

**FACTIBILIDAD TÉCNICA DE LA EPOXIDACIÓN QUÍMICO-ENZIMÁTICA
DE ACEITE DE PALMA**

ISABEL CRISTINA JIMENEZ USECHE

**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA MECÁNICA
BOGOTÁ D.C., JULIO DE 2006**

**FACTIBILIDAD TÉCNICA DE LA EPOXIDACIÓN QUÍMIO-ENZIMÁTICA
DE ACEITE DE PALMA**

ISABEL CRISTINA JIMENEZ USECHE

**Tesis de grado para optar al título de
Master en Ingeniería Mecánica**

**Asesor
MIGUEL W. QUINTERO G.
Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA MECÁNICA
BOGOTÁ D.C., JULIO DE 2006**

CARTA DE PRESENTACIÓN

Bogotá, D. C., 17 de julio de 2006

Profesor
LUIS MARIO MATEUS SANDOIVAL
Director
Departamento de Ingeniería Mecánica
Universidad de Los Andes

Estimado profesor Mateus

Por medio de la presente me permito poner en consideración el proyecto de grado titulado: “Factibilidad Técnica de la Epoxidación Químico-Enzimática de Aceite de Palma” como requisito parcial de grado del programa de Magíster en Ingeniería Mecánica.

Agradezco su amable atención.

Atentamente,

ISABEL CRISTINA JIMÉNEZ USECHE

AGRADECIMIENTOS

Quiero aprovechar esta oportunidad para agradecer a todas las personas que de una u otra forma colaboraron en el desarrollo de esta tesis de grado.

Especialmente a John Alexander Segura Monroy y a Claudia Botina por su compromiso, dedicación y colaboración con el proyecto, y a José María Robles Robles por sus consejos, atención y supervisión.

A la empresa Coldanzimas por suministrar las muestras de enzimas.

Al departamento de Ingeniería Química por facilitar las instalaciones y equipos de sus laboratorios.

Al Ingeniero Miguel W. Quintero G. por la confianza depositada en mí y en el proyecto.

A Rodrigo Gómez por las largas conversaciones y valiosos aportes al proyecto.

A Bibiana Amaya por su colaboración desinteresada.

A mi hermano por sus explicaciones y colaboración.

A mi familia, especialmente a mis padres por apoyarme en esta segunda etapa de estudios.

A mi novio, Daniel Mejía, por su paciencia y por estar ahí.

A todos muchas gracias.

TABLA DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	2
3. MARCO TEÓRICO	3
3.1. Aceite de palma	3
3.2. Enzima Novozyme 345	4
3.3. Producción de polioles: Epoxidación e hidroxilación	5
3.4. Epoxidación químio-enzimática	6
4. CONSIDERACIONES GENERALES	9
4.1. Transferencia de masa	9
4.2. Producción de perácido para la epoxidación	10
4.3. Producción de epóxido	11
4.4. Producción de epóxido in situ	11
4.4.1. Balances de materia	11
4.4.2. Eficiencia y selectividad del proceso de epoxidación in situ	12
5. MATERIALES Y MÉTODOS	14
5.1. Materiales	14
5.1.1. Epoxidación In Situ - Producción simultánea de perácido y epóxido	14
5.1.2. Producción de Perácido	15
5.1.3. Producción de epóxido con perácido preformado	15
5.2. Métodos	15
6. DISEÑO EXPERIMENTAL	16
6.1. Verificación de la eficiencia de la columna de extracción	17
6.1.1. Evaluación del equilibrio entre fases	17
6.1.2. Evaluación de los coeficientes de transferencia de masa	17
6.2. Producción de perácido	18
6.3. Producción de epóxido preformado	18
6.4. Epoxidación in situ – Producción simultánea de epóxido y perácido	18
7. RESULTADOS	19
7.1. Verificación de la eficiencia de la columna de extracción	19
7.1.1. Evaluación del equilibrio entre fases	19
7.1.2. Evaluación de los coeficientes de transferencia de masa	20
7.2. Producción de perácido	20
7.3. Producción de epóxido preformado	21
7.4. Epoxidación in situ – Producción simultánea de epóxido y perácido	22

8.	<i>ANÁLISIS DE RESULTADOS</i>	23
8.1.	Verificación de la eficiencia de la columna	23
8.2.	Producción de perácido	24
8.3.	Producción de epóxido con perácido preformado	25
8.4.	Epoxidación in situ – Producción simultánea de perácido y epóxido	26
9.	<i>EVALUACIÓN ECONÓMICA PRELIMINAR</i>	29
9.1.	Definición del tamaño del mercado y del tamaño de la planta	29
9.2.	Proceso de producción de epóxido	30
9.3.	Dimensionamiento de equipos	32
9.3.1.	Tanques de mezcla de reactivos orgánicos (V-100) y tanque de mezcla de peróxido (V-104)	32
9.3.2.	Reactor (R-100)	33
9.3.3.	Batería de extracción líquido-líquido (V-102 y V-103)	33
9.3.4.	Destilador flash	33
9.3.5.	Intercambiador de calor	33
9.4.	Precios de los equipos	35
9.5.	Inversión Total de Capital (TCI)	36
9.6.	Costo de venta del producto	38
9.7.	DEPRECIACIÓN	38
9.8.	Flujo libre de caja	39
9.9.	Valor Presente Neto, VPN	40
10.	<i>CONCLUSIONES</i>	41
11.	<i>RECOMENDACIONES</i>	42
12.	<i>REFERENCIAS</i>	43

INDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Reacción de epoxidación.</i> _____	5
<i>Figura 2. Hidroxilación de epóxido para producir poliol</i> _____	6
<i>Figura 3. Esquema del montaje de trabajo</i> _____	9
<i>Figura 4. Reacciones para la epoxidación in situ de aceites vegetales.</i> _____	10
<i>Figura 5. Esquema del montaje de trabajo</i> _____	14
<i>Figura 6. Equilibrio experimental de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa y orgánica</i> _____	19
<i>Figura 7. Seguimiento de la producción de perácido.</i> _____	21
<i>Figura 8. Producción de epóxido preformado a 60°C</i> _____	21
<i>Figura 9. Producción de epóxido in situ</i> _____	22
<i>Figura 10. Concentración de perácido de acuerdo a la simulación</i> _____	23
<i>Figura 11. Concentración de peróxido de acuerdo a la simulación</i> _____	23
<i>Figura 12. Simulación de la producción de perácido a 40°C</i> _____	25
<i>Figura 13. Simulación de la producción de perácido a 60°C</i> _____	25
<i>Figura 14. Seguimiento a la concentración de H₂O₂ en la fase orgánica. Epoxidación in situ a 60°C y 50% de H₂O₂ en la fase acuosa.</i> _____	27
<i>Figura 15. Simulación epoxidaciones in situ a 40°C</i> _____	27
<i>Figura 16. Simulación epoxidaciones in situ a 40°C</i> _____	28
<i>Figura 17. Diagrama de bloques – Proceso de producción de Epóxido</i> _____	31
<i>Figura 18. Diagrama de flujo – Proceso producción de epóxido</i> _____	32
<i>Figura 19. VPN del proyecto vs. Capacidad de producción</i> _____	40

INDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Composición típica del aceite de palma híbrido</i> _____	4
<i>Tabla 2. Reacciones alternas en epoxidación in situ usando un catalizador ácido.</i> _____	7
<i>Tabla 3. Selectividad y rendimiento de epoxidación químio-enzimática para distintos aceites vegetales.</i> _____	8
<i>Tabla 4. Diseño experimental para la evaluación del equilibrio de H₂O₂ entre las fases</i> _____	17
<i>Tabla 5. Diseño experimental para la evaluación de los coeficientes de transferencia de masa</i> _____	17
<i>Tabla 6. Diseño experimental – Producción de perácido</i> _____	18
<i>Tabla 7. Diseño experimental – Epoxidación in situ</i> _____	18
<i>Tabla 8. Coeficientes de transferencia de masa</i> _____	20
<i>Tabla 9. Porcentajes de conversión para la reacción de formación de perácido</i> _____	24
<i>Tabla 10. Constantes cinéticas de la formación de perácido</i> _____	24
<i>Tabla 11. Conversión y selectividad en el proceso de epoxidación in situ.</i> _____	26
<i>Tabla 12. Constantes de inhibición de la enzima a 60°C</i> _____	28
<i>Tabla 13. Formulación típica espuma flexible Grado Rígido.</i> _____	29
<i>Tabla 14. Formulación típica espuma flexible Grado supersuave</i> _____	30
<i>Tabla 15. Temperaturas de entrada y salida para los flujos del intercambiador de calor</i> _____	34
<i>Tabla 16. Dimensiones claves de los equipos</i> _____	35
<i>Tabla 17. Precio de los equipos.</i> _____	36
<i>Tabla 18. Cálculo de la inversión total de capital</i> _____	37
<i>Tabla 19. Inversión fija de capital, capital de trabajo e inversión total de capital</i> _____	37
<i>Tabla 20. Costo de venta del producto</i> _____	38
<i>Tabla 21. Porcentajes del FCI para cálculo de la depreciación por MACRS.</i> _____	39

INDICE DE ANEXOS

<i>ANEXO 1. CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA</i> _____	45
<i>ANEXO 2. ANÁLISIS DE VARIANZA - ANOVAS</i> _____	49
<i>ANEXO 3. COSTO DE VENTA DE LA ENZIMA INMOVILIZADA LOCALMENTE</i> _____	52
<i>ANEXO 4. CALCULO DEL COSTO DE VENTA DEL EPÓXIDO</i> _____	56

1. INTRODUCCIÓN

Los polioles empleados en la fabricación de poliuretanos se obtienen a partir de derivados del petróleo. Teniendo en cuenta las alzas en los precios del petróleo y la inminente escasez a la que el mundo se tendrá que enfrentar en los próximos años, nuevas alternativas para la obtención de estas materias primas se están explorando.

Los polioles se pueden obtener a partir de aceites vegetales, mediante la epoxidación y subsiguiente hidroxilación de los enlaces dobles de los ácidos grasos insaturados presentes en estos aceites. Los epóxidos de aceites de plantas no solo se emplean como sustancias intermedias para la producción de polioles sino que son de gran uso como plastificantes y estabilizantes, especialmente para PVC (Rüsch et al, 1998).

Los primeros trabajos de epoxidación de aceites vegetales se reportaron en 1940 por Swern et al, al epoxidar aceite de soya con ácido peracético preformado. Sin embargo, se ha mostrado que por la dificultad que implica la manipulación del ácido peracético, es mejor fabricar este ácido in situ, de manera simultánea con la reacción de epoxidación. (Rangarajan, 1995).

Tradicionalmente, la reacción de formación de perácido implica el uso de un catalizador ácido que, además de catalizar la formación de perácido, también favorece la generación de reacciones secundarias por las fuertes condiciones ácidas. Estas reacciones disminuyen la eficiencia de la reacción de epoxidación. Por otro lado, se ha reportado el uso de la enzima inmovilizada Novozym 435 (Lipasa B de *Candida Antarctica*) para catalizar la reacción de producción de perácido y epoxidación en medio orgánico, con selectividades mayores al 92% en la epoxidación quimio-enzimática de aceites de colza, girasol, soya y linaza (Rüsch et al, 1998).

Este trabajo pretende estudiar la epoxidación quimio-enzimática de aceite de palma, con producción in situ de perácido, empleando como catalizador de la reacción la enzima Novozym 435, en un solvente orgánico. Para esto, se pretende inicialmente estudiar el transporte de peróxido de hidrógeno de una solución acuosa al solvente orgánico y posteriormente, la cinética de las reacciones de formación de perácido y epóxido en el solvente orgánico.

2. OBJETIVOS

Objetivo general: Evaluar la factibilidad de la epoxidación quimio-enzimática de aceite de palma utilizando como catalizador una enzima lipasa B.

Objetivos específicos:

1. Estudiar el proceso de extracción de peróxido de hidrógeno de la fase acuosa a la fase orgánica.
2. Evaluar la cinética de reacción de la producción de ácido peresteárico, al ser catalizada por la enzima lipasa B.
3. Evaluar la cinética de reacción de todo el proceso de epoxidación.
4. Evaluación económica preliminar del proceso de epoxidación utilizando enzimas lipasas como catalizadores y considerando producción local de las mismas.

3. MARCO TEÓRICO

A continuación se presenta una reseña general del aceite de palma, la enzima Novozyme 435 y la producción de polioles a partir de aceite de palma, así como un estado del arte acerca de la epoxidación quimio-enzimática de aceites vegetales.

3.1. Aceite de palma

El aceite de palma es obtenido de la pulpa del fruto de la palma (*Elaeis guineensis* y *Elaeis oleifera*). El contenido de aceite por fruto es del 35 – 60% dependiendo del contenido de humedad ¹.

En el mercado se encuentra aceite de palma crudo, refinado e híbrido. Este último presenta altos valores de índice de yodo, lo que favorece las reacciones de hidroxilación. El aceite híbrido resulta de la mezcla del aceite proveniente de *E. guineensis* y *E. oleifera*. Los híbridos de *E. guineensis* por *E. oleifera* presentan características intermedias en cuanto a su composición de ácidos grasos, contenido de carotenos, vitamina E y esteroides ².

La Tabla 1 muestra la composición típica del aceite de palma híbrido, y otros parámetros.

Actualmente, Colombia se ha posicionado en el mundo, como el cuarto productor de aceite de palma, con una producción ascendente, que en lo corrido de 2005 hasta el mes de agosto había alcanzado las 462.000 toneladas ³.

¹ García, David. Exploración en la obtención de polioles a partir de aceite de palma. Universidad de Los Andes. Bogotá, Colombia. 2005.

² Ramírez, O. Palmas. Vol 25 No. Especial. Tomo I. 2004.

³ Cenipalma. Centro de Investigación en Palma de Aceite. <http://www.cenipalma.org/index.shtm>. Consultado en: Septiembre de 2005.

Tabla 1. Composición típica del aceite de palma híbrido

Acido graso	Símbolo	Aceite híbrido (%)
Saturado		
Láurico	C: 12	
Mirístico	C: 14	0,42
Palmítico	C: 16	30,64
Estearico	C: 18	2,68
Arachídico	C: 20	0,38
Monoinsaturados		
Palmitoleico	C: 16 : 1	0,36
Oleico	C: 18 : 1	53,94
Eicosaenoico	C: 20 : 1	0,2
Poliinsaturados		
Linoleico	C: 18 : 2	11,29
Linolénico	C: 18 : 3	0,5
Otros Parámetros		
Índice de yodo		66-70
Punto de fusión (°C)		26-28

3.2. Enzima *Novozyme 345*

Las enzimas son proteínas que actúan como catalizadores en las reacciones cotidianas de la naturaleza. Como proteínas, están formadas por largas cadenas de monómeros llamados aminoácidos, que por su naturaleza química pueden ser ácidos, básicos o neutros. Todas las enzimas presentan una conformación (estructura tridimensional) que está determinada por la naturaleza de los aminoácidos, el orden de estos en el biopolímero y el medio en el que se encuentra.

Las lipasas son enzimas que se reconocen por catalizar la síntesis y rompimiento de enlaces éster, particularmente el rompimiento de los enlaces éster de las moléculas de triglicéridos liberando así ácidos grasos. La enzima *Novozym 435* es la lipasa más usada en biocatálisis. Es una enzima lipasa B proveniente de la levadura *Candida antarctica*, que presenta actividad con una gran variedad de sustratos. Esta enzima se encuentra inmovilizada sobre una resina acrílica, lo que la hace estable a la temperatura y le da robustez para el trabajo en diferentes solventes orgánicos. Esta enzima se usa en procesos industriales como catalizador en síntesis de ésteres simples (incluyendo poliésteres) y amidas, así como en la síntesis regioselectiva de carbohidratos monoésteres, síntesis enantioselectiva de alcoholes, aminas y ácidos carboxílicos activamente ópticos⁴.

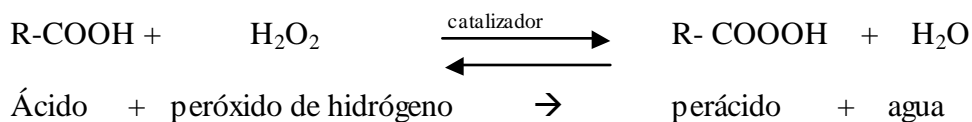
⁴ Novozymes. [en línea] <http://www.novozymes.com>. Consultado : 15 Septiembre de 2005.

3.3. Producción de polioles: Epoxidación e hidroxilación⁵

La producción de polioles a partir de aceite de palma consta de dos pasos de reacción: la epoxidación de los enlaces dobles de los ácidos grasos insaturados y la posterior hidroxilación de los oxígenos epóxidos.

La **epoxidación** puede definirse como la conversión de un grupo olefínico en un éter cíclico de tres miembros, por agentes como oxígeno activo. En este caso, el rompimiento del enlace doble se lleva a cabo por un grupo oxidante, es decir el perácido, que se obtiene a partir de la reacción del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con un ácido. Las reacciones presentes en la epoxidación de ácidos grasos insaturados incluyendo la producción del perácido son las siguientes:

Producción de perácido:



Cuando esta reacción es catalizada por una resina de intercambio iónico, y se realiza in situ, se debe agregar un exceso de ácido para desplazar el equilibrio y garantizar una alta producción de perácido.

Producción del Epóxido:

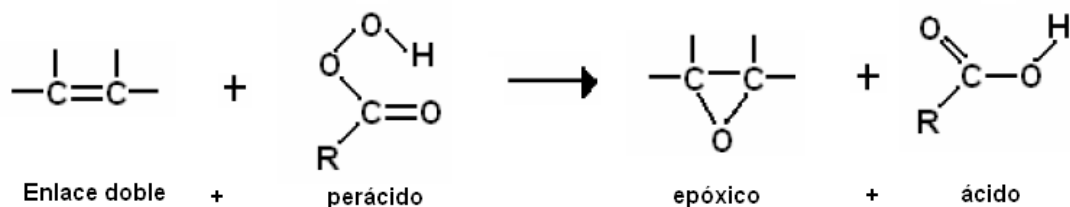


Figura 1. Reacción de epoxidación.

En este caso, uno de los oxígenos del perácido se incorpora al enlace doble formando un éter cíclico y produciendo de nuevo el ácido precursor del perácido, como se muestra en la Figura 1.

Por otro lado, la **hidroxilación** es la segunda etapa para la producción de polioles a partir de un aceite vegetal. Básicamente consisten en cambiar el anillo epóxido por

⁵ García, David. Exploración en la obtención de polioles a partir de aceite de palma. Universidad de Los Andes. Bogotá, Colombia. 2005.

otros grupos funcionales, preferiblemente grupos hidroxilos⁶, en presencia de un catalizador ácido y otro compuesto como el agua, un alcohol, una amina, etc. La reacción que se lleva a cabo, en presencia de agua, como lo muestra la Figura 2.

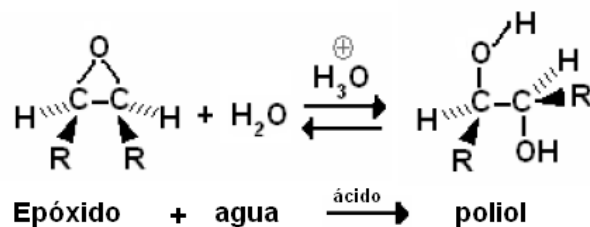


Figura 2. Hidroxilación de epóxido para producir poliol

3.4. Epoxidación quimio-enzimática

La epoxidación es la formación de un grupo oxirano por medio de la reacción de un perácido con un enlace doble de una olefina o de un grupo aromático, como se mencionó anteriormente. Los primeros trabajos en epoxidación de compuestos orgánicos insaturados, fueron realizados en la década de los 40 por Swern y colaboradores, utilizando perácido acético preformado. A partir de ese momento, una gran variedad de otros métodos que empleaban ácido acético y ácido fórmico, se desarrollaron. Estos métodos se pueden dividir en dos grandes categorías: una en la cual los perácidos se preforman y luego se usan en la epoxidación, y otra en la cual el perácido se produce *in situ* en el mismo reactor en el que se realiza el proceso de epoxidación.

Para evitar los peligros potenciales de la manipulación de perácidos, generalmente se prefiere emplear el método *in situ* en los procesos de producción de epóxidos. El precio que hay que pagar por la ganancia en seguridad es la presencia de un ácido mineral fuerte, que a la vez es el causante de la generación de varias reacciones alternas que reducen la selectividad de la reacción y por ende, la eficiencia del proceso, lo que ha llevado a que la selectividad en las plantas industriales de producción de peróxido rara vez superen el 80%. La tabla 2 muestra las reacciones alternas que se presentan en este proceso.

⁶ Los hidroxilos son los grupos característicos de los alcoholes.

Tabla 2. Reacciones alternas en epoxidación in situ usando un catalizador ácido⁷.

Reacción número	Reacción	Descripción	Fase
3a	$\begin{array}{l} R_1 - \text{CHOCH} - R_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{\text{H}^+} \\ R_1 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OOCCH}_3) - R_2 \end{array}$	Reacción secundaria	Orgánica
3b	$\begin{array}{l} R_1 - \text{CHOCH} - R_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \\ R_1 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - R_2 \end{array}$	Reacción secundaria	Interface
3c	$\begin{array}{l} R_1 - \text{CHOCH} - R_2 \xrightarrow{\text{H}^+} \\ R_1 - \text{CO} - \text{CH}_2 - R_2 \end{array}$	Reacción secundaria	Interface
3d	$\begin{array}{l} R_1 - \text{CHOCH} - R_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{\text{H}^+} \\ R_1 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OOCCCH}_3) - R_2 \end{array}$	Reacción secundaria	Orgánica
3e	$\begin{array}{l} R_1 - \text{CHOCH} - R_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{H}^+} \\ R_1 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OOH}) - R_2 \end{array}$	Reacción secundaria	Interface

Además, los ácidos fuertes, en ambientes oxidativos, como los que se manejan en la epoxidación, causan problemas de corrosión importantes, que se ven reflejados en daños a los equipos y altos costos de mantenimiento.

Sin embargo, desde principios de la década de los 90, la empresa Novo Nordisk A/S reportó el uso de una enzima como catalizadora de la producción de perácidos a partir de ácidos grasos, lo que abrió las puertas de la biocatálisis en la producción de epóxidos. A partir de este momento, varios investigadores han reportado la epoxidación de diferentes aceites vegetales mediante el empleo de la enzima Novozym 435, inmovilizada, y han encontrado que la selectividad del proceso aumenta, hasta tener porcentajes de selectividad de 92% y más, lo que demuestra que efectivamente este camino podría llegar a ser la vía para tener un mejor control y mayor eficiencia en este proceso. La siguiente tabla muestra los resultados de selectividad y otros datos para diferentes aceites vegetales.

⁷ Tomado de: Rangarajan, B., Havey, A., Grulke, E.A., & Culman, P.D.. Kinetic Parameters of a Two-Phase Model for in situ Epoxidation of Soybean Oil. JAOCS. Vol 72, No. 10. 1995. 1161-1169.

Tabla 3. Selectividad y rendimiento de epoxidación quimio-enzimática para distintos aceites vegetales.⁸

	Aceite colza	Aceite girasol	Aceite soya	Aceite linasa
índice yodo (sustrato)	112	123	130	184
índice yodo (producto)	1	13	1	3
Conversión (%)	99	88	99	98
Oxígeno oxirano (calculado)	6.5	7.2	7.6	10.3
Oxígeno oxirano (encontrado)	5.3	6.3	7.1	9.9
Rendimiento (%)	91	88	93	96
Selectividad	92	100	94	98

En la literatura no se han encontrado reportes de epoxidación de aceite de palma mediante biocatálisis, probablemente porque este aceite no se había considerado antes para la producción de epóxido debido a su bajo índice de yodo, en comparación con otros aceites. Sin embargo, en la actualidad el índice de yodo del aceite de palma híbrido se encuentra alrededor de 70 (mucho mayor que el del aceite de palma crudo y refinado) y teniendo en cuenta la alta producción de este aceite en el país, su uso como materia prima para la producción nacional de epóxidos se vuelve atractiva.

⁸ Tomado de: Rüschen Klass, M., Warwel, S.. Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis. *Industrial Crops and Products*, 9, 1998. 125-132

4. CONSIDERACIONES GENERALES

Para la realización de esta investigación se ha decidido abordar el trabajo en 2 grandes etapas: la primera, consiste en el entendimiento del fenómeno de transporte de sustancias entre la fase acuosa y la fase orgánica. La segunda, la comprensión de la cinética de las reacciones que se llevan a cabo en la fase orgánica.

4.1. Transferencia de masa

Tanto la reacción de epoxidación del aceite de palma como la producción del perácido se llevan a cabo en un solvente orgánico. Todos los reactivos, excepto el peróxido de hidrógeno, se encuentran disueltos directamente en esta fase orgánica. Para poder transportar el peróxido de hidrógeno a la fase orgánica es necesario efectuar un paso de transporte de materia de la fase acuosa a la fase orgánica donde reaccionará. Para esto, se cuenta con un equipo de extracción líquido-líquido que permite el contacto entre las dos fases líquidas y a través de la interfase se realiza el transporte de peróxido de una fase a otra. La Figura 3 muestra un esquema del sistema con el que se trabaja.

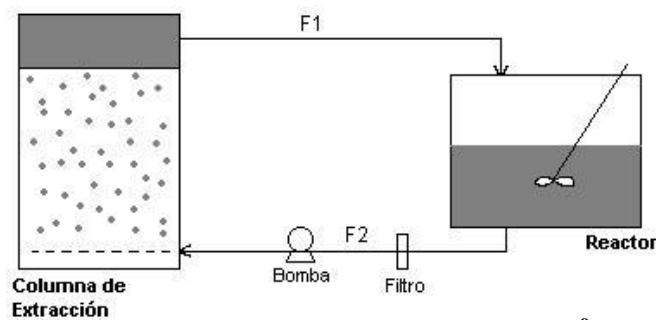


Figura 3. Esquema del montaje de trabajo⁹

En la figura del montaje, el equipo de extracción líquido-líquido se encuentra a la izquierda, y se trata de una columna de burbujeo. En una columna de burbujeo, el líquido menos denso se burbujea en la parte inferior de una columna llena del líquido más denso. A medida que las burbujas de una fase suben a través de la otra, las dos fases se encuentran en contacto íntimo y se lleva a cabo el intercambio de materia. Esta columna de burbujeo debe ser lo suficientemente eficiente para garantizar la presencia de peróxido de manera permanente en la fase orgánica.

⁹ Hilker, I., Bothe, D., Prüss, J., Warnecke, H.-J. Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated plant oils. Chemical Engineering Science. Vol 56. 2001. 427-432.

4.2. Producción de perácido para la epoxidación

La reacción de epoxidación consiste en incluir un oxígeno en cada una de las insaturaciones (enlaces dobles) del aceite, como lo muestra la Figura 4.

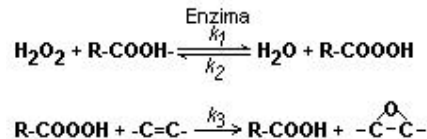


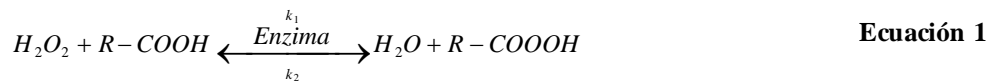
Figura 4. Reacciones para la epoxidación in situ de aceites vegetales.

El anillo de C-O-C que se forma recibe el nombre de grupo oxirano. El perácido involucrado en la reacción, actúa como un agente donante de oxígeno al enlace doble del aceite para formar el anillo. Esta reacción se conoce con el nombre de epoxidación Prileshajev.

La formación de perácido se lleva a cabo a partir de la reacción de peróxido de hidrógeno y un ácido orgánico en presencia de un catalizador. Comúnmente se emplea un catalizador ácido, como H_2SO_4 . Sin embargo, en este trabajo se empleará la enzima Novozym 435 como catalizador.

La cinética de las reacciones, es decir, la velocidad de consumo o producción de reactivos o productos, se puede expresar como el producto de una constante, denominada constante de reacción, y la concentración de los reactivos a la n potencia. Basado en los datos reportados por Hilker et al para el modelamiento de la cinética de epoxidación del aceite de linaza empleando formación in situ de perácido con enzimas, se proponen los siguientes modelos de cinética para la formación de perácido:

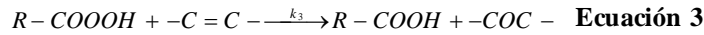
Reacción de formación de perácido: Esta es una reacción reversible. La ecuación 1 describe la reacción y la ecuación 2 describe el modelo cinético propuesto para este caso.



$$\frac{\partial[\text{R-COOOH}]}{\partial t} = k_1[\text{Enzima}][\text{R-COOH}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{Enzima}][\text{R-COOOH}][\text{H}_2\text{O}] \quad \text{Ecuación 2}$$

4.3. Producción de epóxido

La ecuación 3 describe la formación de epóxido y la ecuación 4 el modelamiento de la cinética de esta reacción. Esta reacción se lleva a cabo de manera espontánea y no requiere de ningún catalizador.



$$\frac{\partial[-COC-]}{\partial t} = k_3[R-COOH][-C = C -] \quad \text{Ecuación 4}$$

4.4. Producción de epóxido in situ

En la producción de epóxido in situ se llevan a cabo de manera simultánea las reacciones de producción de perácido y epóxido. Estas reacciones se realizan en serie. Las ecuaciones que describen los balances de materia, la eficiencia y selectividad del proceso se presentan a continuación.

4.4.1. Balances de materia

Si se realiza un balance de materia en el reactor, para cada uno de los compuestos presentes en el sistema, tenemos las siguientes ecuaciones:

Solvente:

$$\frac{d[\text{Solvente}]_1}{dt} = \frac{d[\text{Solvente}]_2}{dt} \quad \text{Ecuación 5}$$

Peróxido de hidrógeno:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]_1}{dt} - \frac{d[H_2O_2]_2}{dt} + k_2[E][R-COOH][H_2O] - k_1[E][R-COOH][H_2O_2] \quad \text{Ecuación 6}$$

Perácido

$$\frac{d[R-COOH]}{dt} = k_1[E][R-COOH][H_2O_2] - k_2[E][R-COOH][H_2O] \quad \text{Ecuación 7}$$

Agua

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{d[H_2O]_1}{dt} - \frac{d[H_2O]_2}{dt} + k_1[E][R-COOH][H_2O_2] - k_2[E][R-COOH][H_2O] \quad \text{Ecuación 8}$$

Enlaces dobles (ED)

$$\frac{d[ED]}{dt} = -k_3[R-COOH][ED] \quad \text{Ecuación 9}$$

Epóxido

$$\frac{d[-COC-]}{dt} = k_3[R-COOH][ED] \quad \text{Ecuación 10}$$

4.4.2. Eficiencia y selectividad del proceso de epoxidación in situ

Conociendo el índice de yodo (I_{yodo}) y el peso molecular promedio (M_{aceite}) del aceite de palma, es posible calcular el porcentaje oxirano esperado, la conversión y la selectividad del proceso.

Para calcular el porcentaje oxirano se calcula inicialmente el número de enlaces dobles presentes en una muestra de masa m , a partir del índice de yodo así:

$$moles_{ED} = \frac{I_{yodo} m_{aceite}}{(126,9)(2)(100)} = \frac{I_{yodo} m_{aceite}}{25380} \quad \text{Ecuación 11}$$

donde $moles_{ED}$ es el número de enlaces dobles, expresado en moles.

Después, a partir del número de enlaces dobles se calcula el porcentaje oxirano esperado en la misma cantidad de muestras m :

$$\%oxirano = \frac{moles_{ED}(16)}{m_{aceite} + moles_{ED}(16)} \times 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

De esta forma, si se toma como base un mol de aceite de palma, cuyo peso molecular promedio es 857.38 g/mol, y el índice de yodo teórico es de 67.47¹⁰, el porcentaje oxirano teórico esperado es de 4.08.

La conversión se determina como la fracción de enlaces dobles convertidos a epóxido versus la fracción de enlaces dobles iniciales así:

$$\%conversión = \frac{I_{yodo,inicial} - I_{yodo,final}}{I_{yodo,inicial}} \times 100 \quad \text{Ecuación 13}$$

¹⁰ Ramírez, O. Palmas. Vol 25 No. Especial. Tomo I. 2004.

La selectividad del proceso está asociada a la cantidad de grupos oxiranos formados versus la cantidad de enlaces dobles desaparecidos. De esta forma, si el número de enlaces dobles que desaparece es igual al número de grupos oxiranos formados, la selectividad es del 100%. Así, podemos calcular la selectividad como:

$$\%selectividad = \frac{\text{moles oxígeno oxirano}}{\text{moles}_{ED,muestra} \% Conversión} \times 100 \quad \text{Ecuación 14}$$

5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1. Materiales

Se empleó aceite híbrido de palma, con índice de yodo 68, suministrado por Cenipalma, ácido esteárico triple grado industrial, peróxido de hidrógeno 50% grado industrial, tolueno grado analítico marca J.T.Baker y la enzima inmovilizada Novozyme 435®, suministrada por Coldanzimas, representante de Novozymes (antes Novo Nordisk) en Colombia.

5.1.1. Epoxidación In Situ - Producción simultánea de perácido y epóxido

Para la epoxidación in situ se empleó el montaje planteado por Hilker en sus experimentos, que consta de un reactor y una columna de extracción líquido-líquido donde hay una recirculación continua de los reactivos y productos, como se muestra en la Figura 5.

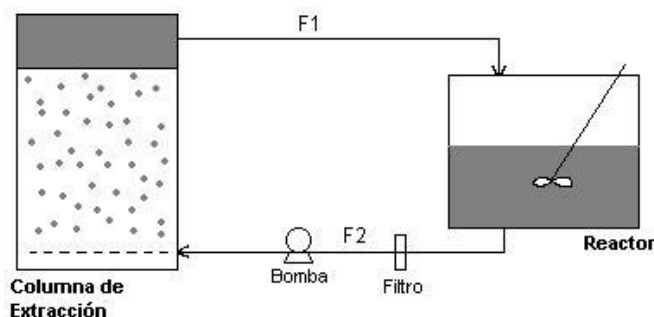


Figura 5. Esquema del montaje de trabajo

Para la epoxidación se empleó una solución de ácido esteárico 0.1M en tolueno, y 0.3M de enlaces dobles en tolueno.

En la columna de extracción el volumen de la fase acuosa era de 250ml. El volumen de trabajo del reactor era de 350ml y el volumen total de solución de aceite y ácido en tolueno empleado eran 500ml.

El sistema se dejaba funcionar durante una hora y 20 minutos sin agregar la enzima, para que la fase orgánica se saturara con peróxido de hidrógeno. Posteriormente se agregaba un gramo de enzima al reactor y se realizaba el seguimiento de la reacción por 7 horas, tomando muestras de 6ml cada cierto tiempo, a la salida del reactor, para medirles el porcentaje oxígeno.

5.1.2. Producción de Perácido

La producción de perácido se realizó empleando una solución de 0.1M de ácido esteárico en tolueno. El modo de operación fue el mismo que para la epoxidación insitu.

La reacción se dejaba avanzar durante cinco horas y se tomaban muestras a la entrada y a la salida del reactor cada cierto tiempo. En ambas muestras se monitoreaba la cantidad de peróxido de hidrógeno, y la cantidad de perácido; y además se medía la humedad a la salida del reactor.

5.1.3. Producción de epóxido con perácido preformado

Inicialmente se preparaba el perácido en batch, empleando 400mL de una solución de ácido esteárico 0.1M en tolueno, 4.26 ml de peróxido de hidrógeno 50% y 0.4g de enzima inmovilizada. La reacción se dejaba avanzar por 1 hora y media a 40°C, después se separaban las fases y se filtraba la enzima. Se determinaba la concentración de perácido en la fase orgánica.

Para la producción de epóxido se tomaban 300ml de la solución previamente preparada y se agregaban 7.8g de aceite. Se tomaban muestras cada cierto tiempo y se medía el porcentaje oxirano.

5.2. Métodos

El número de instauraciones en el aceite se determinó con la prueba de índice de yodo con el reactivo de Hanus. La determinación del peróxido de hidrógeno en la fase orgánica se realizó mediante titulación con sulfato de cerio. La determinación de perácido en la fase orgánica se realizó con titulación iodométrica previa titulación de peróxido de hidrógeno con sulfato de cerio. El contenido de agua en la fase orgánica se determinó por medio de prueba de humedad Karl Fisher. La determinación del porcentaje oxirano se realizó mediante la reacción de los oxígenos oxiranos con HCl para formar clorhidrina y posterior titulación por retroceso de HCl que no reaccionó.

6. DISEÑO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo del proyecto se planteó un diseño experimental para cada una de las partes que se deseaban evaluar, es decir, uno para la eficiencia de la columna, uno para la producción de perácido, y otro para la producción de epóxido en batch con perácido preformado. Para la producción de epóxido insitu se empleó el mismo diseño experimental que para la producción de perácido. A continuación se presenta de manera detallada cada uno de los diseños experimentales.

Se decidió que las variables del proceso serían la temperatura, la concentración de peróxido en la fase acuosa y la velocidad de la fase orgánica.

La importancia de la temperatura es que influye directamente en las constantes cinéticas de reacción, en el equilibrio entre fases y en el coeficiente de transferencia de masa, además de modificar propiedades de las sustancias, relevantes en el proceso, como la densidad, la viscosidad, y la tensión superficial. En epoxidaciones insitu donde se utilizan catalizadores ácidos se ha mostrado que temperaturas entre los 70 y 80°C proporcionan mayores conversiones. Sin embargo, en el caso de la epoxidación quimio-enzimática se ha visto que a temperaturas cercanas a los 60°C también se obtienen buenas conversiones. A temperaturas mayores se ha observado una desactivación de la enzima por acción del peróxido de hidrógeno (entre mayor es la temperatura, mayor es la cantidad de peróxido de hidrógeno que se disuelve en la fase orgánica). Por esta razón, se decidió fijar los niveles de la temperatura en 60°C, por ser la temperatura máxima reportada con mínima inhibición, y 40°C para evaluar la eficiencia del proceso a temperaturas menores.

La concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa influye en la concentración de peróxido de hidrógeno que se podrá alcanzar en la fase orgánica, y por lo tanto en la disponibilidad de este reactivo para la reacción de producción de perácido. La máxima concentración de peróxido de hidrógeno acuoso que se encuentra en el mercado es de 50% wt. Por esta razón, los niveles para la concentración de peróxido de hidrógeno se fijaron en 30% y 50%.

Finalmente, la velocidad de la fase orgánica determina el tiempo de residencia en el reactor así como la turbulencia en la columna de extracción y por lo tanto afecta de manera directa la transferencia de masa en la misma. Los niveles para la velocidad de la fase orgánica se determinaron experimentalmente por observación del funcionamiento de la columna de extracción, escogiendo las velocidades máximas a las cuales se lograba una buena separación de las dos fases en la parte superior de la columna, a las dos temperaturas previamente establecidas (40°C y 60°C). Estos niveles fueron 96ml/min y 166 lm/min.

6.1. Verificación de la eficiencia de la columna de extracción

Para evaluar la transferencia de masa en la columna de extracción se debió establecer el equilibrio de la concentración de peróxido de hidrógeno en ambas fases y se debió calcular los coeficientes de transferencia de masa a las condiciones de operación.

6.1.1. Evaluación del equilibrio entre fases

Para la determinación del equilibrio de peróxido de hidrógeno entre las fases se empleó un diseño con dos factores, la temperatura y la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa, cada uno con dos niveles, como lo muestra la Tabla 4:

Tabla 4. Diseño experimental para la evaluación del equilibrio de H₂O₂ entre las fases

	Concentración de Peróxido de hidrógeno (%wt)	
T (°C)	30	50
40	40°C, 30%	40°C, 50%
60	60°C, 30%	60°C, 50%

6.1.2. Evaluación de los coeficientes de transferencia de masa

Para la determinación de los coeficientes de transferencia de masa se empleó un diseño con dos factores, la temperatura y la velocidad de la fase orgánica, cada uno con dos niveles, como lo muestra la Tabla 5:

Tabla 5. Diseño experimental para la evaluación de los coeficientes de transferencia de masa

	Velocidad (ml/min)	
T (°C)	96	166
40	40°C, 96 ml/min	40°C, 166 ml/min
60	60°C, 96 ml/min	60°C, 166 ml/min

6.2. Producción de perácido

Para la producción de perácido se trabajó con un diseño de dos factores con dos niveles, igual al empleado en la evaluación del equilibrio de peróxido de hidrógeno en entre la fase acuosa y la orgánica. Los puntos que se trabajaron en el diseño experimental se describen a continuación:

Tabla 6. Diseño experimental – Producción de perácido

	Concentración de Peróxido de hidrógeno (%wt)	
T (°C)	30	50
40	40°C, 30%	40°C, 50%
60	60°C, 30%	60°C, 50%

6.3. Producción de epóxido preformado

Durante la producción de epóxido en batch con perácido preformado solamente se varió la temperatura, ya que era la única variable que influía en la constante de velocidad de reacción. Se trabajó a 40°C y 60°C.

6.4. Epoxidación in situ – Producción simultánea de epóxido y perácido

Para la producción de epóxido insitu se trabajó con un diseño de dos factores con dos niveles, igual al empleado en la evaluación del equilibrio de peróxido de hidrógeno en entre la fase acuosa y la orgánica y en la producción de perácido. Los puntos que se trabajaron en el diseño experimental se describen a continuación:

Tabla 7. Diseño experimental – Epoxidación in situ

	Concentración de Peróxido de hidrógeno (%wt)	
T (°C)	30	50
40	40°C, 30%	40°C, 50%
60	60°C, 30%	60°C, 50%

Todos los puntos se hicieron por duplicado.

7. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos del estudio de la transferencia de masa en el sistema y las cinéticas de las reacciones involucradas en la producción de epóxido insitu.

7.1. Verificación de la eficiencia de la columna de extracción

Para asegurar que la transferencia de masa no fuera un fenómeno controlante en el sistema se debería asegurar que la columna de extracción sería capaz de suministrar el peróxido de hidrógeno necesario para que se llevaran a cabo las reacciones en el reactor sin que éste se convirtiera en el reactivo limitante. Para esto se decidió caracterizar la transferencia de masa en la columna evaluando inicialmente el equilibrio entre las fases, después evaluando las constantes de transferencia de masa y finalmente simulando el sistema, incluyendo la producción de perácido, con las constantes cinéticas de reacción reportadas en la literatura para un proceso similar¹¹. La descripción completa del modelo de transferencia de masa empleado se encuentra en el ANEXO 1.

7.1.1. Evaluación del equilibrio entre fases

La Figura 6 muestra los resultados de los datos de equilibrio, obtenidos en el laboratorio

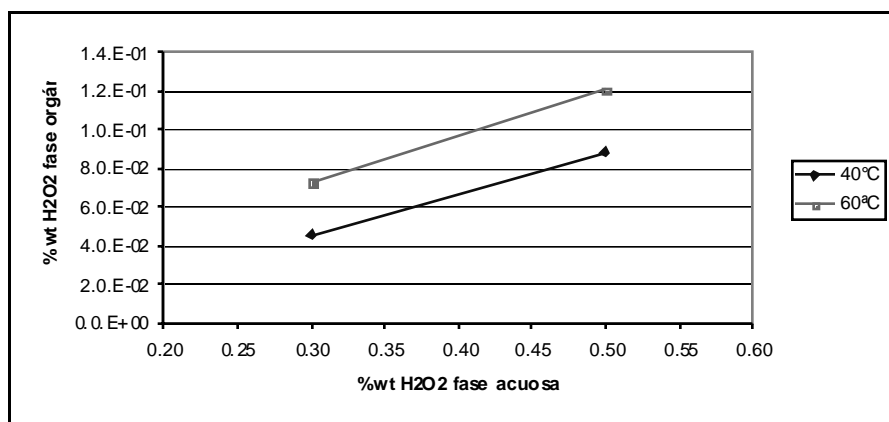


Figura 6. Equilibrio experimental de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa y orgánica

¹¹ Constantes cinéticas para la producción de ácido peresteárico reportadas por Hilker et al, 2001.

Como era de esperarse, la solubilidad del peróxido de hidrógeno aumenta al aumentar la temperatura. Así mismo, la concentración de peróxido máxima que se logra alcanzar es baja, lo que evita que la enzima sea oxidada por esta sustancia.

7.1.2. Evaluación de los coeficientes de transferencia de masa

Los resultados del cálculo del coeficiente de transferencia en la columna de extracción se presentan en la Tabla 8:

Tabla 8. Coeficientes de transferencia de masa

Temperatura (°C)	Velocidad (mL/min)	K_{orga} (s ⁻¹)
40	166	0.0123
40	96	0.0064
60	96	0.0070

Con los valores de K_{orga} se puede hallar un modelo que represente Sh como una función de Re y Sc . Al hacer la regresión múltiple, obtenemos que la siguiente relación:

$$Sh = 8.35 \times 10^{-6} Re^{1.172} Sc^{0.875} \quad \text{Ecuación 15}$$

con un $R^2 = 0.995$.

De acuerdo a esta relación podemos observar que la transferencia de masa se ve más afectada por la velocidad y la turbulencia del flujo que los cambios de difusividad y de otras propiedades, provocados por la temperatura. En todo caso, ambas variables son importantes y explican satisfactoriamente los cambios del número de Sh a diferentes condiciones.

7.2. Producción de perácido

La Figura 7 muestra los resultados del seguimiento de la producción de perácido.

Los puntos de 40°C están por debajo de los puntos a 60°C, teniendo una mayor y más rápida producción de perácido a 60°C y 50% de peróxido en la fase acuosa. Esto es de esperarse ya que la velocidad de reacción aumenta al aumentar la temperatura. Además, se puede observar que a las temperaturas y concentraciones de peróxido en la fase acuosa trabajadas no hay desnaturalización de la enzima, por temperatura ni por oxidación.

Por otro lado, se observa que la etapa de estabilización se alcanza más rápido a los 60°C, siendo de aproximadamente una hora; mientras que a los 40°C el tiempo de estabilización es de dos horas.

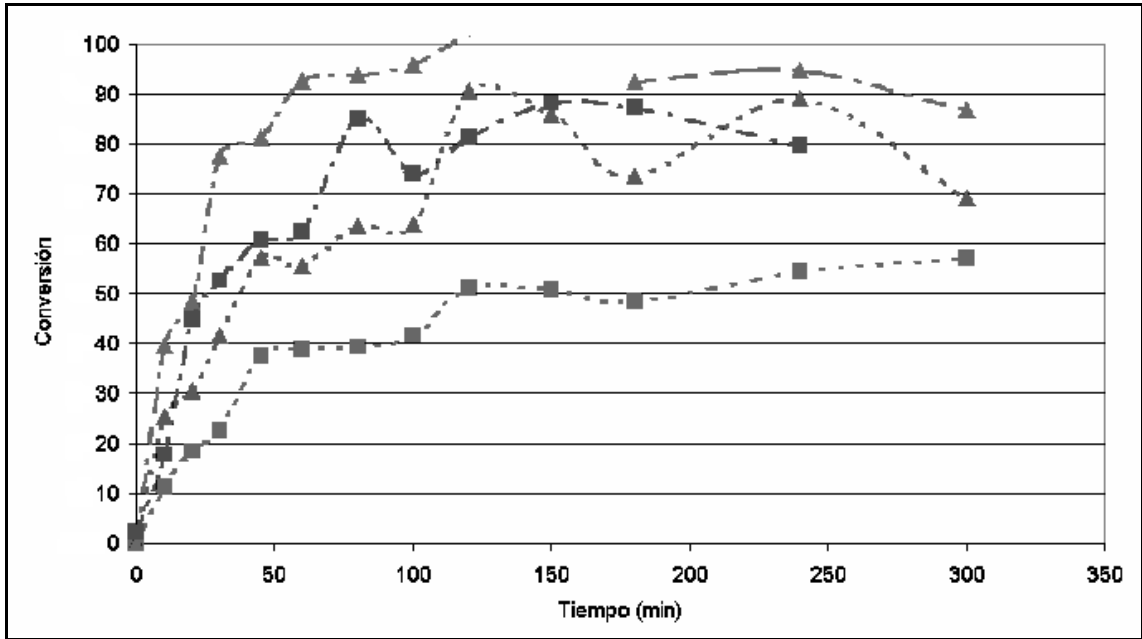


Figura 7. Seguimiento de la producción de perácido.

7.3. Producción de epóxido preformado

A continuación se muestran los resultados obtenidos para la producción de epóxido en batch, empleando perácido preformado, a 60°C:

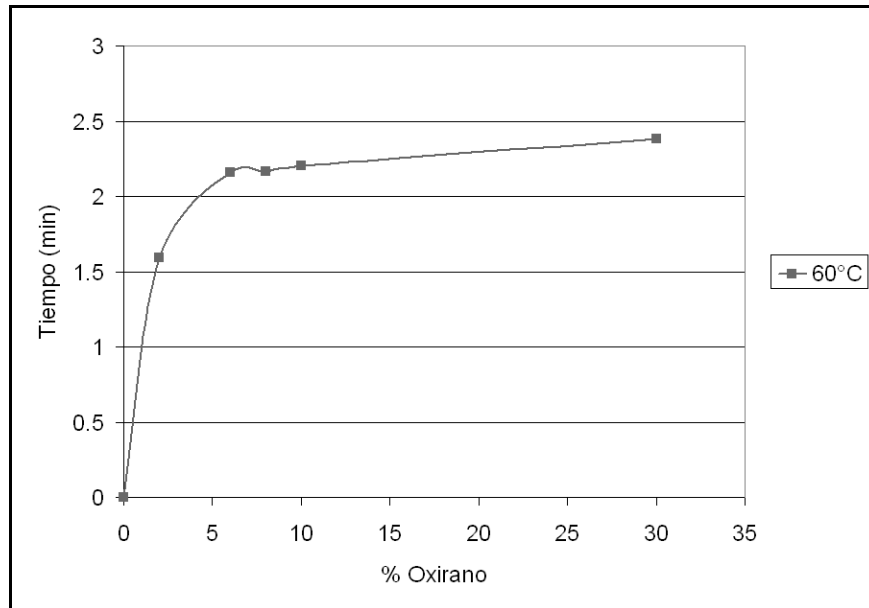


Figura 8. Producción de epóxido preformado a 60°C

La producción de epóxido es extremadamente rápida, llevándose a cabo en los primeros 10 minutos de reacción y manteniéndose constante inclusive después de 2 horas.

7.4. Epoxidación in situ – Producción simultánea de epóxido y peróxido

A continuación se presentan los resultados de los seguimientos de la producción de epóxido in situ:

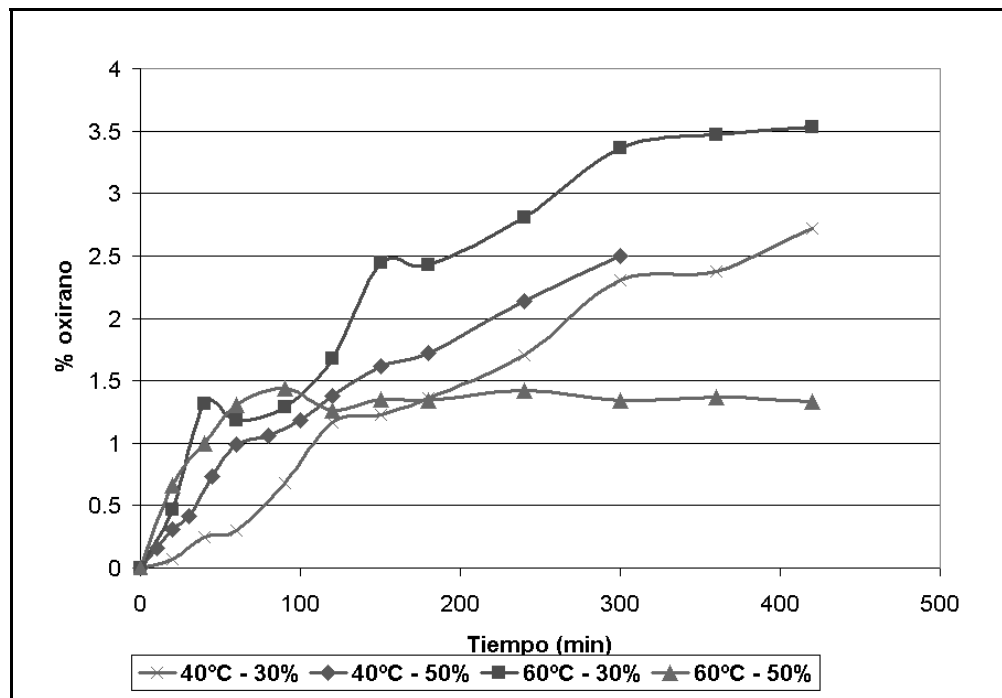


Figura 9. Producción de epóxido in situ

Como se puede observar, a temperaturas menores se alcanzan valores de oxirano cercanos a 2.5 después de 7 horas de reacción.

A una temperatura de 60°C se observan dos comportamientos diferentes: a menor concentración de peróxido (30%) se obtiene una mayor conversión, con oxiranos de 3.5%, mientras que a una mayor concentración de peróxido (50%) se observa una inhibición de la reacción, teniendo un valor estable de oxirano cercano a 1.4% en una hora.

8. ANALISIS DE RESULTADOS

8.1. Verificación de la eficiencia de la columna

Para comprobar si la columna de transferencia podía suministrar satisfactoriamente la materia prima para la reacción, se realizó una simulación del funcionamiento del sistema para producir perácido, empleando los datos de coeficiente de transferencia de masa para la columna de extracción y las constantes cinéticas reportadas en la literatura para esta reacción¹².

Los resultados obtenidos para producción de perácido y concentración de peróxido a la entrada del reactor se presentan en las figuras a continuación:

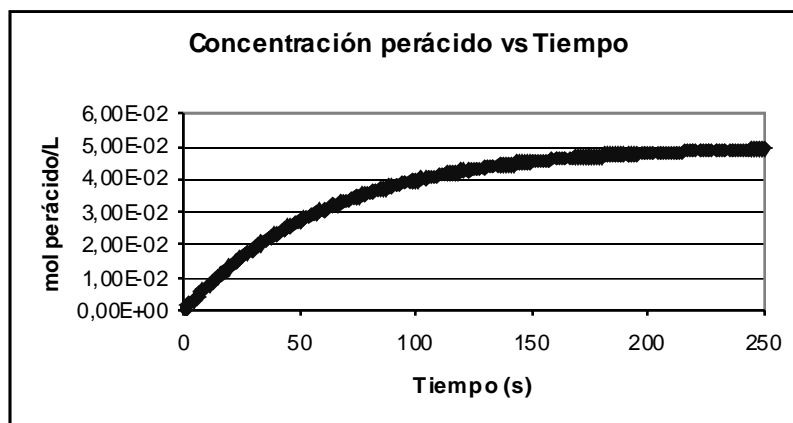


Figura 10. Concentración de perácido de acuerdo a la simulación

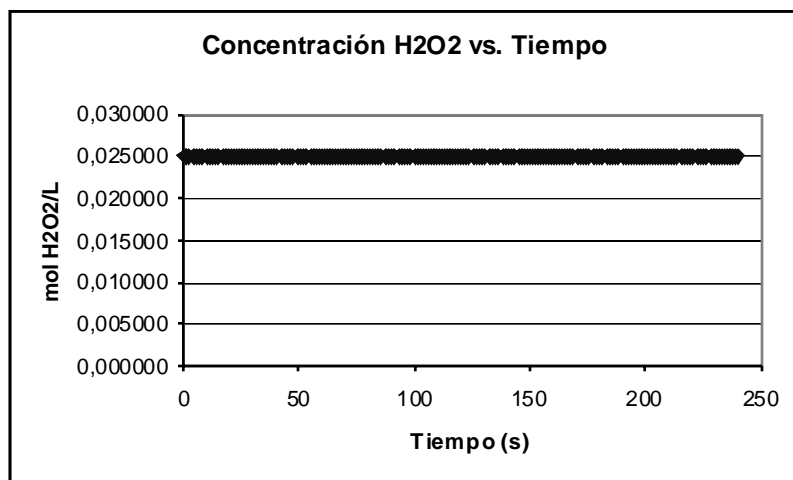


Figura 11. Concentración de peróxido de acuerdo a la simulación

¹² Constantes cinéticas para la producción de ácido peresteárico reportadas por Hilker et al, 2001

Los resultados mostraron que aun con el coeficiente de transferencia de masa más bajo, la columna era capaz de transferir el peróxido de hidrógeno consumido en el reactor nuevamente a la fase orgánica, y que se tenía la producción de perácido esperada. Esto quiere decir que el fenómeno de transferencia de masa no es controlante en el funcionamiento del sistema.

8.2. Producción de perácido

Los porcentajes de conversión de ácido en perácido aproximados, se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Porcentajes de conversión para la reacción de formación de perácido

T (°C)	Concentración de Peróxido de hidrógeno (%wt)	
	30	50
40	55%	89%
60	80%*	95%

* De acuerdo al esperado de la simulación, este porcentaje de conversión debería ser de 89%.

Se observa que la mayor conversión se obtiene a 60°C y 50% de peróxido en la fase acuosa. Podemos ver que entre mayor la temperatura y la concentración de peróxido en la fase acuosa, mayor es la conversión. Sin embargo, el efecto de la concentración de peróxido es más relevante a bajas temperaturas.

Con los datos obtenidos a 30% de peróxido se hallaron las constantes de velocidad k_1 y k_2 de la reacción reversible de producción de perácido. Los datos de cada una de las constantes se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Constantes cinéticas de la formación de perácido

	40°C	60°C
k_1 (L ² mol ⁻¹ g ⁻¹ min ⁻¹)	0.268	0.499
k_2 (L ² mol ⁻¹ g ⁻¹ min ⁻¹)	0.084	-

De acuerdo al análisis de varianza (ANEXO 2), las constantes a 40°C son significativas, explicando el modelo en un 82% con una confiabilidad del 99.96%.

Por otro lado, en la estimación de las constantes a 60°C, se observó que k_2 no era significativa y no aportaba a la explicación del modelo. De manera individual k_1 explica el modelo en un 70% con un 99.75% de confianza.

Con estas constantes, y los valores de concentración de peróxido y agua en la fase orgánica, en el tiempo, se realizó una simulación del proceso de producción de perácido.

Los resultados de la simulación se muestran en la Figura 12 y Figura 13, para 40°C y 60°C, respectivamente.

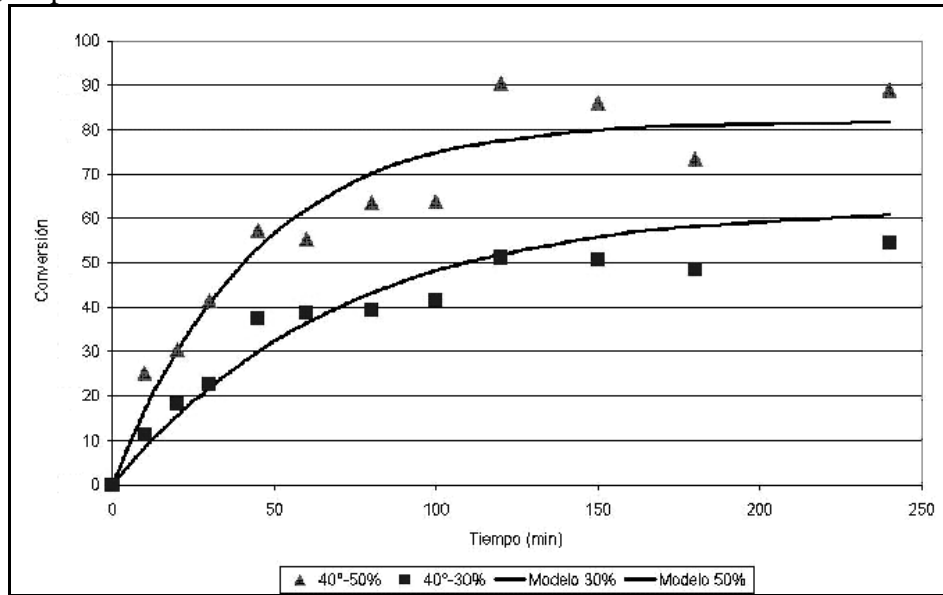


Figura 12. Simulación de la producción de perácido a 40°C

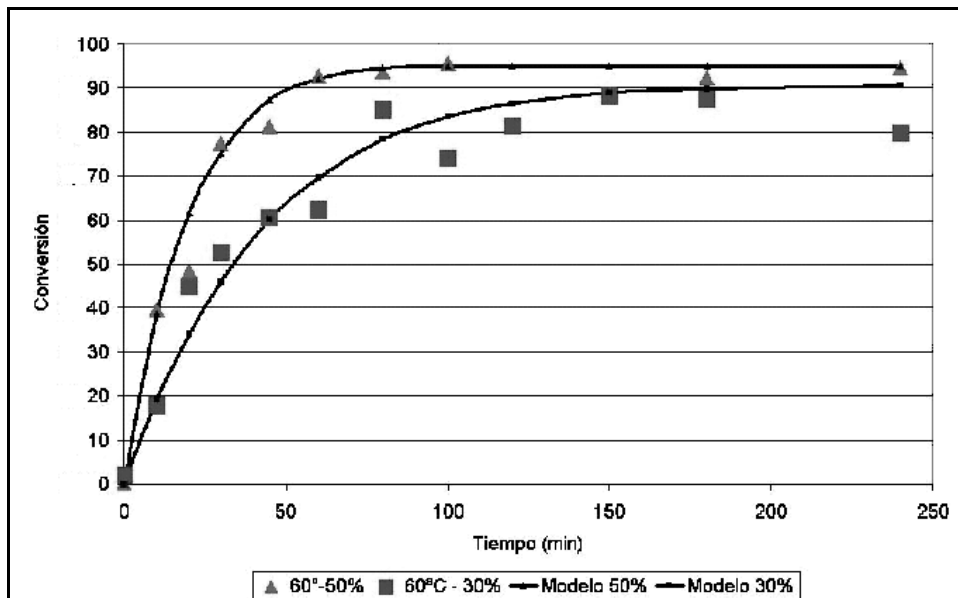


Figura 13. Simulación de la producción de perácido a 60°C

8.3. Producción de epóxido con perácido preformado

Con las ecuaciones planteadas en el capítulo 4 para la producción de epóxido preformado y los datos experimentales se pudo establecer el valor de k_3 para la temperatura de 60°C. Este valor fue 1.27 (L mol⁻¹min⁻¹).

El análisis de varianza para esta estimación se encuentra en el ANEXO 2. De acuerdo a los resultados del ANOVA, esta constante es significativa, explicando el modelo en un 77% con una confiabilidad del 99.08%.

8.4. Epoxidación in situ – Producción simultánea de perácido y epóxido

Para cada uno de los puntos del diseño experimental evaluados, se determinó el porcentaje de conversión y el porcentaje de selectividad de la reacción. Los resultados se presentan en la Tabla 11:

Tabla 11. Conversión y selectividad en el proceso de epoxidación in situ.

	40°C		60°C	
	30%	50%	30%	50%
Conversión (%)	71	72	87	50
Selectividad (%)	92	100	95	68

Sin tener en cuenta el punto de 50% y 60°C, se observa que el porcentaje de conversión aumenta al aumentar la temperatura, siendo prácticamente independiente de la concentración de peróxido en la fase acuosa, a una temperatura de 40°C.

Por otro lado, sí se observa una dependencia importante de la selectividad en cuanto a la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa, teniendo mayores porcentajes de selectividad a 50% de peróxido en la fase acuosa a 40°C. Los resultados por encima del 92% en casi todos los casos, comprueban la selectividad que el catalizador enzimático brinda al proceso.

El punto de mayor temperatura (60°C) y mayor concentración de peróxido en la fase acuosa (50%) presenta una baja conversión, que se atribuye a la inhibición por un aumento en la concentración de peróxido en la fase orgánica. Como esta inhibición no se presentó en la reacción de producción de perácido para las mismas condiciones de temperatura y concentración de peróxido en la fase acuosa, se cree que la presencia de epóxido cambia las condiciones de la fase orgánica y la hace que esta pueda aceptar una mayor concentración de peróxido, desplazando así el equilibrio. La Figura 14 muestra un seguimiento de la concentración de peróxido en el tiempo para una corrida de epoxidación insitu a 60°C y 50%.

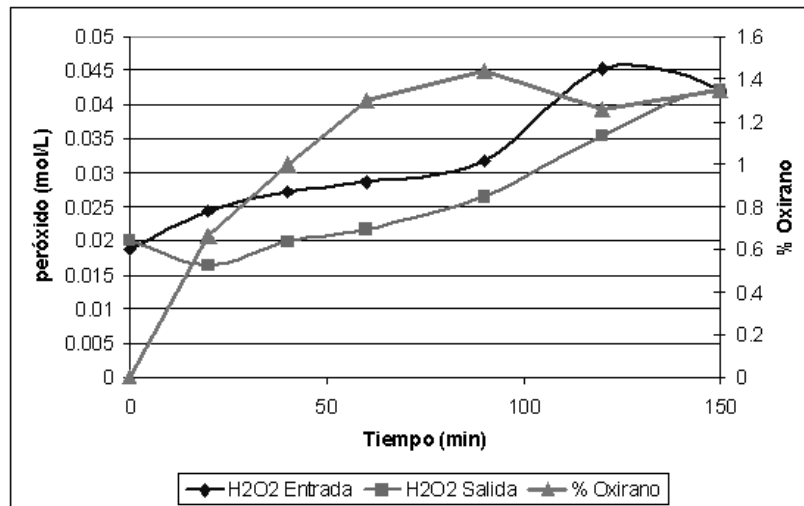


Figura 14. Seguimiento a la concentración de H_2O_2 en la fase orgánica. Epoxidación in situ a $60^\circ C$ y 50% de H_2O_2 en la fase acuosa.

Como se puede observar, a medida que aumenta el % oxirano también va aumentando la cantidad de peróxido que se transfiere a la fase orgánica desde la fase acuosa. Aproximadamente entre los 90 y los 120 minutos, se observa un aumento aún mayor de la cantidad de peróxido en la fase orgánica y en este mismo intervalo se observa la estabilización del % oxirano, lo que indica que la cantidad de peróxido transferido ha inhibido la acción catalítica de la enzima y por lo tanto se ha detenido la reacción.

Con los balances de materia planteados en el capítulo 4 y las constantes de reacción calculadas previamente, se realizó una simulación del proceso de Epoxidación in situ. Los resultados de la simulación se muestran en la Figura 15 y Figura 16 para $40^\circ C$ y $60^\circ C$ respectivamente.

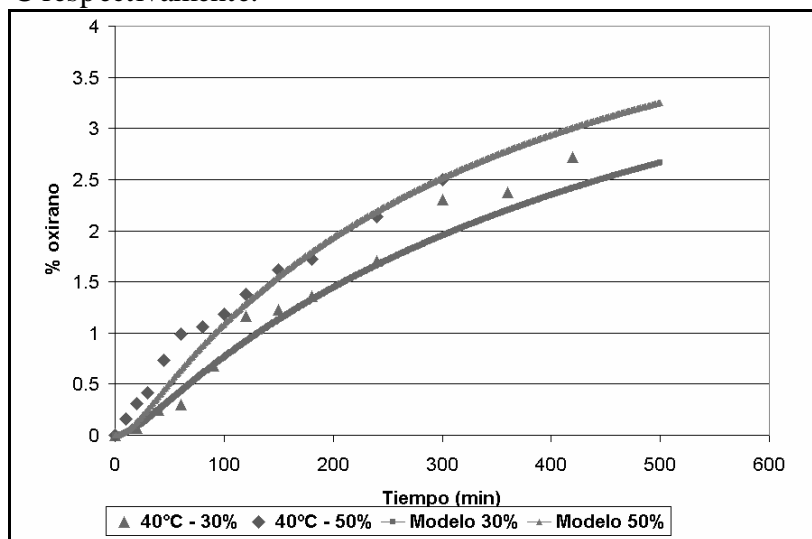


Figura 15. Simulación epoxidaciones in situ a $40^\circ C$

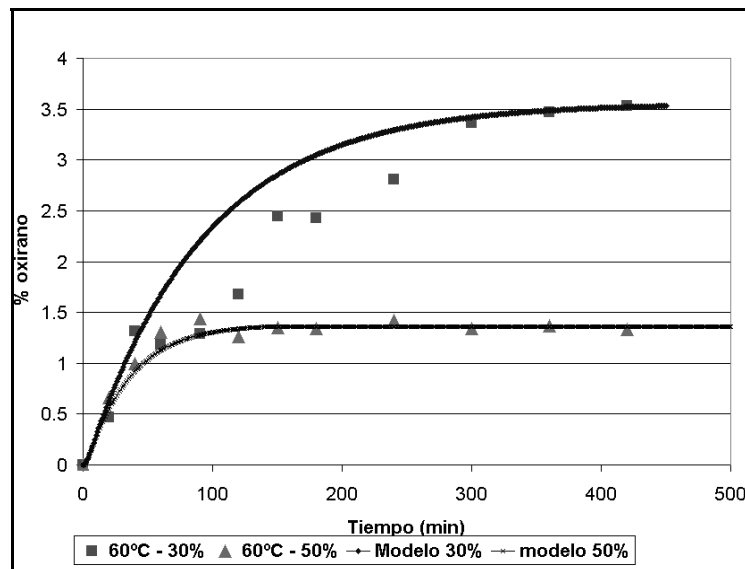


Figura 16. Simulación epoxidaciones in situ a 40°C

A partir de las simulaciones se pudo calcular el valor de k_3 , la constante de reacción de la epoxidación Prileshajev a 40°C, siendo este igual a $0.1 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. En la literatura el valor de esta constante para aceite de linaza es de $0.33 \text{ L/mol.min}^{13}$.

Para poder simular la inhibición de la enzima a 60°C, se siguió el modelo propuesto por Hilker et al, y se estimaron las constantes de inhibición para las dos concentraciones de H_2O_2 trabajadas. Los valores de las constantes de inhibición se presentan en la tabla 5.

Tabla 12. Constantes de inhibición de la enzima a 60°C

Concentración H_2O_2 en la fase acuosa	30%	50%
$k_4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.0115	0.03

¹³ Hilker, I., Bothe, D., Prüss, J., Warnecke, H.-J. Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated plant oils. Chemical Engineering Science. Vol 56. 2001. 427-432.

9. EVALUACIÓN ECONÓMICA PRELIMINAR

A continuación se presenta la evaluación económica preliminar del proyecto. Esta evaluación incluye la definición del tamaño del mercado, definición del tamaño de la planta, dimensionamiento preliminar de los equipos básicos de la planta, costeo de equipos, costeo de la inversión fija y total de capital, y determinación del costo de venta del producto. Finalmente con esta información, se emplea el Valor Presente Neto del proyecto para evaluar cada una de las alternativas planteadas.

9.1. Definición del tamaño del mercado y del tamaño de la planta

La definición del tamaño del mercado se realizó teniendo en cuenta que el epóxido obtenido se empleará como materia prima para producir polioles por medio de una reacción de hidroxilación. Los polioles obtenidos se emplearán en la fabricación de espumas de poliuretano, rígidas y/o flexibles en Colombia.

De acuerdo a la compañía consultora IAL en su estudio “Polyurethane Products and Chemicals in South America & Mexico 2003 & 2008”¹⁴, la producción de espumas rígidas y flexibles de poliuretano en Colombia fue de 17.880 ton/año y 1.600 ton /año en el 2003 respectivamente, con un crecimiento esperado para el 2008 de 3.6%. Como el mercado más grande es el de espuma flexible, se asume que el polirol producido se empleará para la producción de este tipo de espuma. La Tabla 13 y la Tabla 14 presentan formulaciones convencionales para espuma flexible grado rígido y grado supersuave.

Tabla 13. Formulación típica espuma flexible Grado Rígido¹⁵.

Formulación 38581-26	% peso
Poliol	63.7%
agua	2.5%
Surfactante	0.6%
Dabco 33-LV (catalizador)	0.1%
Octoato de estaño (catalizador)	0.1%
Isocianato 80:20 TDI	32.9%
TOTAL	100.0%

¹⁴ IAL Consultants. Polyurethane Products and Chemicals in South America & Mexico 2003 & 2008. Primera Edición. Julio de 2004.

¹⁵ Tomado de: Herrington, Ron., Hock, Kathy, Editors. Flexible Polyurethane Foams. Dow Plastics. The Dow Chemical Company. 1991. Pág 9-28, 9-29.

Tabla 14. Formulación típica espuma flexible Grado supersuave¹⁶

Formulación 193-15	% peso
Poliol	59.5%
Agua	1.8%
Surfactante	0.9%
Dabco 33-LV (catalizador)	0.1%
Niax A-1 (catalizador)	0.1%
CFC-11 Agente soplante	14.9%
Octoato de estaño Catalizador	0.3%
Isocianato 80:20 TDI	22.4%
TOTAL	100%

En estas formulaciones se observa que se emplea, en promedio, un 62% de polioli para la producción de espuma flexible. De este polioli, se asume que el 50% se puede reemplazar por polioli proveniente de aceites vegetales.

Si se asume que el proyecto pretende tener el 40% del mercado de polioles de origen vegetal y que para la fabricación de los polioles vegetales se emplea un 80% de epóxido, se tiene que la producción anual de epóxido debería ser de 148 ton/mes, en una planta que trabaje 20 días al mes, 8 horas a la semana y cada batch dure 2 horas. De esta forma, la capacidad de cada batch debe ser de 1848 kg.

La evaluación económica del proyecto se realizó teniendo en cuenta dos capacidades instaladas de producción, una de 500kg/batch y otra de 1850 kg/batch. Además, se contemplaron inicialmente 3 escenarios de precio de la enzima: 1) El precio actual¹⁷ de la enzima Novozymes 435 con una disminución anual de 2%¹⁸, 2) el precio de la enzima si se inmovilizara localmente sobre un soporte de sílica, y 3) tomando como precio de la enzima el valor actual de una enzima económica¹⁹. Sin embargo, el segundo escenario de precio de enzima se descartó, ya que resultó ser más alto que el precio de la enzima Novozymes 435 (Ver ANEXO 3)

9.2. Proceso de producción de epóxido

El diagrama de bloques que describe el proceso de producción de epóxido, empleando enzimas como catalizador se presenta a continuación.

¹⁶ Tomado de: Herrington, Ron., Hock, Kathy, Editors. Flexible Polyurethane Foams. Dow Plastics. The Dow Chemical Company. 1991. Pág 9-28, 9-29.

¹⁷ Cotización Coldanzimas, Representantes de Novozymes en Colombia. Mayo 24 de 2006

¹⁸ Sugerido por Coldanzimas, Representantes de Novozymes en Colombia. Consulta telefónica con Sandra Isabel LaRota, junio de 2006.

¹⁹ Suministrado por Coldanzimas, Representantes de Novozymes en Colombia. Consulta telefónica con Sandra Isabel LaRota, junio de 2006.

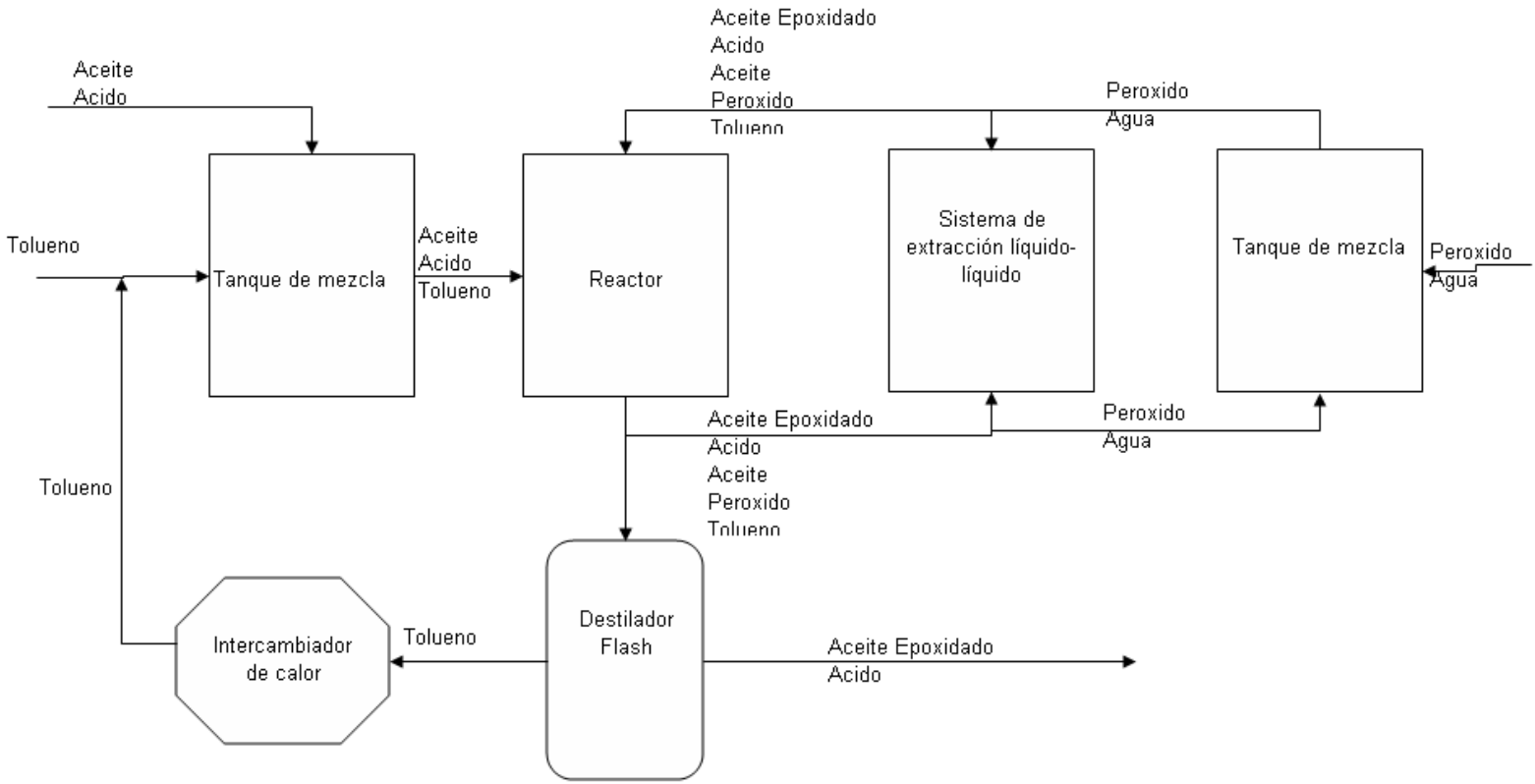


Figura 17. Diagrama de bloques – Proceso de producción de Epóxido

9.3. Dimensionamiento de equipos

Con base en el diagrama de bloques del proceso, se establecieron los equipos básicos que deberían hacer parte de la planta de producción. La figura XX muestra el diagrama de flujo de la planta, con estos equipos.

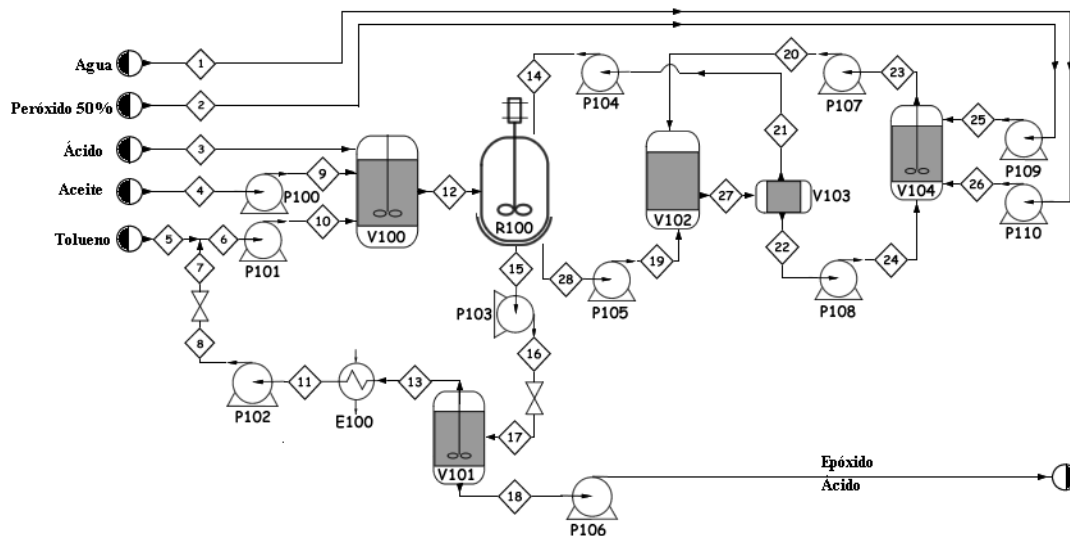


Figura 18. Diagrama de flujo – Proceso producción de epóxido

La descripción del dimensionamiento de los equipos se presenta a continuación.

9.3.1. Tanques de mezcla de reactivos orgánicos (V-100) y tanque de mezcla de peróxido (V-104)²⁰

En el tanque de mezcla de reactivos orgánicos se realiza la mezcla del solvente, el aceite y el ácido antes de que entren al reactor. Requiere agitación para lograr la disolución del ácido y del aceite en el solvente.

El tanque de mezcla de peróxido se emplea para preparar y mantener la mezcla de peróxido al 30% a partir de peróxido de hidrógeno al 50% y agua. Este tanque también requiere agitación, aunque menos fuerte.

Para calcular el volumen de los tanques, se empleó una relación $L/D = 1.17$ y una ocupación del 85% del volumen total de cada uno de los tanques.

²⁰ Seider, Warren D. Process design principles: synthesis, analysis, and evaluation. John Wiley & Sons. New York, USA. 1999. Pag. 803.

La potencia del agitador para el tanque de mezcla de reactivos orgánicos se calculó teniendo en cuenta que se requerían 7.5hp/1000 gal. Para el tanque de mezcla de peróxido la relación empleada fue de 5hp/1000 gal.

9.3.2. Reactor (R-100)

El reactor se diseñó teniendo en cuenta un volumen de ocupación inicial del 90% y un volumen de trabajo del 70%. El factor de escalamiento del reactor fue el tiempo de residencia, que para las pruebas en laboratorio fue de 1.57 min.

9.3.3. Batería de extracción líquido-líquido²¹ (V-102 y V-103)

Para la extracción líquido-líquido se decidió emplear un sistema de mezclador-decantador por ser más sencillo y ofrece muy buena eficiencia. El mezclador es un tanque vertical agitado, mientras que el decantador es solo un tanque horizontal.

Para el diseño del mezclador se asumió un tiempo de residencia igual al del reactor, y una potencia de agitación de 4 hp/1000 gal. La relación L/D empleada fue 1.

Para el decantador, se estableció una capacidad de decantación de $12\text{m}^3/(\text{hm}^2)$ y una relación L/D = 4.

9.3.4. Destilador flash²²

Ya que el destilador flash trabaja de manera continua, el volumen establecido fue el de un tanque comercial, de 55gal²³. La temperatura de trabajo se fijó a 60°C y la presión de trabajo un 15% por debajo de la presión de vapor a 60°C. Se estableció que el tiempo de residencia dentro del tanque sería de 5 minutos.

9.3.5. Intercambiador de calor²⁴

La Tabla 15 describe las temperaturas establecidas para los flujos de entrada y salida del intercambiador de calor.

²¹ Seader, J.D., Henley, E.J., Separation Process Principles. John Wiley & Sons Inc. USA. 1998. Pag.465.

²² Seider, Warren D. Process design principles: synthesis, analysis, and evaluation. John Wiley & Sons. New York, USA. 1999. Pag. 806.

²³ Timmerhaus, Klaus D., Peters, Max S., West, Ronald E. Plant design and economics for chemical engineers. Quinta Edición. McGraw-Hill, Boston, MA, USA. 2003. Pg. 560.

²⁴ Kern, Donald Quentin. Process heat transfer. McGraw-Hill. New York.1990.

Tabla 15. Temperaturas de entrada y salida para los flujos del intercambiador de calor

Temperatura entrada (25% + T equilibrio) del tolueno gaseoso (T_1 , °C)	138
Temperatura de salida tolueno líquido (T_2 , °C)	60
Temperatura de entrada del agua (t_1 , °C)	32
Temperatura de salida del agua (t_2 , °C)	49

El calor que se debe retirar para condensar el tolueno se calculo de acuerdo a la siguiente expresión:

$$Q = -\dot{m}_{tol} C_{p,vap} (T - T^*) - \dot{m}_{tol} \Delta H_{vap} - \dot{m}_{tol} C_{p,liq} (T - T^*) \quad \text{Ecuación 16}$$

donde T^* es la temperatura normal de ebullición del tolueno.

El flujo de agua necesario se calcula a partir del calor que requerido y las temperaturas de entrada y salida de agua establecidas, así:

$$\dot{m}_w = \frac{Q}{C_{p,w}(t_2 - t_1)} \quad \text{Ecuación 17}$$

De acuerdo a las reglas heurísticas establecidas en Seider, 1999, el coeficiente global de transferencia de calor para un condensador se puede tomar como 150 Btu/(hft²°F).

El área de contacto del intercambiador, se calcula teniendo en cuenta la media logarítmica para la diferencia de temperaturas MLDT para un intercambiador que trabaja en contracorriente, empleando las siguientes ecuaciones:

$$MLDT = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln\left(\frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1}\right)} \quad \text{Ecuación 18}$$

$$Area = \frac{Q}{U MLDT} \quad \text{Ecuación 19}$$

La Tabla 16 resume las dimensiones claves para cada uno de los equipos, para las dos capacidades de planta.

Tabla 16. Dimensiones claves de los equipos

EQUIPO	DIMENSIÓN	CAPACIDAD	
		500 kg/batch	1850 kg/ batch
Tanque de mezcla reactivos orgánicos	Diámetro (m)	1.88	2.91
	Altura (m)	2.22	3.43
	Capacidad (m ³)	5.26	19.38
	Potencia (hp)	10.66	39.29
Tanque de mezcla peróxido	Capacidad (m ³)	0.86	3.19
Reactor	Capacidad (m ³)	5.84	21.54
Batería de extracción			
Tanque de de mezcla de fases	Diámetro (m)	2.05	3.17
	Altura (m)	2.05	3.17
	Capacidad (m ³)	6.82	25.13
	Potencia (hp)	7.37	27.16
Decantador Horizontal	Diámetro (m)	0.96	1.20
	Altura (m)	9.42	22.22
	Capacidad (m ³)	6.82	25.13
Destilador Flash	Capacidad (m ³)	0.21	0.21
	Presión operación (kPa)	23.16	15.75
Intercambiador de calor	Area superficial (m ²)	55.47	55.47

9.4. Precios de los equipos

Conociendo las dimensiones claves de los equipos, es posible aproximar el precio de cada uno, con base en las gráficas presentadas por Timmerhaus²⁵. Los precios de los equipos se actualizan teniendo en cuenta el Index Value del año en el que los precios se establecieron (Index value 2002 = 390.4²⁶) y el Index Value actual (Index Value 2005 = 468.2,²⁷) así:

²⁵ Timmerhaus, Klaus D., Peters, Max S., West, Ronald E. Plant design and economics for chemical engineers. Quinta Edición. McGraw-Hill, Boston, MA, USA. 2003.

²⁶ Timmerhaus, Klaus D., Peters, Max S., West, Ronald E. Plant design and economics for chemical engineers. Quinta Edición. McGraw-Hill, Boston, MA, USA. 2003. Pg. 560.

²⁷ Chemical Engineering / McGraw Hill.. V. 113 No. 4. Abril 2006

$$\text{Valor actual} = \text{valor tabla} \frac{\text{index value 2005}}{\text{index value 2002}}$$

Ecuación 20

Los costos de los equipos para los dos tamaños de planta se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 17. Precio de los equipos.

EQUIPO	CAPACIDAD	
	500 kg/batch	1850 kg/ batch
Tanque de mezcla reactivos orgánicos	\$ 17,989.24	\$ 44,373.46
Tanque de mezcla peróxido	\$ 10,313.83	\$ 21,587.09
Reactor	\$ 65,960.55	\$ 119,928.28
Tanque de de mezcla de fases	\$ 15,590.68	\$ 32,380.64
Decantador Horizontal	\$ 14,391.39	\$ 32,380.64
Destilador Flash	\$ 393.36	\$ 393.36
Intercambiador de Calor	\$ 15,590.68	\$ 15,590.68
Bombas	\$ 197,282.02	\$ 197,282.02
TOTAL	\$ 337,511.76	\$ 463,916.16

9.5. Inversión Total de Capital (TCI)²⁸

La inversión total de capital involucra dos montos de dinero: el dinero necesario para construir toda la planta (Inversión fija de capital, FCI) y el dinero necesario para comprar las materias primas y poner en marcha la planta (Capital de trabajo, WC).

Cada uno de los rubros involucrados en el cálculo de la inversión total de capital se puede expresar como un porcentaje del costo de los equipos, de acuerdo a lo propuesto por Timmerhaus, como lo muestra la Tabla 18:

²⁸ Timmerhaus, Klaus D., Peters, Max S., West, Ronald E. Plant design and economics for chemical engineers. Quinta Edición. McGraw-Hill, Boston, MA, USA. 2003.

Tabla 18. Cálculo de la inversión total de capital²⁹

COMPONENTES	Rango	% del FCI
Costos directos	65-85	
Precio de compra de los equipos	15-40	25%
Precio de instalación de los equipos	6-14	9%
Instrumentación (instalada)	2-12	7%
Tuberías (instaladas)	4-17	11%
Líneas eléctricas (instaladas)	2-10	3%
Edificios (incluidos los servicios)	2-18	2%
Mejoramiento alrededores	2-5	2%
Instalaciones de mantenimiento	8-30	13%
Tierra	1-2	1%
Costos Indirectos	15-35	
Ingeniería y Supervisión	4-20	9%
Gastos de construcción	4-17	6%
Gastos legales	1-3	2%
Tarifa del contratista	2-6	4%
Contingencia	5-15	9%
INVERSIÓN FIJA DE CAPITAL (FCI)		100%
CAPITAL DE TRABAJO (WC)	10-20	12%*
INVERSIÓN TOTAL DE CAPITAL (TCI)		

*del TCI

Los valores de inversión de fija de capital, el capital de trabajo y la inversión total de capital para cada una de las capacidades de planta evaluadas se presenta a continuación:

Tabla 19. Inversión fija de capital, capital de trabajo e inversión total de capital

Capacidad	Inversión fija de capital	Capital de Trabajo	Inversión Total de Capital
500Kg/batch	\$ 1,374,155.01	\$ 187,384.77	\$ 1,561,539.78
1850 kg/bath	\$ 1,888,801.52	\$ 257,563.84	\$ 2,146,365.36

²⁹ Tomado de: Timmerhaus, Klaus D., Peters, Max S., West, Ronald E. Plant design and economics for chemical engineers. Quinta Edición. McGraw-Hill, Boston, MA, USA. 2003. Pg. 241

9.6. Costo de venta del producto³⁰

El costo de venta del producto involucra el costo de manufactura y el costo asociado al mercadeo y la venta del producto como tal. El costo de manufactura concierne gastos directos (materia prima, servicios, mano de obra, etc), gastos indirectos y gastos fijos (impuestos, financiación, seguros, etc). Para obtener el costo de venta del producto, se deben agregar al costo de manufactura otros gastos generales como gastos administrativos, de investigación y desarrollo y gastos de distribución y mercadeo del producto.

Para calcular el costo de venta del producto, se empleó la hoja de cálculo sugerida por Timmerhaus,(Ver ANEXO 4). La siguiente tabla muestra el costo de venta del producto para cada uno de los escenarios considerados.

Tabla 20. Costo de venta del producto

Capacidad	Catalizador	U\$ / año	U\$ / kg
500Kg/batch	Enzima inmovilizada	\$ 2,095,428.58	\$ 4.36
	Enzima precio económico hipotético	\$ 1,114,603.60	\$ 2.32
1850 kg/bath	Enzima inmovilizada	\$ 6,893,300.08	\$ 3.89
	Enzima precio económico hipotético	\$ 3,277,392.73	\$ 1.85

9.7. Depreciación

La depreciación se calculó a 10 años, empleando el sistema modificado de recuperación de costo acelerado, (MACRS, Modified Accelerated Cost Recovery System). En este método de depreciación, la depreciación anual se calcula como un porcentaje del FCI, como lo muestra la Tabla 21:

³⁰ Tomado de: Timmerhaus, Klaus D., Peters, Max S., West, Ronald E. Plant design and economics for chemical engineers. Quinta Edición. McGraw-Hill, Boston, MA, USA. 2003. Pg. 261

Tabla 21. Porcentajes del FCI para cálculo de la depreciación por MACRS³¹.

Año	%FCI
1	10.0%
2	18.0%
3	14.4%
4	11.5%
5	9.2%
6	7.4%
7	6.6%
8	6.6%
9	6.6%
10	3.3%

9.8. Flujo libre de caja³²

Los flujos libre de caja para cada año, se calcularon con las siguientes relaciones, según el caso:

Flujos de los años de construcción de la planta

Flujo libre de caja = -Inversión total de capital.

Flujos de los años de operación de la planta

Ganancias antes de impuestos = ventas – costo de venta del producto – Depreciación

Impuesto = Ganancias antes de impuestos * impuesto

Ganancias después de impuestos = (ventas – costo de venta del producto – Depreciación)*(1– impuesto)

Flujo libre de caja = Ganancias después de impuestos + Depreciación.

Flujo del último año del proyecto

Flujo libre de caja = Valor terminal + Capital de Trabajo + Flujo de caja libre

³¹ Tomado de: Timmerhaus, Klaus D., Peters, Max S., West, Ronald E. Plant design and economics for chemical engineers. Quinta Edición. McGraw-Hill, Boston, MA, USA. 2003. Pg. 313

³² Seider, Warren D. Process design principles: synthesis, analysis, and evaluation. John Wiley & Sons. New York, USA. 1999.

9.9. Valor Presente Neto, VPN

El Valor Presente Neto (VPN) de cada una de las alternativas planteadas en el proyecto se calculó a una tasa de descuento de 13%, por 25 años, considerando una relación deuda-patrimonio 40-60, un costo de capital de deuda del 19% y un costo del capital patrimonial del 10%. Los resultados se muestran en la Figura 19.

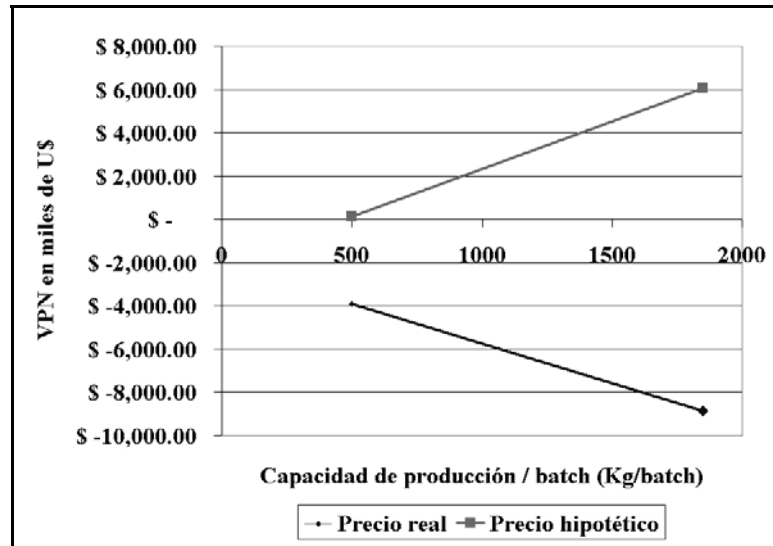


Figura 19. VPN del proyecto vs. Capacidad de producción

El segundo escenario no se consideró ya que la inmovilización local de la enzima arrojó un precio de enzima inmovilizada mayor al precio actual de la Novozyme 435. Se observa que hasta que no haya una reducción en el precio de la enzima, el proyecto no es rentable. La reducción en el precio debe ser cercana al 90%.

10. CONCLUSIONES

- La cinética de producción de perácido se puede modelar como una reacción de orden global dos, y de orden uno con respecto a cada uno de los reactivos. Para 40°C, los valores de las constantes del modelo son k_1 0.268 ($L^2/mol.g.min$) y k_2 0.084 ($L^2/mol.g.min$). Para 60°C, k_1 vale 0.499 ($L^2/mol.g.min$).
- De acuerdo a los resultados, la reacción de producción de perácido es más lenta que la de producción de epóxido y por lo tanto es la que controla la velocidad de reacción total en el proceso in situ.
- Los valores de la constante de epoxidación Prileshajev de aceite de palma con ácido esteárico triple son $0.1 L mol^{-1}min^{-1}$ a 40°C y $1.27 L mol^{-1}min^{-1}$ a 60°C.
- Se comprobó la selectividad del catalizador enzimático en la reacción, teniendo valores superiores al 92%, los cuales son más altos que los obtenidos con los catalizadores ácidos usados comúnmente.
- La enzima presenta inhibición a concentraciones altas de peróxido de hidrógeno y temperatura de 60°C, presentando constantes de inhibición de $0.0115 min^{-1}$ y $0.03 min^{-1}$ a 60°C y concentraciones de H_2O_2 en la fase acuosa de 30% y 50% respectivamente.
- El proceso de epoxidación quimio-enzimática es un proceso factible técnicamente, si se tiene en cuenta los resultados de conversión y selectividad obtenidos. Sin embargo, económicamente se debe trabajar en procesos de producción e inmovilización de la enzima que busquen reducir el costo del catalizador.

11. RECOMENDACIONES

Se debe buscar otro solvente que no sea tóxico, ni controlado por la división de estufeficientes para poder adquirirlo de una manera más sencilla y que su manipulación sea más fácil.

Se debe trabajar en procesos de recuperación tanto del solvente como de la enzima para disminuir los costos de la investigación.

Se debe estudiar la vida útil de la enzima, y cuantas veces se puede reutilizar para así poder establecer a ciencia cierta los costos de la enzima para este proceso.

Se debe explorar el efecto de inhibición de la enzima y estudiar los subproductos que se forman cuando se presenta este fenómeno.

Se debe optimizar el proceso de epoxidación quimio-enzimática para usar la menor cantidad de ácido esteárico y enzima que sean necesarios.

Se debe estudiar el efecto del ácido restante en el epóxido y de ser necesario, buscar un proceso de separación del ácido y el epóxido.

Se debe explorar la utilización de otro ácido orgánico, de cadena menos larga que favorezca la movilidad de las moléculas y de esta forma acelere la reacción.

Se debe pensar en trabajar con otro sistema de reacción, posiblemente un reactor de lecho empacado.

Se debe estudiar y optimizar el proceso de inmovilización de la enzima a nivel local, para así tener una reducción de costos significativa en las materias primas del proceso y lograr que la epoxidación quimio-enzimática sea un proyecto rentable

Se debe secar el epóxido obtenido por este proceso comprobar que puede ser empleado para la producción de polioles y como aditivo en PVC.

12. REFERENCIAS

1. Blank, Leland T., Tarquin Anthony J. Ingeniería económica. Traducción: María del Carmen Hano Roa. Quinta Edición. McGraw-Hill. México. 2004.
2. Botina, Claudia. Exploración Inicial de la Epoxidación quimio-enzimática de aceite de palma. Universidad de Los Andes. Bogotá, Colombia. 2004.
3. Cenipalma. Centro de Investigación en Palma de Aceite. <http://www.cenipalma.org/index.shtm>. Consultado en: Septiembre de 2005.
4. Chemical Engineering / McGraw Hill. V. 113 No. 4. Abril 2006
5. Enviro Tech Chemical Services, Inc.. Determination of hydrogen peroxide and Peracetic acid in solutions. Chemicals Division. <http://www.enviro-tech.net/>. Consultado en: Julio de 2005.
6. Fogler, H. Scott. Elements of chemical reaction engineering. Cuarta Edición. Prentice Hall. USA. 2006.
7. Forero, R., Méndez, J.R., Ortiz, P.A. Obtención y caracterización de polioles a partir de aceite epoxidado de soya. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. 2003.
8. García, David. Exploración en la obtención de polioles a partir de aceite de palma. Universidad de Los Andes. Bogotá, Colombia. 2005.
9. Herrington, Ron., Hock, Kathy, Editors. Flexible Polyurethane Foams. Dow Plastics. The Dow Chemical Company. 1991.
10. Hilker, I., Bothe, D., Prüss, J., Warnecke, H.-J. Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated plant oils. Chemical Engineering Science. Vol 56. 2001. 427-432.
11. IAL Consultants. Polyurethane Products and Chemicals in South America & Mexico 2003 & 2008. Primera Edición. Julio de 2004.
12. Kern, Donald Quentin. Process heat transfer. McGraw-Hill. New York. 1990.
13. Kumar, A., Kulshrestha, A.S., Gao, W., Gross, R. A.. Versatil Route to polyol polyester by lipase cataysis. Macromolecules. 36. 2003. 8219-8221.
14. Lozano, Gabriel. Ensayo Preliminar para la inmovilización de Lipasa B de Candida antarctica. Proyecto Especial. Departamento de Ingeniería Química. Julio de 2006.
15. Musante, R.L., Grau, R.J., Baltanás, M.A. Kinetic of liquid-phase reactions catalyzed by acidic resins: the formation of peracetic acid for vegetable oil epoxidation. Applied Catalysis A: General 197. 2000. 165-173.
16. Noor, I.M., hasan, M., Ramachandran, K.B.. Effect of operation variables on the hydrolysis rate of palm oil by lipase. Process Biochemistry. 39. 2003. 12-20.
17. Novozymes. [en línea] <http://www.novozymes.com>. Consultado : 15 Septiembre de 2005.
18. Physical & Theoretical Chemistry Laboratory. MSDS. Peroxyacetic Acid. <http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/PE/peroxyacetic acid.html>. Consultado: Octubre de 2005.

19. Piazza, G., Nuñez, A., Foglia, T.. Epoxidation of fatty acids, fatty methyl esters and alkenes by immobilized oat seed peroxidase. *Journal of molecular catalysis B: Enzymatic*. 21. 2003. 143-151.
20. Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., Azevedo, E.G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Tercera Edición. Prentice Hall. Londres U.K. 1999.
21. Ramírez, O. *Palmas*. Vol 25 No. Especial. Tomo I. 2004.
22. Rangarajan, B., Havey, A., Grulke, E.A., & Culman, P.D.. Kinetic Parameters of a Two-Phase Model for in situ Epoxidation of Soybean Oil. *JAOCS*. Vol 72, No. 10. 1995. 1161-1169.
23. Rüschen Klass, M., Warwel, S.. Chemioenzymatic epoxidation of unsaturated fatty acids esters and plant Oils. *JAOCS*, Vol 73, No. 11. 1996. 1453-1457.
24. Rüschen Klass, M., Warwel, S.. Lipase-Catalyzed preparation of peroxy acids and their use for epoxidation. *Journal of molecular catalysis A: Chemical*. 117. 1997. 311-319.
25. Rüschen Klass, M., Warwel, S.. Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis. *Industrial Crops and Products*, 9, 1998. 125-132
26. Rüschen Klass, M., Steffens, K., Patett, N., Biocatalytic peroxyacid formation for disinfection. *Journal of Molecular catalysis B: Enzymatic*. 19-20. 2002. 499-505.
27. Seader, J.D., Henley, E.J., *Separation Process Principles*. John Wiley & Sons Inc. USA. 1998
28. Segura, A.O., Zambrano, K.P., Obtención de aceite epoxidado a partir de aceite de higuera y evaluación como plastificante en compuestos de PVC. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. 2003.
29. Seider, Warren D. *Process design principles: synthesis, analysis, and evaluation*. John Wiley & Sons. New York, USA. 1999.
30. Schmidt, Lanny D. *The engineering of chemical reactions*. Oxford University Press. New York, USA, 1998.
31. Solvay Chemicals. Determination of Hydrogen Peroxide Concentration (0.1% to 5%). Solvay Chemicals, Inc. 2004. www.solvaychemicals.us. Consultado en: Julio de 2005.
32. Timmerhaus, Klaus D., Peters, Max S., West, Ronald E. *Plant design and economics for chemical engineers*. Quinta Edición. McGraw-Hill, Boston, MA, USA. 2003.
33. Treybal, R., *Operaciones de transferencia de masa*. Segunda edición. McGraw-Hill. México, 1997.
34. Treybal, R. *Liquid extraction*. Primera Edición. McGraw-Hill. New York, 1951.
35. U.S.Peroxide. Introduction to hydrogen peroxide. Physical and chemical properties of hydrogen peroxide. <http://www.h2o2.com/>. Consultado en: Septiembre de 2005.
36. Welty, J., *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer*. John Wiley & Sons. New York. 2001.

ANEXO 1. CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA

Tanto la reacción de epoxidación del aceite de palma como la producción del perácido se llevan a cabo en un solvente orgánico. Todos los reactivos, excepto uno, el peróxido de hidrógeno, se encuentran disueltos directamente en esta fase orgánica. Para poder transportar el peróxido de hidrógeno a la fase orgánica es necesario efectuar un paso de transporte de materia de la fase acuosa a la fase orgánica donde reaccionará. Para esto, se cuenta con un equipo de extracción líquido-líquido que permite el contacto entre las dos fases líquidas y a través de la interfase se realiza el transporte de peróxido de una fase a otra. La figura A-1 muestra un esquema del sistema con el que se trabaja.

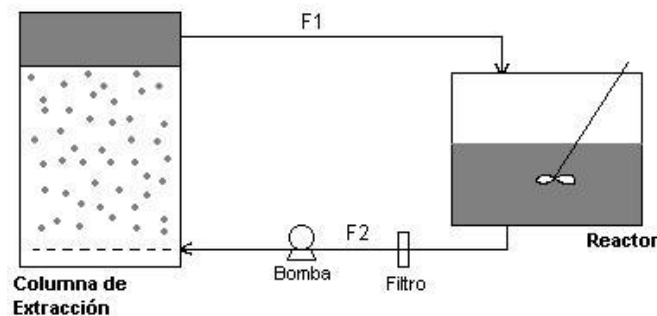


Figura A-1. Esquema del montaje de trabajo

En la figura del sistema, el equipo de extracción líquido-líquido se encuentra a la izquierda, y se trata de una columna de burbujeo. En una columna de burbujeo, el líquido menos denso se burbujea en la parte inferior de una columna llena del líquido más denso. A medida que las burbujas de una fase suben a través de la otra, las dos fases se encuentran en contacto íntimo y se lleva a cabo el intercambio de materia.

Para analizar la transferencia de masa en la columna, se toma como volumen de control una de las burbujas que ascienden por la columna y se aplica la Teoría de las dos Resistencias para modelar la transferencia de masa en la interfase de la burbuja con sus alrededores. La figura A-2 muestra el volumen de control y las diferentes concentraciones.

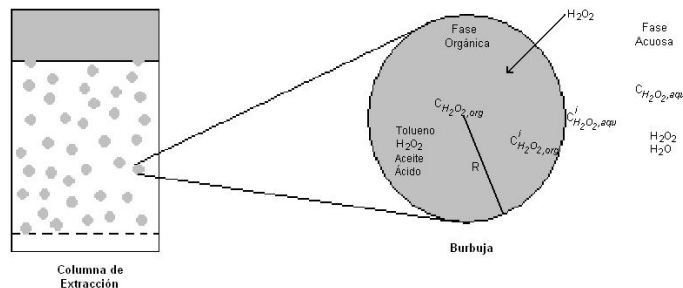


Figura A-2. Volumen de control (burbuja) y concentraciones de peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

La teoría de las dos resistencias fue propuesta por Lewis y Withman para explicar la transferencia de masa en la interfase. Esta transferencia implica tres etapas: la transferencia de masa desde las condiciones en el seno de una fase hasta la superficie interfacial, la transferencia a través de la interfase hasta la segunda fase y, finalmente, la transferencia a las condiciones en el seno de la segunda fase. La teoría de las dos resistencias tiene dos hipótesis principales: la rapidez de la transferencia de masa entre las dos fases esta controlada por la velocidad de transferencia de masa en cada una de las fases y no se ofrece resistencia en la interfase^{33,34}.

Para poder realizar el modelamiento de la transferencia de masa en la columna se tienen los siguientes supuestos: No hay resistencia a la transferencia en la interfase, la rapidez de la transferencia de masa entre las dos fases esta controlada por la velocidad de transferencia de masa en cada una de las fases, solo se está transfiriendo un solo componente desde la fase acuosa hasta la fase orgánica, en este caso el H_2O_2 ; y finalmente, se asume que la concentración en el seno de la fase orgánica es uniforme.

Para describir la velocidad de transferencia en cada una de las dos fases, se plantean las siguientes ecuaciones empleando coeficientes locales de transferencia para cada fase, y una fuerza motriz, de manera análoga a la transferencia de calor:

Fase orgánica

$$\frac{dC_{H_2O_2,org}}{adt} = k_{org} (C_{H_2O_2,org}^i - C_{H_2O_2,org}) \quad [1]$$

Fase acuosa

$$\frac{dC_{H_2O_2,aqu}}{adt} = k_{aqu} (C_{H_2O_2,aqu} - C_{H_2O_2,aqu}^i) \quad [2]$$

Si se tienen condiciones de estado estacionario, ambos flujos, o velocidades de transferencia de masa deben ser iguales en las dos fases y por lo tanto,

³³ Welty, J., Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer. John Wiley & Sons. New York. 2001.

³⁴ Treybal, R., Operaciones de transferencia de masa. Segunda edición. McGraw-Hill. México, 1997.

$$\frac{dC_{H_2O_2,org}}{dt} = \frac{dC_{H_2O_2,aqu}}{dt} \quad [3]$$

$$\frac{dC_{H_2O_2}}{adt} = k_{org}(C_{H_2O_2,org}^i - C_{H_2O_2,org}) = k_{aqu}(C_{H_2O_2,aqu} - C_{H_2O_2,aqu}^i) \quad [4]$$

También se pueden definir coeficientes totales de transferencia de masa para cada una de las fases, que relacionen las concentraciones en el seno de las fases y las concentraciones en el equilibrio, y no en la interfase, pues las concentraciones en la interfase son difíciles de medir. De esta forma, se puede reescribir las ecuaciones 2 y 3 de la siguiente forma

$$\frac{dC_{H_2O_2,org}}{adt} = K_{org}(C_{H_2O_2,org}^* - C_{H_2O_2,org}) \quad [5]$$

$$\frac{dC_{H_2O_2,aqu}}{adt} = K_{aqu}(C_{H_2O_2,aqu} - C_{H_2O_2,aqu}^*) \quad [6]$$

Donde $C_{H_2O_2,org}^*$ es la concentración de H_2O_2 en la fase orgánica en equilibrio con la concentración aparente del seno de la fase acuosa. De la misma forma, $C_{H_2O_2,aqu}^*$ es la concentración de H_2O_2 en la fase acuosa en equilibrio con la concentración aparente del seno de la fase orgánica.

Como la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa es muy alta (30% - 50% equivalente a 7,5 y 12,5 moles/L respectivamente), la resistencia a la transferencia en la fase acuosa es prácticamente nula y por lo tanto, se asume que el fenómeno es controlado solo por la resistencia en la fase orgánica, lo que quiere decir que en la fase orgánica el coeficiente local de transferencia es prácticamente igual al coeficiente total:

$$k_{org} \approx K_{org} \quad [7]$$

Ahora bien, si se hace un balance de materia en el volumen de control, es decir en la burbuja, viajando con ella, se puede observar que en cambio de concentración de peróxido de hidrógeno dentro de la burbuja está dado por:

$$\frac{dC_{H_2O_2,org}}{dt} = K_{org} a (C_{H_2O_2,org}^* - C_{H_2O_2,org}) \quad [8]$$

Si se asume que $K_{org}a$ es aproximadamente constante a lo largo de la columna, e integramos a ambos lados de la ecuación, obtenemos que para una sola burbuja:

$$\ln\left(\frac{C_{H_2O_2,org}^* - C_{H_2O_2,org}}{C_{H_2O_2,org}^*}\right) = -K_{org}at \quad [9]$$

Si se miden las concentraciones de peróxido en la fase acuosa en el tiempo, y se grafica el logaritmo indicado en la ecuación 9 versus el tiempo, es posible hallar el valor de $K_{org}a$ para la columna en distintas condiciones de operación y así caracterizar la concentración esperada de acuerdo al tiempo.

Coefficientes de transferencia

Como todos los fenómenos de transporte, la transferencia de masa involucra una parte difusiva y una parte convectiva. El coeficiente total de transferencia de masa, K_{org} , involucra ambos fenómenos.

Así mismo, el coeficiente depende de varios factores, entre ellos, la velocidad entre las fases, la turbulencia de los flujos, la geometría del equipo de extracción, y las características propias de cada fase, tales como la viscosidad, la densidad, difusividad etc. Estas variables se pueden asociar a números adimensionales y establecer relaciones que permitan determinar el valor del coeficiente de transferencia de masa³⁵.

El número adimensional asociado al coeficiente de transferencia de masa es el número de Sh , que se define como

$$Sh = \frac{K_{org}D}{D_{H_2O_2,org}} \quad [18]$$

El número de Sh se puede expresar como una función del número de Reynolds, que representa la naturaleza turbulenta o laminar del flujo; y al número de Schmidt, Sc , que es el equivalente al número de Prandtl en transferencia de calor.

$$Re = \frac{v\rho D}{\mu} \quad [19]$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{H_2O_2}} \quad [20]$$

$$Sh = f(Re, Sc) \quad [21]$$

Varios autores han reportado relaciones de Sh , Re y Sc , para distintas situaciones de flujo y geometrías. Kumar et al, hacen una recopilación exhaustiva de distintas correlaciones para la predicción de coeficientes de transferencia de masa en columnas de extracción líquido-líquido, tanto para la fase continua como para la fase dispersa.

La relación más sencilla, involucra el producto de Re y Sc elevados a distintas potencias, como se muestra a continuación:


$$Sh = \alpha Re^\beta Sc^\delta \quad [22]$$

³⁵ Treybal, R., Operaciones de transferencia de masa. Segunda edición. McGraw-Hill. México, 1997.

ANEXO 2. ANÁLISIS DE VARIANZA - ANOVAS

PRODUCCIÓN DE PERÁCIDO

40°C – 30%



tm
8.0 Copyright 1984-2003
Stata Corporation
4905 Lakeway Drive
College Station, Texas 77845 USA
800-STATA-PC <http://www.stata.com>
979-696-4600 stata@stata.com
979-696-4601 (fax)

Statistics/Data Analysis
Special Edition

Notes:

1. (</m# option or -set memory-) 10.00 MB allocated to data
2. (</v# option or -set maxvar-) 5000 maximum variables

. edit

<3 vars, 11 obs pasted into editor>


. regress y x1 x2, noconstant

Source	SS	df	MS			
Model	2.6493e-06	2	1.3246e-06	Number of obs =	11	
Residual	5.6517e-07	9	6.2796e-08	F(2, 9) =	21.09	
Total	3.2145e-06	11	2.9222e-07	Prob > F =	0.0004	
				R-squared =	0.8242	
				Adj R-squared =	0.7851	
				Root MSE =	.00025	

	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
y						
x1	.26795	.0460625	5.82	0.000	.1637495	.3721506
x2	-.083761	.0396342	-2.11	0.064	-.1734198	-.0058977

60°C – 30%

Con k1 y k2



tm
8.0 Copyright 1984-2003
Stata Corporation
4905 Lakeway Drive
College Station, Texas 77845 USA
800-STATA-PC <http://www.stata.com>
979-696-4600 stata@stata.com
979-696-4601 (fax)

Statistics/Data Analysis
Special Edition

Notes:

1. (</m# option or -set memory-) 10.00 MB allocated to data
2. (</v# option or -set maxvar-) 5000 maximum variables

. edit

<3 vars, 9 obs pasted into editor>

. regress y x1 x2, noconstant

Source	SS	df	MS			
Model	8.9875e-06	2	4.4937e-06	Number of obs =	9	
Residual	3.4336e-06	7	4.9052e-07	F(2, 7) =	9.16	
Total	.000012421	9	1.3801e-06	Prob > F =	0.0111	
				R-squared =	0.7236	
				Adj R-squared =	0.6446	
				Root MSE =	.0007	

	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
y						
x1	.5751062	.1572519	3.66	0.008	.2032645	.9469479
x2	-.0591533	.080465	-0.74	0.486	-.2494228	-.1311162

60°C – 30%

Con k1



8.0

Copyright 1984-2003
Stata Corporation
4905 Lakeway Drive
College Station, Texas 77845 USA
800-STATA-PC <http://www.stata.com>
979-696-4600 stata@stata.com
979-696-4601 (fax)

Notes:

1. `</m# option or -set memory->` 10.00 MB allocated to data
2. `</v# option or -set maxvar->` 5000 maximum variables

`. edit`
`<3 vars, 9 obs pasted into editor>`

`. regress y x1, noconstant`

Source	SS	df	MS			
Model	8.7224e-06	1	8.7224e-06	Number of obs =	9	
Residual	3.6987e-06	8	4.6234e-07	F(1, 8) =	18.87	
Total	.000012421	9	1.3801e-06	Prob > F =	0.0025	
				R-squared =	0.7022	
				Adj R-squared =	0.6650	
				Root MSE =	.00068	

	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
y						
x1	.4989665	.1148775	4.34	0.002	.2340584	.7638745

PRODUCCIÓN DE EPÓXIDO PREFORMADO

60°C



8.0

Copyright 1984-2003
Stata Corporation
4905 Lakeway Drive
College Station, Texas 77845 USA
800-STATA-PC <http://www.stata.com>
979-696-4600 stata@stata.com
979-696-4601 (fax)

Notes:

1. `</m# option or -set memory->` 10.00 MB allocated to data
2. `</v# option or -set maxvar->` 5000 maximum variables

```
. edit
<2 vars, 6 obs pasted into editor>
```

```
. regress y x1, noconstant
```

Source	SS	df	MS			
Model	.000043418	1	.000043418	Number of obs =	6	
Residual	.000012776	5	2.5552e-06	F(1, 5) =	16.99	
Total	.000056194	6	9.3657e-06	Prob > F =	0.0092	
				R-squared =	0.7726	
				Adj R-squared =	0.7272	
				Root MSE =	.0016	

	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
y						
x1	-1.277447	.3098953	-4.12	0.009	-2.074059	-.4808361

ANEXO 3. COSTO DE VENTA DE LA ENZIMA INMOVILIZADA LOCALMENTE

La estimación de los costos de venta de la enzima inmovilizada localmente se realiza con base en el proceso general, el diagrama de bloques, el dimensionamiento y costeo de los equipos básicos, la estimación de la inversión total de capital y finalmente el cálculo del costo de venta de la enzima y a inmovilizada.

Proceso general³⁶

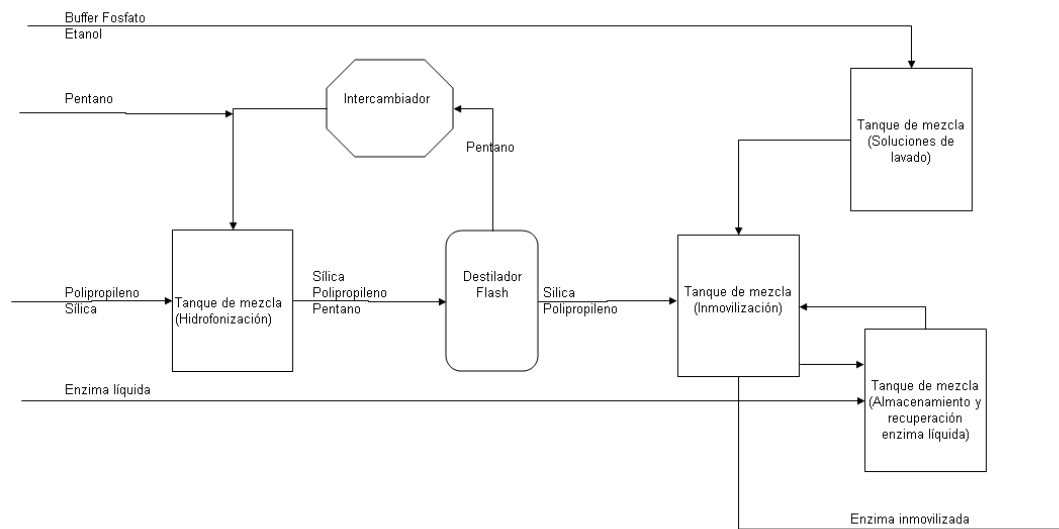
El proceso planteado para la inmovilización de la enzima consta de dos partes: La primera consiste en una hidrofobización del soporte, y la segunda en la inmovilización como tal de la enzima.

El soporte empleado es sílica comercial. La hidrofobización se realiza disolviendo polipropileno en un solvente (en este caso pentano), colocando la sílica en contacto con el pentano y evaporando el solvente.

La inmovilización se realiza colocando los pellets de sílica hidrofobizados en contacto con la solución de enzima y un buffer y posteriores lavados con etanol y agua.

Diagrama de bloques

La figura muestra el diagrama de bloques para el proceso de inmovilización de enzima.



³⁶ Lozano, Gabriel. Ensayo Preliminar para la inmovilización de Lipasa B de Candida antarctica. Proyecto Especial. Departamento de Ingeniería Química. Julio de 2006.

Dimensionamiento y costo de los equipos

Los equipos se diseñaron para tener una capacidad de producción de 48kg/mes de enzima inmovilizada.

La siguiente tabla muestra las dimensiones claves y los precios³⁷ de los equipos diseñados.

Tanque de mezcla pentano, PP y silica	
Vol trabajo (%)	70%
Vol trabajo (m ³)	0.13
Vol real	0.19056166
Contro temperatura	
Agitación	
Precio	U\$ 1000
Destilador flash	
Volumen (m ³)	0.21
Precio	U\$ 27
Condensador	
Area (m ²)	4
Precio	U\$ 1000
Tanque solución enzima	
Volumen (m ³)	0.1124424
Precio	U\$ 27
Tanque buffer y otros	
Volumen (m ³)	0.07
Precio	U\$ 18
Tanque inmovilización enzima	
Vol trabajo (%)	70%
Vol trabajo (m ³)	0.19
Vol real (m ³)	0.26772
Contro temperatura	
Agitación	
Precio	U\$ 2000

³⁷ Precios del 2002. Tomados de: Timmerhaus, Klaus D., Peters, Max S., West, Ronald E. Plant design and economics for chemical engineers. Quinta Edición. McGraw-Hill, Boston, MA, USA. 2003.

Los precios de los equipos actualizados con el Index value y el total se muestra en la siguiente tabla:

Equipo	Precio U\$
Tanque de mezcla pentano, PP y silica	\$ 1,199.3
Destilador flash	\$ 32.4
Condensador	\$ 1,199.3
Tanque solución enzima	\$ 32.4
Tanque buffer y otros	\$ 21.6
Tanque inmovilización enzima	\$ 2,398.6
Bombas (3)	\$ 3,597.8
TOTAL	\$ 4,883.5

Inversión Total de Capital

A partir del costo total de los equipos se calcula la inversión total de capital, como lo muestra la siguiente tabla³⁸:

COMPONENTES	Rango	% del FCI	Costo Estimado
Costos directos	65-85		
Precio de compra de los equipos	15-40	25%	\$ 4,883.48
Precio de instalación de los equipos	6-14	9%	\$ 1,744.10
Instrumentación (instalada)	2-12	7%	\$ 1,395.28
Tuberías (instaladas)	4-17	11%	\$ 2,092.92
Líneas eléctricas (instaladas)	2-10	3%	\$ 523.23
Edificios (incluidos los servicios)	2-18	2%	\$ 348.82
Mejoramiento alrededores	2-5	2%	\$ 348.82
Instalaciones de mantenimiento	8-30	13%	\$ 2,616.15
Tierra	1-2	1%	\$ 174.41
Costos Indirectos	15-35		
Ingeniería y Supervisión	4-20	9%	\$ 1,744.10
Gastos de construcción	4-17	6%	\$ 1,220.87
Gastos legales	1-3	2%	\$ 348.82
Tarifa del contratista	2-6	4%	\$ 697.64
Contingencia	5-15	9%	\$ 1,744.10
FIXED-CAPITAL INVESTMENT (FCI)		100%	\$ 19,882.74
WORKING CAPITAL	10-20	12%	\$ 2,711.28
TOTAL CAPITAL INVESTMENT (TCI)			\$ 22,594.02

³⁸ Timmerhaus, Klaus D., Peters, Max S., West, Ronald E. Plant design and economics for chemical engineers. Quinta Edición. McGraw-Hill, Boston, MA, USA. 2003. Pg. 241.

Costo de venta de la enzima inmovilizada localmente

A partir de la inversión de capital fija se calcula el precio de venta de la enzima con la siguiente hoja de cálculo³⁹:

Producto	Inmovilizada		Capacidad, kg/h	0.301875
Tiempo de operación, h/año	1920		Capacidad, kg/s	8.38542E-05
Capacidad, kg/año	579.6		FCI	\$ 19,882.74
			TRM	2500
Variables del usuario				
	Factor sugerido	Cantidad por año	Costo por unidad	Valores calculados
Materias Primas				
Silica (kg)		426.858116	\$ 0.11	\$ 48.03
PP (kg)		157	\$ 1.21	\$ 189.60
Pentano (L)		3201	\$ 1.05	\$ 3,351.89
Etanol (L)		11244	\$ 0.93	\$ 10,434.65
Solución comercial de enzima (kg)		8501	\$ 111.58	\$ 948,502.02
Buffer fosfato (L)		4498	\$ 0.00	\$ 2.38
			Total	\$ 962,528.59
Mano de obra (U\$/h)		1920	\$ 25.58	\$ 49,113.60
Supervisión	0.15	de la mano de obra		\$ 7,367.04
Servicios				
Aqua				
Enfriamiento (kg)		1440	\$ 0.08	\$ 0.12
Proceso (kg)		0		\$ -
Electricidad (kWh)			\$ 0.045	\$ -
Combustible		0		\$ -
Refrigeración		0		\$ -
Vapor		0		\$ -
Tratamiento de desechos		0		\$ -
Mantenimiento y reparación	0.07	del FCI		\$ 1,391.79
Materiales de operación	0.15	de mantenimiento y reparación		\$ 208.77
Cargas de laboratorio	0.15	de mano de obra		\$ 7,367.04
Derechos	0.04	Solo si aplica, del TPC		
			Costos directos de producción	\$ 1,027,976.94
Costos fijos				
Impuestos (propiedad)	0.02	del FCI		\$ 397.65
Financiación (intereses)	0	del FCI		\$ -
Seguros	0.01	del FCI		\$ 198.83
Alquiler	0	del FCI		\$ -
Depreciación				
			Costos fijos	\$ 596.48
Gastos indirectos de la planta	0.6	del total de mano de obra, supervisión y mantenimiento		\$ 34,723.46
COSTO DE MANUFACTURA		(Costos directos de producción + Costos fijos + gastos indirectos de la planta)		\$ 1,063,296.88
Gastos Administrativos	0.2	de la mano de obra		\$ 9,822.72
Costos de distribución y mercadeo	0.02	del costo total del producto		\$ 23,077.84
Investigación y Desarrollo	0.05	del costo total del producto		\$ 57,694.60
GASTOS GENERALES		(Gastos Administrativos + Costos distribución mercadeo + I&D)		\$ 90,595.16
COSTO TOTAL DEL PRODUCTO		(Costo de manufactura + Gastos Generales)		\$ 1,153,892.05
			U\$/kg	\$ 1,990.84
			\$/kg	\$ 4,977,105

³⁹ Timmerhaus, Klaus D., Peters, Max S., West, Ronald E. Plant design and economics for chemical engineers. Quinta Edición. McGraw-Hill, Boston, MA, USA. 2003. Pg. 261.

ANEXO 4. CALCULO DEL COSTO DE VENTA DEL EPÓXIDO⁴⁰

Producto	Epoxido		Capacidad, kg/h	250.5833333
Tiempo de operación, h/año	1920		Capacidad, kg/s	0.069606481
Capacidad, kg/año	481120		FCI	\$ 600,232.13
			TRM	2500
			Variables del usuario	
	Factor sugerido	Cantidad por año	Costo por unidad	Valores calculados
Materias Primas				
Aceite (kg)		481120	\$ 0.40	\$ 192,448.00
Acido (kg)		130810	\$ 1.51	\$ 197,261.82
Peróxido de Hidrógeno 50%		106029	\$ 0.68	\$ 71,828.43
Tolueno (L)		218002	\$ 0.97	\$ 210,642.58
Enzima (kg)		581	\$ 1,658.48	\$ 964,207.66
			Total	\$ 1,636,388.49
Mano de obra (U\$/h)		1920	\$ 25.58	\$ 49,113.60
Supervisión	0.15	de la mano de obra		\$ 7,367.04
Servicios				
Agua				
Enfriamiento (kg)		26929659	\$ 0.08	\$ 2,154.37
Proceso (kg)		0		\$ -
Electricidad (kWh)			\$ 0.045	\$ -
Combustible		0		\$ -
Refrigeración		0		\$ -
Vapor		0		\$ -
Tratamiento de desechos		0		\$ -
Mantenimiento y reparación	0.07	del FCI		\$ 42,016.25
Materiales de operación	0.15	de mantenimiento y reparación		\$ 6,302.44
Cargas de laboratorio	0.15	de mano de obra		\$ 7,367.04
Derechos	0.04	Solo si aplica, del TPC		
			Costos directos de producción	\$ 1,750,709.23
Costos fijos				
Impuestos (propiedad)	0.02	del FCI		\$ 12,004.64
Financiación (intereses)	0	del FCI		\$ -
Seguros	0.01	del FCI		\$ 6,002.32
Alquiler	0	del FCI		\$ -
Depreciación				
			Costos fijos	\$ 18,006.96
Gastos indirectos de la planta	0.6	del total de mano de obra, supervisión y mantenimiento		\$ 59,098.13
COSTO DE MANUFACTURA		(Costos directos de producción + Costos fijos + gastos indirectos de la planta)		\$ 1,827,814.33
Gastos Administrativos	0.2	de la mano de obra		\$ 9,822.72
Costos de distribución y mercadeo	0.02	del costo total del producto		\$ 39,519.08
Investigación y Desarrollo	0.05	del costo total del producto		\$ 98,797.69
GASTOS GENERALES		(Gastos Administrativos + Costos distribución mercadeo + I&D)		\$ 148,139.49
COSTO TOTAL DEL PRODUCTO		(Costo de manufactura + Gastos Generales)		\$ 1,975,953.81
			U\$/kg	\$ 4.11
			\$/kg	\$ 10,267

⁴⁰ Tomado de: Timmerhaus, Klaus D., Peters, Max S., West, Ronald E. Plant design and economics for chemical engineers. Quinta Edición. McGraw-Hill, Boston, MA, USA. 2003. Pg. 261.