, la cual no es una reacción homogénea, se comporta según un modelo cinético de pseudo segundo orden, del tipo cuadrático con respecto a los dobles enlaces. Este comportamiento puede ser debido a los siguientes dos factores: la existencia de una dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de ácido fórmico y la transferencia de masa que tiene que sufrir el compuesto intermedio, ácido perfórmico que está en fase acuosa.
- 2) Se determinó para el sistema reaccionante, las constantes de la ecuación de Arrhenius, que dan la variación de la constante de velocidad de reacción con respecto a la temperatura, cuyos valores son: la energía de activación $E_a = 22,989 \text{ J/mol}$ y para la constante $A = 6.285 \text{ [L/(mol}\cdot\text{min)]}$, de tal forma que la ecuación que representa la velocidad de reacción es

$$r = A \cdot e^{\frac{E_a}{R_g \cdot T}} [C_{DE}]^2 = 6.285 \cdot e^{\frac{22989}{R \cdot T}} \cdot [C_{DE}]^2$$

- 3) Tanto teórica, como experimentalmente se determinó el calor liberado por la reacción de epoxidación, el cual tiene un valor aproximado de $\Delta H_r = 71 \text{ [kcal /$

mol]. Esto indica que se debe dar la debida atención para la remoción de calor en un proceso a escala comercial.

- 4) Se encontró que existe una fuerte dependencia de la concentración de ácido fórmico en la mezcla de reacción y la velocidad de desaparición de dobles enlaces; conforme la concentración de fórmico aumenta, también existe un aumento en la velocidad de reacción, sin embargo, al mismo tiempo existe una fuerte dependencia inversa con respecto a la eficiencia de conversión de dobles enlaces hacia grupos oxiranos, es decir, si la concentración de ácido fórmico aumenta, la eficiencia de epoxidación disminuye y la velocidad de reacción aumenta. Se tomo como base de trabajo una mejor eficiencia de reacción que un aumento en la velocidad.
- 5) Con todos los datos obtenidos y el modelo de pseudo cinética, se realizó el cálculo de dos tipos de reactores continuos: El primero, una batería de reactores de tanque agitado, en este caso se encontró que se requiere de 4 reactores acoplados en serie, cada uno de 15 m^3 , con chaqueta y serpentín interno de enfriamiento, operando a temperatura constante de 60°C y con los cuales se obtiene un producto de 7.0 de índice de oxirano, siempre y cuando la eficiencia de epoxidación no sea menor que 95.5%; la conversión de aceite de soya final, lograda en estos reactores es de 97%. Por otro lado, la segunda opción es un reactor tubular, el cual opera con mezcladores estáticos para acercarse a la operación ideal, y que para lograr una conversión del 97% considerando la misma eficiencia de conversión del 95.5%, requiere de una longitud de 22,908 m de un reactor multitubular sin recirculación y una longitud de 8,340 m de un reactor con recirculación del 80%, que operan con agua caliente a 60°C y que prácticamente tienen temperatura constante de 60°C a lo largo de toda su longitud. El reactor de un solo paso constaría de secciones de 6 metros de longitud con coraza de 2" y 5 tubos de $\frac{1}{2}$ "; mientras que el reactor de recirculación constaría de secciones con coraza de 6" y 48 tubos de $\frac{1}{2}$ ", para la producción de 15 toneladas diarias de aceite epoxidado de soya.

- 6) Si se considera la posibilidad de utilizar un reactor con la combinación de los dos tipos de reactores, un RCTA y posteriormente un RTC, se requiere de utilizar el mismo diseño del primer reactor RCTA con capacidad de 15 m^3 y un RTC de 4,308 m de longitud con recirculación del 50%, con lo cual se logra una conversión del 97.16% de los dobles enlaces alimentados al reactor.
- 7) El reactor que en apariencia es el más viable para utilizar es el combinado del RCTA y de RTC, ya que los requerimientos físicos de los equipos son menores que en los otros tres casos, además que es el que mejor conversión de dobles enlaces tiene.

6.2 Recomendaciones

- 1) Se sugiere hacer un estudio más detallado del comportamiento cinético de la reacción, ya que es necesario determinar los fenómenos interfaciales y de difusión que se presentan. Este trabajo únicamente consideró encontrar el comportamiento cinético global con la finalidad de diseñar un reactor continuo, pero un estudio más específico de la cinética podría proporcionar resultados que ayuden a encontrar un tipo de reactor de características físicas más pequeñas y por consiguiente de construcción costeable.
- 2) Es deseable la construcción de reactores piloto para determinar las desviaciones que presenta la reacción de las condiciones ideales, sobre todo en el mezclado y la difusión entre las dos fases presentes en el sistema de reacción, y así encontrar los factores de corrección necesarios para la construcción de un reactor a gran escala.
- 3) Por último, se recomienda la continuidad de este trabajo utilizando las bases sentadas en el mismo, para encontrar condiciones de operación y métodos de

reacción que lleven a diseños de reactores físicamente posibles y costeables.

Entre los factores que pueden presentar un campo de estudio son:

- La temperatura de reacción.
- La eliminación del exceso de agua generado en el reactor.
- La utilización de otro tipo de ácido orgánico como catalizador, pensado en alguno que sea parcialmente soluble en fase acuosa y en fase orgánica
- Evaluar la cinética de reacción con el método de *preformado* del perácido, para determinar si existe ventaja en velocidad de reacción con respecto al método *in situ*.
- La utilización de turbomezcladores para formar dispersiones con gotas de fase acuosa más pequeñas, que den un área superficial mayor y favorecer la velocidad de reacción, esto siempre y cuando se evalúen previamente los efectos superficiales del sistema de reacción *in situ*.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Stevens, M.P. *Polymer Chemistry. A Introduction*, Oxford, 2nd ed, 1990.
- (2) Findley, T.W., Swern, D.; Scanlan, J.T. *Epoxidation of Unsaturated Fatty Material with Peracetic Acid in Glacial Acetic Acid Solution*. *J. Am. Chem Soc.* 67, 412-414 (1945)
- (3) Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley Interscience 4rd ed V 9 pp. 730-753, 1994.
- (4) U.S Pat. 3.155,638 (Nov. 3, 1964), M. B Muller, J. G. Iacoviello and R. Rosenthal (to Alleid Chemical Corporation).
- (5) Reush W. H., *Química Orgánica*, Interamericana, pp. 1001-1002, 1983.
- (6) Prilezhaev. N. *Oxidation of Unsaturated Compounds by Means of Organic Peroxides* *Ber.* 42, 4811-4815 (1990)
- (7) Betancourt Mar, Juvencio Alberto *Desarrollo de un proceso de epoxidación de aceites insaturados, sustituyendo al reactante peróxido de hidrógeno por un oxígeno del aire en la generación del perácido* Tesis de Maestría, ITCM, 1994
- (8) Ellis B., *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Blackie Academic & Professional. pp. 7-14, 1993
- (9) Bartlett, P D *Recent Work on the Mechanism of Peroxide Reactions*. *Rec Chem. Progr* 11, 47-51 (1950).
- (10) Conde, O.M. *Seminario de aditivos*, Centro empresarial del plástico, 1^a ed pp. 19-25, 1998.
- (11) M. Harley, R. Mulach; Y. Sakuma, *Epoxy Resins*, Chemical Economics Handbook, Stanford Research Institute International, Menlo Park, Calif., 1991.
- (12) *Seminario de plásticos*, Eastman Chemical, 1998.
- (13) Montaña Aubert, Eduardo, *Integración de la Petroquímica en México*, UNAM, Facultad de Química, México, 1992, p. 223, 241

APENDICE I

PROPIEDADES DE LOS REACTIVOS

1. ACEITE DE SOYA

Gravedad específica a 25/25 °C.	0.917 – 0.921
Índice de iodo (Wijs).	120 – 141
Índice de oxirano:	0.0
Acidez:	0.0
Índice de saponificación:	189 – 195
Índice de refracción a 25 °C/D:	1.470 – 1.476
Color APHA	90 – 180 (RYMSA)

La composición del aceite de soya en % en peso de ácidos grasos se halla dentro de estos límites

Oleico	15 – 33
Linoléico	43 – 56
Linolénico	5 – 11
Ácidos saturados:	11 – 20
Mirístico y menores	trazas – 0.5
Palmitico	7 – 11
Esteárico	2 – 6
C ₂₀ y menores	0.3 – 3

2. PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Sinónimos: Hidroperóxido, Dióxido de hidrógeno

CAS No.: 7722-84-1

Peso molecular: 34.02

Fórmula: H₂O₂

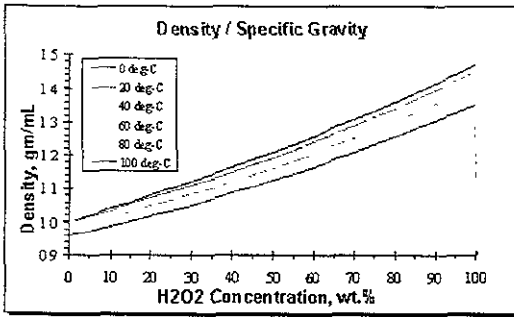
2.1 Propiedades físicas y químicas

Propiedades para...	40%	70%
Punto de fusión/ congelación	-41.4°C (-42.5°F)	-52°C (-62°F)
Punto de ebullición	110°C (229°F)	114°C (237°F)
Presión de vapor	22 mm Hg @ 30°C	18.3 mm Hg @ 30°C
Apariencia y estado a temperatura ambiente	Líquido incoloro e incoloro	Líquido incoloro e incoloro
Gravedad específica (H ₂ O = 1)	1.15 @ 20 °C / 4 °C	1.19 @ 20 °C / 4 °C
Solubilidad en H ₂ O, % peso	100%	100%
% Volátiles	100%	100%
Velocidad de evaporación (Acetato de butilo=1)	Aprox 1	Aprox 1
pH	1.0 - 3.0	1.0 - 3.0
P1H (1% solución)	5.0 - 6.0	5.0 - 6.0
Viscosidad	1.07 mPa @ 20 °C	1.17 mPa @
Propiedades de oxidación	Altamente oxidante	Altamente oxidante

2.2 Estabilidad y reactividad

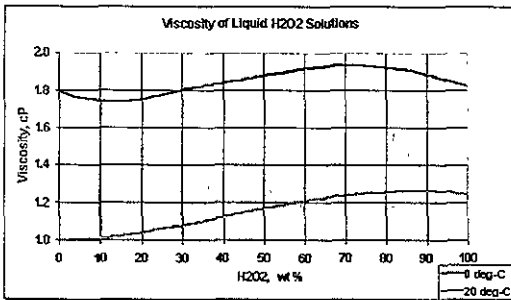
Estabilidad	Estable bajo condiciones normales de uso con liberación lenta de gas
Peligro de polimerización	No ocurre
Condiciones a evitar	El calor y la contaminación.
Materiales a evitar	Materiales orgánicos, sustancias inflamables, agentes reductores, bases, ácidos, metales y sales de metales.
Productos peligrosos de la descomposición:	Oxígeno
Otra información:	La descomposición del producto libera vapor y calor.

Densidad de H₂O₂ en solución



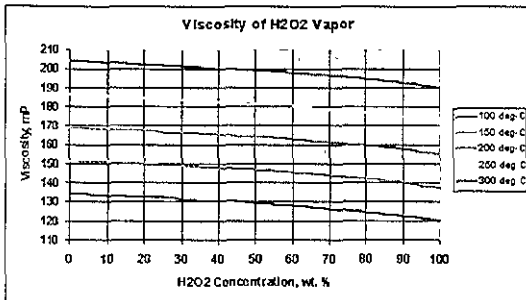
Ref: M.F. Easton, A.G. Mitchell, W.F.K. Wynne-Jones. *Trans Faraday Soc.* 48:796 (1952)

Viscosidad de H₂O₂ en solución



Ref: M.K. Phibbs and P.A. Giguere. *Can J. Chem.*, 29:173 (1951).

Viscosidad H₂O₂ vapor

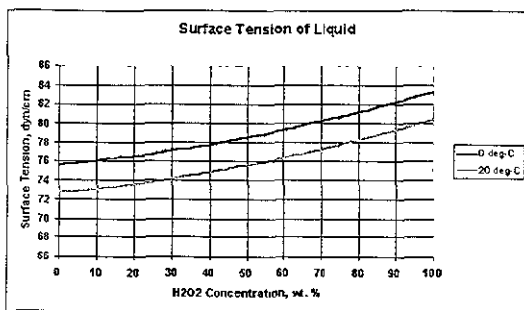


Viscosidad de mezclas de H₂O₂ – vapor de agua como función lineal de la concentración de vapor

$$\mu V = 134 + 0.35 (t - 100) - 14y_h \quad \text{where: } t = 100 - 300 \text{ deg.C}$$

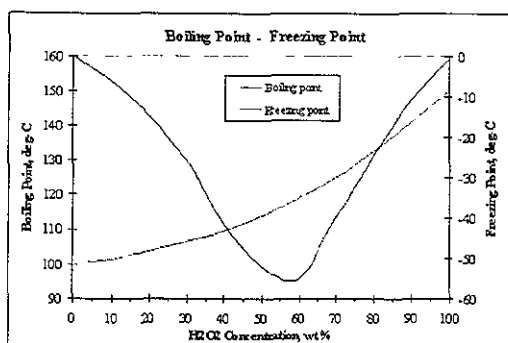
Ref: C.N Satterfield, R.L Wentworth, and S.T Demetriadis *J Amer. Chem Soc* 76 2623-2637 (1954)

Tensión superficial de H₂O₂ en solución



Ref. M.K. Phibbs and P.A. Giguere. *Can J Chem.*, 29.173 (1951).

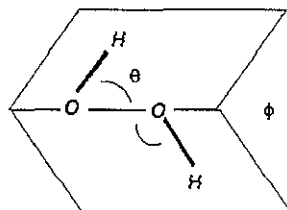
Punto de ebullición y congelamiento



Ref. G. Scatchard, G.M. Kavanagh, L.B. Ticknor. *J. Amer. Chem. Soc.* 74 3715-3720 (1952)

2.3 Propiedades termodinámicas

Datos moleculares



NOTA: La molécula de H₂O₂ no tiene centro de simetría.

Angulo de enlace:

θ (ángulo H-O-O): $95^\circ \pm 2^\circ$

ϕ (ángulo dihedral): $120^\circ \pm 3^\circ$

Ref. Gmelin "Handbuch der Anorganischen Chemie", Sauerstoff - syst. 3, Lief. 7-8 Auflage - Weinheim - VERLAG Chemie, p. 429 (1966)

- Longitud de enlace · O-H : 0.097 ± 0.001 nm - Ref P.A. Giguere and O. Bain, *J Phys Chem* 56 340-42 (1952)
 O-O: 0.149 ± 0.001 nm - Ref: S.C. Abrahams, et al., *Acta Cryst.* 4 15-20 (1951)
- Energía de enlace: HO-OH: 51 ± 1 kcal/mol - Ref J.A. Kerr, *Chem.Rev* 66:465 (1966)
 H-OOH: 90 ± 2 kcal/mol - Ref J.A. Kerr, *Chem Rev* 66:465 (1966)
- Momento dipolar: $\mu = 2.2$ debyes

Funciones termodinámicas

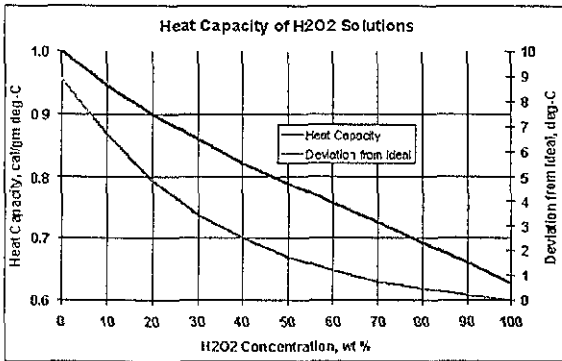
(Para vapor a 1 atm)

Temp (°K)	$-\left[\frac{F^{\circ} - F^{\circ}_g}{T}\right]$ cal/deg.mole	$\frac{F^{\circ} - F^{\circ}_g}{T}$ cal/deg.mole	S° cal/deg.mole	C_p° cal/deg.mole	$F^{\circ} - F^{\circ}_g$ cal/mole
298	46.33	9.42	55.76	11.00	2810
300	46.39	9.43	55.82	11.02	2830
350	47.87	9.68	57.54	11.47	3391
400	49.17	9.94	59.11	11.93	3976
500	51.44	10.42	61.84	12.68	5210
600	53.38	10.85	64.23	13.28	6511
700	55.08	11.21	66.31	13.76	7848
800	56.61	11.56	68.17	14.15	9263
900	57.99	11.88	69.86	14.51	10702
1000	59.29	12.15	71.40	14.84	12153
1100	60.43	12.41	72.83	15.15	13656
1200	61.56	12.65	74.17	15.45	15186
1300	62.52	12.87	75.41	15.72	16737
1400	63.50	13.09	76.56	15.97	18322
1500	64.41	13.29	77.66	16.20	19935

P.A. Giguere, I.D. Liu, J.S. Dugdale, J.A. Morrison *Can J. Chem.*, 74:3715 (1952)

- NOTAS: C_p° = Capacidad calorífica a presión constante
 F° = Energía libre
 H_o° = Entalpía a cero absoluto
 T = Temperatura absoluta
 H° = Entalpía de H₂O₂ considerando gas ideal a 1 atmósfera.

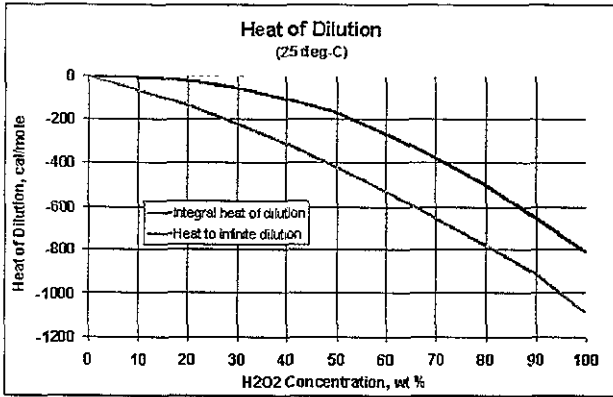
Capacidad Calorífica



P.A. Giguere and B.G. Monette *Can J. Chem* 33 804 (1955)

- NOTAS:** 1. El valor para H₂O₂ líquido anhidro fuera del rango de temperatura de 0-27 °C es 0 628 cal/gm.°C
 2. La desviación con respecto al ideal (capacidad calorífica promedio en fracción mol) es negativa (i.e., soluciones de H₂O₂ tienen capacidades caloríficas menores que el promedio para una mezcla de dos componentes).

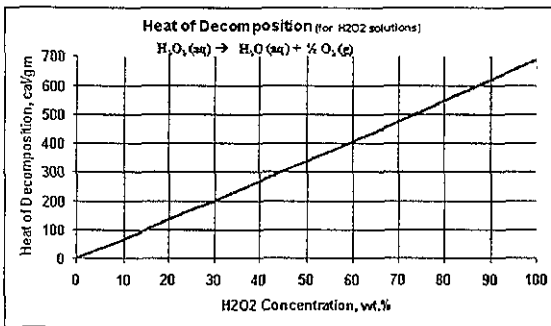
Calor de dilución



P.A. Giguere and B.G. Monsette. *Can J Chem.* 33,804 (1955)
 G. Scatchard, G.M. Kavanagh, and L.B. Ticknor, *J Am Chem Soc* 74,3715 (1952)

NOTA. La dilución es poco exotérmica (ΔH_1 negativa) para todas las concentraciones a temperaturas > 21 °C. Algunos procesos de dilución abajo de esta temperatura son endotérmicos.

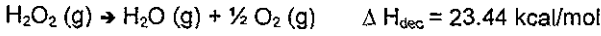
Calor de descomposición



P.A. Giguere. *Complements au Nouveau Traite de Chemie Minerale - No 4 Peroxyde d'Hydrogene et Polyoxydes d'Hydrogene*, Paris, Mason, p 181 (1975)

NOTA: 1. El cambio de energía libre estándar (ΔF°) es -27.92 kcal/mol a 25 °C

Calor, energía libre y constante de equilibrio



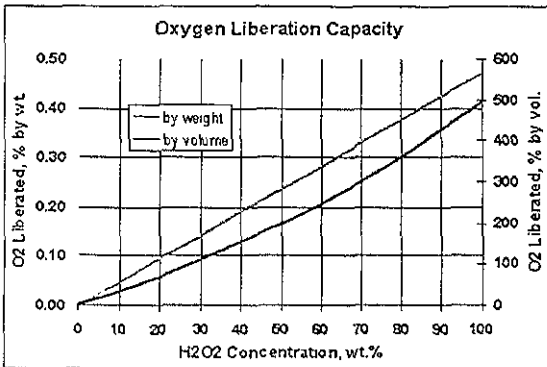
W.C. Schumb, C.N. Satterfield, R.L. Wentworth, *Hydrogen Peroxide*, ACS Monograph, Reinhold Publishing, pg. 251 (1955).

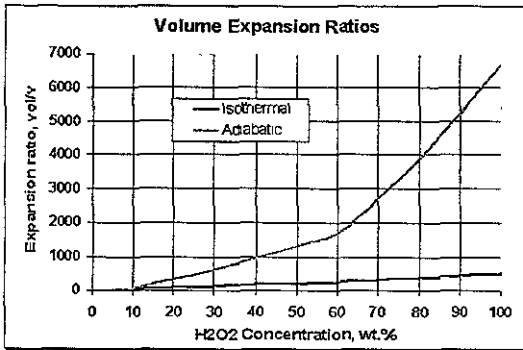
Productos de la descomposición

Temp., °K	ΔH, kcal/mole	ΔF, kcal/mole	log K
0	-25.85	-26.85	---
238	-25.26	-29.99	21.55
300	-25.26	-29.42	21.43
400	-25.24	-30.81	16.84
500	-25.26	-32.20	14.07
600	-25.34	-33.57	12.23
700	-25.40	-34.93	10.91
800	-25.50	-36.26	9.91
900	-25.58	-37.62	9.13
1000	-25.65	-38.95	8.51
1100	-25.73	-40.27	8.00
1200	-25.81	-41.53	7.56
1300	-25.89	-42.92	7.21
1400	-25.97	-44.20	6.90
1500	-26.05	-45.50	6.28

H2O2 wt. %	Mole Fraction		Wt. %		Average Molecular Weight
	H2O	O2	H2O	O2	
0	1.000	0.000	100.00	0.00	18.016
10	0.973	0.027	95.30	4.70	18.395
20	0.945	0.055	90.60	9.40	18.798
30	0.915	0.085	85.88	14.12	19.200
40	0.884	0.115	81.19	18.81	19.630
50	0.852	0.148	76.48	23.52	20.080
60	0.819	0.181	71.78	28.22	20.550
70	0.784	0.216	67.08	32.92	21.044
80	0.747	0.254	62.38	37.62	21.561
90	0.708	0.292	55.67	42.33	22.105
100	0.666	0.333	52.97	47.03	22.678

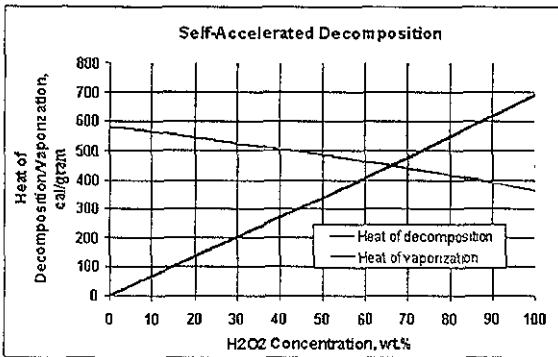
Volúmenes de descomposición





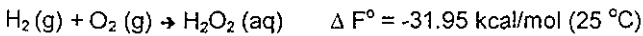
NOTAS: *Isothermal se refiere a la descomposición lenta y controlada, donde se mantienen presión y temperatura ambiente, además de que el volumen de gas se compone esencialmente de oxígeno puro. Adiabatic se refiere a la descomposición rápida, en donde la temperatura puede aumentar, pero la presión sigue estando a condiciones ambientales y el volumen de gas se compone de ambos, oxígeno y vapor (vapor de agua).*

Velocidad de descomposición



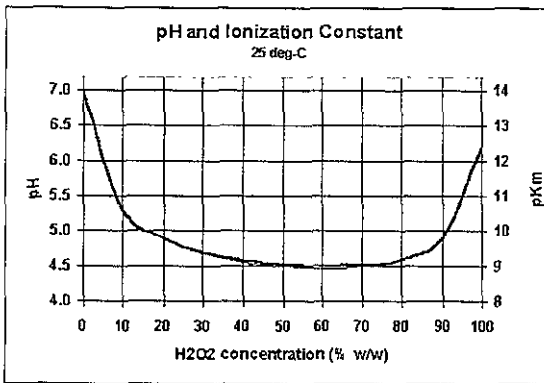
NOTAS: La descomposición de H₂O₂ es altamente exotérmica (23.44 kcal/mol).
 2. El efecto de temperatura es tal que un aumento de 10 °C incrementa la descomposición en un factor de 2 3 (i.e., a una ecuación de primer orden). Por consiguiente, la descomposición puede acelerar si la solución se contamina.

Energía libre de formación



Temp., °K	ΔH, kcal/mole	ΔF, kcal/mole	log K
0	-31.26	-31.26	---
298	-32.52	-25.24	18.51
300	-32.54	-25.20	18.35
400	-32.80	-22.71	12.41
500	-33.01	-20.16	8.81
600	-33.15	-17.58	6.40
700	-33.30	-14.98	4.68
800	-33.38	-12.36	3.38
900	-33.48	-9.73	2.38
1000	-33.56	-7.08	1.55
1100	-33.63	-4.43	0.88
1200	-33.69	-1.83	0.33
1300	-33.73	0.92	-0.15
1400	-33.77	3.56	-0.56
1500	-33.79	6.24	-0.91

Constante de Ionización y pH



Disociación: Calor, Energía libre y constante de equilibrio

	ΔH°	ΔF° (kcal/mol)
<u>Noionico</u>		
$H_2O_2 (g) = H_2O (g) + O(g)$	+ 33.90	+ 25.60
$H_2O_2 (g) = 2H (g) + O_2 (g)$	+ 136.72	+ 122.41
$H_2O_2 (g) = H_2 (g) + 2O (g)$	+ 150.86	+ 135.23
$H_2O_2 (g) = 2H (g) + 2O (g)$	+ 255.04	+ 232.39
$H_2O_2 (g) = H (g) + O_2H (g)$	+ 90.	
$O_2H (g) = H (g) + O_2 (g)$	+ 46.	

<u>Ionico</u>		
$H_2O_2 (aq) = H^+ + O_2H^+$	+ 8.2	+ 15.89

At 25 °C, $K = [(H^+) (O_2H^+)] / (H_2O_2) = 2.24 \times 10^{-12}$

La energía libre de formación para O_2H^+ es -15.23 kcal/mol.

2.4 Toxicidad

Es altamente oxidante. No es combustible, pero podría contribuir a la combustión de otras sustancias y causar reacciones violentas y algunas veces explosivas. La contaminación y el calor, puede causar su descomposición.

Corrosivo a los ojos, nariz, garganta y pulmones. Puede causar daño irreversible a los ojos, incluso ceguera. La seriedad de las lesiones y el pronóstico de la intoxicación dependen directamente de la concentración y duración de la exposición. Los efectos sobre la salud se mencionan a continuación.

Inhalación:

- Irritación de la nariz y garganta.
- Tos
- En caso de exposición repetida o prolongada: riesgo de dolor de garganta, sangrado nasal, bronquitis crónica.

Contacto con los ojos:

- Irritación ocular severa, ojos llorosos y rojos e inflamación de los párpados.
- Riesgo de lesiones oculares serias o permanentes

Contacto con la piel:

- Irritación y coloración blanca temporaria del área de contacto
- Riesgo de quemaduras.

Ingestión:

- Palidez y cianosis de la cara.
- Irritación severa, riesgo de quemaduras y perforación del tracto gastrointestinal acompañado por choque.
- Excesiva producción de fluidos en la boca y nariz, con riesgo de asfixia.
- Riesgo de edema de garganta y asfixia.
- Inflamación del estómago, eructos.
- Náuseas y vómito (sanguinolento).
- Tos, Riesgo de neumonía química por la inhalación del producto.

2.5 Medidas de protección personal

Si la concentración es menor a 10 ppm en el ambiente de trabajo se puede permanecer sin daño al aparato respiratorio. No se deben usar materiales adsorbentes como carbón activado.

Es indispensable trabajar con bata, guantes de neopreno, goggles, ropa de poliéster o acrílico (evitar ropa de algodón, lana o cuero), calzado de caucho o neopreno (evita cuero)

Las medidas que se deben tomar para el manejo y almacenamiento de este reactivo son:

- Opere en una área bien ventilada.
- Mantenga alejado de las fuentes de calor.
- Mantenga alejado de productos incompatibles.
- Evite todo contacto con materiales orgánicos.
- Use equipo y envases que sean compatibles con la substancia.
- Antes de realizar cualquier operación, pasive los circuitos de cañerías y recipientes
- Nunca regrese producto sin usar en el recipiente de almacenamiento
- Asegúrese de que el abastecimiento de agua disponible es adecuado, en caso de que ocurra un accidente.
- Los recipientes y equipo utilizados en el manejo del peróxido de hidrógeno deben usarse exclusivamente para dicho producto
- Mantenga en recipientes equipados con una válvula u orificio de seguridad
- Mantenga en el empaque original y cerrado.
- Proporcione diques de contención para el almacenamiento e instalación de transferencia de paquetes
- Revise regularmente la condición y temperatura de los recipientes.

3. ÁCIDO FÓRMICO

Sinónimos: Acido metanoico, Acido hidroxicarboxilo; Acido fórmico

CAS No.: 64-18-6

Peso molecular: 46.03

Fórmula: HCOOH

3.1 Propiedades físicas

Punto de ebullición: 101°C

Punto de fusión: 8°C

Densidad relativa (agua = 1): 1.2

Solubilidad en agua: miscible

Presión de vapor, kPa a 20°C: 4.6

Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.6

Densidad relativa de mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.03

Punto Flash: 69°C

Temperatura de Auto-ignición: 520°C

Limites de explosividad, % vol en aire: 18-51

3.2 Estabilidad y reactividad

Estabilidad	Estable bajo condiciones ordinarias de uso
Peligro de polimerización	No ocurre
Productos de descomposición	Dióxido y monóxido de carbono
Condiciones a evitar	El calor y otras fuentes de ignición
Incompatibilidad	Peróxido de hidrógeno, bases y oxidantes fuertes

3.3 Toxicología

Corrosivo, causas quemaduras severas. Su inhalación, ingestión y contacto con la piel causa daños a la salud. Se adsorbe rápidamente a través de la piel

Destruye las membranas mucosas y el tracto respiratorio superior, ojos y piel. La inhalación (mayor a 5 ppm) puede ser fatal.

Inhalación:

- La inhalación de vapores puede causar irritación severa de nariz, garganta, y el tracto respiratorio superior.
- La inhalación de concentraciones más altas puede causar daños en el sistema nervioso central y daño pulmonar.

Ingestión:

- Causa quemaduras serias, corrosión de la boca, garganta, y esófago, con dolor inmediato y dificultad para la ingestión de alimentos.
- Otros síntomas son: dolor abdominal, náusea, diarrea y vomito.

Contacto superficial:

- Corrosivo. Pueden presentarse síntomas de enrojecimiento, dolor, y quemaduras severas.

Contacto del ojo:

- ¡Corrosivo! Los vapores pueden irritar y causar daño a los ojos. El contacto puede causar quemaduras severas y el daño permanente en los ojos

3.4 Medidas de protección personal

Usar bata, goggles, guantes de caucho o neopreno y manejar el reactivo en la campana de extracción.

3.5. Manejo y Almacenamiento

Se debe contener en un recipiente firmemente cerrado. Guardar en un lugar fresco, seco y en una área ventilada lejos de las fuentes de calor o ignición. Proteger contra daño físico. Guardar en un lugar separado de los materiales reactivos o combustibles, y fuera de luz del sol directa. Es fuertemente corrosivo. Debe manejarse en acero inoxidable tipo 316, vidrio, cerámica, o en materiales igual de resistentes.

4. ACEITE EPOXIDADO DE SOYA

Gravedad específica a 25/25 °C:	0.988 – 0.996
Índice de iodo (Hanus):	1.8
Índice de oxirano	≥6.5
Acidez:	≤0.5
Índice de refracción a 25 °C/D'	1.471
Viscosidad (cPs).	350 – 480
Color APHA.	250 máximo

Nota: Especificaciones de RYMSA

APENDICE II

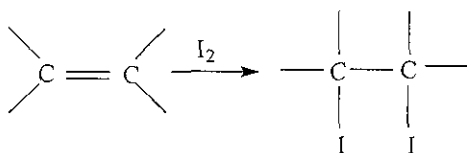
PARÁMETROS DE MEDICIÓN

1. ÍNDICE DE IODO

El índice de iodo (I.I.) es un parámetro directamente proporcional a la cantidad de dobles ligaduras en un compuesto o mezcla. Puede definirse de este modo:

$$I.I. = \frac{W_{\text{reaccionado}}}{W_{\text{muestra}}} * 100$$

donde $W_{\text{reaccionado}}$ es el peso del iodo que reaccionó con las dobles ligaduras de la muestra y W_m es el peso de la muestra:



Para los aceites existen dos métodos: el de Hanus (J.A.O.A.C. 48,127) y el de Wijs (A.O.A.C.28,024 A.S.T.M. D-1959-85). En este trabajo se empleó el de Hanus según se utiliza en RYMSA.

1.1 Reactivos

Solución de Hanus (IBr)

Solución de Tiosulfato de sodio 0.1 N

Solución de Yoduro de Potasio al 15%

Indicador de Almidón

Cloroformo

1.2 Material

Matraz de vidrio de 250 mL para las muestras de aceite.

Matraz para adicionar todos los reactivos menos la muestra (blanco).

Bureta de 50 mL

Gotero de la solución de almidón

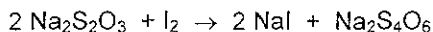
Pipetas volumétricas de 10 mL

Pipeta volumétrica de 15 mL

Probeta de 50 mL

1.3 Procedimiento

- 1) En el matraz para índice de iodo pesar 2.0 g de muestra del reactor.
- 2) Agregar 10 mL de Cloroformo y 15 mL de solución de Hanus.
- 3) Agitar hasta homogenizar, tapar los matraces y guardar en la oscuridad durante 30 minutos.
- 4) Agregar 10 mL de solución de KI (para eliminar el Br presente y liberar I₂ en su lugar) y 50 mL de agua destilada.
- 5) Se titula con solución de Tiosulfato de Sodio 0.1N (el cual reacciona con el iodo sobrante de adición a las dobles ligaduras) hasta que aparezca un color amarillo paja



- 6) Agregar 1 mL de la solución de almidón como indicador y continuar titulando con la solución de tiosulfato hasta que desaparezca el color
- 7) Repetir la misma acción para el blanco, además no es necesario prepara un blanco por cada determinación, siempre y cuando siempre se haga con el mismo material y reactivos

1.4 Cálculos

Para el cálculo se emplea la siguiente fórmula

$$I.I. = \frac{(B - A)(N_{Na_2S_2O_3})(127)}{W_{muestra}} = \frac{gI}{gAceite}$$

donde. B = Volumen gastado de Tiosulfato de Sodio en el blanco (mL)

A = Volumen gastado de Tiosulfato de Sodio en la muestra (mL)

N = Normalidad de la solución de tiosulfato

W_m = Peso de la muestra (g)

2. ÍNDICE DE PERÓXIDOS

Para determinar la cantidad de peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción se utiliza el método de reducción por tiosulfato de sodio a continuación descrita.

2.1 Reactivos

Solución de Tiosulfato de sodio 0.1 N

Solución de Yoduro de Potasio al 15%

Solución de ácido sulfúrico al 25 % peso.

Indicador de Almidón

2.2 Material

Matraz de vidrio de 250 mL para las muestras de aceite.

Bureta de 50 mL

Gotero de la solución de almidón

Pipetas volumétricas de 10 mL

Pipeta volumétrica de 15 mL

Probeta de 50 mL

2.3 Procedimiento

- 1) En el matraz colocar 30 mL de la solución de ácido sulfúrico al 25%
- 2) En este mismo matraz pesar 0.05g a 0.1g de la muestra.
- 3) Agregar 10 mL de la solución de Yoduro de Potasio al 15% y guardar al abrigo de la luz durante 15 minutos.
- 4) Se titula con solución de Tiosulfato de Sodio 0.1N hasta que aparezca un color amarillo paja.
- 5) Agregar 1 mL de la solución de almidón como indicador y continuar titulando con la solución de tiosulfato hasta que desaparezca el color del indicador.

2.4 Cálculos

El índice de peróxidos (I.P.), expresado en miliequivalentes de oxígeno activo por kg de grasa se calcula mediante la fórmula siguiente:

$$I.P. = \frac{V_{Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3}}{W_{muestra}} \cdot 0.017100$$

donde. V = Volumen de tiosulfato de sodio consumido (mL.)

N = Normalidad del tiosulfato de Sodio

W = Peso de la muestra (g)

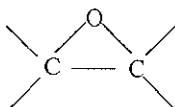
3. ÍNDICE DE OXIRANO

El índice de oxirano (I.O.) es una medida de la cantidad de oxígeno presente en los grupos oxiranos de una molécula o mezcla. Se puede definir de este modo

$$I.O. = \frac{W_{Ox}}{W_m} * 100$$

donde W_{ox} es el peso de grupos oxiranos de la muestra.

El oxígeno oxirano es el que forma parte del anillo epóxido:



En este trabajo se empleó en las determinaciones de índice de oxirano el método A.S T M D 1652-90

3.1 Reactivos

Ácido acético Glacial

Bromuro de tetraetilamonio

Ácido Perclórico 0.1 N

Cloruro de Metileno

Anhidrido acético

Biftalato de Potasio

Indicador cristal violeta

3.2 Material

Matraces de vidrio de 125 mL para las muestras de aceite.

Bureta de 50 mL

Agitado magnético

Barra de teflón para agitación magnética

Pipeta volumétrica de 10 mL

Matraz volumétrico de 10 mL

Hoja de Datos y Balance de Materia para Epoxidación de Aceite de Soya

Aceite de Soya	Blanco	27.8	Peroxido de Hidrogeno	Reporte	70.0%	DATOS	
gramos de Aceite en la muestra		0.127	gramos de Peroxido muestra		0.072	Realizo	LFPL
mL de Tiosulfato Gastados		14.8	mL de Tiosulfato Gastados		28.4	Fecha	01/09/00
Indice de Iodo		130	Porcentage de Peroxios		69.74%	Número	R01-T40-1
Moles de Doble Enlace por g		0.005118	Moles de Peroxido por g de MT		0.020511	Agitación	Mecánica

	Carga de Estándar		Carga Real		
	Exceso	gramos	Mol	gramos	
Aceite de Soya	Limitante	100	0.5118	100	108.37
Acido Formico	10%	2.478243	0.0512	2.4	1.99
Agua Oxigenada	30%	32.43873	0.6654	34.52	26.52
TOTAL		134.917	1.2283	136.92	136.88

TEMPERATURA

40 °C

Temperatura:	40°C	Conc de Catalizador	0.3739
--------------	------	---------------------	--------

Tiempo	Gramos de Muestra para analisis			Volumen de Titulante			Valores de Indices		
	Ind Yodo	Perox	Oxirano	Yodo	Peroxido	Oxirano	Yodo	% Peroxi	% Oxirano
0	0.118	0.499		19.3	53.5		95.142	18.96%	0
0	0.144	0.667		17.5	59.4		94.474	15.75%	
1	0.131	0.215		20.5	15.6		94.808	17.35%	
1	0.152	0.201		18.9	14.2		77.336	12.49%	1
1	0.121			21.4			69.860		
							73.600	12.66%	
2	0.124	0.204		22.3	14.2		58.584	12.31%	3.68
2	0.141	0.218		21.2	15.8		61.825	12.81%	
2	0.131			20.9			69.569		
							63.326	12.56%	
3	0.114	0.207		22.6	14.3		60.247	12.21%	4.43
3	0.121	0.213		22.8	15		54.579	12.45%	
3	0.137			22.1			54.953		
							56.593	12.33%	
4	0.105	0.214		23.7	16.3		51.574	13.47%	5.51
4	0.118	0.22		23	15.2		53.727	12.22%	
4	0.137			22.1			54.953		
							53.418	12.84%	
5	0.136	0.229		23.2	16		44.674	12.35%	5.95
5	0.151	0.265		22.3	18		48.109	12.01%	
							46.391	12.18%	

Observaciones

Hoja de Datos y Balance de Materia para Epoxidación de Aceite de Soya

Aceite de Soya	Blanco	27.8	Peroxido de Hidrogeno	Reporte	70.0%	DATOS	
gramos de Aceite en la muestra		0.127	gramos de Peroxido muestra		0.072	Realizo:	LFPL
mL de Tiosulfato Gastados		14.8	mL de Tiosulfato Gastados:		28.4	Fecha:	13/09/00
Índice de Iodo		130	Porcentage de Peroxios		69.74%	Número	R02-T40-2
Moles de Doble Enlace por g		0.005118	Moles de Peroxido por g de MT		0.020511	Agitación	Magnetica

	Exceso	Carga al Reactivo		Carga Real		TEMPERATURA
		gramos	Mol	gramos	ml	
Aceite de Soya	Limitante	100	0.5118	100	108.37	40 °C
Acido Formico	10%	2.478243	0.0512	2.517	2.09	
Agua Oxigenada	30%	32.43873	0.6654	35.866	27.56	
TOTAL		134.917	1.2283	138.383	138.01	

Temperatura:	40°C	Conc de Catalizador	0.3709
--------------	------	---------------------	--------

Tiempo	Gramos de Muestra para analisis			Volumen de Titulante			Valores de Indices		
	Ind Yodo	Perox	Oxirano	Yodo	Peroxido	Oxirano	Yodo	% Peroxi	% Oxirano
0	0.115	0.169		19.7	17.1		93.030	17.89%	
0	0.113	0.162		19.5	16.5		97.015	18.01%	
							95.022	17.95%	
1	0.127	0.26		20.8	23.2		72.800	15.78%	
1	0.135	0.222		20.2	20.4		74.356	16.25%	
							73.578	16.01%	
2	0.118	0.241		22.1	21.08		163.801	15.46%	
2	0.128	0.261		21.7	21.53		62.944	14.58%	
							63.373	15.02%	
3	0.171	0.342		20.7	31.16		54.840	16.11%	
3	0.124	0.306		22.5	27.31		56.454	15.78%	
							55.647	15.94%	
4	0.15	0.259		22.1	22.15		50.190	15.12%	
4	0.14	0.253		22.5	21.35		50.002	14.92%	
							50.096	15.02%	
5	0.166	0.255		21.7	20.48		48.535	14.20%	
5	0.156	0.212		22.7	18.15		43.180	15.14%	
							45.858	14.67%	

Observaciones

Hoja de Datos y Balance de Materia para Epoxidación de Aceite de Soya

Aceite de Soya	Blanco	30.5	Peroxido de Hidrogeno	Reporte	70.0%	DATOS	
gramos de Aceite en la muestra		0.118	gramos de Peroxido muestra		0.072	Realizc	LFPL
mL de Tiosulfato Gastados		18.4	mL de Tiosulfato Gastados		28.4	Fecha	21/09/00
Indice de Iodo		130	Porcenje de Peroxios		69.74%	Número	R03-T50-1
Moles de Doble Enlace por g		0.005127	Moles de Peroxido por g de MT		0.020511	Agitación	Mecánica

	Exceso	Carga Teórica		Carga Real		TEMPERATURA
		gramos	Mol	gramos	ml	
Aceite de Soya	Limitante	110	0.5640	110	119.20	50 °C
Acido Formico	10%	2.730865	0.0564	2.72	2.25	
Agua Oxigenada	30%	35.7454	0.7332	38.016	29.21	
TOTAL		148.4763	1.3536	150.736	150.66	

Temperatura	50 °C	Conc de Catalizador	0.3743
-------------	-------	---------------------	--------

Tiempo	Gramos de Muestra para analisis			Volumen de Titulante			Valores de Indices		
	Ind Yodo	Perox	Oxirano	Yodo	Peroxido	Oxirano	Yodo	% Perox	Teóricos
0	0.111	0.382		22.3	37.8		93.820	16.82%	3.7433
0	0.136	0.351		20	35.7		96.051	17.29%	4.8663
0.5	0.122	0.349		23.1	30		77.033	14.61%	
0.5	0.107	0.337		23.8	27.2		79.523	13.72%	
							78.278	14.17%	
1.5	0.122			23.5			72.869		
							72.869	13.00%	
2	0.158	0.365		22.5	25.9		64.304	12.06%	
2	0.157	0.368		21.5	26.3		72.803	12.15%	
							68.553	12.11%	
3	0.134	0.341		23	22.2		71.082	11.07%	
3	0.136	0.338		23.6	22.9		64.434	11.52%	
							67.758	11.29%	
4	0.139	0.352		23.6	22.4		63.043	10.82%	
4	0.193	0.403		20.9	25.1		63.171	10.59%	
							63.107	10.70%	
5	0.151	0.36		23.6	21.9		58.033	10.34%	
5	0.142	0.33		24.3	20.4		55.451	10.51%	
							56.742	10.43%	
6	0.139	0.347		24.9	20.1		51.165	9.85%	
6	0.192	0.365		22.9	20.8		50.271	9.69%	
							50.718	9.77%	

Observaciones

Hoja de Datos y Balance de Materia para Epoxidación de Aceite de Soya

Aceite de Soya	Blanco	30.5	Peroxido de Hidrogeno	Reporte	70.0%	DATOS	
gramos de Aceite en la muestra:		0.118	gramos de Peroxido muestra		0.072	Realizo	LFPL
mL de Tiosulfato Gastados		18.4	mL de Tiosulfato Gastados:		28.4	Fecha	25/09/00
Indice de Iodo		130	Porcentage de Peroxios		69.74%	Número	R05-T50-3
Moles de Doble Enlace por g		0.005127	Moles de Peroxido por g de MT:		0.020511	Agitación	Mecánica

	Carga al reactor		Carga Real		TEMPERATURA
	Exceso	gramos	Mol	gramos	
Aceite de Soya	Limitante	100	0.5127	100	50 °C
Acido Formico	10%	2.482605	0.0513	2.504	
Agua Oxigenada	30%	32.49582	0.6665	37.54	
TOTAL:		134.9784	1.2305	140.044	

Temperatura:		50°C		Conc. de Catalizador		0.3681	
Tiempo	Gramos de Muestra para analisis		Volumen de Titulante		Valores de Indices		
	Ind	Yodo	Perox	Oxirano	Yodo	% Peroxi	% Oxirano
0	0.103	0.349	22.8	37.5	94.942	18.27%	
0	0.124	0.378	21.3	41.3	94.226	18.57%	
					94.584	18.42%	
0.25	0.114	0.381	22.6	40.1	88.009	17.89%	
0.25	0.123	0.377	22.4	39.5	83.634	17.81%	
					85.821	17.85%	
0.5	0.108	0.353	23.4	34.4	83.491	18.57%	
0.5	0.123	0.351	22.7	34.9	80.537	18.90%	
					82.014	16.73%	
0.75	0.112	0.408	24.3	37.9	70.304	15.79%	
0.75	0.104	0.405	24.6	37.3	72.048	15.66%	
					71.176	15.72%	
1	0.118	0.374	24.4	29.7	65.653	13.50%	
1	0.129	0.375	24.1	29.8	63.008	13.51%	
					64.330	13.50%	
1.5	0.115	0.334	25.2	24	58.530	12.22%	
1.5		0.381		26.8		11.96%	
					58.530	12.08%	

Observaciones

Hoja de Datos y Balance de Materia para Epoxidación de Aceite de Soya									
Aceite de Soya	Blanco	27.8	Peroxido de Hidrógeno	Reporte	70.0%	DATOS			
gramos de Aceite en la muestra.		0.127	gramos de Peroxido muestra.		0.072	Realizo LFPL			
mL de Tiosulfato Gastados		14.8	mL de Tiosulfato Gastados:		28.4	Fecha 14/12/00			
Índice de Iodo		130	Porcentaje de Peroxidos		89.74%	Número R08-T50-4			
Moles de Doble Enlace por g.		0.005118	Moles de Peroxido por g de MT		0.020511	Agitación Mecánica			
		Carga al Reactor		Carga Real					
	Exceso	gramos	Mol	gramos	ml				
Aceite de Soya	Limitante	100	0.5118	100	108.37	TEMPERATURA 50 °C			
Ácido Formico	10%	2.478243	0.0512	2.274	1.88				
Agua Oxigenada	30%	32.43873	0.6654	32.994	25.35				
TOTAL		134.917	1.2283	135.268	135.60				
Temperatura	50°C			Conc. de Catalizador	0.3774				
	Gramos de Muestra para analisis			Volumen de Títulante		Valores de índices			
Tiempo	Ind Yodo	Perox	Oxirano	Yodo	Peroxido	Oxirano	Yodo	% Peroxi	% Oxirano
0	0.118	0.455		19.3	43.3		96.106	17.01%	
0	0.144	0.423		17.5	40.3		96.106	17.01%	
1	0.146	0.428		20.5	35.3		66.040	14.58%	
1	0.152	0.415		20.9	34.1		59.957	14.53%	
							62.999	14.55%	
2	0.126	0.448		23.6	33.1		44.027	13.06%	
2	0.141	0.405		22.9	29.7		45.900	12.97%	
							44.963	13.01%	
3	0.156	0.413		23.6	24.1		35.560	10.32%	
3	0.121	0.416		24.4	23.1		37.113	9.82%	
							36.337	10.07%	
4	0.132	0.433		24.8	23.1		30.018	9.43%	
4	0.118	0.422		25.3	22.8		27.983	9.55%	
							29.001	9.49%	
5	0.187	0.473		24.1	24.3		26.133	9.08%	
5	0.151	0.465		24.6	24.6		27.990	9.35%	
							27.062	9.22%	
6	0.133	0.43		25.6	22.4		21.848	9.21%	
6	0.119	0.412		25.8	20.9		22.198	8.97%	
							22.023	9.09%	
Observaciones									

Hoja de Datos y Balance de Materia para Epoxidación de Aceite de Soya

aceite de Soya	Bianco	30.5	Peroxido de Hidrogeno	Reporte	70.0%	DATOS	
gramos de Aceite en la muestra		0.118	gramos de Peroxido muestra:		0.072	Realizo	LFPL
nL de Tiosulfato Gastados		18.4	mL de Tiosulfato Gastados:		28.4	Fecha.	03/10/00
ndice de Iodo		130	Porcenge de Peroxios		69.74%	Número	R06-T60-1
Moles de Doble Enlace por g	0.005127		Moles de Peroxido por g de MT	0.020511		Agtación	Mecánica

	Carga Teórica		Carga Real		TEMPERATURA
	Exceso	gramos	Mol	gramos	
Aceite de Soya	Limitante	100	0.5127	100	108.37
Acido Formico	10%	2.482605	0.0513	2.5	2.07
Agua Oxigenada	30%	32.49582	0.6665	38	29.19
TOTAL		134.9784	1.2305	140.5	139.63

temperatura		60°C					Conc. de Catalizador			0.3672		
Tiempo	Gramos de Muestra para analisis			Volumen de Titulante			Valores de Indices					
	Ind Yodo	Perox	Oxirano	Yodo	Peroxido	Oxirano	Yodo	% Peroxi	% Oxirano			
0	0.126	0.463		21.1	42.7		94.746	16.02%	3.67187			
0	0.124	0.453		21.4	42.7		93.202	16.02%				
							93.974	16.02%				
1	0.132	0.4		23.6	31.1		66.386	13.22%				
1	0.119	0.421		24.5	32.1		64.034	12.96%				
							65.210	13.09%				
2	0.121	0.377		25.5	26.6		52.479	11.99%				
2	0.127	0.364		25.7	24.6		48.000	11.49%				
							50.240	11.74%				
3	0.129	0.33		26.3	20.7		41.349	10.66%				
3	0.162	0.34		24.9	20.8		43.901	10.40%				
							42.625	10.53%				
4	0.152	0.361		25.9	21.1		38.434	9.89%				
4	0.121	0.382		27.3	20.8		33.587	9.26%				
							36.010	9.57%				
5	0.142	0.42		26.5	21.6		35.775	8.74%				
5	0.153	0.562		26.8	28.7		30.712	8.68%				
							33.244	8.71%				
6	0.164	0.433		26.6	20.6		30.201	8.09%				
6	0.151	0.627		27.5	28.8		25.232	7.81%				
							27.717	7.95%				

Observaciones

Hoja de Datos y Balance de Materia para Epoxidación de Aceite de Soya						
Aceite de Soya	Blanco	30.5	Peroxido de Hidrogeno	Reporte	70.0%	DATOS
gramos de Aceite en la muestra		0.118	gramos de Peroxido muestra:		0.072	Realizo LFPL
mL de Tiosulfato Gastados		18.4	mL de Tiosulfato Gastados		28.4	Fecha: 30/11/00
Indice de Iodo		130	Porcenge de Peroxios		69.74%	Número: R07-T60-2
Moles de Doble Enlace por g:	0.005127		Moles de Peroxido por g de MT:	0.020511		Agitación Mecánica
		Teoría Teorico		Carga Real		
	Exceso	gramos	Mol	gramos	ml	
Aceite de Soya	Limitante	100	0.5127	100	108.37	TEMPERATURA 60 °C
Acido Formico	10%	2.482605	0.0513	2.522	2.09	
Agua Oxigenada	30%	32.49582	0.6665	38.259	29.39	
TOTAL		134.9784	1.2305	140.781	139.85	

Temperatura:		60°C		Conc. de Catalizador			0.3666		
Gramos de Muestra para analisis				Volumen de Titulante			Valores de Indices		
Tiempo	Ind. Yodo	Perox	Oxirano	Yodo	Peroxido	Oxirano	Yodo	% Peroxi	% Oxirano
0	0.127	0.486		18.7	47.2		118.000	16.51%	3.66616
0	0.137	0.478		19.4	46.7		102.898	16.61%	4.76601
							110.449	16.56%	
1	0.109	0.443		24.9	37.8		65.248	14.51%	
1	0.103	0.445		25.4	37.5		62.883	14.33%	
							64.066	14.42%	
2	0.12	0.483		25.8	38.3		49.742	12.78%	
2	0.125	0.58		24.7	43.3		58.928	12.69%	
							54.335	12.73%	
3	0.132	0.445		25.2	29.9		50.992	11.42%	
3	0.135	0.469		26.1	31.6		41.393	11.45%	
							46.193	11.44%	
4	0.145	0.451		26.5	28.4		35.034	10.71%	
4	0.148	0.541		25.1	33.6		46.338	10.66%	
							40.686	10.63%	
5	0.186	0.655		24.6	37.1		40.285	9.63%	
5	0.227	0.52		24.3	29.7		34.687	9.71%	
							37.486	9.67%	
6	0.207	0.546		25.2	28.7		32.517	8.94%	
6	0.221	0.49		25.1	25.6		31.032	8.66%	
							31.774	8.90%	

Observaciones

APENDICE IV

LISTADO DEL PROGRAMA PARA CALCULAR EL REACTOR RTC

El programa esta realizado en Object Pascal, para DELPHI, el cálculo que realiza el programa toma en cuenta las variaciones de temperatura que sufren las propiedades. En la siguiente tabla se presentan las propiedades tal cual las utiliza el programa, en general son las mismas que utiliza el algoritmo planteado en el capitulo 5 a excepción de que toma en cuenta la dependencia de temperatura del C_p y la variación que sufre el coeficiente de transferencia de calor

Tabla 9. Propiedades de los reactivos⁽¹⁸⁾⁽²⁰⁾⁽²²⁾.

Reactivo	PM (g/mol)	ρ (kg/L)	K (W/mk)	μ (cP)	C_p (J/molK)
ceite de Soya	195.38	0.923	0.168	35	a = 213.899 b = 0.57261 c = -4.3656×10^{-11} d = -1.42109×10^{-14}
óxido de nítrógeno	34	1.11	0.616	1.22 (70%, 20 °C)	3.056
ácido fórmico	46	1.22	0.257	2	a = 7.806×10^{-2}
ácido acético	18	1.00	0.616	1	a = 2.7637×10^2 b = -2.0901 c = 8.1250×10^{-3} d = -1.4116×10^{-5} e = 9.3701×10^{-9}
óxido de Soya	211.38	0.923	0.168	480	a = 236.02163 b = 0.6192 c = -9.45874×10^{-11} d = 6.39488×10^{-14} e = 9.3701×10^{-9}

```

program Reacti,
uses
  Forms,
  Form1 in 'FORM1.PAS' {Fmain},
  Intdat in 'INTDAT.PAS' {DatosForm},
  Acerca in 'ACERCA.PAS' {AboutBox},
  Alimenta in 'ALIMENTA.PAS' {Falimentacion},
  Wresult in 'WRESULT.PAS' {WinResult};
{SR *.RES}

begin
  Application.CreateForm(TFmain, Fmain);
  Application.CreateForm(TDatosForm, DatosForm);
  Application.CreateForm(TAboutBox, AboutBox);
  Application.CreateForm(TFalimentacion, Falimentacion),
  Application.CreateForm(TWinResult, WinResult);
  Application.Run;
end.

```

Listado de la unidad FORM1.PAS

```

unit Form1.
interface
uses
  SysUtils, WinTypes, WinProcs, Messages, Classes, Graphics, Controls,
  Forms, Dialogs, StdCtrls, winctrl, Menus, Acerca, intdat, alimenta, Wresult,
  Buttons, Tabs, ExtCtrls,
Const
  Rg real=8 314,
type
  LSTdato = array[1..10] of real;
{ Registro de datos de una corriente cualquiera }
  Corriente = record
    {Dcorr:byte,
    FlujoM:real;
    FlujoMX:LSTdato,
    Xcomp:LSTdato;
    Temperatura:real,
    Presion:real,
    FlujoV:Real;
    Conc LSTdato,
    DensT:real;
    ConducT:real,
    CPT:real,
    ViscosT:real,
    Calculada:boolean;
end,

```

```

CalcCorriente = object
  CualCorr:corriente;
  procedure CalcDensidad;
  procedure CalcFlujoV;
  procedure CalcConcentracion;
  procedure CalcConductividad;
  procedure CalcCP;
  procedure CalcViscosidad;
  procedure Asignar(var global.corriente);
end;

Equipo = object
  NomEq string[20];
  NumIn .word;
  NumOut .word;
  Entradas:array[1..10] of b
}
  Ts:real, { Temperatura del agua de enfriamiento }
  DHreac:real, { Entalpia de Reacción }
  CteEa:real; { Energía de Reacción Arrhenius }
  CteA real, { Constante de Arrhenius }
  DeltaZ:real; { Paso de longitud del cálculo}
  FinalX,FinalZ:real. { Datos para terminar el calculo del reactor }
  PerfilX array[1..256] of real. { Perfiles de avance y temperatura del reactor}
  PerfilT:array[1..256] of real;
  PerfilZ:array[1..256] of real;
  IndexFinal word;
  function hio(T:real) real;
  function moles(compo word,x:real,gc:integer).real;
  function cinetica(x,T:real):real;
  function DeltaX(x,T:real).real;
  function DeltaT(x,T:real) real;
  procedure ajustar(indice.word);
  procedure RungeKutta(index word);
  procedure calcular virtual;
end;

Mixer = object(equipo)
  procedure calcular virtual;
end;

Split = object(equipo)
  FRC real;
  Procedure calcular virtual;
end;

{ Objetos de Entorno }
Tfman = class(Tform)
  ManMenu1 TMainMenu;
  Archivo1 TMenuItem;
  Componentes1 TMenuItem;
  N1 TMenuItem;
  Salir1 TMenuItem;
  Acerca1 TMenuItem;
  LeerDatos1 TMenuItem

```



```

aliment: TMenuItem;
menuCalcu: TMenuItem;
MenuPFR1: TMenuItem,
CSTR1: TMenuItem;
SmenuPFR: TMenuItem;
SmenuPFR1: TMenuItem;
N2: TMenuItem;
SmenuCSTR: TMenuItem;
SmenuCSTR1: TMenuItem,
MenuDatos: TMenuItem,
MenuCalc: TMenuItem;
menuReiniciar: TMenuItem;
BitBtn1: TBitBtn;
BitBtn2: TBitBtn;
BitBtn3: TBitBtn;
Header1: THeader,
Panel1: TPanel;
Label1: TLabel;
GroupBox1: TGroupBox;
GroupBox2: TGroupBox;
GroupBox3: TGroupBox,
Label2: TLabel,
Edit1: TEdit,
Label3: TLabel;
procedure Acerca1Click(Sender: TObject);
procedure Salir1Click(Sender: TObject);
procedure Componentes1Click(Sender: TObject);
procedure LeerDatos1Click(Sender: TObject);
procedure alimentClick(Sender: TObject);
procedure FormActivate(Sender: TObject);
procedure SmenuCSTRClick(Sender: TObject);
procedure SmenuCSTR1Click(Sender: TObject);
procedure SmenuPFR1Click(Sender: TObject);
procedure SmenuPFRClick(Sender: TObject);
procedure BitBtn3Click(Sender: TObject);
procedure BitBtn1Click(Sender: TObject);

private
{ Private declarations }
public
{ Public declarations }
end;

const
CorrCero: Corriente=(IDCorr:0;FlujoM:0;FlujoMx:(0,0,0,0,0,0,0,0,0,0);
Xcomp:(0,0,0,0,0,0,0,0,0,0);Temperatura:0;Precision:0;
FlujoV:0;Conc:(0,0,0,0,0,0,0,0,0,0);DensiT:0;ConducT:0;
CPT:0;ViscoT:0;Calculada:false);

var
L,SThne:array[1..25] of corriente;
L,STComp:array[1..10]of componente;
Fman: TFman;

function CalorEsp(T:real,Ctes:array of real):real;
function Viscosi(T:real,Ctes:array of real):real;

```

```
procedure LeerAlimenta(var linea:corriente),
```

```
implementation
```

```
{SR *.DFM}
```

```
function CalorEsp(T:real;Ctes:array of real):real,
```

```
var valor:real;
```

```
Begin
```

```
CalorEsp:=Ctes[0]+Ctes[1]*T+Ctes[2]*sqr(T)+ctes[3]*(sqr(T)*T)+ctes[4]*sqr(sqr(T));
```

```
end,
```

```
function Viscosi(T:real;Ctes:array of real):real;
```

```
var valor:real;
```

```
Begin
```

```
Viscosi:=-Ctes[0]-Ctes[1]*T-Ctes[2]*sqr(T)+ctes[3]*sqr(T)*T+ctes[4]*sqr(sqr(T)).
```

```
end;
```

```
Procedure LeerAlimenta(var linea:corriente),
```

```
var
```

```
i:byte;
```

```
Correcto:array[1..7] of boolean;
```

```
Valores:array[1..7] of real;
```

```
Objetos:array[1..7] of Tedit;
```

```
begin
```

```
with falimentacion do
```

```
begin
```

```
Objetos[1]:=edit2.
```

```
Objetos[2]:=edit5;
```

```
Objetos[3]:=edit8;
```

```
Objetos[4]:=edit11;
```

```
Objetos[5]:=edit14;
```

```
Objetos[6]:=edit16;
```

```
Objetos[7]:=edit17.
```

```
end;
```

```
LineaIDcorri:=1,
```

```
for i:=1 to 7 do
```

```
begin
```

```
LeerEdit(Objetos[i],Correcto[i],valores[i]);
```

```
if correcto[i] then
```

```
case i of
```

```
1..5:linea.FlujoMX[i]:=valores[i];
```

```
6:linea.Temperatura:=valores[i];
```

```
7:linea.presion:=valores[i];
```

```
end
```

```
else
```

```
begin
```

```
LeerDatos:=false.
```

```
Falimentacion.visible:=true;
```

```
falimentacion.activecontrol:=Objetos[i],
```

```
end.
```

```
end;
```

```
if LeerDatos then
```

```
Begin
```

```
linea.FlujoM:=0,
```

```

for i:=1 to 5 do
  linea.flujoM:=linea.FlujoM+valores[i];
for i:= 1 to 5 do
  linea.XComp[i]:=linea.FlujoMX[i]/linea.FlujoM.
end;
end;

{ Calcula la densidad total [g/L] de la corriente }
Procedure CalcCorriente.CalcDensidad,
var
i byte;
begin
  CualCorr.DensiT:=0;
  for i:=1 to 10 do
    CualCorr.DensiT:=(CualCorr.DensiT+CualCorr.Xcomp[i]*LSTcomp[i].Densi),
  CualCorr.DensiT:=CualCorr.DensiT*1000;
end;

{ Calcula el flujo Volumetrico [L/hr] de la corriente }
Procedure CalcCorriente.CalcFlujoV;
var
i.byte;
begin
  CualCorr.FlujoV:=0;
  for i =1 to 10 do
    CualCorr.FlujoV:=CualCorr.FlujoV-CualCorr.FlujoMX[i]*LSTcomp[i].PM;
    CualCorr.FlujoV :=CualCorr.FlujoV/CualCorr.DensiT.
end.

{ Calcula la concentración de cada componente en [mol L] }
Procedure CalcCorriente.CalcConcentracion,
var
i:byte;
begin
  for i =1 to 10 do
    CualCorr.Conc[i] =CualCorr.FlujoMX[i]/CualCorr.FlujoV;
end.

{ Calcula la conductividad termica de la corriente [W/(m K)]}
Procedure CalcCorriente.CalcConductividad,
var
i byte,
a real,
begin
  a:=0,
  for i =1 to 10 do
    a :=a+CualCorr.Xcomp[i]*LSTcomp[i].Cteumica.
  CualCorr.ConducT:=a,
end.

{ Calcula el calor especifico de la corriente en [J/(mol K)]}
Procedure CalcCorriente.CalcCP,
var
i byte;
a real,

```

```

begin
  a:=0;
  for i:=1 to 10 do
    a:=a+CualCorr.Xcomp[i]*CalorEsp(CualCorr.Temperatura,LSTcomp[i].CP);
    CualCorr.CPT:=a;
  end;

{ Calcula la viscosidad de la corriente [cP] }
Procedure CalcCorriente.CalcViscosidad;
var
  i:byte;
  a:real;
begin
  a:=0;
  for i:=1 to 10 do
    a:=a+CualCorr.Xcomp[i]*Viscosi(CualCorr.Temperatura,LSTcomp[i].Visco);
    CualCorr.ViscoT:=a;
  end;

{ Hace las llamadas a todos los métodos para calcular una corriente }
procedure CalcCorriente.asignar(var global:corriente);
begin
  if global.calculada=false then
  begin
    CualCorr:=Global;
    CalcCorriente.CalcDensidad;
    CalcCorriente.CalcFlujoV;
    CalcCorriente.CalcConcentracion;
    CalcCorriente.CalcConductividad;
    CalcCorriente.CalcCP;
    CalcCorriente.CalcViscosidad;
    CualCorr.Calculada:=true;
    Global:=CualCorr;
  end;
end;

procedure Equipo.CalcEntradas;
var
  i:byte;
begin
  for i:=1 to NumIn do
    occ^.asignar(LSTin[i]);
  end;

procedure Equipo.Calcular;
var
  i,Num:byte;
begin
  for i:=1 to 10 do
  begin
    Num:=LSTout[i].IDcorr;    {Guarda el número de corriente}
    LSTout[i].LSTin[i];      {Asigna la corriente de entrada a la de salida}
    LSTout[i].IDcorr:=Num;    {Restablece el número de la corriente de salida}
    LSTout[i].Calculada:=False; {Pone en falso el indicador de calculo}
  end;
end;

```

```

end;

procedure Equipo.CalcSalidas;
var
  i:byte,
begin
  for i:=1 to NumOut do
    occ^.asignar(LSTout[i]),
  end;

constructor Equipo iniciar(listaE,ListaS:array of byte;var ListaLineas:array of corriente),
var
  i:byte,
begin
  NumIn := high(listaE)+1;
  NumOut:= high(listaS)+1;
  for i =0 to NumIn-1 do
    Entradas[i+1] := listaE[i];
  for i:=0 to NumOut-1 do
    Salidas[i+1] = listaS[i];
  for i:=1 to NumIn do
    begin
      LSTin[i]:=CorrCero,
      LSTin[i] =ListaLineas[Entradas[i]-1],
    end,
  for i =1 to NumOut do
    LSTout[i].:=CorrCero,
  New(OCC);
  CalcEntradas,
end,

destructor Equipo.anotar(var ListaLineas:array of corriente),
var
  i:byte,
begin
  CalcSalidas,
  Dispose(OCC),
  for i =1 to NumOut do
    ListaLineas[Salidas[i]-1]^:= LSTout[i],
  end;

function PFR_lineal hio(T:real) real,
begin
  hio :=5,110437e5,
end,

function PFR_lineal.moles(compo:word,x:real;gen:integer) real;
begin
  moles :=LSTin[1].FlujoMX[compo]·Gen*LSTin[1].FlujoM*x,
end,

function PIR_lineal cmetrea(x,T:real)real,
begin
  cmetrea :=CteA*exp(-cteI*a*(Rg*1))*sqrt(moles(1,x,-1)/LSTout[1].FlujoV),
end,

```

```

function PFR_lineal.DeltaX(x,T:real):real;
begin
  DeltaX:=1000*cinetica(x,T)*Nt/LSTin[1] Flujom*(pi*sqr(diametro)/4)*DeltaZ,
end;

function PFR_lineal.DeltaT(x,T:real) real;
var
  Qr,Qg:real;
begin
  Qr:=Nt*(pi*diametro)*hio(T)*(Ts-T);
  Qg:=1000*cinetica(x,T)*DHreac*Nt*(pi*sqr(diametro)/4);
  DeltaT:=(Qr-Qg)/(LSTin[1] Flujom*LSTout[1].CPT)*DeltaZ;
end;

procedure PFR_lineal.ajustar(indice:word),
type
  Tgenera=array[1..5] of integer;
const
  gen:Tgenera=(-1,-1.0.1.1);
var
  t:word;
begin
  out[1] Calculada =False;
  end
  else if indice>1 then
    begin
      DifX[1]:=DeltaX(PerfilX[indice-1],PerfilT[indice-1]),
      DifT[1]:=DeltaT(PerfilX[indice-1],PerfilT[indice-1]);

      DifX[2]:=DeltaX(PerfilX[indice-1]+DifX[1]/2,PerfilT[indice-1]+DifT[1]/2),
      DifT[2]:=DeltaT(PerfilX[indice-1]+DifX[1]/2,PerfilT[indice-1]+DifT[1]/2),

      DifX[3] :=DeltaX(PerfilX[indice-1]+DifX[2]/2,PerfilT[indice-1]+DifT[2]/2),
      DifT[3] :=DeltaT(PerfilX[indice-1]+DifX[2]/2,PerfilT[indice-1]+DifT[2]/2),

      DifX[4]:=DeltaX(PerfilX[indice-1]+DifX[3],PerfilT[indice-1]+DifT[3]),
      DifT[4]:=DeltaT(PerfilX[indice-1]+DifX[3],PerfilT[indice-1]+DifT[3]);

      PerfilZ[indice]:=PerfilZ[indice-1]+DeltaZ;
      PerfilX[indice]:=perfilX[indice-1]+(1/6)*(DifX[1]+2*DifX[2]+2*DifX[3]+DifX[4]),
      PerfilT[indice]:=perfilT[indice-1]+(1/6)*(DifT[1]+2*DifT[2]+2*DifT[3]+DifT[4]).

      ajustar(indice);
    end;
  end;

procedure PFR_lineal.calcular;
var
  ind:word;
  Velocidad:real;
begin
  ind:= 0;
  repeat

```

```

ind:=ind+1,
if ind>=256 then
begin
PerfilX[1]:=PerfilX[ind-1],
PerfilT[1]:=PerfilT[ind-1],
PerfilZ[1]:=PerfilZ[ind-1];
ind =2;
end,
RungeKutta(ind);
Until (PerfilX[ind]>=FinalX)or(PerfilZ[ind]>FinalZ)or(ind=256);
velocidad:=(LSTout[1] flujov/(1000*Nt*pi*sqrt(diametro)/4))/1097.28;
IndexFinal:=ind;
LSTout[1] IDcorr:=salidas[1],
LSTout[1].Calculada =False;
end;

```

```

Procedure mixer.calcular;
var
i,j.word;
dato.QC1,QC2 real,
parcial.array[1 5] of real,
begin
dato =0;
for i =1 to 5 do
parcial[i]=0.
for i.= 1 to NumIn do
begin
dato =dato-LSTin[i] flujom.
for j = 1 to 5 do
parcial[j] =parcial[j]+LSTin[i] flujomX[j].
end;
LSTout[1].flujom:=dato;
for j =1 to 5 do
begin
LSTout[1].flujomX[j].:=parcial[j],
LSTout[1] Xcomp[j] :=LSTout[1] flujomX[j]/LSTout[1].flujom,
end,
LSTout[1] IDcorr salidas[1],
QC1 =LSTin[1] Flujom*LSIn[1] CPT;
QC2 =LSTin[2].Flujom*LSIn[2].CPT,
LSTout[1] Temperatura:=(QC1*LSTin[1] Temperatura+QC2*LSTin[2] Temperatura)
/(QC1+QC2),
LSTout[1] Presion =LSTin[1].Presion,
LSTout[1] Calculada =False;
end,

```

```

Procedure split calculat.
var
r.word,
dato.real,
begin
LSTout[1] =LSTin[1],
LSTout[2] =LSTin[1],
LSTout[1].Flujom =LSTin[1].Flujom*(1-FRC),
LSTout[2].Flujom =LSTin[1].Flujom*FRC;

```

```

for i.=1 to 5 do
begin
  LSTout[1].FlujoMx[i]:=LSTin[1].FlujoMx[i]*(1-FRC);
  LSTout[2].FlujoMx[i]:=LSTin[1].FlujoMx[i]*FRC;
  LSTout[1].Xcomp[i]:=LSTin[1].FlujoMx[i]/LSTin[1].FlujoM;
  LSTout[2].Xcomp[i]:=LSTin[1].FlujoMx[i]/LSTin[1].FlujoM;
end;
LSTout[1].IDcorr:=Salidas[1];
LSTout[2].IDcorr :=Salidas[2];
LSTout[1].Calculada:=False;
LSTout[2].Calculada:=False;
end,

{=====}
{ Comienzan procedimientos para manejo del entorno e introducción de datos }
{=====}
procedure TFmain.AcercaClick(Sender: TObject);
begin
AboutBox.visible:=true;
end;

procedure TFmain.SalirClick(Sender: TObject);
begin
close;
end;

procedure TFmain.ComponentesClick(Sender: TObject);
begin
datosform.Visible:=true;
end;

procedure TFmain.LeerDatosClick(Sender: TObject);
var
  Fprop:file of componente;
  Indice: byte;
begin
assignfile(Fprop,'Componente.mdb');
Reset(Fprop);
Indice:=filesize(Fprop);
for i=1 to indice do
  read(Fprop,LSTcomp[i]);
  closefile(Fprop);
  if indice>0 then Alment.enabled:=true;
end;

procedure TFmain.alimentClick(Sender: TObject);
begin
LeerDatos:=false;
Falimentacion.visible:=true;
Falimentacion.caption:=Falimentacion.caption+' (Corriente 1) ';
Falimentacion.edit1.text:=mkstring(LSTComp[1].IDComp,0)+LSTComp[1].Nombre;
Falimentacion.edit4.text:=mkstring(LSTComp[2].IDComp,0)+LSTComp[2].Nombre;
Falimentacion.edit7.text:=mkstring(LSTComp[3].IDComp,0)+LSTComp[3].Nombre;
Falimentacion.edit10.text:=mkstring(LSTComp[4].IDComp,0)+LSTComp[4].Nombre;
Falimentacion.edit13.text:=mkstring(LSTComp[5].IDComp,0)+LSTComp[5].Nombre;

```



```
end;

procedure TFmain.FormActivate(Sender: TObject),
var
i word;
begin
if Leerdatos then
begin
for i:= 1 to 25 do
LSTline[i]:=CorrCero;
LeerAlimenta(LSTline[i]);
end,
end;

procedure TFmain.SmenuCSTRClick(Sender: TObject);
begin
SmenuPFR1.checked:=false;
SmenuPFR.checked:=false;
SmenuCSTR1.Checked:=false;
SmenuCSTR.checked:=true;
end,

procedure TFmain.SmenuCSTR1Click(Sender: TObject);
begin
SmenuPFR1.checked:=false;
SmenuPFR checked =false;
SmenuCSTR1.Checked =true,
SmenuCSTR checked:=false,
end,

procedure TFmain SmenuPFR1Click(Sender: TObject),
begin
SmenuCSTR1 Checked.=false,
SmenuCSTR checked =false;
SmenuPFR1.checked.=true,
SmenuPFR.checked =false;
menuPFR1 checked.=true;
end;

procedure TFmain.SmenuPFRClick(Sender: TObject),
begin
SmenuCSTR1 Checked.=false;
SmenuCSTR.checked:=false,
SmenuPFR1.checked:=false;
SmenuPFR.checked =true,
menuPFR1.checked =true;
end,

procedure TFmain.BitBtn3Click(Sender: TObject),
var
i word,
error real;
FCS_maxX:real;
PM_PFR_Lineal;
mezclador.^mixer;
```

```

divisor:=split;
begin
  maxX:=LSTline[1].Xcomp[1]*0.93;
  PM.Nt:=1;
  PM.diametro:=0.099284;
  PM.Ts:=340;
  PM.DHreac:=-304800;
  PM.CteEa:=19454.16334;
  PM.CteA =377 10625;
  PM.DeltaZ:=12;
  PM.FinalX:=MaxX;
if SmenuPFR.checked then
begin
  PM.FinalZ:=30000;
  PM.iniciar([1],[2],LSTline);
  PM.Calcular;
  PM.anotar(LSTline);
end
else if SmenuPFR! Checked then
begin
New(Mezclador);
New(divisor);
divisor^.FRC:=0.5;
PM.FinalZ =40000;
  MaxX:=LSTline[1].FlujoMx[1]*0.07/(1-divisor^ FRC);
LSTline[5].=CorriCero;
LSTline[5].Calculada.=true;
repeat
  FC5:=LSTline[5].FlujoMx[1];
  if FC5<=0 then FC5 =1e-10;
  Mezclador^.iniciar([1.5][3],LSTline);
  Mezclador^.Calcular;
  Mezclador^.anotar(LSTline);
  PM.iniciar([3],[4],LSTline);
  PM.calcular;
  PM.anotar(LSTline);
  Divisor^.iniciar([4],[2.5] LSTline);
  Divisor^.calcular;
  Divisor^.anotar(LSTline);
  Error:=Abs(ln(FC5/LSTline[5].FlujoMx[1]));
  PM.FinalX:=(LSTline[3].FlujoMx[1]-MaxX)/(LSTline[3].FlujoM);
  if error>0.00001 then
    for i:= 2 to 5 do
      LSTline[i].calculada.=false;
    until Error<=0 00001;
  Dispose(mezclador);
  dispose(divisor);
end;
end;

procedure TForm1.BitBtn1Click(Sender: TObject);
begin
WinResult.visible true;
end;

```

```
end
```

Listado de la unidad INTDAT.PAS

```
unit Intdat,
```

```
interface
```

```
uses
```

```
  SysUtils, WinTypes, WinProcs, Messages, Classes, Graphics, Controls,  
  Forms, Dialogs, ExtCtrls, DBCtrls, StdCtrls;
```

```
type
```

```
{ Registro de datos fisicoquímicos de cada componente }  
componente = record  
  IDcomp:byte;           { Índice en el cálculo }  
  nombre:string[25];     { Nombre }  
  PM:real;               { Peso Molecular [g/mol]}  
  Dens:real;             { Densidad [g/mL] }  
  CTermica:real;        { Capacidad calorífica [W/(cm2°C)]}  
  CP:array[1..5] of real; { Calor específico [J/(mol K)] }  
  Viscos:array[1..5] of real; { Viscosidad [cP] }  
end;
```

```
TDatosForm = class(TForm)
```

```
  GroupBox1: TGroupBox,
```

```
  Button1: TButton;
```

```
  Button2: TButton,
```

```
  Button3: TButton,
```

```
  Label1: TLabel,
```

```
  Label2: TLabel;
```

```
  Label3: TLabel,
```

```
  Label4: TLabel,
```

```
  Label5: TLabel,
```

```
  Label6: TLabel;
```

```
  Label7: TLabel;
```

```
  Label8: TLabel,
```

```
  Label9: TLabel,
```

```
  Label10: TLabel,
```

```
  Label11: TLabel;
```

```
  Label12: TLabel;
```

```
  Edit1: TEdit;
```

```
  Edit2: TEdit;
```

```
  Edit3: TEdit;
```

```
  Edit4: TEdit,
```

```
  Edit5: TEdit,
```

```
  Edit6: TEdit;
```

```
  Edit7: TEdit,
```

```
  Edit8: TEdit;
```

```
  Edit9: TEdit;
```

```
  Edit10: TEdit;
```

```
  Edit11: TEdit;
```

```

Edit12: TEdit,
Edit13: TEdit,
Edit14: TEdit,
Edit15: TEdit,
Button4: TButton,
Panel1: TPanel;
procedure Button1Click(Sender: TObject);
procedure FormActivate(Sender: TObject);
procedure Button4Click(Sender: TObject),
procedure Button2Click(Sender: TObject);
procedure Activar;
procedure Desactivar;
procedure Limpiar;
procedure LeerEdit(cual:tedit,var status boolean,var valor:real);
procedure Button3Click(Sender: TObject);
private
  { Private declarations }
public
  { Public declarations }
end;

```

```

var
  DatosForm: TDatosForm;

```

implementation

```
{SR * DFM}
```

```

var
  RegComp:componente;
  FileComp:file of componente;

```

```
procedure TDatosForm Activar;
```

```

begin
  Edit1.enabled:=true;
  Edit2.enabled:=true;
  Edit3.enabled:=true;
  Edit4.enabled:=true;
  Edit5.enabled:=true;
  Edit6.enabled:=true;
  Edit7.enabled:=true;
  Edit8.enabled:=true;
  Edit9.enabled:=true;
  Edit10.enabled:=true;
  Edit11.enabled:=true;
  Edit12.enabled:=true;
  Edit13.enabled:=true;
  Edit14.enabled:=true;
  Button2.enabled:=true;
  Button3.enabled:=true;
end;

```

```
Procedure TDatosForm.Desactivar;
```

```

begin
  Edit1.enabled:=false;
  Edit2.enabled:=false;

```

```

Edit3.enabled:=false;
Edit4.enabled:=false;
Edit5.enabled:=false;
Edit6.enabled:=false;
Edit7.enabled:=false;
Edit8.enabled:=false;
Edit9.enabled:=false;
Edit10.enabled:=false;
Edit11.enabled:=false;
Edit12.enabled:=false;
Edit13.enabled:=false;
Edit14.enabled:=false;
Button2.enabled:=false;
Button3.enabled:=false;
end;

```

```

procedure TDatosForm.Limpiar;
begin
  Edit1.text:="";
  Edit2.text:="";
  Edit3.text:="";
  Edit4.text:="";
  Edit5.text:='0';
  Edit6.text:='0';
  Edit7.text:='0';
  Edit8.text:='0';
  Edit9.text:='0';
  Edit10.text:='0';
  Edit11.text:='0';
  Edit12.text:='0';
  Edit13.text:='0';
  Edit14.text:='0';
end,

```

```

Procedure TDatosForm.LeerEdit(cual:tedit;var status:boolean,var valor:real);
var
buena:integer;
numero:real;
begin
val(cual.text.numero,buena);
if buena<>0 then
  status:=false
else
  status:=true,
Valor:=numero,
end;

```

```

procedure TDatosForm.Button1Click(Sender: TObject),
var Texto:array[1..12] of string,
pos:integer,
begin
pos:=Filesize(fileComp);
RegComp IDcomp:=pos+1,
Str(pos+1,Texto[pos]),

```

```

Edit15.Text:=Texto[pos],
Limpiar;
Activar;
seek(filecomp,pos);
Panel1.Caption:='Disponible para introducir datos';
end;

procedure TDatosForm.FormActivate(Sender: TObject);
var
Path:string;
begin
{$I-}
Path:='Componen.mdb';
assignfile(Filecomp,path);
if not FileExists(path) then
Rewrite(Filecomp)
else
Reset(fileComp);
end;

procedure TDatosForm.Button4Click(Sender: TObject);
begin
CloseFile(FileComp);
Datosform.Visible:=false;
end;

procedure TDatosForm.Button2Click(Sender: TObject);
var
i:byte;
status array[1..15] of boolean;
Valores:array[1..15] of real;
begin
Desactivar;
LeerEdit(edit15,status[1],Valores[1]);
regComp.nombre:=Edit15.Text;
LeerEdit(edit2,status[2],Valores[3]);
LeerEdit(edit3,status[3],Valores[4]);
LeerEdit(edit4,status[4],Valores[5]);
LeerEdit(edit5,status[5],Valores[6]);
LeerEdit(edit6,status[6],Valores[7]);
LeerEdit(edit7,status[7],Valores[8]);
LeerEdit(edit8,status[8],Valores[9]);
LeerEdit(edit9,status[9],Valores[10]);
LeerEdit(edit10,status[10],Valores[11]);
LeerEdit(edit11,status[11],Valores[12]);
LeerEdit(edit12,status[12],Valores[13]);
LeerEdit(edit13,status[13],Valores[14]);
LeerEdit(edit14,status[14],Valores[15]);
with regComp do
begin
IDComp:=round(valores[1]);
PM:=valores[3];
Densi:=valores[4];
Ctermica:=valores[5];
for i:=1 to 5 do

```

```

begin
CP[i]:=Valores[i+5],
Visco[i]:=Valores[i+10];
end;
end;
Status[15]:=true;
for i:=1 to 14 do
  if not status[i] then
    begin
      Limpiar,
      panel1.caption:='Datos Incorrectos Verifique';
      status[15]:=false,
    end;
  if status[15] then
    begin
      write(fileComp,RegComp);
      Panel1.caption:='Datos Guardados';
    end;
end;

procedure TDatosForm Button3Click(Sender: TObject);
var
FilePos integer,
Numero string;
begin
Limpiar,
Desactivar,
Filepos:=Filesize(fileComp),
RegComp IDcomp:=filepos+1,
Str(filepos+1,numero);
edit15 text:=numero,
Panel1 caption:='Cancelado';
end,
end.

```

Listado de la unidad ACERCA.PAS

```

unit Acerca,
interface
uses WinTypes, WinProcs, Classes, Graphics, Forms, Controls, StdCtrls,
Buttons, ExtCtrls;
type
[AboutBox class(TForm)
Panel1 TPanel,
OKButton TBtn;
ProgramIcon TImage;
ProductName TLabel,
Version TLabel;
Copyright TLabel,

```

```

Comments: TLabel,
procedure OKButtonClick(Sender: TObject);
private
  { Private declarations }
public
  { Public declarations }
end;

var
  AboutBox: TAboutBox;

implementation

{$R *.DFM}

procedure TAboutBox.OKButtonClick(Sender: TObject),
begin
  Aboutbox.Visible:=False;
end;

end

```

Listado de la unidad ALIMENTA.PAS

```

unit Alimenta;

interface

uses WinTypes, WinProcs, Classes, Graphics, Forms, Controls, Buttons,
  StdCtrls, ExtCtrls;

type
  TFalimentacion = class(TForm)
    OKBtn: TBitBtn,
    CancelBtn: TBitBtn,
    Bevel1: TBevel,
    Label1: TLabel,
    Label2: TLabel;
    Edit1: TEdit,
    Edit2: TEdit;
    Edit3: TEdit,
    Edit4: TEdit,
    Edit5: TEdit;
    Edit6: TEdit,
    Edit7: TEdit,
    Edit8: TEdit,
    Edit9: TEdit,
    Edit10: TEdit;
    Edit11: TEdit,
    Edit12: TEdit;
    Edit13: TEdit;
    Edit14: TEdit,
    Edit15: TEdit,

```



```

Label3: TLabel;
Edit16: TEdit;
Edit17: TEdit;
Bevel2: TBevel;
procedure CancelBtnClick(Sender: TObject);
procedure OKBtnClick(Sender: TObject);
private
  { Private declarations }
public
  { Public declarations }
end;
function Mkstring(Numero:real,D:word) string;
procedure LeerEdit(cual:tedit,var status:boolean,var valor:real),

var
  FAlimentacion: TFAlimentacion;
  Aceptado: boolean;
  LeerDatos:boolean,

implementation

{SR * DFM}

function Mkstring(Numero:real,D:word):string;
var
  s:string;
begin
  str(numero:0:D,s);
  Mkstring:=s;
end;

procedure LeerEdit(cual:tedit;var status:boolean;var valor:real);
var
  buena:integer;
  numero:real;
begin
  val(cual.text,numero,buena);
  if buena<>0 then
    status:=false
  else
    status:=true;
  Valor:=numero;
end;

procedure TFAlimentacion.CancelBtnClick(Sender: TObject);
begin
  FAlimentacion.visible:=false;
  LeerDatos:=false;
end;

procedure TFAlimentacion.OKBtnClick(Sender: TObject);
begin
  leerdatos:=true;
  fAlimentacion.visible:=false;
end;

```

end.

Listado de la unidad WRESULT.PAS

unit Wresult;

interface

uses
SysUtils, WinTypes, WinProcs, Messages, Classes, Graphics, Controls,
Forms, Dialogs, StdCtrls, Buttons, Grids, ExtCtrls, TabNotBk;

type

```
TWinResult = class(TForm)
  BitBtn1: TBitBtn;
  TabbedNotebook1: TTabbedNotebook;
  procedure BitBtn1Click(Sender: TObject);
private
  { Private declarations }
public
  { Public declarations }
end;
```

var

```
WinResult: TWinResult;
```

implementation

{SR * DFM}

```
procedure TWinResult.BitBtn1Click(Sender: TObject);
begin
  WinResult.Visible := false;
end;
```

end

APÉDICE V

HOJA DE DATOS DE

MEZCLADORES ESTÁTICOS

MIXER EMULSIFIER DATA SHEET

Company UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO (RESINAS Y MATERIALES, S A DE C V.)

Street address FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO E, LAB. 212 (CIRCUITO INSTITUTOS); COYOACÁN, Ciudad Universitaria

City

Distrito Federal, 04510, MÉXICO,

Country

MÉXICO

Telephone No. (525) 6 22 53 59 AND FAX 6 22 53 58

Product to be mixed: Vegetal oil, formic acid plus hydrogen peroxide

Description of what mixer is required to accomplish:

- Emulsification
- Dissolution
- Disintegration-solid reduction
- Suspension
- Solubilization
- Blending
- Gas/liquid dispersion

Physical properties of raw materials and theirs order of addition
(if components are proprietary, list similar materials)

	Component	% by wt	Viscosity (cps)	Sp Gr.	Size of Solids	Temperature
No 1	Vegetal oil	77.46	38	0.9228	--	70 ° F
No 2	Formic acid	1.4	1.8	1.22	--	70 ° F
No 3	H ₂ O ₂	21.12	1	1.11	--	70 ° F
No 4						
No 5						
No 6						

Final viscosity of mix (cps) 420 Newtonian Thixotropic Dilatent

Maximum allowable temperature 190 ° F

For Dispersions Initial particle size _____, final required _____

For Emulsions Required droplet size _____.

If solids are present, are they: Abrasive Friable Soft Other _____?

Describe existing method of processing and what you desire to accomplish with this unit:

The mix is made in a vessel with agitation, the mixture is heated and is controlled to 60 ° F while is carried a reaction, we want modify this operation, make the mixture in a pipe with static mixers, and produce this reaction in continuous mode and control the control of temperature to greater temperature than 60° F

Do you intent to use the Mixer Emulsifier in your existing or in a new vessel?

NO

Existing vessel specifications:

Diameter _____"

Straight side _____"

Bottom configuration

dished

flat

conical

slope

If a new vessel is desired, are there any physical constraints on space?

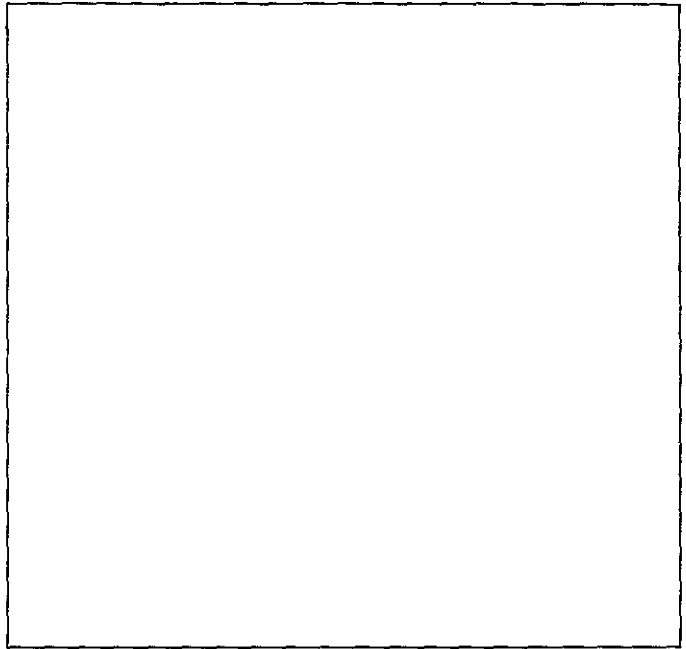
Will the unit be use for either vacuum or pressure operation?

In. Hg 800 psig 1.5

if a jacketed vessel is required, specify jacket pressure

5 psig. Is a code stamp

requiered? YES NO



Sketch pertinent vessel features

Standard material of construction is stainless steel type 303/304. Is this acceptable?

If not, what material is acceptable? YES

Standard motor enclosure is explosion proof, if not acceptable, please indicate.

Specify current _____, voltage _____, phase _____, cycle _____.

GENERAL COMMENTS
