

**DISEÑO DE UN REACTOR DE LECHO FIJO PARA INTERESTERIFICACION
ENZIMATICA**

**Autor: ALEXANDRA MILENA CADENA VELASCO
COD. 1983356**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Bucaramanga

2006

**DISEÑO DE UN REACTOR DE LECHO FIJO PARA INTERESTERIFICACION
ENZIMATICA**

Autor: ALEXANDRA MILENA CADENA VELASCO

COD. 1983356

ING. QUÍMICA

Trabajo de grado para optar al titulo de ingeniera Química

DIRECTOR:

RAMIRO MARTINEZ REY Ph. D.

CO-DIRECTOR:

JANETH AIDE PEREA VILLAMIL Ph. D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Bucaramanga

2006

RESUMEN

TÍTULO*: DISEÑO DE UN REACTOR DE LECHO FIJO PARA INTERESTERIFICACIÓN ENZIMÁTICA

AUTOR: Alexandra Milena Cadena Velasco**

PALABRAS CLAVE.

Interesterificación, Enzimas, Diseño Reactor.

La interesterificación enzimática promueve las propiedades físicas y químicas de los aceites vegetales, las cuales dependen de la composición en ácidos grasos y triacilgliceroles que dan el valor nutricional y comercial al producto, que permiten incursionar al mercado con nuevos productos; Fueron interesterificados en el laboratorio mezclas de aceite de palmiste, aceite de soya y estearina de palma en diferentes proporciones en un reactor Batch con capacidad de 600 ml, en enzima inmovilizada, bajo condiciones de proceso estables: temperatura, presión, cantidad de sustrato y cantidad de enzima definidas por la empresa, para tres tamaños diferentes de enzima, tiempos diferentes de acuerdo a la mezcla y diferentes valores de agitación, que permitieron estudiar los problemas difuncionales externos e internos, determinando una expresión indirecta que describiera el comportamiento cinético.

Se caracterizó el aceite modificado por punto de fusión, acidez y contenido de grasa sólida por RMN, para estudiar los cambios del producto con el tiempo. Determinada la velocidad indirecta de reacción se prosiguió al diseño preliminar de un reactor ideal, realizando las especificaciones del equipo y caídas de presión.

Los resultados mostraron que la velocidad de reacción para el análisis del laboratorio no está limitada por las restricciones difuncionales externas e internas, pero está limitada por la expresión cinética correspondiente a una reacción de orden dos. Que permitió realizar un diseño ideal del proceso y los equipos necesarios para su funcionamiento.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías FísicoQuímicas. Ingeniería Química. Director: Ramiro Martínez

SUMMARY

Title: Design of a Reactor of fixed Channel for enzymatic interestification*

Author: Alexandra Milena Cadena Velasco**

KEY WORDS.

Interestification, Enzyme, Design Reactor.

The enzymatic interestification promotes the physical and chemical properties of vegetable oils, which depend on the composition in fatty acids and triglicerides that give the nutritional and comercial value to the product, that allow to intrude to the market with new product; were interesterificadies in the laboratory mixtures of palmiste oil, soja oil and palm stearine in different proportions in a reactor Batch with capacity of 600 ml, in immobilized enzyme, under conditions of process: temperature, pressure, quantity of oil and quantity of enzyme, for three sizes different from enzyme, different times according to the mixture and different values of agitation that allowed to study the problems external and internal difusional resistances, determining an expression that described the kinetic behavior.

The oil was characterized modified by coalition point, acidity and content of solid fat by RMN, to study the changes of the product with the time. Certain a reaction speed was continues to the preliminar design of a reactor, carrying out specifications of the team and fallen of pressure. The results showed that the reaction speed to the Laboratory's analissis isn't limited one for the restrictions external and internal difusional, but it is limited by the kinetic expression corresponding to an order reaction two. That allowed to carry out the design of the process and the necessary teams for their operation.

* Work of degree

** Faculty of physicochemical engineerigs. School of Chemical engineering. Director: Ramiro Martinez Rey

TABLA DE CONTENIDO

Pág.

INTRODUCCIÓN	10
1. MARCO TEORICO	12
1.1 LA PALMA AFRICANA.....	12
1.2 MODIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES	12
1.2.1 <i>Hidrogenación:</i>	12
1.2.2 <i>Fraccionamiento</i>	13
1.2.3 <i>La Interesterificación</i>	13
1.3 Enzimas inmovilizadas	15
1.3.1 <i>Enzima</i>	15
1.5 Reactores enzimáticos	18
2. METODOLOGÍA	20
2.1 ENSAYOS DE LABORATORIO.....	21
2.1.1 <i>Definición del problema:</i>	21
2.1.2 <i>Adecuación de la enzima y la reacción</i>	27
2.1.3 <i>Procedimiento de reacción</i>	27
2.2 DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA INDIRECTA DE LA REACCIÓN PARA LA INTERESTERIFICACIÓN ENZIMÁTICA EN UN REACTOR BATCH	29
2.3 DATOS QUE SE REQUIEREN PARA EL DISEÑO DEL REACTOR	31
2.4 DISEÑO DEL TAMAÑO DEL LECHO.....	31
2.5 CAIDA DE PRESION EN EL LECHO EMPACADO	32
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	34
3.1 Restricciones difusionales externas.....	34
3.2 Restricciones difusionales internas.....	36
3.3 La velocidad de reacción:	39
3.4 DISEÑO DEL REACTOR	41
CONCLUSIONES	49
RECOMENDACIONES	51
BIBLIOGRAFÍA	52

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Nomenclatura para las mezclas.....	22
Tabla 2. Tamaños de partícula del soporte de la enzima.....	22
Tabla 3. Tiempos de reacción utilizados para las diversas mezclas.....	23
Tabla 4. Velocidades de agitación para las mezclas.....	24
Tabla 5. Diseño de experimentos.....	26
Tabla 6. Datos del %SFC del experimento 14 a diferentes Temperaturas.....	39
Tabla 7. Hoja de calculo para la relación altura-diámetro y caída de presión.....	44
Tabla 8. Especificaciones de los equipos que se encuentran en la figura 14.....	47
Tabla 9. Datos del PF y acidez para el experimento 1.....	57
Tabla 10. Datos del PF y acidez para el experimento 2.....	57
Tabla 11. Datos del PF y acidez para el experimento 3.....	58
Tabla 12. Datos del PF y acidez para el experimento 4.....	58
Tabla 13. Datos del PF y acidez para el experimento 5.....	58
Tabla 14. Datos del PF y acidez para el experimento 6.....	59
Tabla 15. Datos del PF y acidez para el experimento 7.....	59
Tabla 16. Datos del PF y acidez para el experimento 8.....	59
Tabla 17. Datos del PF y acidez para el experimento 9.....	60
Tabla 18. Datos del PF y acidez para el experimento 10.....	60
Tabla 19. Datos del PF y acidez para el experimento 11-12-13.....	60
Tabla 20. Ecuaciones para determinar la constante de velocidad.....	62
Tabla 21. Datos Del %SFC pasados a concentración para determinación de la velocidad de reacción.....	64

LISTA DE FIGURAS

Pág.

figura 1.Mecanismos de interesterificación.....	15
Figura 2. Etapas de la metodología a seguir en el proyecto.....	20
Figura 3. Lypozyme TL IM.....	24
Figura 4. Equipo utilizado para la interesterificación enzimática	25
Figura 5. Experimento 1,6.....	35
Figura 6. Experimento 2,3,5.....	35
Figura 7. Experimento 5, 6, 7	37
.figura 8. Experimentos 11, 12, 13.....	37
Figura 9. Experimento 7.8.....	38
Figura 10. Experimentos 9, 10	38
Figura 11. Gráfica para la reacción de orden dos a temperatura de 35°C.....	40
Figura 12. Gráfica para la reacción de orden uno a temperatura de 35°C	40
Figura 13. Diagrama del proceso de interesterificación	46
Figura 14. Procedimiento para la reacción.....	54
Figura 15. Procedimiento para medir acidez.....	55
Figura 16. Procedimiento para tomar puntos de Fusión	56
Figura 17. Gráfica para la determinación de la constante de la velocidad.....	63
Figura 18. Gráfica para la reacción de orden dos a temperatura de 20°C	64
Figura 19. Gráfica para la reacción de orden uno a temperatura de 20°C	64
Figura 20. Gráfica para las reacciones de orden dos a temperatura de 30°C.....	65
Figura 21. Gráfica para la reacción de orden uno a temperatura de 30°C	65

LISTA DE ANEXOS

Anexo. 1. PROCEDIMIENTOS PARA MEDIR EL AVANCE DE LA REACCIÓN	54
Anexo. 2. TABLAS DE DETERMINACIÓN DE ACIDEZ Y PUNTO DE FUSIÓN	57
Anexo. 3. MÉTODO INTEGRAL PARA HALLAR LA VELOCIDAD DE REACCIÓN	61
Anexo. 4. DATOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN	63

INTRODUCCIÓN

Actualmente se ha incrementado el uso de aceites vegetales para su transformación en grasas especiales modificadas; frente a este reto, se está incursionando en procesos que permitan cumplir con el aumento en la demanda debido a los diferentes gustos de los consumidores. Es así como las empresas agroindustriales están obligadas a generar conocimiento y desarrollo tecnológico, a buscar nuevas formas de fabricación de productos intermediarios, que constituyen nuevas materias primas con características y propiedades funcionales mejor establecidas.

La aplicación limitada que tienen los aceites vegetales en su forma natural ha generado el desarrollo de investigaciones que tienden a mejorar las propiedades de los aceites vegetales, de forma que, puedan obtenerse productos con propiedades físicas y químicas deseables, las cuales dependen de la composición en ácidos grasos y triacilgliceroles estructurados que dan gran valor nutricional y comercial al producto final. Estas propiedades se pueden promover físicamente fraccionando el aceite o químicamente, por hidrogenación o interesterificación con catalizadores químicos y recientemente con enzimas inmovilizadas, utilizando reactores enzimáticos, como los reactores *Batch*, *CSTR*, de lecho fluidizado y lecho fijo.

Los procesos de hidrogenación o interesterificación química requieren el uso de níquel o catalizadores metálicos que, además de ser residuos sólidos contaminantes, son de manejo delicado que requieren de un blanqueo y desodorización posterior del aceite. Con la interesterificación química, el resultado está supeditado a la ley de las probabilidades. Por tal razón, actualmente se emplea la interesterificación enzimática, porque maneja

condiciones de proceso menos severas dando como resultado un proceso menos costoso y es más limpia ambientalmente; la formación de productos de reacción es predecible debido al uso de una lipasa específica obteniendo productos sin ácidos grasos trans, a diferencia de la hidrogenación que es el proceso que se ha realizado por muchos años en la industria de aceite.

En Colombia no existe actualmente producción de grasas modificadas por medio de un reactor de lecho fijo donde se trabaje la interesterificación enzimática. El propósito de este trabajo es estudiar la interesterificación con enzimas inmovilizadas, con miras a implementar el proceso a escala semi-industrial.

El proyecto se dividió en dos partes. La primera, contempló la evaluación experimental de una cinética indirecta para un reactor tipo Batch, en el que se determinó la velocidad de reacción en el laboratorio para ciertas condiciones estipuladas por la empresa. La segunda parte, consistió en el análisis de los resultados obtenidos anteriormente, a partir de los cuales se realizó un diseño preliminar de un reactor de lecho fijo, que opere bajo ciertas condiciones de idealidad como flujo tapón y operación isotérmica a nivel semi-industrial. Esto con el fin de implantar un sistema continuo que permita una mayor producción, aumentando los beneficios económicos y laborales para la empresa y la zona donde se encuentra ubicada.

Con este proyecto, la empresa SACEITES entrará a ser pionera en nuestro país de una nueva tecnología dando otra visión a los productores y comercializadores de aceites vegetales, es así como plantea una nueva estrategia para el crecimiento y apoyo del sector agroindustrial de nuestro país, estableciéndose con este proyecto nuevos vínculos entre el sector productivo y el sector académico.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 LA PALMA AFRICANA

Es considerada la más rica en aceite entre algunas oleaginosas tradicionales como semilla de algodón, coco, ajonjolí, girasol, soya y maíz. Produce dos clases de aceite: el de palma y el de palmiste, extraídos por procesos mecánicos y térmicos. Estos aceites a su vez, están constituidos por dos fracciones: *las oleínas* (fracción líquida) y *las estearinas* (fracción sólida). Las oleínas son ricas en ácidos grasos insaturados, mientras que las estearinas lo son en ácidos grasos saturados. Estas fracciones se incorporan posteriormente a diferentes procesos para la obtención de diversos productos¹.

1.2 MODIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES

La mayoría de aceites tienen una aplicación limitada en productos de alimentación cuando son utilizados en su forma natural, por este motivo, existe a menudo la necesidad de realizar modificaciones químicas y físicas para cambiar sus propiedades físicas. Los métodos más utilizados en la modificación de las propiedades de los aceites vegetales comprenden:

1.2.1 Hidrogenación: La hidrogenación de las grasas y aceites comestibles se ha realizado a gran escala a principios del siglo pasado. La hidrogenación de aceites consiste en la adición de hidrógeno en los dobles enlaces de las cadenas de los ácidos grasos que lo componen, este proceso permite la conversión de aceites en grasa semisólidas a plásticas². El proceso se lleva a cabo en un sistema trifásico (gas hidrógeno, aceite líquido y catalizador sólido), a temperaturas que varían desde unos 120°C hasta unos 220°C como máximo en las etapas finales de reacción. En la reacción se hidrogenan los acil-lípidos

¹ ARANGO, Luz María. Influencia de las enzimas lipasas comerciales sobre las características físico-químicas del aceite de palma. Bucaramanga (2000). Trabajo de grado (Química). Universidad Industrial de Santander, Colombia

² SOTERO SOLIS, Victor. Hidrogenación e interesterificación del aceite de Castaña de Brasil. Revista: Grasas y Aceites,. Vol 52. Fasc. 3-4, (2001), p. 192-197.

insaturados; normalmente se utiliza níquel como catalizador soportados por un óxido inorgánico, sílice o alúmina (Raney-níquel). En la reacción se producen ácidos grasos monoenoicos *trans*, de gran polémica por su posible implicación en trastornos metabólicos.³

1.2.2 Fraccionamiento: Proceso de cristalización fraccionada para separar componentes no deseados de una grasa o enriquecerla en triacilgliceroles (TG) deseados. El procedimiento consiste en enfriar la grasa lentamente para que los TG de alto punto de fusión cristalicen de la forma más selectiva posible, es decir, sin formación de cristales mixtos de TG de elevado y bajo punto de fusión. Los cristales se separan por filtración o se lavan con una disolución de un tensoactivo.⁴

1.2.3 La Interesterificación: es un procedimiento que modifica la distribución natural de los ácidos grasos en las moléculas de los triglicéridos. Por ello, el valor nutricional de un triglicérido depende tanto de la composición en ácidos grasos, como de la distribución posicional de los grupos acil en la molécula. La composición de los ácidos grasos permanece idéntica a la grasa o mezcla original, pero las propiedades físicas como punto de fusión, contenido de grasa sólida y forma de cristalización, son modificadas permitiendo que el aceite interesterificado se pueda utilizar en la industria de confitería, pastelería y chocolatería.⁵

La Interesterificación que implica intercambio de radicales acilo entre un éster y un ácido es conocida como **acidólisis**, o un éster y otro éster se conocen como **transesterificación**. Esta última puede ser intramolecular o

³ SOTERO SOLIS, Víctor. Hidrogenación e interesterificación del aceite de Castaña de Brasil. Revista: Grasas y Aceites,. Volumen 52. Fascículo. 3-4, (2001), p. 192-197.

⁴ ARANGO, Luz María, Influencia de las enzimas lipasas comerciales sobre las características físico-químicas del aceite de palma. Bucaramanga (2000). Trabajo de grado (Química). Universidad Industrial de Santander, Colombia.

⁵ CIMA FERAZ, Renata. Lípidos Estructurados obtenidos por interesterificación de las mezclas binarias y ternarias de las grasas de palma, semilla de palma y triglicéridos de cadena mediana. Revista Grasas y Aceites. Volumen 52. Fascículo. 3-4, (2001), 214-221.

intermolecular, dependiendo si se realiza entre una misma molécula o entre distintas moléculas.

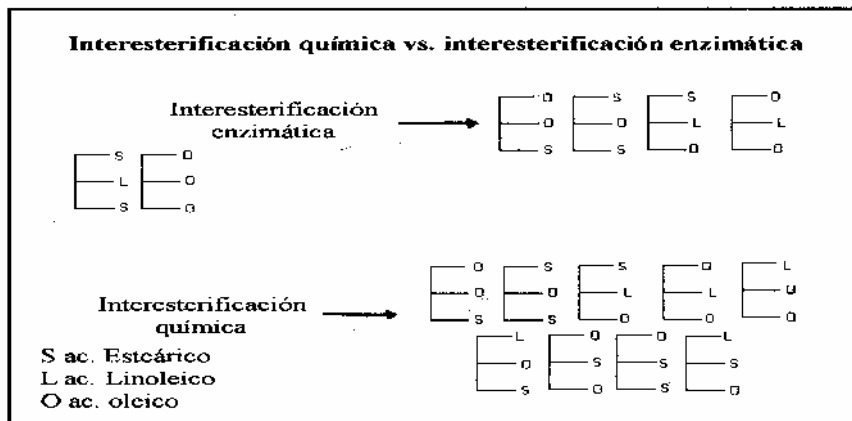
La interesterificación se puede realizar por métodos químicos; por simple calentamiento de los aceites y grasas a temperaturas de 300 °C, pero la reacción a estas condiciones es lenta y normalmente acompañada de descomposición y polimerización de los triglicéridos. En la industria se utilizan catalizadores para disminuir la temperatura de reacción. Los catalizadores más usados son los metales alcalinos y los alquilatos de los metales alquilos como el metóxido de sodio; este es el más empleado, debido a sus ventajas de costo, manipulación y temperatura de reacción, que puede ser reducida a un rango de (100-120°C) promoviendo la migración no controlada y aleatoria de ácidos grasos en los acilgliceroles.⁶

El proceso también se puede realizar con enzimas como catalizadores siendo las más utilizadas las lipasas específicas; Estas enzimas vienen principalmente en forma inmovilizada. Las grandes ventajas tecnológicas de este último proceso, se basan en la selectividad y en el uso de condiciones suaves de reacción, además de los tiempos cortos empleados en su producción y, menor cantidad de productos secundarios de reacción. La interesterificación enzimática, produce un número menor de productos que la interesterificación química como se puede observar en la Figura 1.⁷

⁶ CIMA FERAZ, Renata. Lípidos Estructurados obtenidos por interesterificación de las mezclas binarias y ternarias de las grasas de palma, semilla de palma y triglicéridos de cadena mediana. *Revista Grasas y Aceites*. Volumen 52. Fascículo. 3-4, (2001), 214-221.

⁷ <http://www.iladiba.com/servicios/mailling/cenipalma/PDFedi-antiores/vol.4.N.3.pdf>

Figura 1. Mecanismos de interesterificación.



Entre las aplicaciones de la interesterificación se encuentran:

- ❖ Cambiar el conjunto de perfil de fusión.
- ❖ Aumentar la compatibilidad de los diferentes triglicéridos en estado sólido.
- ❖ Aumentar la plasticidad de los sólidos resultantes, mediante cambios en las propiedades de re-cristalización.
- ❖ Combinar las propiedades de diferentes mezclas de aceites y grasas.

1.3 Enzimas inmovilizadas

1.3.1 Enzima: es una proteína o sustancia tipo proteína que se comporta como un catalizador biológico, que permite que las reacciones metabólicas ocurran a velocidad significativa en condiciones ambientales suaves. Un sustrato en nuestro caso el aceite, se transforma químicamente a velocidad acelerada gracias a la acción de la enzima sobre el. Una propiedad importante de las enzimas es que son específicas en cuanto a que una enzima sólo puede catalizar una reacción.⁸

⁸ ILLANES FRONTAURA, Andrés, Cinética Enzimática, Tema 8. En : Memorias del CURSO LATINOAMERICANO DE BIOTECNOLOGIA (3º 1998, Bucaramanga). Universidad Industrial de Santander.

La inmovilización se define como el proceso por el cual el movimiento de las enzimas en el espacio, se ve restringido total o parcialmente, dando lugar, a una forma de enzima insoluble en agua. Las enzimas inmovilizadas son enzimas unidas, insolubilizadas, soportadas o ligadas a una matriz, física o químicamente sólida que no intervienen en su actividad.⁹

En la industria se usan frecuentemente enzimas inmovilizadas porque, estos biocatalizadores se pueden reutilizar en procesos continuos. El uso en continuo, es importante especialmente para mantener un medio ambiente constante para el biocatalizador inmovilizado, factor determinante en la estabilidad de la enzima y además, porque se evita la contaminación del producto por las enzimas o las células y la contaminación ambiental. Tanto el capital como el costo constante de los procesos catalizados por enzimas pueden reducirse por la inmovilización de enzimas.¹⁰

Las enzimas pueden ser inmovilizadas por:¹⁰

- ❖ Unión por:
 - Absorción
 - Enlaces covalentes
 - Entrecruzamiento
- ❖ Contención:
 - Inclusión en geles
 - Retención en membranas
- ❖ Agregación:
 - CLEC
 - CLEA

⁹ <http://www.ugr.es/-ars/abstract/arroyo.pdf>.

¹⁰ ILLANES FRONTAURA, Andrés. Cinética Enzimática, Tema 8. En : Memorias del CUSO LATINOAMERICANO DE BIOTECNOLOGIA (3º 1998, Bucaramanga). Universidad Industrial de Santander.

Las enzimas libres son muy difíciles de volver a utilizar o de emplearse en continuo, puesto que es demasiado pequeña para ser filtrada y su recuperación mediante centrifugación es muy costosa. Se pueden obtener enzimas inmovilizadas solubles en agua uniendo la enzima a polímeros solubles. Los procesos con enzimas inmovilizadas son más fáciles de automatizar y permiten explotar las diversas ventajas que ofrece la configuración de un reactor.

Frecuentemente, la estabilidad de las enzimas aumenta por inmovilización, elevando así la concentración de la misma. Cuando se usan biocatalizadores inmovilizados en vez de libres, se emplea un reactor mucho más pequeño para conseguir la misma productividad, haciendo que el proceso opere de una forma mucho más conveniente. La inmovilización hace que la enzima se distribuya uniformemente por todo el reactor, asegurando así el mismo suministro de sustrato para cada enzima. Por último, una ventaja importante a la hora de usar enzimas inmovilizadas, es que la enzima está protegida por el soporte frente a los cambios de pH, temperatura, fuerza iónica, en el seno del solvente, lo que se refleja en el aumento de estabilidad.¹¹

Desgraciadamente, durante el proceso de inmovilización la enzima pierde usualmente algo de su actividad, debido a la desnaturalización por el calor, cambios de pH, radicales libres, generados durante el proceso. Sin embargo, en algunos casos estos efectos han mostrado ser útiles, por ejemplo: cuando la enzima deseada resiste a las condiciones de desnaturalización y las enzimas no deseadas, que catalizan reacciones laterales, se inactivan.¹²

La recuperación de los biocatalizadores inmovilizados o su retención en el reactor, se lleva a cabo mediante filtros, como en los reactores de lecho

¹¹ KLIBANOV, A.M (1983). Immobilized enzymes and cells as practical catalysis, Edited by D.Swen, John Wiley and Sons, New York, p. 722-727.

¹² MESSING, R (1975). Immobilized for industrial Reactors, primera Edición, Academic Press, INC. USA. pag. 151-190

empacado o por sedimentación por gravedad o centrifugación, si las partículas biocatalíticas son muy pequeñas. No es deseable recurrir a un equipo auxiliar como las centrifugas, sino que es preferible mantener el biocatalizador como una parte integral del reactor.

Todo proceso industrial que utilice enzimas inmovilizadas requiere ingeniería, por ello su mayor preocupación es la parte del diseño del reactor, aunque es único el reactor de enzima inmovilizada, tiene mucho en común con el reactor que utiliza catalizadores heterogéneos.¹³

1.5 Reactores enzimáticos

El reactor enzimático es la unidad de proceso en la que se efectúa la conversión de sustrato a productos, bajo condiciones ambientales controladas. La operación de un reactor enzimático puede ser por lotes o continua. La modalidad por lotes, tradicional, emplea generalmente enzimas libres en solución y utiliza equipos del tipo tanque agitado. La modalidad de operación continua está especialmente diseñada para el uso de enzimas inmovilizadas.¹³

Los reactores ideales son aquellos que operan bajo un régimen de flujo ideal (flujo pistón o mezcla perfecta), en forma isotérmica, con ausencia de efectos de partición o restricciones difusionales (en el caso de catálisis heterogénea) y sin pérdida de actividad enzimática durante la operación del reactor.¹⁴

Los reactores enzimáticos de mayor relevancia que pueden ser considerados en los reactores continuos flujo pistón son los de columna empacada (lecho fijo) con enzimas inmovilizadas, aunque las desviaciones del patrón ideal pueden ser consideradas debido a retromezclado y canalización.

¹³ ILLANES FRONTAURA, Andrés. Cinética Enzimática, Tema 9. En: Memorias del CURSO LATINOAMERICANO DE BIOTECNOLOGIA (3º 1998, Bucaramanga). Universidad Industrial de Santander.

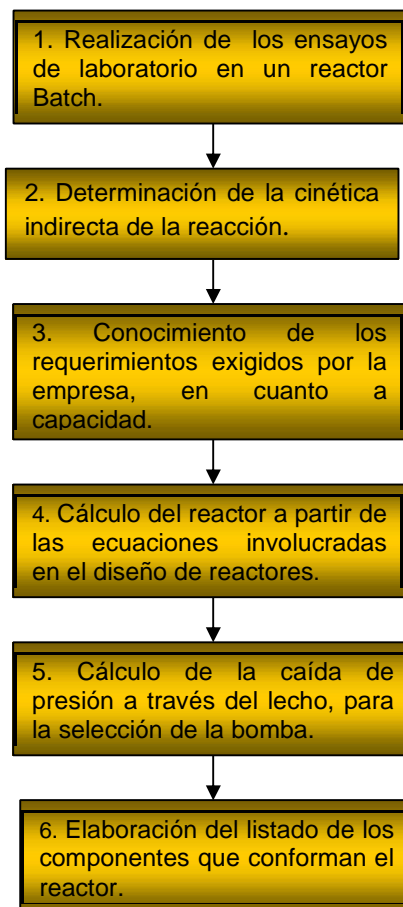
¹⁴ ALKINSON B, (1986) Reactores Biológicos Editorial Reverte, S.A. pag. 233

En reactores de operación continúa se asumirá un comportamiento en estado estacionario, esto es, un estado en el cual el sistema permanece estable durante la operación del reactor (comportamiento ideal).

2. METODOLOGÍA

La metodología seguida en el presente estudio, fue diseñada con el fin de llevar en forma ordenada el cumplimiento de los objetivos del trabajo discutidos con la empresa. El objetivo principal es obtener un diseño preliminar del reactor de lecho fijo y compararlo con el reactor fabricado por Novozymes, con el cual se da a conocer la enzima que se utiliza en la reacción de interesterificación. En la Figura 2, se presenta las etapas en las cuales se dividió el proyecto. En esta metodología se busca estudiar si el sistema en el que se trabajó son relevantes los fenómenos difusionales.

Figura 2. Etapas de la metodología a seguir en el proyecto.



2.1 ENSAYOS DE LABORATORIO.

Para obtener una expresión que describa una cinética indirecta de la interesterificación enzimática y realizar el diseño preliminar del reactor, se siguió una serie de pasos que se presentan a continuación.

2.1.1 Definición del problema:

En este trabajo se busca encontrar un modelo que defina una expresión cinética indirecta de la reacción de interesterificación enzimática, que se pueda utilizar para diseñar un reactor de lecho fijo que opere de forma isotérmica, con flujo tapón y obviando los fenómenos difusionales a escala semi-industrial. Este diseño tiene como fin, implantar un sistema en continuo para la empresa Santandereana de Aceites (SACEITES), que busca abrir un nuevo mercado para productos de confitería, pastelería y chocolatería.

Teniendo en cuenta los requerimientos de SACEITES, y las recomendaciones de NOVOZYMES el fabricante de la enzima, se presentan a continuación las variables y las constantes que se tuvieron en cuenta para el estudio:

- **Tipo de Mezclas:** Se trabajó con cinco mezclas de aceites diferentes como: refinado de palma, soya, estearina de palma, aceite de palmiste e hidrogenado de soya. Se varió la composición, con el objetivo de estudiar los tiempos mínimos y máximos que se pueden alcanzar en la reacción de interesterificación. El porcentaje de sólidos y el punto de fusión dependen de la mezcla, ya que cada aceite tiene diferentes triglicéridos y ácidos grasos, cambiando el porcentaje de sólidos y punto de fusión para cada mezcla consiguiendo así, variar el tiempo de reacción para cada una de ellas.

Las mezclas fueron seleccionadas por criterio de la empresa, teniendo en cuenta, los aceites y los porcentajes más comunes para las industrias de aceites.

A continuación en la Tabla 1, se presentan la composición de las mezclas, su porcentaje y la nomenclatura que se utilizó a lo largo del proyecto.

Tabla 1. Nomenclatura para las mezclas

MEZCLA	Refinado(%)	Estearina(%)	Palmiste (%)	Hidrogenado (%)	Soya (%)
R	70	10			20
A		50	50		
B				50	50
C		80	10		10
D				50	50

- **Tamaños de la partícula de enzima:** La reacción con enzimas, es de carácter heterogéneo, y por lo tanto se debe estudiar si las restricciones difusionales Internas (RDI) son limitantes para la velocidad de reacción o no. Entonces se decidió estudiar el comportamiento de la reacción para tres tamaños diferentes de soporte de la enzima, conociendo que el tamaño del soporte está entre 300-1000 μm .

La empresa SACEITES aportó 400 gramos de enzima para tamizarlas, con lo cual se obtuvo la distribución mostrada en la Tabla 2. Las proporciones en peso que se obtuvieron de cada tamaño de partícula se utilizaron para realizar las pruebas de esta investigación.

Tabla 2. Tamaños de partícula del soporte de la enzima

Rango del Tamaño del soporte de la enzima [μm]	Peso obtenido de la enzima [g]	% en la muestra de 400g [%]
300-500	128	32
500-630	56	14
630-1000	200	50
Fuera del rango	16	4
TOTAL	400	100

- **Tiempos de la reacción:** el tiempo se varió para cada tipo de mezcla que se trabajó en el laboratorio. Con ello se busca determinar la influencia del tiempo en el grado de conversión de la reacción, estableciendo el momento en que la reacción no avanza significativamente. Se tomaron tiempos en el rango de 190-390 min. A continuación en la Tabla 3, se presentan las mezclas con sus respectivos tiempos de reacción.

Tabla 3. Tiempos de reacción utilizados para las diversas mezclas

Mezcla	Tiempo de reacción [min]
R	240-360
A	360
B	390
C	240
D	190

- **Velocidad de agitación:** Para estudiar la presencia de restricciones difusionales externas (RDE), se tomó la decisión de estudiar como varía la conversión de la reacción con el grado de agitación en el reactor Batch.

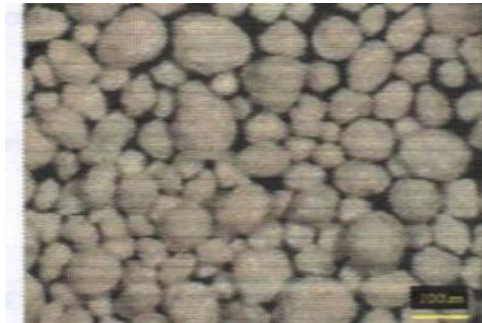
Específicamente, se estudió el efecto de la velocidad de agitación sobre la conversión en el punto de fusión y acidez durante la reacción. Se tomó un rango de 250-350 rpm, para evitar daños al soporte de la enzima por la fuerza mecánica que proporciona el agitador. En la Tabla 4, se observa las velocidades de agitación a las que fue sometida la mezcla y el tamaño de partícula usado en esta sección de la experimentación.

Tabla 4. Velocidades de agitación para las mezclas

mezcla	Tamaño del soporte [μm]	Velocidad de agitación [rpm]
R	300-500	350, 300, 250
R	630-1000	350,300

- **Tipo de enzima:** La enzima utilizada en este estudio es la Lipozyme TL IM la cual es una lipasa específica 1-3 inmovilizada en un soporte poroso a base de sílice, proveniente del hongo *Thermomyces Lanuginosus*. El soporte de la enzima es insoluble en aceite, pero soluble en agua. El tamaño del soporte varia de 300-1000 μm ; la enzima se puede observar en la Figura 3.¹⁵ La enzima es comprada a su fabricante NOVOZYMES por SACEITES.¹⁶

Figura 3. Lipozyme TL IM



- **Cantidad de enzima y aceite:** Estas cantidades son dependientes del tamaño de reactor que se utilice. El equipo pertenece a SACEITES y consta de tres partes que se describen a continuación:

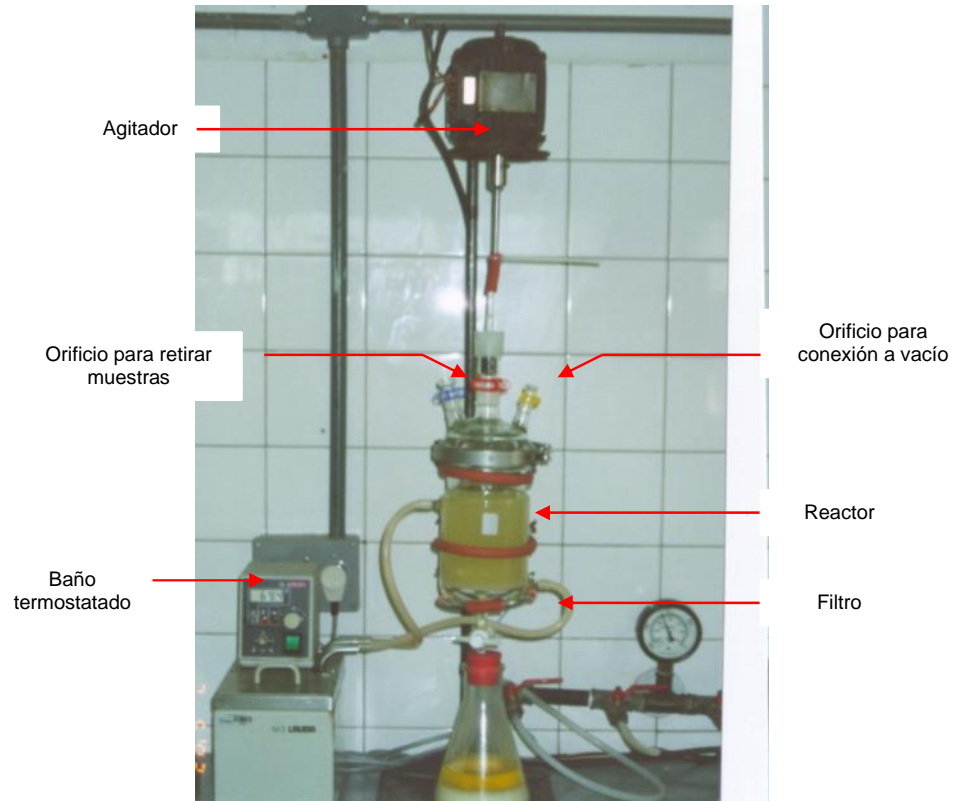
Un reactor cilíndrico en vidrio con capacidad de 600 ml y una chaqueta que mantiene la temperatura del reactor, al fondo tiene

¹⁵NOVOZYMES, OLIS Y FATS /2003-05063-02.pdf

¹⁶ www.novozymes.com

una porcelana que actúa como filtro en el momento que se requiere retirar el producto. La tapa superior tiene tres orificios que se pueden adecuar para aplicar el vacío cuando se necesita retirar humedad, para la introducción del agitador y el orificio de retirar las muestras por medio de una pipeta. El reactor está sujeto en un soporte como se indica en la Figura 4.

Figura 4. Equipo utilizado para la interesterificación enzimática



Un baño termostático para mantener y controlar la temperatura en el reactor.

Un agitador de velocidad variable.

Siempre se utilizó la misma cantidad de aceite, 600 ml a una temperatura de 70°C y la cantidad de enzima utilizada es el 4% de la

masa de aceite que se lleva al reactor aproximadamente 24 g, cantidades recomendadas por NOVOZYMES.¹⁷

- **Temperatura de reacción:** la interesterificación enzimática se puede trabajar a condiciones menos severas de temperatura, que la interesterificación química. La lipasa utilizada en este proyecto puede ser usada en un rango de 55-75 °C¹⁸, dado por NOVOZYMES el fabricante de la enzima. “De trabajos anteriores se concluyó que la temperatura más conveniente es de 70 °C”, donde la enzima alcanza una máxima actividad, sin inactivarse o desnaturalizarse.¹⁹

En total se diseñaron 14 experimentos cada uno de ellos con las variaciones que se presentan a continuación en la Tabla 5.

Tabla 5. Diseño de experimentos

Nº de experimento	Mezcla	Tamaño de partícula del soporte [µm]	Velocidad de agitación [rpm]	Tiempo rx [min]
1	R	630-1000	350	240
2	R	300-500	350	240
3	R	300-500	300	240
4	R	500-630	350	240
5	R	300-500	250	360
6	R	630-1000	300	360
7	A	300-500	250	360
8	A	630-1000	350	360
9	B	300-500	350	390
10	B	630-1000	350	390
11	C	300-500	350	240
12	C	500-630	350	240
13	C	630-1000	350	240
14	D	sin tamizar	350	190

¹⁷ NOVOZYMES, Oil & Fats/2002-15391-03. Interesterification manual. pdf

¹⁸ MORENO, NELSON, 2001. Búsqueda de nuevas alternativas para la utilización del aceite de palma. Tesis de grado (Químico). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

¹⁹ NOVOZYMES, Oil & Fats/2002-15391-03. Interesterification manual. pdf

2.1.2 Adecuación de la enzima y la reacción

Se debe realizar un pre-tratamiento a la enzima para retirar la humedad, porque de no realizarse, puede aumentar considerablemente la acidez en las primeras cochadas y es algo no deseable para la reacción. Se realizan tres lavados al vacío con sustrato limpio cada uno de la misma forma, como se describe a continuación:

1. Se calientan 250 ml de aceite a una temperatura de 70°C, se introduce en el reactor el aceite caliente funcionando previamente el baño termostatado.
2. Se pesan 24 g de enzima tamizada y se adicionan al reactor.
3. Se inicia la agitación y se aplica vacío durante 15 minutos.
4. Se retira el vacío y continua la agitación durante 15 minutos más.
5. Se evacua el producto y se repite el proceso con dos lavadas más, de la misma manera.²⁰

2.1.3 Procedimiento de reacción

Luego de terminar la adecuación de la enzima se procede a iniciar la reacción. Las mezclas fueron sometidas a una reacción de interesterificación, utilizando 600 ml de sustrato a una temperatura de 70°C en el reactor, adicionando la enzima en una proporción del 4% en peso con relación al sustrato (24 g), Se inicia la reacción con la agitación. La temperatura se mantuvo a 70°C con un baño de agua controlado con termostato, se retiraron muestras siguiendo la serie de (0,15, 30, 45, 60, 120, 180, 240 y 360) minutos, cada muestra se retiraba con una pipeta de 5ml, se filtraba y se refrigeraba para inactivar la enzima. A las muestras obtenidas se les realizó los siguientes análisis.²¹

²⁰NOVOZYMES, Oil & Fats/2002-15391-03. Interesterification manual. pdf

Contenido de grasa sólida (%SFC): se utilizó el método directo según AOCS, método Cd 16b-93 (1996). Las lecturas de las muestras fueron realizadas en serie a las temperaturas de 20, 30, 35 y 40 °C, donde se manejaron rangos entre 15-50 de porcentaje de aceite sólido sobre aceite total (%SFC). El equipo utilizado fue un analizador de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) perteneciente a SACEITES.²¹

Con la reacción de interesterificación se busca ir disminuyendo el %SFC, ésta propiedad es una de las más importantes para caracterizar el aceite o las grasas, indicando la utilidad del aceite y se emplea como un indicador del avance de la reacción. Entre más alto el contenido de sólido, será mayor el tiempo que se requiere para la interesterificación y viceversa. Este valor se tuvo en cuenta para la medida de la velocidad de reacción.

Punto de fusión (PF): Se realizó por el método del capilar abierto según (AOCS, 1990) y se observaron temperaturas entre 25-60 °C. Esta propiedad está ligada con el %SFC, por ello el PF es una buena aproximación o comparación con el contenido de sólidos. Siendo utilizada como variable para estudiar los cambios que se producen a medida que avanza la reacción, con las diferentes agitaciones y velocidades de agitación. Está variable se midió para determinar si las restricciones difusionales, son relevantes o no en la reacción que se lleva a cabo en el laboratorio.²²

Acidez: Se determinaron los ácidos grasos libres por neutralización con soda cáustica. Esta propiedad me indica los ácidos grasos libres que van quedando a medida que avanza la reacción, aumentando la acidez del aceite con el tiempo.

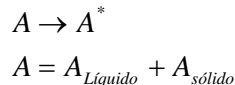
²¹ AOCS (1996), oficial Methods and recommended Practices of the American Oil Chemist's society Champaign, 5th ed..

²² AOCS (1990), oficial Methods and recommended Practices of the American Oil Chemist's society Champaign, sted.

2.2 DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA INDIRECTA DE LA REACCIÓN PARA LA INTERESTERIFICACIÓN ENZIMÁTICA EN UN REACTOR BATCH

Los experimentos que se presentaron en la sección anterior, buscan en su mayoría determinar si hay restricciones difusionales internas y externas, que involucren la transferencia de masa de los reactivos desde el seno del fluido, hasta la superficie externa y la difusión del reactivo a través, de los poros del catalizador hasta la superficie catalítica interna, involucrando sus etapas de vuelta al seno del fluido. Para asegurar que en el sistema definido en el laboratorio la enzima se comporta generalmente igual sin importar el tipo de mezcla, se midió el PF para las mezclas R, A, B y C, variando su velocidad de agitación y el tamaño del soporte de la enzima.

Para analizar la expresión de la cinética, se buscó una forma sencilla que permitiera un análisis práctico de la reacción como se muestra a continuación:



A: Aceite sin interesterificar

A: aceite interesterificado*

Los cambios que se presentan en la reacción de interesterificación pueden ser algo complicados, por ello se decidió analizar una propiedad indirecta que permita estudiar el cambio durante la reacción, como lo es el %SFC.

Para determinar la velocidad de reacción; el aceite de entrada como el de salida se dividió en una fracción líquida ($A_{Líquido}$) y una fracción sólida ($A_{sólido}$). Se toma como medida de éste último el %SFC, que indica la cantidad de aceite sólido en el aceite total, con el objetivo de estudiar una variable que permita graficar una medida indirecta de la concentración de sólidos contra el tiempo de reacción.

La cinética de enzimas inmovilizadas es el resultado de la superposición del fenómeno cinético y del fenómeno de transporte; por ello se quiere determinar si en esta reacción, la velocidad de las restricciones difusionales es la etapa controlante en la velocidad de reacción y, pueda llegar a obviarse, dando mayor importancia a la cinética de la reacción.

Como se necesita una medida indirecta de la concentración para hallar el orden de la reacción y la constante de velocidad, la variable que se midió fue el %SFC, transformándola en una concentración de sólido como se muestra en la ecuación (1 Y 2). Con este valor, se aplica el método integral explicado en el anexo C.

$$\%SFC = \frac{W_{aceite\acute{s}olido}}{W_{aceite}} * 100 \quad (1)$$

$$C_s = \frac{\%SFC}{100} * \rho = \frac{\%SFC}{100} * \frac{W_{aceite}}{V_{aceite}} \quad (2)$$

C_s = la concentración de sólidos en el aceite = [masa aceite sólido / volumen de aceite]

%SFC = el contenido de grasa sólida = [masa de aceite sólido / masa de aceite]

W = Peso = [kg]

V = volumen = [m^3]

ρ = relación entre la masa y volumen de aceite que se utilizo [kg/m^3]

- Para determinar la velocidad de reacción se utiliza la siguiente ecuación.

$$r_s = K * C_s^2 = \left[\frac{g}{cm^3 * s} \right] \quad (3)$$

r_s = la velocidad de la reacción

K = constante cinética [$cm^3/g*s$]

La principal diferencia entre los cálculos del diseño de reactores en los que intervienen reacciones homogéneas y aquellos en los que interviene reacciones heterogéneas fluido-sólido, es que en el segundo caso la

velocidad de reacción se basa en la masa del catalizador W y no en el volumen del reactor V. A continuación se presenta la expresión de la velocidad de reacción para la enzima

$$r'_s = \frac{K * C_s^2}{W_{enzima} / V_{aceite}} = \left[\frac{\text{masa de sólido}}{\text{tiempo} * \text{masa de enzima}} \right] \quad (4)$$

r'_s = la velocidad de reacción con la enzima

2.3 DATOS QUE SE REQUIEREN PARA EL DISEÑO DEL REACTOR

- ❖ La empresa dará los límites para el diseño según la capacidad requerida, donde se involucra el flujo que desea manejar y la conversión a la que llegara la reacción.
- ❖ En el laboratorio se determinarán experimentalmente; la densidad y viscosidad del fluido, el orden de la reacción y la constante de la velocidad.
- ❖ Novozymes proporciona los valores de densidad, tamaño y cantidad de enzima y las propiedades del aceite.

2.4 DISEÑO DEL TAMAÑO DEL LECHO

La ecuación (5)²³ de diseño es la utilizada para hallar la cantidad de enzima, con este dato se puede determinar las dimensiones del lecho, conociendo previamente la densidad de la enzima, valor dado por NOVOZYMES:

Esta ecuación para un reactor ideal con las siguientes aproximaciones:

1. El fluido se mueve a lo largo del reactor como flujo tapón.

²³ FOGLER, H. SCOTT(2001) Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas, (Pearson Educación de México, S.A. de C.V.) pag 653.

2. El gradiente de temperatura que produce la reacción es tan pequeño que la reacción se puede suponer isotérmica.
3. La difusión es despreciable frente al flujo global.

Todo esto señala que se supone que en cualquier sección transversal, normal al movimiento del fluido, la velocidad másica del fluido y las propiedades del mismo (presión, temperatura y composición) son uniformes y se desprecian los fenómenos difusionales.

$$W = F_{aceite} \int \frac{dX}{r'} = \frac{W_{enzima} * F_{aceite}}{K * C_S^2 * V_{aceite}} \int_{x_f}^{x_o} \frac{dX}{(1-X)^2} \quad (5)$$

$$X = \frac{\%SFC_o - \%SFC_F}{\%SFC_o}$$

$F = \text{flujo}$

$X = \text{conversión}$

Para determinar las dimensiones del lecho se utilizarán las siguientes ecuaciones:

$$Vr = \frac{We}{\rho e} = \left[m^3 \right]$$

$$h = 2\theta \quad (5.A)$$

$$Vr = \frac{\pi * \theta^2 * (2\theta)}{4}$$

$Vr = \text{volumen del lecho } [m^3]$

$\theta = \text{diámetro del lecho } [m]$

$h = \text{altura del reactor} [m]$

2.5 CAÍDA DE PRESIÓN EN EL LECHO EMPACADO

La reacción se debe catalizar haciendo pasar el aceite a través de un lecho empacado de partículas de enzima, produciendo una caída de presión. Para su evaluación se utiliza la ecuación (8) conocida como la ecuación

de Ergun.²⁴ Se debe hallar la velocidad superficial para determinar el régimen del flujo con el número de Reynolds, y así encontrar la ecuación más adecuada para hallar la caída de presión según el régimen de flujo que se trabaja en el reactor, que es flujo tapón. Las ecuaciones a utilizar se observan en el numeral (6 Y 8).

$$v = \frac{Fa}{\rho * A} \quad (6)$$

$$Re = \frac{Dp * v * \rho}{\mu * (1 - \varepsilon)} \quad (7)$$

$$\Delta p = \frac{Vr * h * 150 * \mu * (1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 * Dp^2} \quad (8)$$

Re = número de Reynolds

v = velocidad superficial = [m/s]

ρ = densidad del aceite = [kg/m³]

A = área transversal del reactor = [m²]

ΔP= caída de presión = [Pascales]

ε = espacio vacío de la enzima

Dp= diámetro de la partícula de la enzima = [m]

h = altura del lecho

*μ= viscosidad = [kg*m/s]*

Con estas ecuaciones se procede hallar las especificaciones preliminares para el reactor de lecho fijo a escala semi-industrial suponiendo una idealidad, que permite iniciar a la empresa la construcción del reactor, donde se deben realizar unas correcciones a partir de datos empíricos, basados en el hallazgo de las condiciones satisfactorias de operación para el proceso.

²⁴ R.B-Bird, W. Stewart y E.N. Lightfoot, Transport Phenomena (Nueva York: Wiley, 1960), p 200.,.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Las restricciones difusionales internas y externas, se presentan por consecuencia de la inmovilización de la enzima, por ello se decidió estudiar si en el sistema de trabajo se pueden obviar los fenómenos difusionales.

Para determinar las variaciones con el avance de la reacción se midieron, el punto de fusión y la acidez, dando especial importancia al punto de fusión por su relación con el %SFC. Las tablas de los valores para determinar la acidez y donde se registran los puntos de fusión medidos se pueden apreciar en el anexo B. A continuación se realiza el análisis de los fenómenos de difusión.

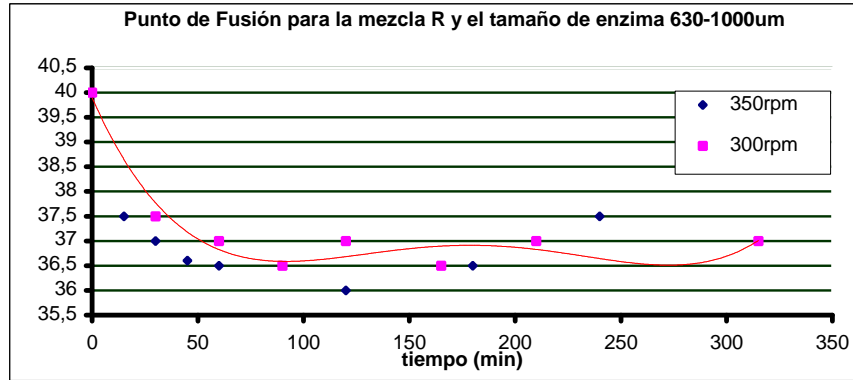
3.1 Restricciones difusionales externas

En las Restricciones Difusionales Externas, el aceite debe atravesar la película líquida estacionaria que rodea el soporte de sílice. Para estudiar la importancia, se mantuvo constante el volumen del reactor Batch, se varió la velocidad del agitador en tres valores (350, 300, 250) rpm, observando las variaciones que se presentan en el punto de fusión de una curva a otra.

Se tomaron una serie de conjuntos de experimentos que buscaban estudiar los cambios en el PF y acidez a medida que avanza la reacción. En la Figura 5 se graficaron los puntos de fusión que se medían con el avance de la reacción. Los experimentos implicados fueron el uno y el seis. Aquí se trabajó con la mezcla R, con el tamaño de enzima más grande de 630-1000 μ m y dos velocidades de agitación 350 y 300rpm. Se observa que a ambas velocidades de agitación, el punto de fusión no presenta grandes variaciones, lo que demuestra el hecho de que al variar la agitación, no variará el comportamiento de la reacción por ello, se concluye que en este conjunto de experimentos, no

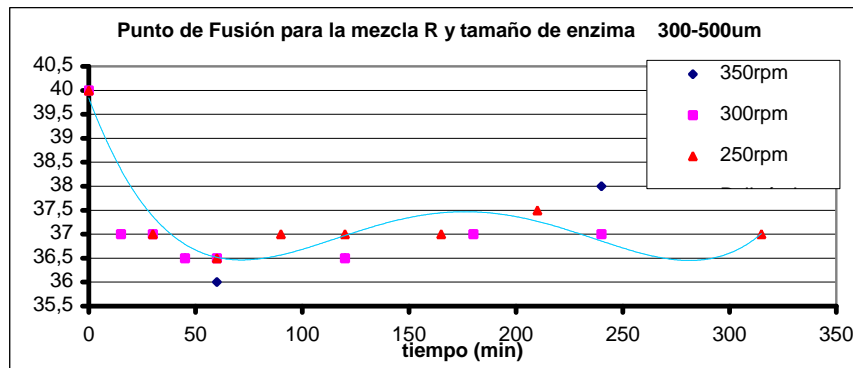
es controlante la velocidad de transporte de masa sobre la velocidad de reacción.

Figura 5. Experimento 1,6



Se realizó el mismo análisis, para los experimentos 2, 3 y 5; con la mezcla R, un tamaño de enzima más pequeño de 300-500µm y variación de agitación de 350, 300, 250 rpm. En la Figura 6, se graficaron las tres curvas, si se observan sus tendencias, se puede afirmar que la velocidad de agitación no altera el punto de fusión considerablemente en un tamaño de enzima más pequeño. Se concluye de esta manera, que aún variando para una misma mezcla el tamaño de enzima, los cambios en el avance de la reacción por transporte de masa, del seno del fluido a la capa externa del soporte son muy mínimos en la experiencia realizada en el laboratorio, conservándose una velocidad alta para la difusión externa, sin afectar la velocidad de reacción.

Figura 6. Experimento 2,3,5



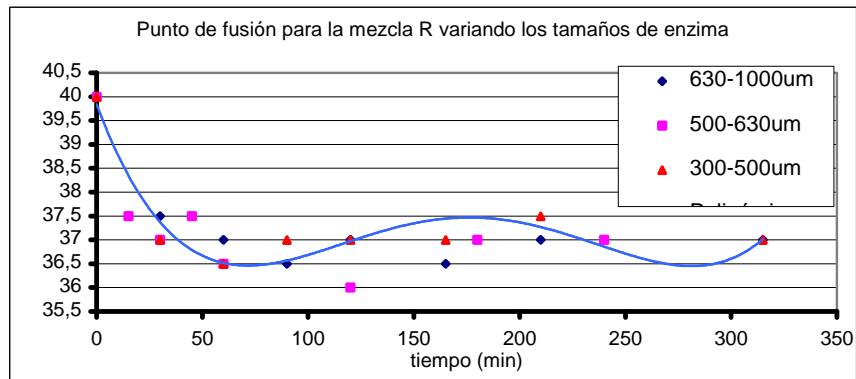
3.2 Restricciones difusionales internas

El segundo análisis importante en los fenómenos de difusión, se realizó sobre el transporte de masa de los sustratos hacia el centro activo de la enzima, donde el sustrato debe atravesar el interior del soporte. Para estudiar la importancia de este fenómeno se variaron los tamaños de enzima y la mezcla como se muestra a continuación.

En el capítulo anterior se buscó la mejor forma para estudiar si los fenómenos de difusión ocurren tan rápido como para no ser limitante de la velocidad de reacción. Aquí, se estudia el punto de fusión, tomando como suficiente criterio, la similitud en las tendencias de las curvas de PF contra tiempo de reacción, para varios de los experimentos realizados.

En la Figura 7, se observan las curvas de los experimentos 5, 6 y 7, realizados con la mezcla R, utilizando para la reacción los tres tamaños de enzima (300-500, 500-630 y 630-1000) μm , las variaciones que se pueden apreciar en estas curvas son muy pequeñas, guardando entre sí una misma tendencia para los diferentes tamaños de partícula de enzima, mostrando que sin importar el tamaño del soporte, la velocidad de difusión al centro activo de la enzima es lo suficientemente alta como para no variar con los cambios que se realizaron. Se concluye que en la mezcla R, el cambio de tamaño de enzima, no afecta la cinética de la reacción, para el sistema de trabajo.

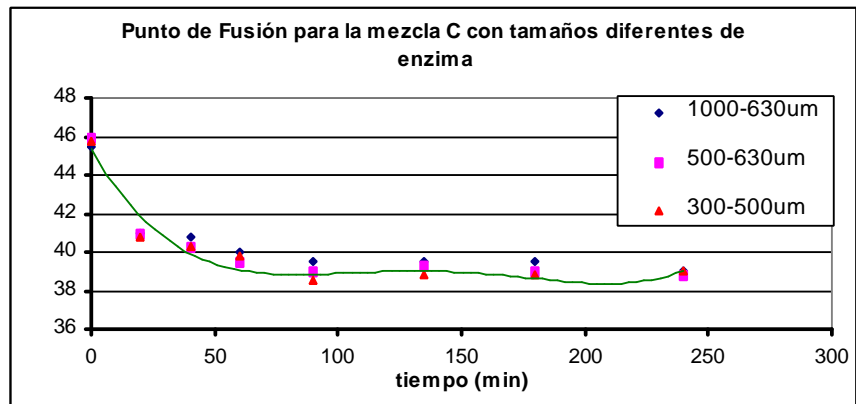
Figura 7. Experimento 5, 6, 7



Con el propósito de estudiar más a fondo las restricciones internas, se decidió estudiar si el tipo de mezcla puede influir variando el fenómeno de difusión interna de un sustrato a otro. Para ello se estudia la Figura 9, donde se presentan las curvas de los experimentos 11, 12 y 13, con la mezcla C y tres tamaños diferentes de enzima, se ven graficados los puntos de fusión contra tiempo.

En la Figura 8 se observa que aún cambiando la mezcla, los comportamientos para diferentes tamaños de enzima son similares, concluyendo que la transferencia de masa en el interior del soporte no varía en su magnitud notablemente, indicando que no afecta la velocidad de la reacción indirecta

Figura 8. Experimentos 11, 12, 13



De la misma forma se trabajó con una reacción rápida (mezcla A) y una reacción lenta (mezcla B) como se presentan en las Figuras 9 y 10 respectivamente; cada una de las gráficas presenta las curvas para los tamaños de enzima (300-500, 630-1000) μm con el fin, de estudiar cómo podrían variar las difusiones internas en una mezcla con punto de fusión alto y bajo. Obteniendo los resultados esperados, la tendencia de las curvas es similar a medida que avanza la reacción, sin variar los puntos de fusión por el cambio de tamaños de enzima, llegando a la conclusión que para diferentes mezcla las difusiones internas son relevantes.

Figura 9. Experimento 7.8

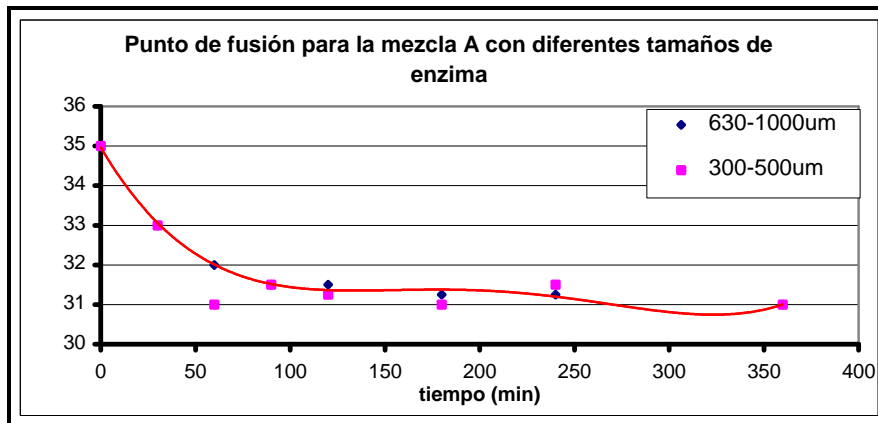
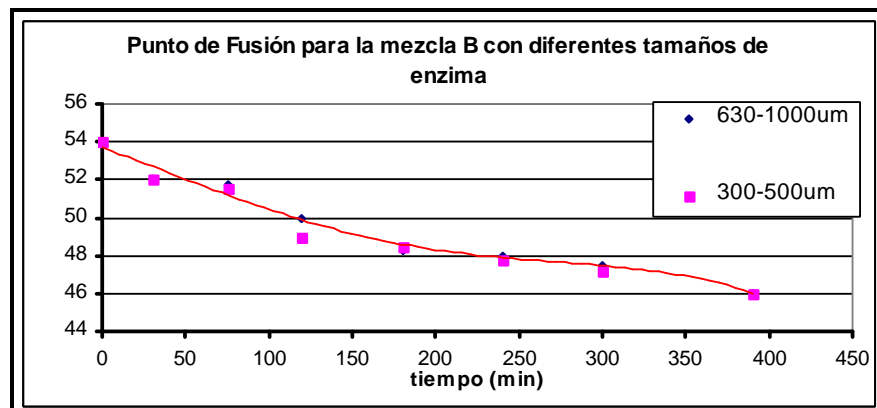


Figura 10. Experimentos 9, 10



3.3 La velocidad de reacción:

Para hallar la velocidad de reacción indirecta, se parte del hecho que las restricciones difusionales pueden obviarse para el sistema escogido por SACEITES, bajo sus condiciones de trabajo. Se estudió a partir del experimento 14 los valores del %SFC medidos a tres temperaturas diferentes (20, 30 y 35°C), presentados en la Tabla 6, estos valores se transformaron en concentración de sólidos, utilizando como herramienta las ecuaciones (5 y 6), estos resultados se pueden observar en el anexo D.

Tabla 6. Datos del %SFC del experimento 14 a diferentes Temperaturas

tiempo	Soya Hda.	Aceite de Soya	SFC@20°C	SFC@30°C	SFC@35°C	SFC@40°C
0	50	50	44,0	43,8	41,4	37,8
30	50	50	41,1	40,7	37,6	32,8
60	50	50	40,2	39,2	36,2	29,9
120	50	50	38,0	35,2	32,2	25,7
180	50	50	36,4	32,9	29,1	22,7
190	50	50	34,6	32,2	28,8	23,0

Teniendo los valores de concentración se procede a aplicar el método integral explicado en el anexo C, para determinar el orden de reacción y la constante de la velocidad. Se integra la ecuación diferencial que se usó para modelar el sistema por lotes, ecuaciones presentadas en la Tabla 20. Se procede a suponer dos órdenes para la reacción; el orden uno y el orden dos, se grafican los valores de la concentración de sólidos referentes a cada orden determinados por las ecuaciones (11 Y 12) contra el tiempo de reacción. Como se trabajó con tres temperaturas, solo se presenta en esta sección la gráfica de la temperatura de 35°C, las gráficas para las temperaturas de 20 y 30°C se presentan en el anexo C.

Los valores registrados para la concentración de sólidos a 35°C para orden uno y dos, se presenta en la Figura 11 y 12, empleando la muestra D con la enzima sin tamizar. Se puede concluir que se podría tomar cualquiera de los dos órdenes que se decidieron estudiar. Sin embargo, se ha visto que para el orden dos, las curvas guardan mayor linealidad, determinando que el orden de

la reacción es dos y la magnitud de la pendiente es el valor de la constante de velocidad de la reacción ($0.0062 \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{min}$).

Figura 11. Gráfica para la reacción de orden dos a temperatura de 35°C

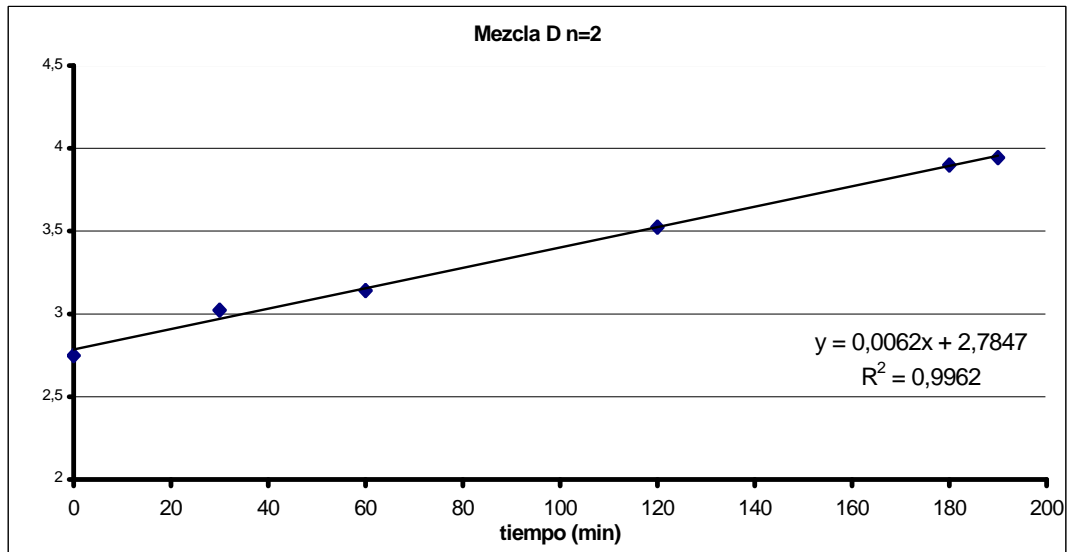
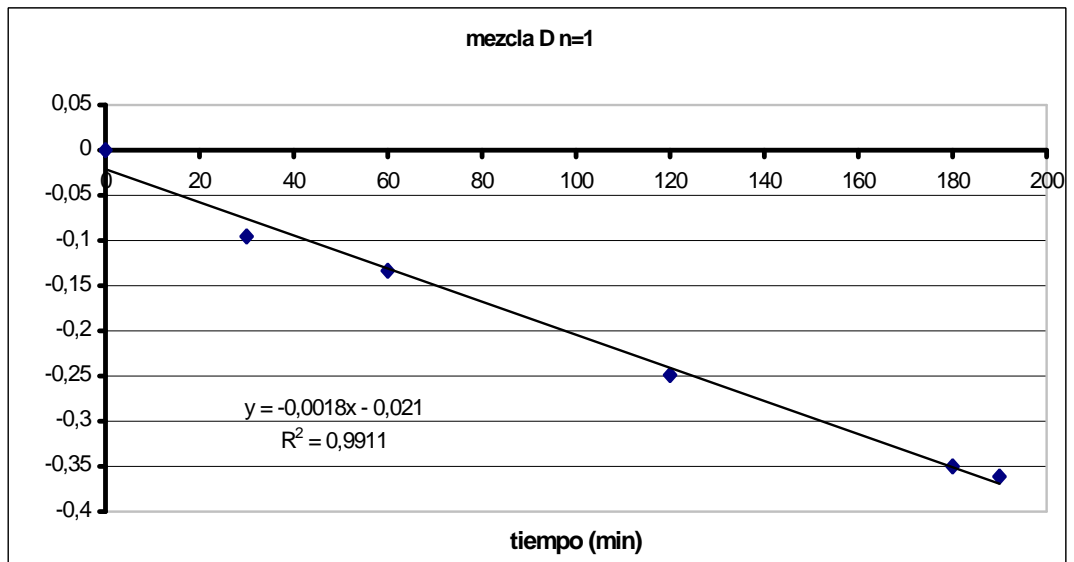


Figura 12. Gráfica para la reacción de orden uno a temperatura de 35°C



La siguiente expresión de la velocidad de reacción se utiliza en la ecuación (5) para hallar la masa de catalizador y poder dimensionar el lecho.

$$r'_s = \left[0.0062 \frac{cm^3}{r^* \min} * C_S^2 \right] * \frac{600cm^3}{24g}$$

3.4 DISEÑO DEL REACTOR

El objetivo de la primera parte del proyecto fue obtener datos acerca de la cinética de la reacción de interesterificación enzimática; en esta parte del trabajo se procede a plantear el diseño de un reactor de lecho fijo a escala semi-industrial, con miras a una posible implementación del proceso, por parte de la empresa SACEITES

Las dos primeras etapas involucradas en el diseño del reactor a escala semi-industrial, han sido desarrolladas en los capítulos anteriores del libro; es por esta razón que se presenta la metodología a partir del punto 3, correspondiente a los requerimientos de capacidad exigidos por la empresa.

CONOCIMIENTO DE LOS REQUERIMIENTOS EXIGIDOS POR LA EMPRESA, EN CUANTO A CAPACIDAD.

La empresa SACEITES requiere un reactor para interesterificar mezcla de aceites, con un capacidad que oscile entre 250 y 400 kg/h de aceite; para el diseño del reactor se elige el flujo másico de 400 kg/h, que corresponde a un flujo volumétrico de 455 l/h.

CÁLCULO DEL REACTOR A PARTIR DE LAS ECUACIONES INVOLUCRADAS EN EL DISEÑO DE REACTORES.

Para determinar la cantidad de enzima y las dimensiones del lecho del reactor se utiliza la definición de r'_s de la ecuación (4) reemplazando en la ecuación (5) los siguientes datos:

- Flujo de aceite requerido por la empresa: $Fa = 400 \text{ kg/h} = 6667 \text{ g/min}$
- Cantidad de enzima con la que se trabajo en el laboratorio: $We = 24 \text{ g}$
- Volumen de aceite que se utilizó en el reactor: $Va = 600 \text{ cm}^3$
- Cantidad de aceite que se utilizó en el reactor: $Wa = 532 \text{ g}$
- Porcentaje de cantidad de sólidos iniciales en la muestra: $\%SFCo = 41.4$
- Concentración inicial de sólidos ec. (1): $C_{so} = 0.37 \text{ g/cm}^3$
- Constante de velocidad de reacción, pendiente de la recta de la Figura12
 $K = 0.0062 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{min}$
- Conversión inicial y final: $Xo = 0 \quad Xf = 0.31$

$$W = Fa \int \frac{dX}{r'} = \frac{We * Fa}{K * C_{so}^2 * Va} \int \frac{dX}{(1-X)^2} = \frac{6667 \text{ g/min} * 24 \text{ g}}{0.0062 \frac{\text{cm}^3}{\text{g} \cdot \text{min}} * \left(0.367 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)^2 * 600 \text{ cm}^3} * \int_{0.31}^0 \frac{dX}{(1-X)^2}$$

$$= 139.7 \text{ kg}$$

Se conoce la masa de la enzima y la densidad se puede conocer el volumen y dimensiones del lecho:

$$Vr = \frac{We}{420 \text{ kg/m}^3} = 0.33 \text{ m}^3$$

$$h = 2\theta$$

$$V = \frac{\pi * \theta^2 * (2\theta)}{4} \rightarrow \theta = 0.59 \text{ m} \rightarrow h = 1.2 \text{ m}$$

$Vr = \text{volumen del lecho } [m^3]$
 $\theta = \text{diámetro del lecho } [m]$

CÁLCULO DE LA CAÍDA DE PRESIÓN A TRAVÉS DEL LECHO EMPACADO

Para hallar la caída de presión se sigue la ecuación de Ergun ec. (8), la velocidad superficial ec. (6) y el número de Reynolds que nos determina el régimen del fluido ec. (7), tomando los siguientes datos para determinarla:

- Densidad del aceite: $\rho = 0.88 \text{ kg/m}^3$
- Área transversal del lecho: $A = 0.2039 \text{ m}^2$
- Diámetro de partícula de enzima, dato de NOVOZYMES: $Dp = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
- Fracción de vacío de la enzima, dato de NOVOZYMES: $\varepsilon = 0.25$
- viscosidad del aceite medida con el dispositivo *visco Easy Schot*:
 $\mu = 0.016 \text{ kg/(m*s)}$

$$v = \frac{Fa}{\rho * A} = 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

$$Re = \frac{Dp * v * \rho}{\mu * (1 - \varepsilon)} = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ m} * 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ m/s} * 886 \text{ kg/m}^3}{0.016 \text{ kg/(m*s)} * (1 - .75)} = 0.016$$

$$\Delta p = \frac{v * h * 150 * \mu * (1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 * Dp^2} = \frac{4.5 \cdot 10^{-4} \text{ m/s} * 1.2 \text{ m} * 150 * 0.016 \text{ kg/(m*s)} * (1 - .25)^2}{0.25^3 * 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}}$$

$$\Delta p = 185027 \text{ Pa}$$

Con el valor de la caída de presión se determino la capacidad de la bomba que impulsa el aceite a través del reactor.

Para la determinación de la mejor relación diámetro–altura y el cálculo de la caída de presión se realizó la siguiente hoja de cálculo presentada en la Tabla 7:

Tabla 7. Hoja de calculo para la relación altura-diámetro y caída de presión

Diseño del reactor de lecho fijo para interesterificación enzimática								
Variables que utilizamos en el laboratorio y calculamos		Calculo de las dimensiones del lecho						
Vaceite (ml)=	600	Wenzima(kgr)=	87,317841					
Waceite (gr)=	532	Vreactor(m3)=	0,20789962					
Daceite (gr/ml)=	0,88666667	Dreactor(m)=	0,44519655					
Ttrabajo=	70°C	Hreactor(m)=	1,33558965					
%SFCo=	41,4	Calculo de la caída de presión en el lecho						
%SFCf=	28,8	Vsup.(m/s)=	0,00050315					
trx=	90min	Re=	0,01858855					
Denz. apa.(kgr/ml)=	420	DP(Pa)=	232243,331					
Denz. abs.(Kgr/ml)=	1830	DP(atm)=	2,29206347					
dparticula (um)=	500							
K(cm3/(grs*min)=	0,0062							
n=	2		4166,666667					
Flujo(kgr/h)=	250							
Xi=	0							
Xf=	0,30434783	Relación (H/D)	Dreactor	Hreactor	A(m2)	Vsup.(m/s)	Re	DP(pascal)
Y=	3	1	0,64208453	0,64208453	0,32378855	0,000241889	0,89364448	53676,1773
U(kgr/(m²s))=	0,016	2	0,50962283	1,01924566	0,20397401	0,000383974	0,14185722	135255,491
A(m2)=	0,1556613	5	0,37549331	1,87746656	0,11073413	0,000707287	0,26130323	458924,86
wenz/ace(gr.e/ml)	24	10	0,29802924	2,9802924	0,06975813	0,001122748	0,41479302	1156418,18
Cso=	0,36708	20	0,23654596	4,73091929	0,04394487	0,001782251	0,65844288	2913991,22
E=	0,25	50	0,17428856	8,71442784	0,02385694	0,003282935	1,21286216	9887236,39

LISTADO DE LOS COMPONENTES QUE CONFORMAN EL REACTOR

Los componentes que conforman el reactor son:

- Sistema de alimentación de materia prima. Este sistema está conformado por un tanque de almacenamiento de aceite sin interesterificar con la capacidad que estipule SACEITES para la mezcla a procesar, el cual se mantiene a temperatura de 70° C con el fin de evitar el taponamiento de las tuberías y de lograr el cumplimiento de la reacción, un filtro antes de la succión de la bomba, la bomba de suministro que debe tener la suficiente capacidad para vencer la resistencia que ofrece el lecho empacado, una válvula de regulación del flujo a la entrada del reactor.

El tanque de alimentación tiene un volumen correspondiente a dos horas de operación del reactor, es decir de 800 L de capacidad. Este tanque posee un sistema de calentamiento por medio de resistencias eléctricas, para el cálculo de las mismas se tienen en cuenta los siguientes parámetros:

- Volumen del tanque (L) 800
- Densidad de aceite (kg/L) 0.88
- Masa de aceite (kg) 704

La capacidad de la resistencia dependerá del tiempo en que se desea alcanzar el calentamiento del aceite, la temperatura que se requiere alcanzar y la cantidad de aceite contenido en el tanque:

- Tiempo (Horas) 2.5
- Temperatura final (°C) 70
- Masa de aceite (kg) 704

$$Q = m * C_p * (T_f - T_i)$$

$$Q = 704 \text{ kg} * 2.5 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C} * (70 - 25)^\circ\text{C}$$

$$Q = 79200 \text{ kJ}$$

$$\text{Potencia (kW)} = 79200 \text{ kJ} / 9000 \text{ s} = \mathbf{8.8 \text{ kW}}$$

En las resistencias eléctricas se utilizó una eficiencia del 75%.

- Sistema de reacción. Reactor de lecho empacado con enzima, cuyas dimensiones fueron determinadas al comienzo de este anexo; el material recomendado en la construcción del reactor de lecho fijo para la interesterificación de aceite es el acero inoxidable 316, de espesor 1/8 in. Para el mantenimiento de la temperatura, el reactor consta de una chaqueta por la cual circula agua como fuente de calentamiento.

De igual manera la criba que sirve de soporte de la enzima se diseña en el mismo material con distancias de tan solo 0.150 mm, con el fin de evitar el arrastre de enzima junto con el aceite a la salida del reactor.

- Sistema para el mantenimiento de temperatura del reactor. Este sistema emplea agua a 70° C como fuente de calentamiento para que la reacción sea llevada a cabo y consta de una bomba de recirculación, sistema de chaqueta alrededor del reactor, un tanque de almacenamiento del agua y un sistema de resistencias eléctricas.

Para el cálculo de las resistencias eléctricas utilizadas en el sistema de calentamiento de temperatura del reactor, se tienen en cuenta los siguientes parámetros:

- Volumen del tanque (L) 200
- Masa agua (kg) 200
- Tiempo de calentamiento (Horas) 2

$$Q = m \cdot C_p \cdot (T_f - T_i)$$

$$Q = 200 \text{ kg} \cdot 4.8 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C} \cdot (70 - 25)^\circ\text{C}$$

$$Q = 43200 \text{ kJ}$$

$$\text{Potencia (kW)} = 43200 \text{ kJ} / 7200 \text{ s} = \mathbf{6 \text{ kW}}$$

- Sistema de almacenamiento de producto final. Consta de un tanque cuya capacidad es la requerida por la empresa para la mezcla a procesar.

En la figura 13. Se presenta el diagrama del proceso con cada uno de los equipos que intervienen en él mismo.

Figura 13. Diagrama del proceso de interesterificación

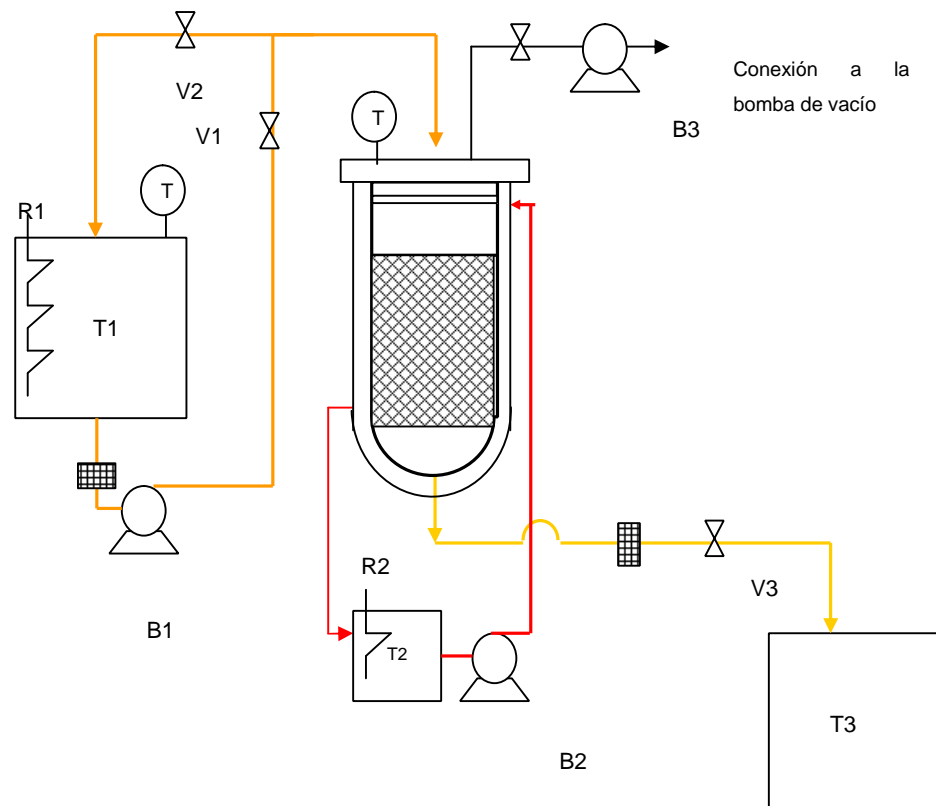


Tabla 8. Especificaciones de los equipos que se encuentran en la figura 14.

Sistema	Nomenclatura	Componente	Observaciones
Almacenamiento de Materia Prima	T1	Tanque de almacenamiento de materia prima	Volumen de tanque 800 L. Material de construcción Acero Inoxidable 316 Calibre 1/8 in. El tanque posee sistema de agitación.
	R1	Resistencia eléctrica	Potencia de 11000 W Voltaje 220V Tipo tubular fabricadas en bronce. Cubierta en acero inoxidable AISI 304
	B1	Bomba de alimentación	Bomba con variador. Potencia 1 HP Voltaje 220 V Caudal 8 L/min Temperatura de operación 70°C El material de construcción acero inoxidable 316.
	V1	Válvula de compuerta	
Sistema de Reacción	Rt1	Reactor de lecho fijo	*Material de columna: Acero inoxidable 316 calibre 11. *Sistema de dispersión, compuesto por un disco de lámina calibre 18 en acero inoxidable 316, con perforaciones axiales de 1/12" de diámetro. *Volumen del lecho: 0.33 m ³ *Diámetro del lecho: 60 cm *Altura del lecho: 120 cm *Volumen del reactor: 0.4 m ³ *Altura del reactor: 140 cm *Un filtro al finalizar el lecho, compuesto por un disco de lamina calibre 18 en acero inoxidable 316, con perforaciones axiales de 300um.

Sistema para el mantenimiento de temperatura en el reactor	T2	Tanque de almacenamiento de agua	Volumen de tanque 200 L. Material de construcción Acero al carbono Calibre 1/8 in. Tanque con agitación
	R2	Resistencia eléctrica para calentamiento del agua	Potencia de 7500 W Voltaje 220 V Tipo tubular fabricadas en bronce. Cubierta en acero al carbono
	B2	Bomba para circulación en circuito cerrado del agua de calentamiento	Frecuencia 60 Hz Potencia 0.75 Hp Voltaje 220 V Caudal 50 L/min Temperatura de operación 70°C
Sistema de almacenamiento de producto final	T3	Tanque de almacenamiento	Volumen de tanque 800 L. Material de construcción Acero Inoxidable 316 Calibre 1/8 in.
	F1	Filtro	El filtro se ubica con el fin de retener la enzima que haya sido arrastrada junto con el aceite, en el reactor. El diámetro de orificio de la malla del filtro es de 300 micras.
Sistema de tubería y accesorios	La tubería del sistema está en su totalidad asilada con fibra de vidrio cuyo espesor es de 2 in, con el fin de minimizar las pérdidas energéticas del fluido.		Circulación del aceite: *Diámetro de tubería ¾ in *Material Acero inoxidable Circulación del agua: *Diámetro de tubería ½ in *Material Acero al carbono

CONCLUSIONES

1. Uno de los grandes objetivos de este proyecto era analizar la etapa limitante de la reacción, para lo cual se dedicó gran parte de la experimentación. Se llegó a la conclusión que las restricciones difusionales internas y externas ocurren a velocidades tan altas que no son significativas para la velocidad de reacción, dependiendo esta última de la cinética de la reacción para el sistema que se utilizó en el laboratorio.
2. Se pudo llegar a una expresión de una cinética indirecta para la reacción de interesterificación enzimática de aceites vegetales a nivel de laboratorio bajo las condiciones estipuladas por la empresa, determinando por el método integral, el orden de la reacción n y el valor de la constante de la velocidad de reacción k . La expresión correspondiente es: $r_s = k * Cs^n$., donde $K = 0.0062 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{min}$, $n = 2$ y C_s es la concentración de sólidos en el tiempo.
3. En las mezclas que se trabajaron se pudo observar que el mayor grado de interesterificación se logra en los primeros 90 minutos, presentando cambios no significativos en la reacción después de este tiempo, y sí aumento en la acidez en la mezcla. Esto último eleva los costos del proceso, debido a la inclusión de un tratamiento posterior a la interesterificación, por medio del cual se deben retirar los ácidos grasos libres que quedan en el aceite interesterificado.
4. El equipo diseñado para la interesterificación enzimática de aceites vegetales, incluye:

- Tres tanques para almacenamiento de materia prima, productos y el agua de calentamiento. Cada uno de ellos con su respectiva resistencia para mantener la temperatura de la reacción.
- Un sistema de reacción, que tiene 0.4m^3 de volumen, donde el lecho tiene un diámetro de 60cm y la altura de 120cm.
- Los accesorios como bombas, tuberías, filtros, válvulas y tuberías, se especificaron en la Tabla 8.
- La caída de presión en el lecho es de 185.097 pascales, valor que puede ser fácilmente superado por una bomba comercial.

RECOMENDACIONES

1. Estudiar el efecto de envejecimiento o desactivación de la enzima con el tiempo, hallando una expresión que permita variar el flujo por la pérdida de actividad de la enzima, realizando las pruebas después de que se construya el reactor.
2. Se deben buscar procesos que permitan la reutilización de la enzima, bien sea en el proceso o fuera de él, dando así un valor agregado a la enzima.
3. Se debe continuar la búsqueda de nuevas mezclas que permitan combinar las propiedades de los triglicéridos, innovando en nuevos productos que mejoren sus características nutricionales.
4. se recomienda continuar los vínculos con la empresa y la universidad industrial de Santander, permitiendo a los estudiantes ampliar sus conocimientos empíricos en el campo industrial e investigativo.

BIBLIOGRAFÍA

1. ALKINSON, B, (1986) Reactores Biológicos ed. Reverte S.A.. p233
2. ARANGO, Luz Maria. Influencia de las enzimas lipasas comerciales sobre las características físicas-químicas del aceite de palma. Bucaramanga (2000). Trabajo de grado (Químico). Universidad Industrial de Santander, Colombia.
3. AOCS, (1990), Official Methods and Recommended Practices of America Oil Chemist's Society Champaign, v. 1-2.
4. -----, (1996), Official Methods and Recommended Practices of America Oil Chemist's Society Champaign, 5th ed.
5. ILLANES FRONTAURA, Andrés. Cinética Enzimática Tema 8. En : Memorias del CURSO LATINOAMERICANO DE BIOTECNOLOGIA (3^o 1998, Bucaramanga). Universidad Industrial de Santander.
6. -----, Andrés. Cinética Enzimática Tema 9. En : Memorias del CURSO LATINOAMERICANO DE BIOTECNOLOGIA (3^o 1998, Bucaramanga). Universidad Industrial de Santander.
7. FOGLER, H. SCOTT, The Elements of Chemical Kinetics and Reactor calculations, Prentice-Hall, INC. Englewood Cliffs, New Jersey pag. 265-273 y 275-297.
8. GIOIELLI, Luis Antonio y BARUFFALDI, R. (1987). Interesterificación de gordura de babaco e azeite de dende: influencia nos pontos de fusão e de amolecimento o no índice de gordura sólida. Rev. Faro. Univ. S. Paulo, p. 23, 41-51
9. CIMA FERAZ, Renata. Lípidos estructurados obtenidos por interesterificación de las mezclas binarias y ternarias de las grasas de palma, semilla de palma y triglicéridos de cadena mediana. Revista: Grasas y Aceites Vol.52, Fascículo 3-4 (2001). P. 214-221.

10. SOTERO SOLIS, Víctor. Hidrogenación e interesterificación del aceite de castaña de Brasil. Revista: Grasas y Aceites, Vol.52, Fascículo 3-4 (2001). p192-197.
11. KILBANOV, A.M. (1983) Immobilized enzymes and cells as practical catalysis. Edited by D. Swen, John Wiley and sons. New York. P. 722-727.
12. MESSING, R. 1975. Immobilized for Industrial Reactors, primera edición, Academic Press, INC. USA Pag 151-190.
13. MORENO, Nelson,. Búsqueda de nuevas alternativas para la utilización del aceite de palma. Bucaramanga, (2001). Trabajo de grado (Químico). Universidad Industrial de Santander, , Colombia.
14. NOVOZYMES. Oils & Fats/2003 08063.02.pdf. Enzymatic interesterification using Lipozyme TL IM in laboratory scale batch reactors.
15. -----, Oils & Fats/2001 06952.04.pdf. Lipozyme TL IM
16. -----, Oils & Fats/2001 08797.04.pdf. interesterification of oils & fats using Lipozyme TL IM

ANEXOS

Anexo. 1. PROCEDIMIENTOS PARA MEDIR EL AVANCE DE LA REACCIÓN

Los procedimientos que se siguieron para la reacción y como medir la acidez y el punto de fusión se presentan en la figura 14, 15 y 16 respectivamente.

Figura 14. Procedimiento para la reacción

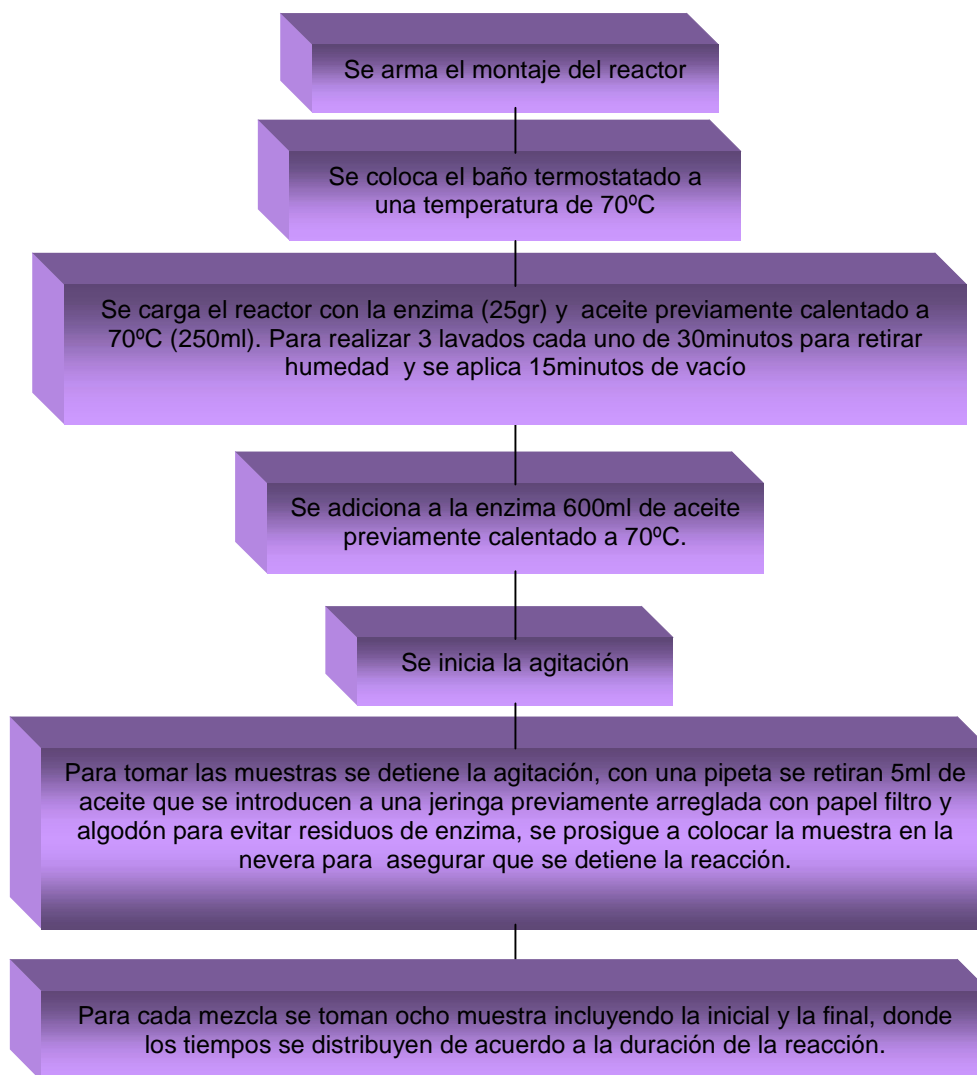


Figura 15. Procedimiento para medir acidez

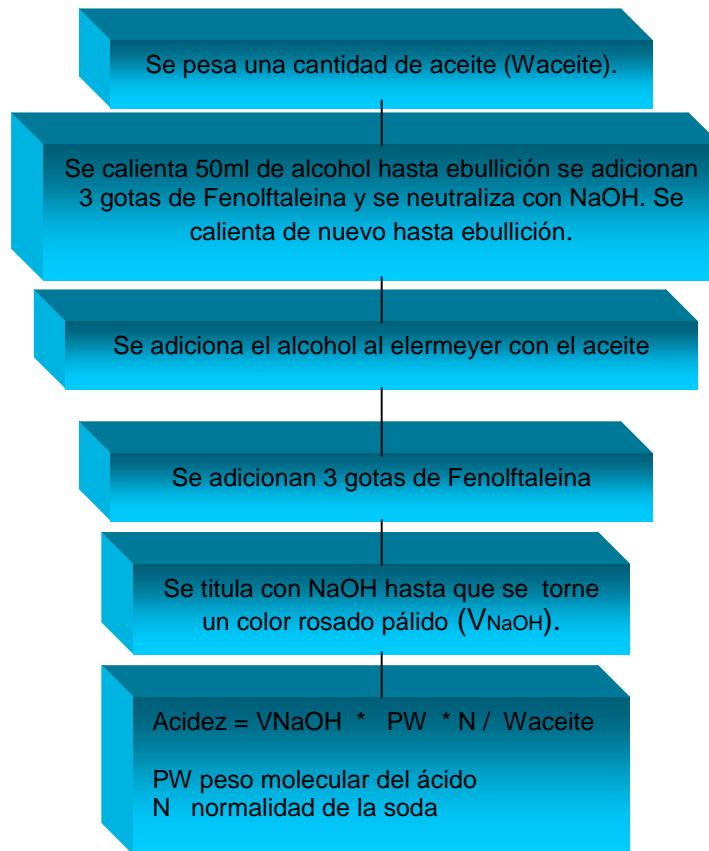
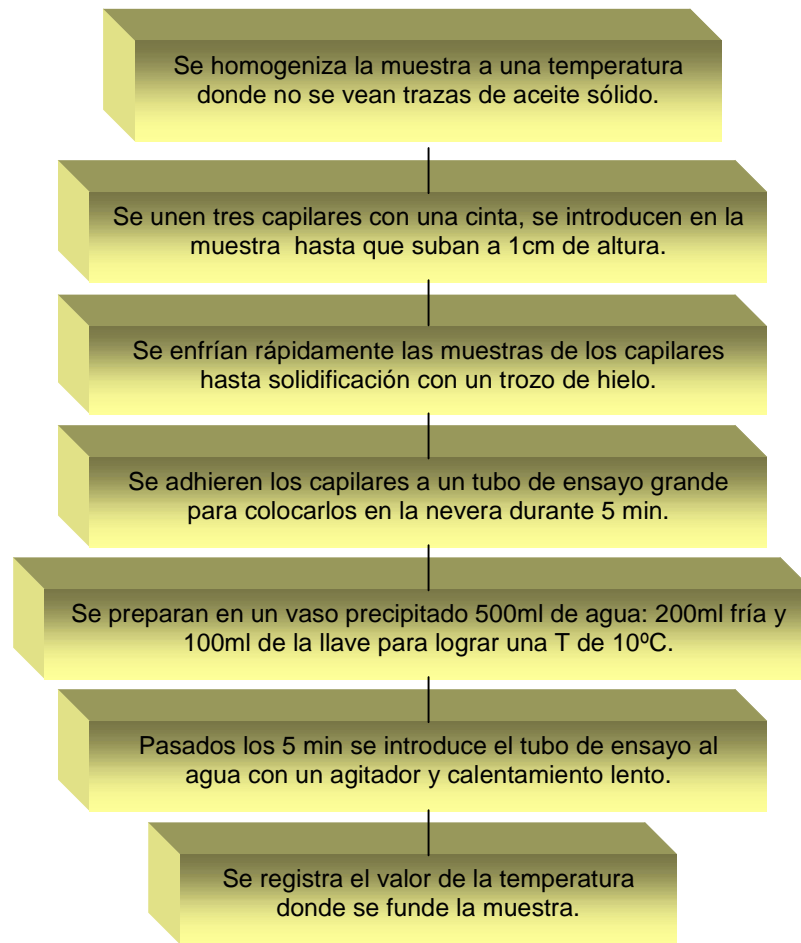


Figura 16. Procedimiento para tomar puntos de Fusión



Anexo. 2. TABLAS DE DETERMINACIÓN DE ACIDEZ Y PUNTO DE FUSIÓN

En las Tablas 9 a 18 se presentan los valores que se obtuvieron para la determinación de la acidez siguiendo el procedimiento de la Figura 17. Aquí se observa el volumen de la soda (V_{NaOH}), el peso del aceite que se tomó para la neutralización (W_{aceite}) junto con el peso molecular del ácido graso que se encuentra en mayor proporción ($PW_{ácido}$), y con la expresión que se presentó en la Figura 17 se calcula la acidez de la muestra.

Tabla 9. Datos del PF y acidez para el experimento 1.

Noviembre 11 de 2004 Mezcla (R-630-1000um y agitación 300rpm)										
No.	Tiempo de rx (min)	Volumen (MI)	ACIDEZ							PUNTO DE FUSION
			Vo NaOH	Vf NaOH	V	W aceite	PW acido	N NaOH	Acidez	
0	0		0,4	1,02	0,62	12,48	28,2	0,05	0,07	40
1	15	10	4,9	5,56	0,66	2,06	28,2	0,05	0,45	37,5
2	30	10	5,46	6,33	0,87	2	28,2	0,05	0,61	37
3	45	10	6,36	7,28	0,92	2,06	28,2	0,05	0,63	36,6
4	60	10	0	1,03	1,03	2,05	28,2	0,05	0,70	36,5
5	120	10	0,94	2,1	1,16	2,12	28,2	0,05	0,77	36
6	180	10	2,32	3,42	1,1	2,1	28,2	0,05	0,73	36,5
7	240		4	10	6	11,5	28,2	0,05	0,73	37,5

Tabla 10. Datos del PF y acidez para el experimento 2.

Noviembre 12 de 2004 Mezcla (R-300-500um y agitación 250rpm)										
No.	Tiempo (min)	Volumen (MI)	ACIDEZ							PUNTO DE FUSION
			Vo NaOH	Vf NaOH	V	W aceite	PW acido	N NaOH	Acidez	
0	0		0,1	0,71	0,61	13,4	28,2	0,05	0,06	40
1	15	10	5,4	6	0,6	2	28,2	0,05	0,42	37
2	30	10	5,9	6,8	0,9	2,04	28,2	0,05	0,62	37
3	45	10	7,31	8,22	0,91	2,07	28,2	0,05	0,62	36,5
4	60	10	0,76	1,74	0,98	2,07	28,2	0,05	0,66	36
5	120	10	3,2	4,3	1,1	2,22	28,2	0,05	0,69	36,5
6	180	10	1,6	2,86	1,26	2,23	28,2	0,05	0,79	37
7	240		0,2	7,7	7,5	13,47	28,2	0,05	0,78	38

Tabla 11. Datos del PF y acidez para el experimento 3

Noviembre 12 de 2004 Mezcla (R-300-500um y agitación 300rpm)										
No.	Tiempo de rx (mln)	Volumen (MI)	ACIDEZ							PUNTO DE FUSION
			Vo NaOH	Vf NaOH	V	W aceite	PW acido	N NaOH	Acidez	
0	0		0	0,7	0,7	16,78	28,2	0,05	0,05	40
1	15	10	7,71	8,4	0,69	2,06	28,2	0,05	0,47	37
2	30	10	0,62	1,52	0,9	2,06	28,2	0,05	0,61	37
3	45	10	1,74	2,85	1,11	2,02	28,2	0,05	0,77	36,5
4	60	10	3	4,1	1,1	2,06	28,2	0,05	0,75	36,5
5	120	10	4,24	5,32	1,08	2,05	28,2	0,05	0,74	36,5
6	180	10	5,38	6,52	1,14	2,06	28,2	0,05	0,78	37
7	240		0	8,6	8,6	15,05	28,2	0,05	0,80	37

Tabla 12. Datos del PF y acidez para el experimento 4

Noviembre 16 de 2004 Mezcla (R-300-500um y agitación 350rpm)										
No.	Tiempo (mln)	Volumen (MI)	ACIDEZ							PUNTO DE FUSION
			Vo NaOH	Vf NaOH	V	W aceite	PW acido	N NaOH	Acidez	
0	0		2,7	3,34	0,64	15,27	28,2	0,05	0,06	40
1	15	10	3,48	4,28	0,8	2,05	28,2	0,05	0,55	37,5
2	30	10	4,48	5,4	0,92	2,01	28,2	0,05	0,64	37
3	45	10	5,6	6,6	1	2,02	28,2	0,05	0,69	37,5
4	60	10	6,93	8,08	1,15	2,02	28,2	0,05	0,80	36,5
5	120	10	8,2	9,36	1,16	2,06	28,2	0,05	0,79	36
6	180	10	4,58	5,8	1,22	2,04	28,2	0,05	0,84	37
7	240	10	0	9,5	9,5	15,15	28,2	0,05	0,88	37

Tabla 13. Datos del PF y acidez para el experimento 5

Diciembre 16 de 2004 Mezcla (R-300-500um y agitación 350rpm)										
No.	Tiempo de rx (mln)	Volumen (MI)	ACIDEZ							PUNTO DE FUSION
			Vo NaOH	Vf NaOH	V	W aceite	PW acido	N NaOH	Acidez	
0	0		0,04	0,48	0,44	10,73	28,2	0,049	0,05	40
1	30	10	2,4	3,72	1,32	3,61	28,2	0,049	0,50	37
2	60	10	0,62	1,84	1,22	2,59	28,2	0,049	0,65	36,5
3	90	10	1,94	3,2	1,26	2,42	28,2	0,049	0,72	37
4	120	10	7,16	8,48	1,32	2,64	28,2	0,049	0,69	37
5	165	10	7,5	8,76	1,26	2,45	28,2	0,049	0,71	37
6	210	10	0	1,24	1,24	2,34	28,2	0,049	0,73	37,5
7	315		5,44	8,8	3,36	6,28	28,2	0,049	0,74	37

Tabla 14. Datos del PF y acidez para el experimento 6

Diciembre 17 de 2004 Mezcla 8R-630-1000um y agitación 350rpm)										
No.	Tiempo de rx (min)	Volumen (MI)	ACIDEZ							PUNTO DE FUSION
			Vo NaOH	Vf NaOH	V	W aceite	PW acido	N NaOH	Acidez	
0	0		0	0,6	0,6	13,11	28,2	0,049	0,06	40
1	30	10	0,6	1,36	0,76	2,15	28,2	0,049	0,48	37,5
2	60	10	1,54	2,8	1,26	2,78	28,2	0,049	0,62	37
3	90	10	2,82	3,9	1,08	2,14	28,2	0,049	0,69	36,5
4	120	10	3,92	5,06	1,14	2,19	28,2	0,049	0,71	37
5	165	10	5,36	6,7	1,34	2,53	28,2	0,049	0,72	36,5
6	210	10	6,7	7,78	1,08	2,08	28,2	0,049	0,71	37
7	315		0	5,18	5,18	10,38	28,2	0,049	0,68	37

Tabla 15. Datos del PF y acidez para el experimento 7

Diciembre 15 de 2004 Mezcla (A-300-500um y agitación350rpm)										
No.	Tiempo de rx (min)	Volumen (MI)	ACIDEZ							PUNTO DE FUSION
			Vo NaOH	Vf NaOH	V	W aceite	PW acido	N NaOH	Acidez	
0	0		0,76	1	0,24	6,36	25,6	0,049	0,047	35
1	30	10	1	2,01	1,01	2,44	25,6	0,049	0,51	33
2	60	10	2,12	3,2	1,08	2,44	25,6	0,049	0,55	31
3	90	10	3,26	4,64	1,38	2,55	25,6	0,049	0,67	31,5
4	120	10	4,66	6,04	1,38	2,46	25,6	0,049	0,70	31,25
5	180	10	6,04	7,49	1,45	2,32	25,6	0,049	0,78	31
6	240	10	7,52	9,04	1,52	2,42	25,6	0,049	0,78	31,5
7	360		2,04	8,04	6	9,76	25,6	0,049	0,77	31

Tabla 16. Datos del PF y acidez para el experimento 8

Diciembre 17 de 2004 Mezcla (A-630-1000um y agitación 350rpm)										
No.	Tiempode rx (min)	Volumen (MI)	ACIDEZ							PUNTO DE FUSION
			Vo NaOH	Vf NaOH	V	W aceite	PW acido	N NaOH	Acidez	
0	0		0	0,18	0,18	3,82	25,6	0,049	0,06	35
1	30	10	0,36	1,68	1,32	2,37	25,6	0,049	0,69	33
2	60	10	1,9	3,48	1,58	2,24	25,6	0,049	0,88	32
3	90	10	3,48	5,24	1,76	2,64	25,6	0,049	0,83	31,5
4	120	10	0,92	2,56	1,64	2,26	25,6	0,049	0,91	31,5
5	180	10	0	1,62	1,62	2,26	25,6	0,049	0,89	31,25
6	240	10	1,64	3,28	1,64	2,27	25,6	0,049	0,90	31,25
7	360		0	6,2	6,2	8,33	25,6	0,049	0,93	31

Tabla 17. Datos del PF y acidez para el experimento 9

Diciembre 16 de 2004 Mezcla (B-300-500um y agitación 350rpm-Z)										
No.	Tiempo de rx (mln)	Volumen (MI)	ACIDEZ							Punto DE FUSION
			Vo NaOH	Vf NaOH	V	W aceite	PW acido	N NaOH	Acidez	
0	0		0	10,86	10,86	14,70	28,2	0,049	1,02	54
1	30	10	0	2,9	2,9	2,66	28,2	0,049	1,50	52
2	75	10	0	2,88	2,88	2,35	28,2	0,049	1,69	51,5
3	120	10	0,4	3,2	2,8	2,14	28,2	0,049	1,80	49
4	180	10	0,04	3,08	3,04	2,36	28,2	0,049	1,77	48,5
5	240	10	0	3,42	3,42	2,71	28,2	0,049	1,74	47,8
6	300	10	0	2,84	2,84	2,17	28,2	0,049	1,80	47,2
7	390		8,9	15,8	6,9	10,73	28,2	0,1	1,81	46

Tabla 18. Datos del PF y acidez para el experimento 10

Diciembre 18 de 2004 Mezcla (B-630-1000um y agitación 350rpm)										
No.	Tiempo de rx (mln)	Volumen (MI)	ACIDEZ							PUNTO DE FUSION
			Vo NaOH	Vf NaOH	V	W aceite	PW acido	N NaOH	Acidez	
0	0		0	5,2	5,2	10,3	28,2	0,1	1,42	54
1	30	10	0	2,72	2,72	2,07	28,2	0,049	1,81	52
2	75	10	2,74	5,4	2,66	2	28,2	0,049	1,83	51,7
3	120	10	5,52	8,4	2,88	2,13	28,2	0,049	1,86	50
4	180	10	2,7	5,86	3,16	2,27	28,2	0,049	1,92	48,25
5	240	10	2,48	5,5	3,02	2,17	28,2	0,049	1,92	48
6	300	10	5,56	8,4	2,84	2,18	28,2	0,049	1,79	47,5
7	390		0	4,8	4,8	6,8	28,2	0,1	1,96	46

Tabla 19. Datos del PF y acidez para el experimento 11-12-13

Mezcla C 350rpm		PUNTO DE FUSION		
No.	Tiempo de rx (mln)	27-07-05 (C-300-500um)	28-07-05 (C-500-630um)	29-07-05 (C-630-1000um)
0	0	45,8	46	45,5
1	20	40,8	41	41
2	40	40,25	40,3	40,8
3	60	39,8	39,5	40
4	90	38,5	39,03	39,5
5	135	38,8	39,3	39,5
6	180	38,8	39	39,5
7	240	39	38,8	39

Anexo. 3. MÉTODO INTEGRAL PARA HALLAR LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

Velocidad de reacción

La velocidad de reacción es la cantidad de un componente seleccionado, A, que se convierte o produce por unidad de tiempo, por cantidad unitaria de una variable de referencia y un sistema que reacciona químicamente. Esta definición es para un reactor por lotes de volumen constante:²⁵

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad (9)$$

La velocidad de reacción es función de la concentración, la temperatura, la presión y otros parámetros que influyen en las reacciones heterogéneas como el transporte de masa y energía del sistema.

Otra definición de la velocidad de reacción donde se involucra k , la constante de velocidad específica de la reacción que depende enormemente de la temperatura y el orden de la reacción, es la suma de los exponentes determinados empíricamente :

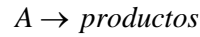
$$-r_A = kC_A^a C_B^b C_C^c \dots \quad (10)$$

Método integral para determinar la velocidad de reacción:

Para determinar el orden de reacción por el método integral, conjeturamos el orden de la reacción e integramos la ecuación diferencial que usamos para modelar el sistema por lotes. En la Tabla 20 se presenta el orden y sus

²⁵FOGLER, H. SCOTT(2001) Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas, (Pearson Educación de México, S.A. de C.V.) pag 6.

respectivas ecuaciones. Si el orden que supusimos es correcto, la gráfica apropiada de los datos de concentración-tiempo será lineal. Para la reacción:²⁶



efectuada en un reactor por lotes de volumen constante.

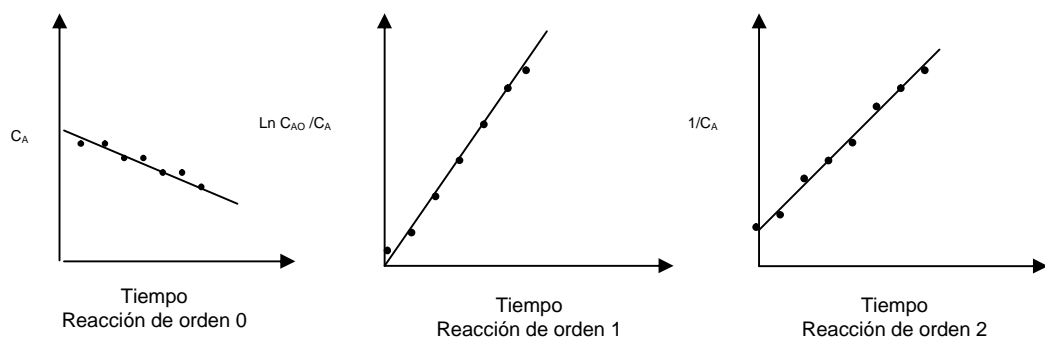
Tabla 20. Ecuaciones para determinar la constante de velocidad

Definición	Ec. de diseño para un Batch	Orden cero	Primer orden	Segundo orden
En forma diferencial	$\frac{dC_A}{dt} = r_A$	$\frac{dC_A}{dt} = -k$	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$	$\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$
En forma integral		$C_A = C_{A0} - kt$	$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt \quad (11)$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \quad (12)$

En la Figura 17, se observa tres curvas donde se gráfica la función apropiada de la concentración (es decir, C_A , $\ln [C_{A0}/ C_A]$, $1/ C_A$) contra tiempo, si las gráficas son lineales, se concluye que las reacciones son de orden cero, uno y dos, respectivamente. Sin embargo, si las gráficas de los datos de concentración contra tiempo no hubieran sido lineales, se diría que el orden de reacción propuesto no concuerda con los datos.

²⁶ FOGLER, H. SCOTT(2001) Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas, (Pearson Educación de México, S.A. de C.V.) pag 235-238.

Figura 17. Grafica para la determinación de la constante de la velocidad²⁷



Anexo. 4. DATOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

Con las muestras que se obtuvieron para el experimento 14, se midió el %SFC dependiendo de la temperatura para la que se realice la medición, se tomaron tres temperaturas, que se especificaron en la metodología. En el análisis de resultados se presentaron los resultados para la temperatura de 35°C, observando en esta mayor variación en el contenido de sólidos.

En la Tabla 21 se observan los valores que se obtuvieron para las concentraciones que se graficarían para cada uno de los órdenes de la reacción seleccionados, a cada una de las temperaturas.

Para las Figuras 18-21, se puede estudiar el comportamiento de los datos mostrados en la Tabla 21, teniendo como resultado unas buenas aproximaciones para la determinación del orden de la reacción y la constante de la velocidad.

²⁷ FOGLER, H. SCOTT(2001) Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas, (Pearson Educación de México, S.A. de C.V.) pag 236-237

Tabla 21. Datos Del %SFC pasados a concentración para determinación de la velocidad de reacción

Cs=SFC*d 20°C	1/cs	ln(Cs/Cso)	Cs 30°C	1/cs	ln(Cs/Cso)	Cs 35°C	1/cs	ln(Cs/Cso)
0,38	2,58	0	0,38	2,59	0	0,36	2,74	0
0,36	2,76	-0,07	0,35	2,79	-0,07	0,33	3,02	-0,09
0,35	2,83	-0,09	0,34	2,90	-0,11	0,32	3,14	-0,13
0,33	2,99	-0,14	0,31	3,23	-0,22	0,28	3,52	-0,24
0,32	3,12	-0,19	0,29	3,45	-0,28	0,25	3,89	-0,35
0,30	3,28	-0,24	0,28	3,53	-0,31	0,25	3,94	-0,36

Figura 18. Gráfica para la reacción de orden dos a temperatura de 20°C

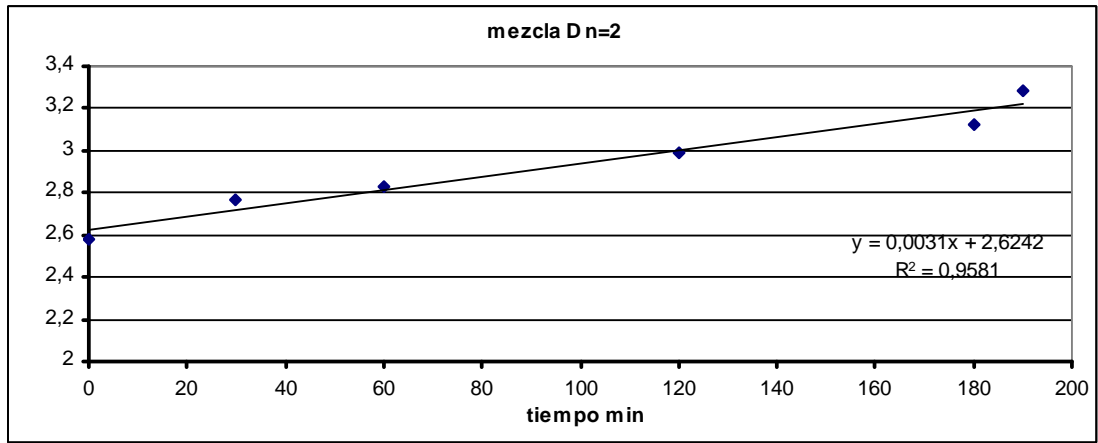


Figura 19. Gráfica para la reacción de orden uno a temperatura de 20°C

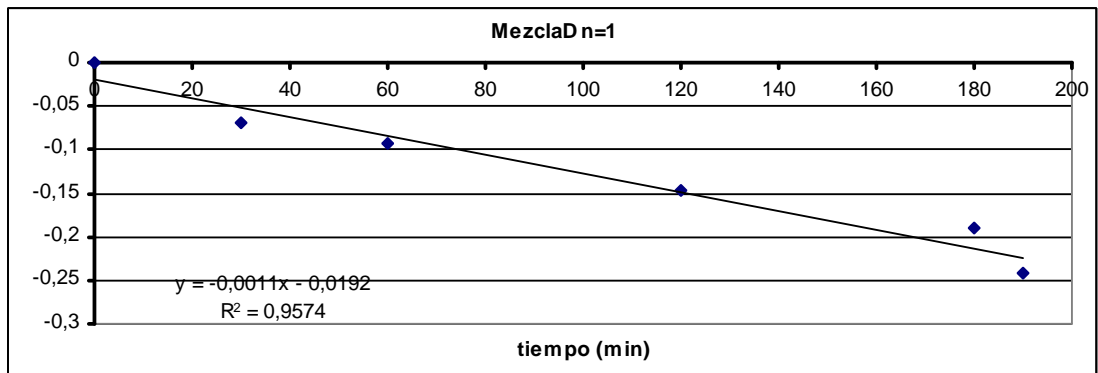


Figura 20. Gráfica para las reacciones de orden dos a temperatura de 30°C

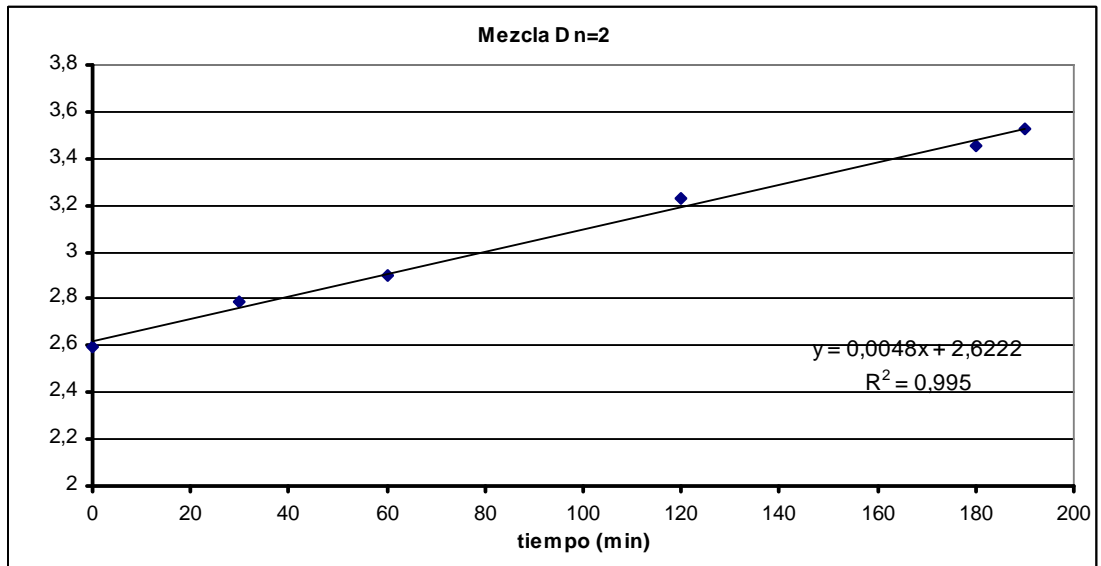


Figura 21. Gráfica para la reacción de orden uno a temperatura de 30°C

