

65865

---

WILLNECKER, A. A.  
Estudio de la Hidrog

2008

65865



TESIS DE  
MAESTRIA EN QUÍMICA INDUSTRIAL

*“ESTUDIO DE LA HIDROGENACIÓN DEL  
ACEITE DE JOJOBA”*

**ALBERTO A. WILLNECKER**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE RIO CUARTO**

**RIO CUARTO, ARGENTINA.**

**2008**


---



Esta tesis se presenta como parte de los requisitos para optar por el grado Académico de Magister en Química Industrial, otorgado por la Universidad Nacional de Río Cuarto. La Maestría en Química Industrial pertenece a la Facultad de Ciencias Exactas, Fisico-químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Río Cuarto. Las experiencias realizadas en el marco de la tesis fueron llevadas cabo en las instalaciones de la Planta Piloto de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Río Cuarto. Esta tesis fue desarrollada bajo la dirección de la Ing. Maria del Carmen Pramparo (Categoría II de investigación) y la codirección de la Ing. Miriam A. Martinello (Categoría III de investigación), ambas Magíster en Ingeniería Química y Profesoras Asociadas de dedicación exclusiva del Departamento de Tecnología Química de la Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Río Cuarto.

65865

MFN:
Clasif:
T.535



*Dedicada a mi familia  
y a Carlos Ravera*

## *Agradecimientos*

Deseo agradecer a mi directora, Mary Pramparo, por su valiosa colaboración y por la dedicación que ha prestado a mi trabajo de tesis y a mi formación.

A la Facultad de Ciencias Exactas por los cursos de postgrado brindados que posibilitaron mi formación específica para la concreción de esta tesis.

A la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Río Cuarto por brindarme los medios necesarios para la concreción de este trabajo.

## ÍNDICE

<b>RESUMEN/ABSTRACT</b> .....	1
<b>CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN</b>	2
1.1. La jojoba.....	2
1.2. Caracterización de la planta.....	4
1.3. Aceite de jojoba.....	5
1.4. Tecnología para la obtención del aceite de joroba.....	7
1.5. Aplicaciones y usos.....	11
1.6. Objetivos de la tesis.....	11
1.7. Organización de la presentación enfoque metodológico.....	12
<b>CAPITULO 2: LA OPERACIÓN DE HIDROGENACIÓN</b>	13
2.1. Antecedentes y descripción de la operación.....	13
2.2. Factores que influyen en el proceso de hidrogenación.....	15
2.3. Equipos industriales.....	20
<b>CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	23
3.1. Descripción del equipamiento.....	23
3.2. Protocolo de trabajo para los ensayos de hidrogenación.....	25
3.3. Determinaciones analíticas.....	27
3.4. Condiciones operativas.....	27
3.5. Experiencias.....	27
3.6. Análisis del efecto de condiciones operativas en la reacción de hidrogenación.....	28
3.7. Relación entre el índice de refracción, punto de fusión e índice de iodo...	42
3.8. Conclusiones.....	46
<b>CAPITULO 4: ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN</b>	48

4.1.	Mecanismo.....	48
4.2.	Modelado cinético.....	49
4.3.	Experiencias para el estudio cinético.....	49
4.4.	Análisis estadístico de la estimación de parámetros.....	51
4.5.	Resultados de la regresión para la estimación de $k$ .....	52
4.6.	Resultados de la regresión para la estimación de $km$ y $E$ .....	57
4.7.	Conclusiones.....	59
	<b>CONCLUSIONES FINALES.....</b>	<b>60</b>
	<b>ANEXOS</b>	
	ANEXO A. Resultados experimentales.....	62
	ANEXO B. Análisis estadístico del diseño factorial $2^3$ .....	65
	ANEXO C. Resultados estadísticos de la constante cinética.....	70
	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>111</b>
	<b>PUBLICACIONES ORIGINADAS A PARTIR DE ESTA TESIS.....</b>	<b>114</b>

*RESUMEN*

El objetivo de esta tesis es el de analizar el comportamiento de la hidrogenación del aceite de joroba llevando a cabo un estudio teórico y experimental del proceso de hidrogenación. Se han llevado a cabo ensayos de hidrogenación de aceite de jojoba para estudiar los efectos de las principales variables específicas de esta operación sobre el índice de yodo y el punto de fusión. Se utilizó un reactor discontinuo con un catalizador de níquel. Los efectos seleccionados para su análisis fueron la temperatura de reacción, la presión de operación y la cantidad de catalizador. El rango de temperaturas estudiado fue de 120 a 200 °C, el de presión entre 2 y 4 atm y la cantidad de catalizador entre 0,2-0,6% (% masa catalizador / masa de aceite). Si bien los tres efectos estudiados fueron significativos, la temperatura fue el efecto que más influencia tuvo sobre el avance de la reacción. Se encontró además una correlación entre el índice de yodo y el índice de refracción. Finalmente se estudió el comportamiento cinético mediante el ajuste de un modelo potencial de pseudo-primer orden, obteniéndose los parámetros cinéticos correspondientes.

*PALABRAS-CLAVE: Aceite – Cera – Hidrogenación – Índice de yodo – Jojoba*

*SUMMARY*

The objective of this thesis is to analyze the behavior of the jojoba oil hydrogenation. A theoretical and experimental study of the hydrogenation operation is presented. Trials of jojoba oil hydrogenation to study the effects of main operative variable on iodine index and melting point were carried out. A batch reactor with nickel catalysts was used. The selected effects in order to analyze were the reaction temperature, the operation pressure and the amount of catalyst. The studied range of temperature was 120-200 °C, pressure was between 2 and 4 atm and the amount of catalyst ranged from 0.2 – 0.6% (percentage of catalyst mass over oil mass). The results showed that the three effects affected the reaction significantly; however, the temperature was the most influential in the progression of the reaction. A linear correlation between iodine index and refraction index was established. In addition, the kinetic behavior using a potential model of pseudo-first order was studied and the corresponding kinetic parameters were obtained.

*KEY-WORDS: Hydrogenation – Iodine Value – Jojoba – Oil – Wax*



# Capítulo 1

## Introducción

Con el objetivo de presentar el contexto en el cual se halla enmarcada la temática de esta tesis, el presente capítulo es una introducción al tema del aceite de jojoba. Se incluye una breve descripción del origen de este aceite, la caracterización y descripción de la planta de la cual procede, la descripción de la tecnología de extracción y refinación utilizada actualmente, la conformación química de dicho aceite y algunas aplicaciones o usos generales de este producto. Se presentan finalmente los objetivos de la tesis, además de una descripción de la organización de la misma y los enfoques metodológicos adoptados.

### 1.1 La jojoba

El aceite de jojoba es un producto natural que se extrae de las semillas de la planta de jojoba. Esta planta es un arbusto originario del desierto de Sonora, al norte de México y del sur-oeste de EEUU. Durante cientos de años, esta planta fue reconocida y utilizada por los aztecas antes del descubrimiento de América, quienes le atribuyeron importantes propiedades. En nuestro país el cultivo de la jojoba se encuentra en período de incipiente crecimiento (Tobares et al, 2002). Las zonas donde se producen las plantaciones de jojoba se encuentran principalmente en el norte de la provincia de La Rioja, aunque también hay plantaciones en la provincia de Catamarca. Nuestro país es uno de los más importantes productores en el mundo. Actualmente sólo la provincia de la Rioja extrae el aceite de jojoba como tal y ha recurrido a la reproducción de la planta mediante clones en el 46% de las hectáreas cultivadas con el objetivo de lograr uniformidad en las características de la misma (Tobares et al, 2004).

La planta de jojoba (*Simmondsia Chinensis*), pertenece al orden *Sapindales*, familia de las *Simmondsiáceas*. La jojoba es una planta arbustiva que crece en zonas muy áridas; es perenne, siempre verde, de porte variado que puede alcanzar de 0,60 a 3 m de altura, aunque la mayoría de los ejemplares adultos no suelen superar los 2 m de altura (Ver **Figura 1.1**).



**Figura 1.1:** Planta de jojoba

Lo común es hallar plantas que presenten numerosas ramificaciones originadas en la base. También es posible observar una gran variación en las formas de crecimiento; estas diferencias presentadas en una misma región pueden deberse a variaciones del tipo genético y/o la influencia de factores ambientales (fuego, viento, disponibilidad de agua, etc.).

Por otro lado pueden observarse variaciones entre las plantas masculinas y femeninas. Las primeras suelen ser más altas y vigorosas, debido a que las plantas femeninas hacen un mayor esfuerzo para producir semillas.

## 1.2 Caracterización de la planta

Se presenta a continuación una breve descripción de las partes componentes de la planta de jojoba.

- **Raíces:** posee una raíz del tipo pivotante escasamente ramificada y muy desarrollada.
- **Hojas:** son opuestas, oblongas y elípticas de 1 a 2 cm de ancho por 2 a 5 cm de largo, de color verde azulado cuando son jóvenes y verde pálido o amarillento cuando envejecen. Las hojas pueden vivir de 3 a 4 estaciones dependiendo de las condiciones de humedad y sombra. Su espesor, color, y pubescencia varían como resultado de las influencias ambientales. La disponibilidad de agua es uno de los factores de variación.
- **Flores:** es una especie dioica. Las flores masculinas son pequeñas y se presentan en racimos redondeados. Las flores femeninas son individuales. El ovario de tres celdas, tiene de uno o dos óvulos en cada una de ellas. La polinización es anemófila. En la **Figura 1.2** se muestran las hojas, flores y frutos de la planta de jojoba.



**Figura 1.2:** Hojas, flores y frutos de la planta de jojoba.

- **Frutos:** son de color café oscuro, parecidos a una nuez de 2 cm de longitud. La cápsula alcanza su desarrollo total en 3 meses, crece más rápido que el óvulo que irá a ocuparla completamente, el cual requiere de 6 a 7 meses, a partir de la fecundación para su maduración final (Ver **Figura 1.3**).



**Figura 1.3.:** Frutos de la planta de jojoba

- Semilla: al momento de producirse la maduración del fruto, la semilla cae al suelo, desprendiéndose por sí sola. El color de ésta puede variar de marrón oscuro a marrón rojizo. Su tamaño varía entre 1 a 2 cm de longitud. Contienen un 50 a 60% de aceite (Ver **Figura 1.4**).



**Figura 1.4:** Semillas de la planta de jojoba.

### 1.3 Aceite de jojoba

El aceite extraído de la planta, también denominado “cera líquida”, posee una composición química similar a las ceramidas de nuestra piel. Este aceite o cera es un éster de cadena recta, de 36 a 46 átomos de carbono de longitud. Cada molécula consiste en un ácido graso y un alcohol graso unidos por un enlace tipo éster (Warth, 1956).

El aceite de jojoba está compuesto por una mezcla del 97% de ésteres lineales de ácidos grasos no saturados de cadena largas y alcoholes grasos, lo que contrasta con los aceites vegetales y animales comunes los cuales son principalmente triglicéridos. De varias muestras ensayadas, mediante el empleo de Cromatografía Gaseosa con Espectrómetro de Masa (GC-MS), se identificaron nueve ácidos grasos y ocho alcoholes grasos saturados y

mono-insaturados conteniendo entre 16 y 24 átomos de carbono con una doble ligadura. Los ácidos grasos más abundantes fueron 9-octadecenoico (18:1), 13-docosenoico (22:1) y 11-eicosenoico (20:1); éste último en porcentajes cercanos al 76%. Entre los alcoholes se destacan el 11-eicosenol y el 13-docosenol, los que representan el 90% de los alcoholes (Tobares et al, 2002).

Debido a que este aceite contiene vitamina E (tocoferoles) entre sus componentes minoritarios y no contiene ningún componente poli-insaturado, es altamente resistente a la oxidación. Empaquetado correctamente, puede ser almacenado casi indefinidamente sin sufrir degradación. Ésta es una de las razones del interés en su uso industrial.

Análisis desarrollados en muestras provenientes de cultivos argentinos arrojan los siguientes valores acerca de los principales parámetros físico-químicos: punto de ebullición: 386,5 °C, densidad (a 25 °C): 0,8581 g/ml, índice de refracción (a 25 °C): 1,447, índice de acidez: 0,59 mgKOH/g e índice de saponificación: 101,25 mgKOH/g (Tobares et al, 2002).

Según Wisniak (1987) las propiedades de una muestra de aceite de jojoba de EEUU fueron: punto de ebullición: 389 °C, gravedad específica (25/25 °C): 0,863, índice de refracción (a 25 °C): 1,465 e índice de iodo: 82. Las diferencias observadas en los parámetros característicos del aceite, pueden deberse a la influencia que ejerce sobre el producto final, las condiciones de cultivo y las diversas tecnologías empleadas en la extracción y refinación.

La molécula de aceite de jojoba contiene dos enlaces dobles y un grupo éster y estos dos sitios activos pueden dar lugar a una gran cantidad de productos finales. (Galun et al 1985) han estudiado la bromación, la cloro-esterificación y la oxidación con el peróxido de hidrógeno y el permanganato de potasio en los dobles enlaces del aceite de jojoba. El permanganato de potasio es un agente oxidante de gran poder capaz de hidrogenar un enlace doble y producir de esta manera productos glicólicos muy utilizados industrialmente, que resultan en los compuestos carbonilos correspondientes.

La halogenación es otra transformación química de este tipo de aceites, para producir aditivos fungicidas, conservantes, fluidos a prueba de inflamación, etc. Otras reacciones como epoxidación, maleinización, reducción y amoniólisis también han sido probadas y estudiadas en este aceite. La hidrogenación de los dobles enlaces es una de las reacciones más utilizadas para obtener productos de mayor consistencia y estabilidad (Wisniak, 1987).

#### 1.4. Tecnología para la obtención del aceite de jojoba

Experiencias acumuladas por grupos de trabajos en varios países han demostrado que la extracción de aceite de jojoba puede ser llevada a cabo con equipamiento estándar, principalmente en la extracción por solvente. No se han encontrado dificultades especiales, ofreciendo un satisfactorio rendimiento. Varios solventes, incluyendo benceno y hexano, pueden ser usados para obtener aceite de jojoba de manera experimental. Knoepfler et al (1959) y Spadaro et al (1960) reportaron resultados sobre los métodos y los solventes aplicables a operaciones industriales.

Knoepfler et al (1959) mostró el efecto de 6 solventes diferentes en la producción y las características del aceite de jojoba y en las ceras obtenidas después de la hidrogenación de las muestras del aceite. La extracción tipo Soxhlet fue realizada bajo condiciones en donde el solvente era la única variable. Tetracloruro de carbono, benceno, isopropanol, hexano, heptano y tetracloruro de etileno fueron utilizados debido a sus capacidades de disolver las ceras, sus valores de punto de ebullición y sus polaridades. El extractor Soxhlet fue operado con una relación 5:1 de solvente/semilla, con una recirculación del solvente entre 20 y 24 veces. La **Tabla 1.1** muestra los balances materiales de las extracciones. En lo que se refiere a la producción de aceite, los solventes: tetracloruro de carbono, benceno, hexano y heptano presentaron igual efectividad.

**Tabla 1.1:** Balances de materia de las distintas extracciones (Wisniak, 1987).

	<b>Peso láminas g</b>	<b>Masa recuperada g</b>	<b>Agua %</b>	<b>Masa Seca g</b>	<b>Masa precipitada g</b>	<b>Aceite g</b>
Tetracloruro de carbono	258,9	142,7	6,6	133,3	Trazas	122,6
Benceno	259,2	143,4	6,5	134,0	Trazas	122,2
Hexano	259,2	140,5	7,2	130,4	Trazas	126,4
Isopropanol	259,2	109,8	6,5	102,7	52,8	93,5
Tetracloruro de etileno	259,2	152,5	5,8	143,7	Trazas	113,4
Heptano	259,2	142,4	6,5	133,1	Trazas	124,7

La **Tabla 1.2** presenta algunas de las características físicas de los aceites obtenidos mediante los distintos ensayos realizados para diferentes solventes.

**Tabla 1.2:** Propiedades del aceite de jojoba extraído con solventes (Wisniak, 1987).

Extracción con solvente	Índice de refracción	Densidad específica 20 °C	VI * (Wijs)	% P*	Insaponificables (%)
Tetracloruro de carbono	1,46656	0,8644	83,6	0,004	49,6
Heptano	1,46657	0,8645	83,6	0,001	50,1
Hexano	1,46649	0,8641	83,2	0,006	50,2
Iso_propanol	1,46676	0,8649	84,3	<0,001	49,9
Tetracloruro de etileno	1,46686	0,8631	83,3	0,006	50,1
Benceno	1,46642	0,8631	83,3	<0,001	49,8

\*VI: valor de iodo, %P: % de fósforo

Spadaro et al (1960) y Spadaro y Lambou (1972) estudiaron las condiciones requeridas para la preparación y extracción de manera de lograr una eficiente recuperación del aceite de jojoba a escala de laboratorio, mediante extracción por filtración. Las semillas molidas al tamaño adecuado (0,020-0,025 cm), calentadas en bandejas abiertas durante aproximadamente 20 min, se trataron con solvente y posteriormente a la lixiviación se procedió a una filtración. Tanto la eficiencia de extracción, como el contenido de agua en las escamas, la temperatura de extracción, entre otros parámetros, fueron estudiados para heptano y hexano como solventes. La prueba realizada con heptano mostró que la eficiencia de extracción fue aumentando cuando el contenido de agua en el tratamiento térmico aumentaba en un 10%. No se encontró ninguna otra mejora sobre la eficiencia de extracción; por lo que se concluyó que la extracción con heptano debe ser llevada a cabo a 60 °C con contenidos de agua del 10% ó a 27 °C con 15-18%. En el caso del hexano se demostró que la eficiencia de la extracción no varió mucho; las velocidades totales se vieron disminuidas con el aumento del contenido de agua en el material a extraer.

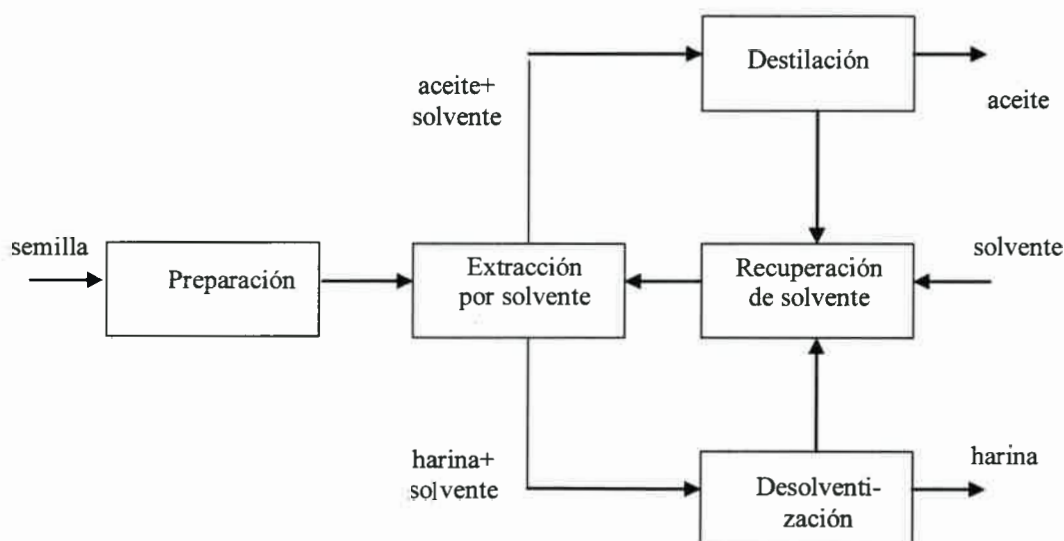
Otra opción fue la aplicación de una prensa de tornillo tipo Rosedown. En este caso la temperatura y la humedad son los factores más importantes que se consideran para la operación eficiente de la prensa. Los mejores resultados fueron obtenidos cuando la humedad de la semilla fue de 3-4% y la temperatura de la alimentación entre 77-89 °F. La eficiencia lograda fue del 42 %, y el contenido del aceite restante en la harina fue de 17-20%.

Posteriores ensayos con prensas tipo expander fueron llevados a cabo. Ensayos con un expander Handler, de 99 a 128 kg/h de capacidad de procesamiento, arrojó que para

lograr resultados satisfactorios la semilla debe ser descascarada parcialmente y que son necesarios dos pasos a través de la prensa. En el primer paso, la eficiencia de la extracción es de 35-40% y en el segundo 42%, dejando la harina con el 9-10% de contenido de aceite. (Ruiz et al 1978) también utilizaron el mismo modelo de prensa Handler y concluyeron que el control de la humedad durante el proceso de alimentación es crítico. Con un paso, el 80% del aceite original fue removido, y con dos pasos la recuperación creció hasta un 92%.

Millar et al (1979) usaron alimentación precalentada a 27-32 °C a través de una prensa Simon-Rosedowns, equipada de un depósito con camisa de vapor en la alimentación. Los análisis estadísticos de los resultados obtenidos durante las experiencias de prensado, indicaron que la producción del aceite fue influenciada por el amperaje del motor de la prensa y por la humedad de la alimentación. Perceptiblemente, la distribución de tamaño de partícula no fue importante. Recomendaron que el contenido de agua en la alimentación debe ser 2-3% para las operaciones comerciales. El contenido del aceite en la harina residual varió entre 13,7 a 18,4%.

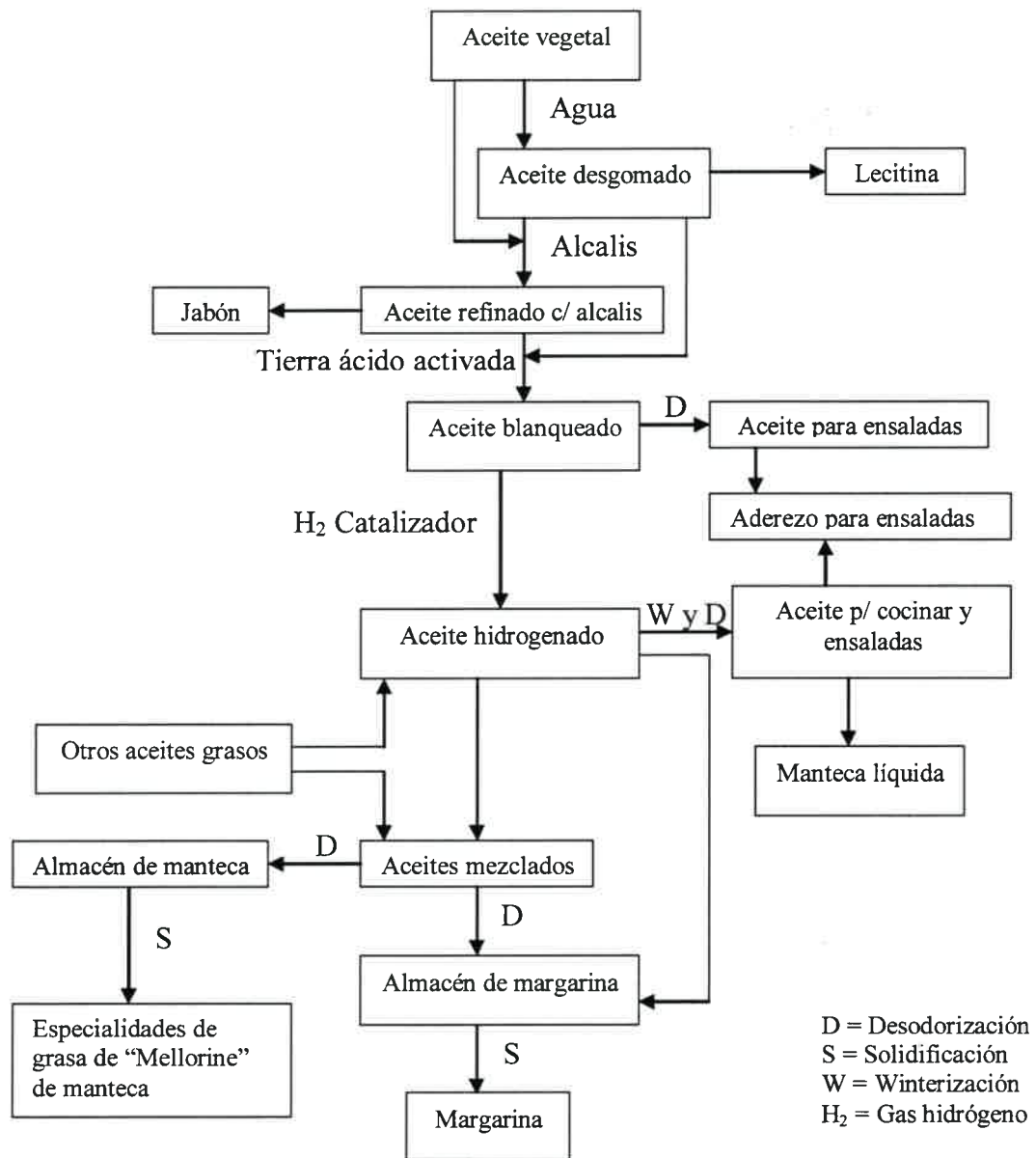
Por más eficiente que sea la extracción por prensado, la harina de jojoba conservará una cantidad apreciable del aceite absorbido. Por tal motivo, la extracción por solvente es de uso general para extraer mayor proporción de aceite. Un planta típica de extracción de aceite por solvente comprende las siguientes etapas: preparación, extracción por solvente, recuperación de solvente, destilación y desolventización, vinculadas tal como se muestra en la **Figura 1.5**.



**Figura 1.5:** Diagrama de las operaciones involucradas en la obtención de aceites crudos (Hui, 1996)



El aceite crudo extraído por algunos de los distintos métodos alternativos presentados, normalmente es sometido a varias operaciones de refinación con el objetivo de mejorar sus características organolépticas y propiedades de conservación. En general, la tecnología disponible para la refinación de cualquier tipo de aceite vegetal es adecuada para el aceite de jojoba crudo. Algunas de las etapas posibles de refinación de aceites vegetales se muestran en la **Figura 1.6**.



**Figura 1.6:** Etapas típicas de la refinación de aceites vegetales (O'Brien, 1998).

## 1.5 Aplicaciones y usos

El aceite de jojoba se introdujo al mercado como un sustituto más económico del aceite de ballena; muy pronto se evidenció como un producto con una calidad superior a la de los cetáceos, debido a que no se enrancia, es inodoro, y no requiere de tantos tratamientos industriales para su uso como el aceite de ballena. Pero más importante aún que estas ventajas es el hecho que una hectárea de este cultivo equivale aproximadamente a la cantidad de aceite extraído de 30 ballenas, evitando de esta manera contribuir a su extinción.

El aceite de jojoba posee muy buenas propiedades lubricantes, como por ejemplo: admite mayores cantidades de azufre que los derivados del petróleo, permanece en estado líquido, es altamente estable y no se oscurece durante los procesos de sulfuración (proceso por el cual se obtienen compuestos semejantes al caucho).

Este aceite presenta una estructura química muy similar a la del sebo humano, que permite emplearlo para elaborar productos cosméticos anti-alergénicos. Se trata además de un insumo renovable y biodegradable.

Es posible hidrolizar la unión éster de este aceite, para obtener ácidos grasos que son útiles para la obtención de amidas y poliamidas, fundamentalmente para la industria cosmética, y para la industria de tensoactivos. En la industria de los alcoholes es de utilidad en la elaboración de excipientes.

El aceite de jojoba sin refinar (crudo), posee muy pocas impurezas, no es tóxico, es de fácil manejo y de fácil disolución en solventes orgánicos comunes. Dentro de sus propiedades químicas se destaca, un alto índice de viscosidad, alto punto de ebullición, baja volatilidad, es muy estable y no es afectado por calentamientos repetidos hasta de 300 °C.

## 1.6 Objetivos de la tesis

-Estudiar los efectos de las principales variables operativas de la reacción de hidrogenación del aceite de jojoba sobre la eficiencia de saturación.

-Analizar el tipo de producto obtenido para distintas condiciones operativas, evaluando el punto de fusión del producto obtenido.

-Estudiar la relación entre el índice de refracción y el punto de fusión e índice de iodo, para distintas condiciones operativas de la hidrogenación del aceite de jojoba.

-Estudiar el comportamiento cinético de la reacción mediante la propuesta de un modelo cinético representativo de la reacción.

### 1.7 Organización de la presentación y enfoque metodológico

En el **Capítulo 2** de esta tesis se presenta una descripción teórica de la tecnología de hidrogenación de aceites en general, sus variables operativas importantes, los parámetros que influyen en esta operación y los tipos de equipos utilizados para llevar a cabo esta operación.

En el **Capítulo 3** se describe el equipamiento utilizado para los ensayos de hidrogenación de aceite de jojoba llevado a cabo. Se detalla el diseño experimental desarrollado y se muestran los resultados obtenidos de las pruebas bajo las distintas condiciones operativas seleccionadas. Se presentan además los resultados obtenidos del estudio estadístico desarrollado.

Finalmente, en el **Capítulo 4** se plantea un estudio cinético de la reacción de hidrogenación del aceite de jojoba, estimando las velocidades específicas de reacción así como las energías de activación obtenidas por regresión de los datos experimentales

En los Anexos se presenta la información utilizada para la determinación de los resultados estadísticos así como los archivos de salida de los programas computacionales utilizados en el estudio cinético.

La presente tesis aborda el estudio tecnológico de una operación convencional en ingeniería de procesos químicos, como lo es la reacción catalítica de hidrogenación de un aceite. Para el estudio de esta operación ha sido necesario introducirse en el manejo de otras operaciones tecnológicas que deben llevarse a cabo conjuntamente con la reacción y ellas son: intercambio calórico (calentamiento y enfriamiento), control automático de temperaturas, dispersión y mezclado, y filtración.

## Capítulo 2

### La operación de hidrogenación

En el presente capítulo se presenta una descripción de la operación de hidrogenación aplicada a los aceites vegetales. Se analizan los fenómenos que tienen lugar en esta operación y los factores que influyen en ella. Se presenta una descripción de los principales equipos industriales de hidrogenación y sus condiciones de operación, con el objetivo de mostrar características operacionales comunes a las pruebas experimentales llevadas a cabo en el desarrollo de este trabajo.

#### 2.1. Antecedentes y descripción de la operación

Una de las reacciones químicas más comunes que se realizan sobre los aceites y grasas es la hidrogenación. Mediante esta reacción química se introduce hidrógeno en los dobles enlaces presentes en la molécula lipídica saturando al aceite involucrado. La hidrogenación es una operación que se utiliza para mejorar las propiedades de los aceites animales y vegetales. Esta técnica no solo incrementa los puntos de fusión y la consistencia de las grasas, sino que también mejora el color, el olor y la estabilidad oxidativa de las mismas (O'Brien, 1998).

La hidrogenación involucra la adición química de hidrógeno a los dobles enlaces carbono-carbono insaturados presentes en una molécula de ácido graso o alcohol graso. La reacción se lleva a cabo en una mezcla del aceite y el hidrógeno en presencia de un catalizador, siendo el níquel y sus óxidos los más usuales. Las principales reacciones simultáneas que pueden ocurrir junto a la saturación de los dobles enlaces son la isomerización cis-trans (isómeros geométricos) y los cambios en la ubicación de los dobles enlaces, usualmente a estados conjugados de menor energía (isómeros posicionales). El punto de fusión aumenta con el grado de saturación. Pero además, también influye sobre el punto de fusión la cantidad relativa de isómeros trans. Así, mientras mayor es la cantidad de isómeros trans, mayor será el punto de fusión. Cambios en la proporción de isómeros

posicionales han mostrado poca influencia en el punto de fusión de la grasa (Hastert, 1998).

La presión y temperatura son importantes variables a ajustar a la hora de decidir por qué producto final obtener. En general, la presión de trabajo está en el orden de los 1-8 atm; sin embargo, para ácidos grasos y otros materiales no comestibles difíciles de hidrogenar se emplean presiones de hasta 25 atm para obtener velocidades de reacción satisfactorias (Wisniak, 1987).

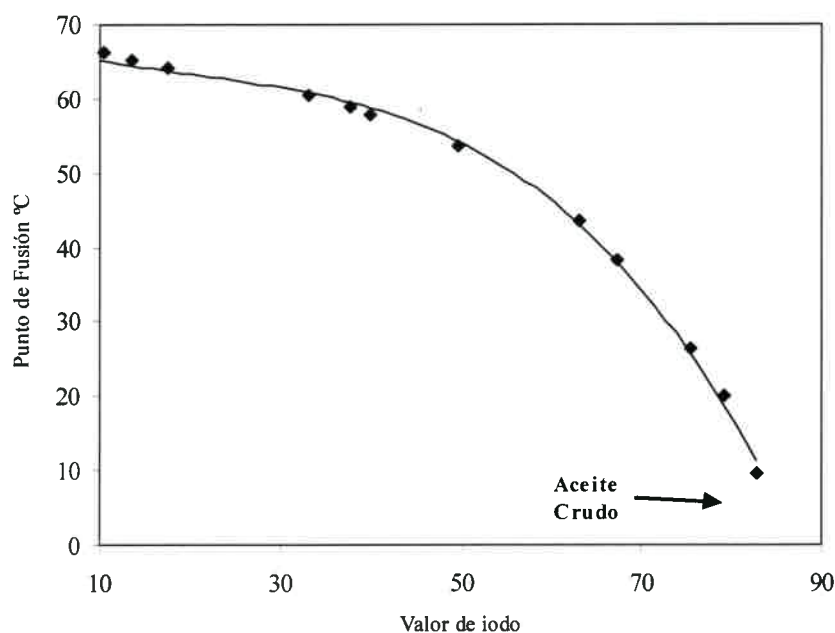
Los catalizadores basados en el níquel, normalmente están mezclados con cobre, aluminio y óxidos de silicón. Impurezas en el aceite pueden envenenar el catalizador. Compuestos tales como jabones, fosfátidos y carbohidratos son absorbidos en la superficie del catalizador mientras otros, como los ácidos grasos libres, pueden destruir el catalizador por reacción química. Glicéridos oxidados y peróxidos reducen la actividad del catalizador. Compuestos del azufre y monóxido de carbono pueden venir como impurezas del hidrógeno durante su proceso de obtención y son efectivos venenos de estos catalizadores.

La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo en forma parcial o total. Dependiendo de las condiciones operativas y de las características del catalizador, la reacción puede evolucionar más o menos rápidamente, y es posible detener la reacción en distintos niveles de conversión, dando productos más o menos saturados (hidrogenados), proveyendo de esta manera grasas con distintas características químicas y funcionales. Mientras más se permite que la reacción avance se obtendrán grasas hidrogenadas o saturadas más duras, pasando por graduales cambios de dureza a medida que la reacción avanza (Ariaansz, 1998).

La velocidad de hidrogenación es normalmente medida por el cambio en el índice de yodo. La composición y características del producto final depende básicamente de los siguientes factores: concentración y naturaleza del catalizador utilizado, presión de hidrógeno, temperatura de reacción y grado de dispersión del hidrógeno.

Warth (1956) reportó que el aceite de jojoba puede ser fácilmente hidrogenado por un proceso similar al de hidrogenación de aceite de algodón. Se logra con este proceso un producto altamente lustroso, blanco perlado, en forma de cristales laminados de alta dureza y punto de fusión (cerca de 70 °C); un producto de importante uso como ingrediente en ceras para pulir, en la fabricación del papel y en la droga penicilina. También como cera cristalina reemplazante de la cera conocida como "cera de esperma de ballena" (spermaceti), para encerar frutas y como recubrimiento exterior de velas.

Se ha estudiado la relación entre el índice de iodo y el punto de fusión. Como resultados preliminares se ha encontrado que el punto de fusión de una grasa varía con el índice de iodo tal como se muestra en la **Figura 2.1** para una dada cantidad de isómeros trans, esto indica que un mismo índice de iodo puede corresponder a un amplio rango de contenido de isómeros trans, con la correspondiente variación en los puntos de fusión.



**Figura 2.1:** Punto de fusión de un aceite de jojoba hidrogenado en función del valor de iodo (Mapstone, 1982).

## 2.2. Factores que influyen en el proceso de hidrogenación

A continuación se describe la influencia que algunas condiciones operativas tienen sobre la performance de la hidrogenación de aceites vegetales como soja, girasol, palma, más estudiados en la actualidad, aunque también se incluyen algunos resultados sobre el aceite de jojoba realizado sobre materias primas de otros países.

### *Temperatura*

La temperatura es una de las variables de influencia en la velocidad de hidrogenación. A mayor temperatura la velocidad de reacción aumenta. También, a mayor temperatura disminuye la solubilidad del hidrógeno en el aceite. Por ambas causas, la

concentración de hidrogeno en el catalizador disminuye a mayor temperatura. Esto puede conducir a una mayor selectividad de hidrogenación y una mayor isomerización.

Dentro de un cierto rango de temperaturas, el comportamiento del índice de iodo con el tiempo de reacción es lineal; posterior a la inducción, el índice de iodo se mantiene, más allá de que la duración del período de inducción puede cambiar. Por encima y por debajo de este rango, el control de la reacción pasa de químico a físico. La temperatura no tiene relevante influencia en la formación de isómeros trans.

Como la hidrogenación es exotérmica, a mayor velocidad de reacción, mayor será el calor desprendido. Esto ayuda a la calefacción del sistema, para mantener la reacción en su temperatura óptima, la cual dependerá del aceite en cuestión. En general, las temperaturas de hidrogenación utilizadas en distintas aplicaciones están en el rango de 160-260 °C. Una vez que el sistema ha alcanzado su temperatura de trabajo, éste debe ser enfriado a causa de la exotermicidad de la reacción.

### **Presión**

El efecto de la presión depende de las características del catalizador utilizado. El mecanismo aceptado de doble hidrogenación en catalizadores de níquel asume que el paso controlante es la reacción superficial entre el hidrogeno atómico y el aceite no adsorbido. En el sitio de reacción, el enlace  $\pi$  del aceite es quemi-sorbido sobre el catalizador permitiendo solo cis-adición del hidrogeno atómico a través del doble enlace. Un ejemplo del comportamiento de la velocidad de reacción para diferentes presiones se da en la **Figura 2.2.**

No hay competencia entre el hidrogeno atómico desorbido y el hidrogeno molecular porque son entidades diferentes, por consiguiente la presión del hidrogeno molecular no afecta al hidrogeno atómico. La competencia entre el hidrogeno atómico desorbido y el hidrogeno molecular por sitios sobre el enlace  $\pi$  quemi-sorbido del aceite no será significativa a menos que el hidrógeno molecular pueda de alguna forma reaccionar con dicho enlace. Con algunos catalizadores, a altas presiones, esta reacción competitiva del hidrogeno molecular puede ser significativa. En la **Figura 2.3.** se muestra el comportamiento de la constante de reacción cinética para el caso de un catalizador de níquel donde la influencia de la reacción con hidrógeno molecular fue significativa.

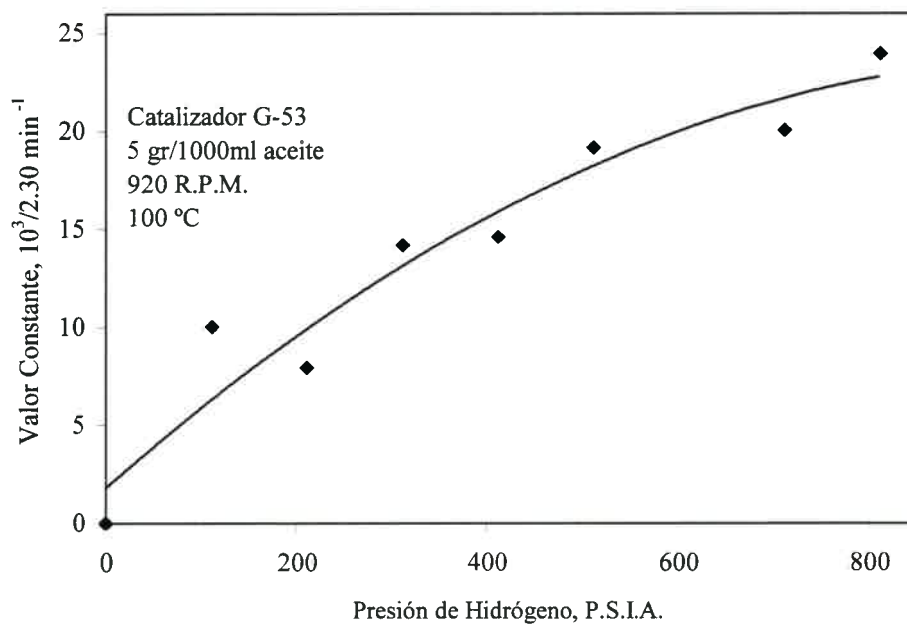


Figura 2.2. Velocidad de reacción a diferentes presiones (Wisniak,1987)

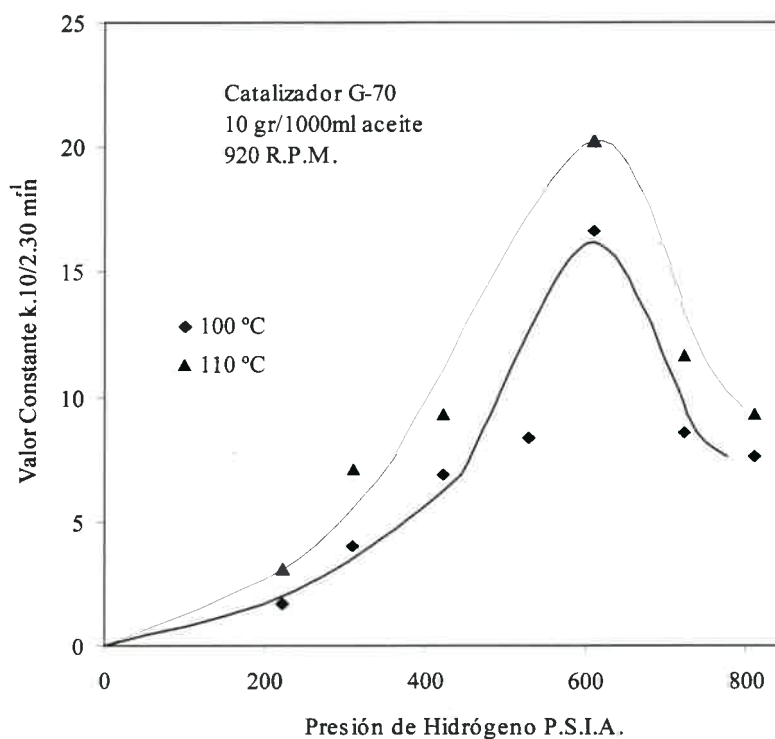
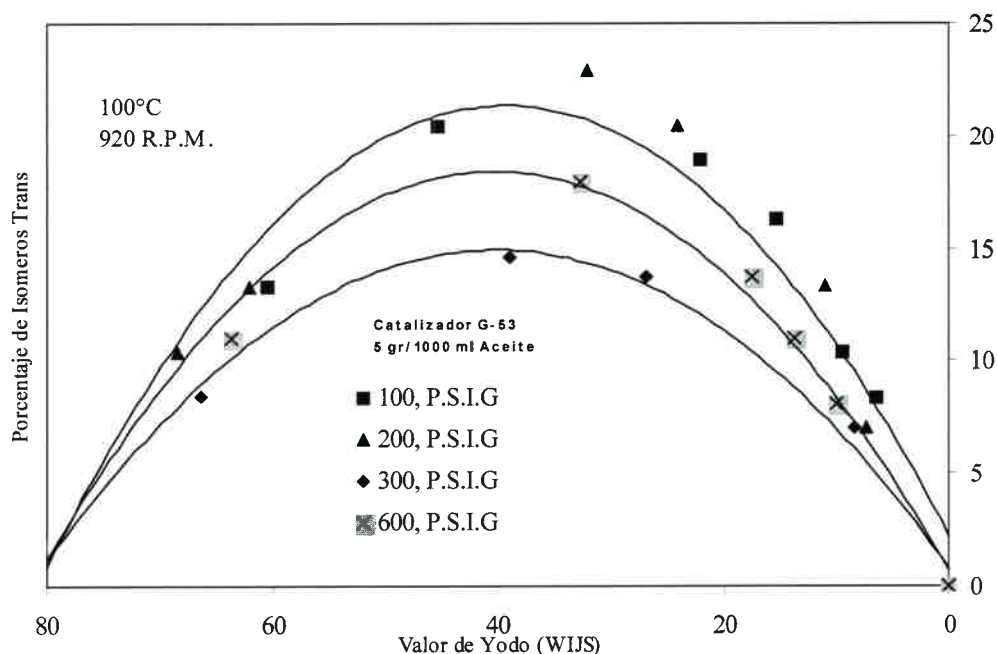


Figura 2.3. Efecto de la presión sobre la velocidad de hidrogenación para un catalizador G-70. (Wisniak,1987)



En general, para todos los catalizadores, a mayores presiones, menor formación de isómeros trans. Este comportamiento puede observarse en la **Figura 2.4**. Esto es probablemente debido a que a altas presiones la superficie acepta más de una capa monomolecular del gas adsorbido.



**Figura 2.4.** Influencia de la presión sobre la isomerización en un catalizador G-53 (Wisniak,1987)

Las presiones de trabajo estudiadas normalmente van de 0,8-4 atm. En general a menor presión el gas cubre menos superficie de catalizador, lo que disminuye la velocidad de reacción. A bajas velocidades de reacción la selectividad aumenta pero también aumentan los isómeros trans, lo cual es una desventaja importante para el uso alimenticio.

### **Grado de agitación**

La agitación en el reactor es necesaria para lograr un buen contacto entre el hidrógeno y el aceite sobre el catalizador. Por otra parte, la agitación permite que el catalizador se mantenga en suspensión, y de esta forma tener más superficie expuesta del mismo. Finalmente, la agitación permite facilitar la transferencia de masa y calor, lo que favorece a una mayor disponibilidad del hidrogeno, aumentando la velocidad de reacción.

Al aumentar la velocidad de reacción, se logra menor selectividad y una proporción de isómeros trans menor.

### ***Cantidad de catalizador***

La cantidad de catalizador influye en la velocidad de reacción. A mayor cantidad de catalizador, mayor superficie de catálisis expuesta, mayor será la velocidad de reacción. Esto ocurre hasta un cierto punto, donde el hidrógeno deja de disolverse lo suficientemente rápido y el efecto desaparece.

Por otra parte, a mayor cantidad de catalizador presente, la selectividad en la hidrogenación de aceites como girasol, soja, aumenta (con el subsiguiente aumento de isómeros trans, pero en forma más leve que con otros efectos que aumentan la selectividad).

### ***Tipo de catalizador***

El tipo de catalizador tiene una importante influencia sobre la velocidad de reacción. La actividad del catalizador depende en general del número de sitios activos (ya sean superficiales o en el interior de los poros). Cuando el catalizador es altamente selectivo, se reduce el grado de saturación sin llegar a la saturación total. Por ejemplo, en aceites con alto grado de linolénico, se reduce sustancialmente el linolénico sin producir demasiado esteárico. Esto permite obtener productos de alta estabilidad oxidativa, y con punto de fusión más bien bajos (grasas no tan duras).

Los catalizadores de níquel son los típicamente utilizados para hidrogenar aceites y grasas comestibles. La formación de isómeros trans por lo general no está relacionada con la selectividad. Sin embargo los catalizadores envenenados con azufre mostraron gran producción de isómeros trans. El azufre inhibe la capacidad del níquel de adsorber y disociar el hidrogeno molecular. Éste es el motivo por el que, más bien que hidrogenación, produce reacción de isomerización, dando altas cantidad de isómeros trans. Se producen así grasas con altos puntos de fusión y altos índices de iodo

Otro tipo de catalizadores utilizados son los de cobre-cromo, los cuales tienen una alta selectividad pero baja actividad. Por otra parte, estos catalizadores tienen la desventaja de ser altamente sensibles a distintos venenos del catalizador. En general son usados para hidrogenar aceite de soja el cual, parcialmente hidrogenado, es muy utilizado para ensaladas por ser muy estable.

Los metales preciosos (paladio, oro, bismuto) también son posibles catalizadores de hidrogenación. Son muy activos y más selectivos que los de níquel. La alta actividad de estos catalizadores permite trabajar a más bajas temperaturas de reacción. Como a menor temperatura se producen menos isómeros trans, estos metales ofrecen una alternativa muy promisoría, salvando el costo de los mismos. Como son tan activos se usan en pequeñas concentraciones (6 ppm frente a 200 ppm para níquel). Esto mejora el problema del costo, pero produce una dificultad adicional. El hecho de trabajar con bajas concentraciones de catalizador dificulta su posterior recuperación para reprocesar.

### ***Envenenamiento del catalizador***

Las impurezas que pueden venir con el hidrógeno como el monóxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno y el amoníaco son importantes venenos del catalizador de hidrogenación. Otras impurezas que pueden envenenar el catalizador son las que vienen con el aceite refinado, fundamentalmente los jabones, los compuestos de azufre, el agua como humedad del aceite, los ácidos grasos libres y los aceites minerales.

El azufre, en general promueve la isomerización trans. El fósforo estorba la salida de las moléculas grandes (como por ejemplo triglicéridos) de los poros del catalizador lo que disminuye la selectividad del catalizador (Hui, 1996).

La humedad y los ácidos grasos libres en general son desactivadores y disminuyen de esta manera la velocidad de reacción al reaccionar químicamente con el catalizador para formar jabones de níquel.

Reutilización del catalizador. El catalizador no puede ser utilizado indefinidamente ya que tiene un cierto tiempo de uso posible. Cada reutilización disminuye la selectividad y aumenta la isomerización trans, fundamentalmente por la presencia de venenos del catalizador. Si el catalizador es puesto en contacto con el aire después de su uso, esto aumenta aun más la formación de isómeros trans.

## **2.3. Equipos industriales**

### ***Características de los principales hidrogenadores disponibles comercialmente***

Los sistemas mas utilizados son los "batch" (discontinuos) por la mayor flexibilidad de la operación discontinua frente a la continua, fundamentalmente en casos

que se deba tener en cuenta la variabilidad de la materia prima. Hay dos tipos de equipamientos con diseños básicos batch o discontinuos:

- a- Con recirculación de hidrógeno previamente purificado.
- b- Del tipo “dead-end” (con agitación). Este es el más usado ya que requiere menos energía, posee mayor versatilidad y es más seguro.

#### *Parámetros de operación a controlar*

Entre los parámetros que se utilizan como control de la operación de hidrogenación se encuentran los siguientes:

- Cantidad de catalizador.
- Características del catalizador.
- Temperatura y presión de operación.
- Exceso de hidrogeno.
- Tiempo de hidrogenación

#### *Control de la hidrogenación*

El control de la operación industrial de hidrogenación través del producto final se lleva a cabo con distintas determinaciones, entre las que se cuentan: índice de grasa sólida, índice de iodo, punto de fusión, consumo de hidrógeno e índice de refracción. El índice de refracción es un indicador rápido del punto final. En general existe una relación entre el índice de iodo y el índice de refracción, dada por correlaciones específicas para cada aceite. Propiedades tales como el punto de fusión y la curva de sólidos tienen relación directa con la consistencia y funcionalidad del producto. La determinación del punto final de la operación de hidrogenación de aceites vegetales constituye un problema crítico. De mucha utilidad es la disponibilidad de sistemas de medición “on-line” para monitorear el índice de refracción, el cual se correlaciona con el índice de iodo para cada tipo de aceite. El índice de iodo es una medida directa del grado de saturación alcanzado en la reacción. También es usual la medición de la cantidad de hidrógeno utilizado como control de la operación (Kellens y Hendrix, 1998).

Las nuevas técnicas de medición de índice de refracción “on-line” utilizan fibra óptica para realizar mediciones mediante un mecanismo en el que la presencia del catalizador no es un inconveniente en la medición. Una muestra no filtrada circula permanentemente por el instrumento y un “display” electrónico muestra el índice de refracción y la temperatura. Mediante un software adecuado se convierte la lectura a una

temperatura estándar de referencia (usualmente 40-60 °C) para la cual el índice de refracción y el índice de iodo tienen una correlación conocida para cada aceite.

Dadas las características del funcionamiento discontinuo y la dificultad de alcanzar el punto final de reacción, la uniformidad de la calidad del producto final es un problema aún en estudio. Aun cuando en distintos ciclos se hidrogena bajo condiciones supuestamente uniformes hasta un mismo índice de iodo, siempre ocurren pequeñas variaciones que son inevitables y que conducen a distintas composiciones finales de la grasa y por consiguiente, con características diferentes. Por esta causa, en el funcionamiento discontinuo es usual la interrupción de la reacción cerca del valor final y el chequeo de la consistencia de la grasa obtenida antes de terminar la operación. Esto trae aparejado un enfriamiento del aceite, las pérdidas de hidrógeno ocasionadas por el venteo que permita detener la reacción, además del aumento del tiempo de operación (Hui, 1996).

Se ha podido constatar, tal como lo evidenciado en información bibliográfica, la problemática aquí planteada. En experiencias realizadas en nuestras instalaciones con reactores discontinuos de laboratorio y planta piloto con la finalidad de hidrogenar para obtener un producto con una dada curvas de sólidos, se pudo corroborar la existencia de una ventana de tiempo crítica, de muy corta duración, en la cual se encuentra el punto final de proceso. Esto implica la necesidad de un control muy estricto del tiempo de operación para obtener un producto con las características requeridas. Por esta razón resulta de suma utilidad disponer de una determinación analítica rápida para evaluar la calidad del producto.

## Capítulo 3

### Desarrollo Experimental

En este capítulo se detalla el equipamiento utilizado para llevar a cabo las pruebas experimentales, así como el protocolo de trabajo para los ensayos. Además se especifican las determinaciones analíticas utilizadas para el seguimiento de las experiencias y para la determinación de los productos obtenidos. Finalmente se presentan los resultados de los ensayos experimentales y el análisis estadístico de los valores obtenidos. Además se determina la correlación existente entre el índice de iodo y el índice de refracción, y entre el índice de refracción y el punto fusión.

#### 3.1. Descripción del equipamiento

Para llevar a cabo las experiencias de esta tesis se armó un sistema de reacción de escala laboratorio. El sistema de reacción está compuesto por los siguientes equipos:

##### Reactor tanque agitado

El reactor utilizado es un reactor marca PARR, construido totalmente en acero inoxidable, con capacidad máxima igual a 600 ml. Posee un agitador/mezclador en su eje vertical conteniendo dos rotores de tipo turbina inclinada, a diferentes alturas, las cuales pueden regularse según la cantidad y tipo de material a reaccionar. Posee un cierre superior hermético que permite trabajar tanto en vacío como en altas presiones (máximo: 6 bar abs.) Posee un sistema de introducción de gases en la parte inferior de la masa reaccionante, el cual se utiliza para burbujear el hidrógeno necesario como reactivo. En la parte superior contiene un conjunto de válvulas que permite su operabilidad para las distintas etapas involucradas en cada ensayo. Posee además un serpentín interior de enfriamiento y la posibilidad de calefacción externa. Mediante la inserción de una termocupla en el seno de la masa reaccionante se permite testear la temperatura en todo momento del ensayo. Posee además un manovacómetro para la indicación de la presión de operación.

### Motor del rotor

El motor que permite el movimiento del rotor se encuentra sujeto a un soporte y se encastra al eje del rotor por la parte superior del reactor.

### Camisa calefactora eléctrica

La camisa calefactora eléctrica se inserta en la parte exterior del reactor y permite la calefacción controlada de toda la operación. Esta conectada a un controlador automático de temperatura.

### Controlador de temperatura.

El control de temperatura programable es marca COLE PALMER. El control de temperatura es de tipo PID y se utilizan termocuplas tipo K o tipo J.

### Baño de calefacción/enfriamiento

Marca COLE PALMER de 6 lts de capacidad con rango de temperatura de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Posee control digital de temperatura.

### Bomba de vacío

Bomba de vacío marca DOSIVAC, del tipo de anillo de aceite. Máximo vacío alcanzado: 700 mmHg.

### Sistema de suministro de hidrógeno

Mediante un sistema de cañerías de polipropileno y de válvulas de regulación de presión de suministro al equipamiento de reacción se provee el hidrógeno (pureza 99,999%) necesario para la reacción utilizando cilindros de  $10\text{ m}^3$  de capacidad.

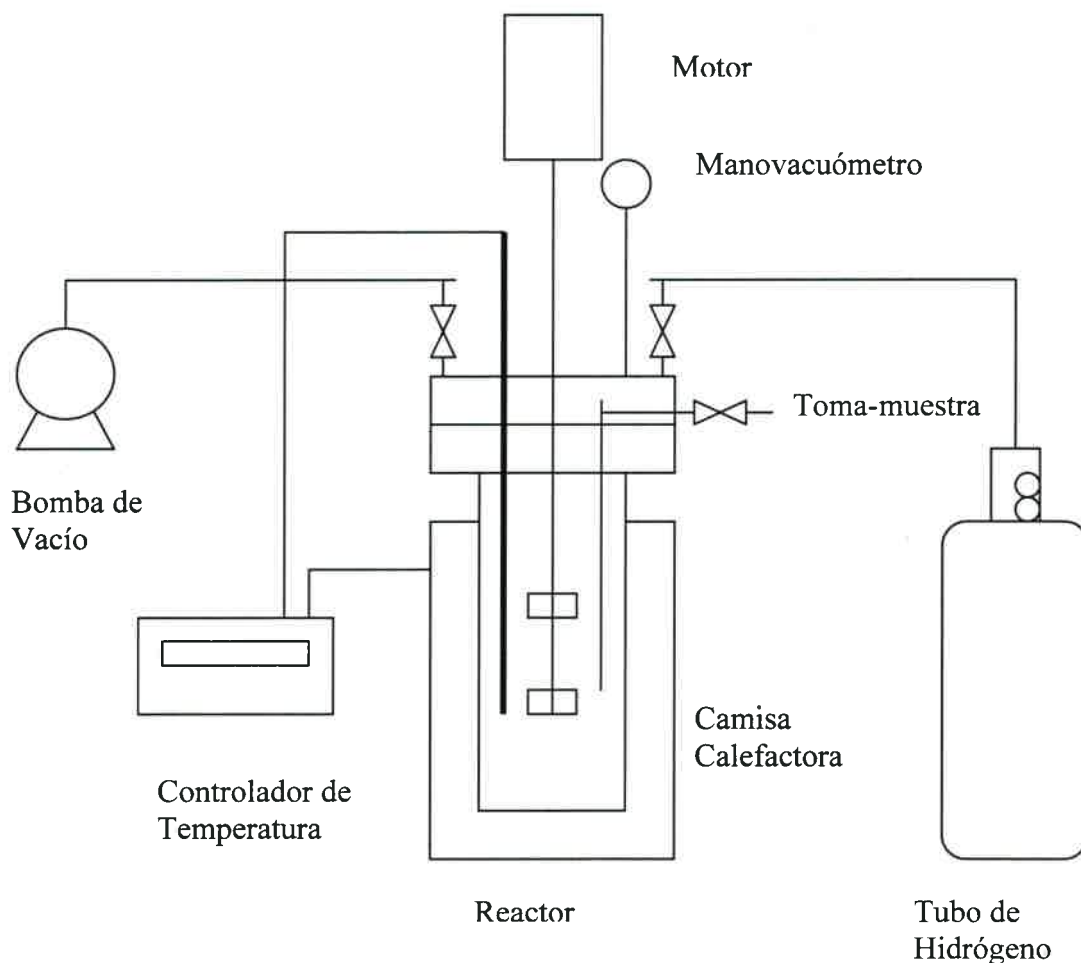
### Sistema de filtración de muestras

El filtrado de las muestras extraídas a cada tiempo de toma de muestra se filtra utilizando papel de filtro Whatman N°43, utilizando filtro Buschner de cerámica de 10 cm de diámetro y recipiente receptor tipo kitasato de 500 ml de capacidad, todo el proceso impulsado por la bomba de vacío.

Equipamiento complementario:

Refractómetro digital, estufa, balanza, equipamiento e instrumental básico de laboratorio.

En la **Figura 3.1** se muestra un esquema del equipamiento utilizado que detalla las partes involucradas en el proceso y su conexión.

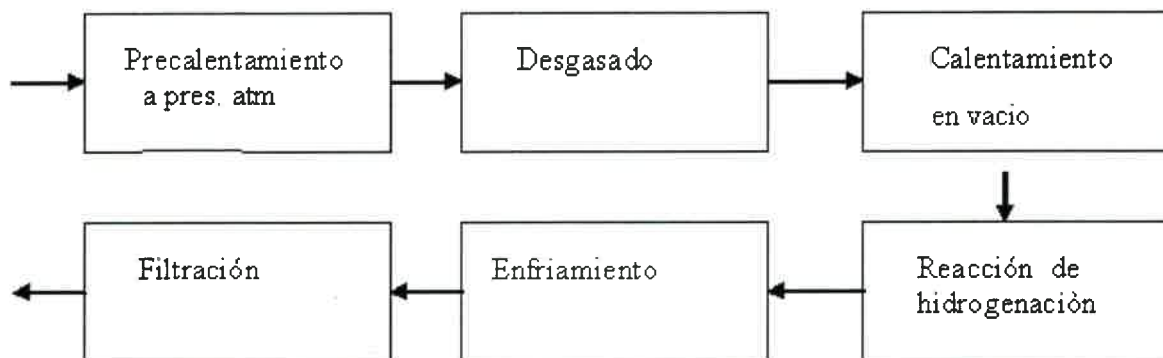


**Figura 3.1:** Esquema del equipamiento utilizado

### 3.2. Protocolo de trabajo para los ensayos de hidrogenación

El ensayo de hidrogenación se lleva a cabo en forma discontinua y requiere de operaciones previas a la misma, y operaciones posteriores a la reacción para la concreción de las experiencias. En modo esquemático en la **Figura 3.2** se muestran las operaciones desarrolladas y su secuencia.





**Figura 3.2.** Esquema de las operaciones desarrolladas en cada ensayo

A continuación se detallan los pasos llevados a cabo para la realización de cada ensayo de hidrogenación:

**Paso 1: Llenado del reactor.** Se debe ocupar aproximadamente  $\frac{3}{4}$  partes del volumen total del reactor. Se carga el aceite a hidrogenar y el catalizador a utilizar. Se cierra todo el sistema de reacción y se encastra la camisa calefactora y el motor del agitador. Se incorporan los accesos de hidrógeno y de vacío al sistema de reacción.

**Paso 2: Calentamiento a presión atmosférica.** Se debe calentar en forma gradual la masa reaccionante, agitando en forma permanente, hasta los 100 °C.

**Paso 3: Desgasado.** Se permite el desaireado o desgasado del sistema mediante la conexión al sistema de vacío para evitar futuras oxidaciones de los ácidos grasos.

**Paso 4: Calentamiento en vacío.** Se debe realizar bajo vacío un calentamiento gradual hasta la temperatura de reacción, manteniendo la agitación de la masa reaccionante.

**Paso 5: Suministro de hidrógeno.** Una vez alcanzada la temperatura de reacción se comienza a introducir hidrógeno en un flujo tal que produzca la presión de trabajo planificada. El inicio de este paso es considerado tiempo cero de reacción.

**Paso 6: Toma de muestras.** Cada 15 minutos y hasta los 90 minutos de reacción, se abre la válvula de toma de muestras y se extraen aproximadamente 30 ml de muestra.

**Paso 7: Filtrado de las muestras.** Las muestras extraídas a distintos tiempos deben ser procesadas en caliente para evitar su solidificación. Deben ser filtradas en vacío para separar el producto de hidrogenación del catalizador suspendido.

### 3.3. Determinaciones analíticas

Las muestras obtenidas en los ensayos de hidrogenación son analizadas en el laboratorio para determinar: índice de refracción, índice de iodo y punto de fusión. Se siguieron los protocolos normalizados de la *American Oil Chemist's Society* (AOCS, 1994) para cada una de las determinaciones. Las normas AOCS de cada tipo de determinación se detallan a continuación:

Índice de iodo: AOCS Cd 1-25 (89)

Índice de refracción: AOCS Cc 7-25 (89)

Punto de fusión: AOCS Cc 1-25 (89)

### 3.4. Condiciones operativas

Se utilizó aceite de jojoba refinado proveniente de dos proveedores regionales. El catalizador utilizado es adecuado para la hidrogenación parcial y total de aceites comestibles, presentado en forma de esferas de 5 mm de diámetro, marca PRICAT Modelo 9910 (25% óxido de níquel en estearina), de alta actividad, selectividad media y alta resistencia al envenenamiento. La proporción de catalizador utilizada varió en el rango de 0,2 - 0,6% (porcentaje másico de catalizador en aceite), dependiendo de la experiencia llevada a cabo. La presión de operación varió en el rango 2 - 4 atmósferas absolutas y las temperaturas entre 120 – 200 °C. La velocidad del agitador para este equipamiento es de 1425 rpm.

### 3.5. Experiencias

Se llevaron a cabo 3 conjuntos de experiencias para cumplir con los siguientes objetivos:

*Análisis del efecto de condiciones operativas en la reacción de hidrogenación.*

Con el objetivo de determinar qué variables ensayadas tienen efecto significativo en el producto de reacción, y qué tipo de efecto ejercen, las variables operativas seleccionadas para el análisis de su efecto son la temperatura de reacción, la presión y la cantidad de

catalizador. Existen antecedentes en la literatura relacionados al efecto de estas variables sobre otros aceites que justifican esta primera selección de variables (Hui, 1996).

*Análisis de la relación entre el índice de iodo y el índice de refracción, y entre el índice de iodo y el punto de fusión.*

Tal como se explicó en el Capítulo 2, el índice de refracción es un indicador rápido del punto final y es de mucha utilidad como control de la operación del reactor. La relación entre el índice de iodo y el índice de refracción está dada por correlaciones específicas para cada tipo aceite. Por otra parte, el punto de fusión tiene relación directa con la consistencia y funcionalidad del producto y es de mucha utilidad su relación con el índice de iodo.

*Estudio cinético de la reacción de hidrogenación*

Con el objetivo de realizar un análisis teórico-experimental del modelado cinético de la operación de hidrogenación se han realizado un conjunto de experiencias complementarias que permitan determinar las constantes específicas de reacción así como las energías de activación y factores pre-exponenciales para esta reacción. Este tema se desarrollará en el Capítulo 4.

### 3.6. Análisis del efecto de condiciones operativas en la reacción de hidrogenación.

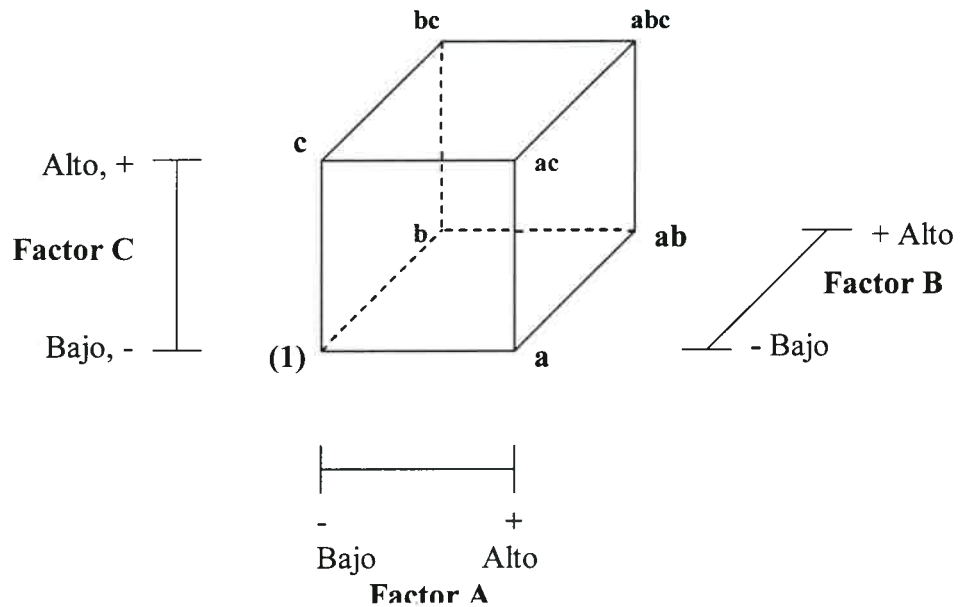
*Diseño experimental seleccionado*

Se ha seleccionado un diseño factorial  $2^3$  con dos réplicas para cada una de las variables seleccionadas como factores: temperatura, presión y porcentaje de catalizador. Las experiencias fueron realizadas en forma aleatoria (Montgomery, 1991). La variable observada elegida como un indicador del avance de la reacción de hidrogenación es el índice de iodo o valor de iodo (VI). Los valores empleados para cada una de las variables experimentales analizadas se muestran en la **Tabla 3.1**.

**Tabla 3.1:** Límites de los factores analizados.

	Temperatura °C	Presión atm. abs	% catalizador
Nivel Inferior	120	2	0,2
Nivel Superior	200	4	0,6

En la **Figura 3.3** se muestra el cubo correspondiente al diagrama experimental realizado. Los vértices del cubo representan las ocho combinaciones de tratamientos de un diseño factorial  $2^3$ .



**Figura 3.3:** Diagrama estadístico-experimental.

**Tabla 3.2:** Combinaciones de tratamientos del diseño factorial  $2^3$ .

Corridas	A	B	C	Combinaciones de tratamientos
1	-	-	-	(1)
2	+	-	-	a
3	-	+	-	b
4	+	+	-	ab
5	-	-	+	c
6	+	-	+	ac
7	-	+	+	bc
8	+	+	+	abc

Utilizando como notación indicativa de los niveles de cada factor la siguiente: “-” indica el valor más bajo o nivel inferior del factor y “+” el nivel superior, y denotando como A, B y C a los tres factores: temperatura, cantidad de catalizador y presión, la **Tabla 3.2** establece las combinaciones de tratamientos factibles.

Para el análisis de los resultados experimentales se emplearon las variables codificadas  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  definidas de la siguiente manera:

$$x_1 = \frac{T - (T_{baja} + T_{alta}) / 2}{(T_{baja} - T_{alta}) / 2} \tag{3.1}$$

$$x_2 = \frac{C - (C_{baja} + C_{alta}) / 2}{(C_{baja} - C_{alta}) / 2} \tag{3.2}$$

$$x_3 = \frac{P - (P_{baja} + P_{alta}) / 2}{(P_{baja} - P_{alta}) / 2} \tag{3.3}$$

siendo  $T$  la temperatura en °C,  $C$  la cantidad de catalizador en % másico relativo catalizador /aceite, y  $P$  la presión en atmósferas absolutas.

El modelo de regresión, expresado en variables codificadas, obtenido del diseño factorial  $2^3$  es de la forma:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1x_2 + b_5x_1x_3 + b_6x_2x_3 + b_7x_1x_2x_3 + \epsilon \tag{3.4}$$

donde  $y$  representa la respuesta de interés,  $b_0$  a  $b_7$  son los parámetros del modelo y  $\epsilon$  representa el residuo o error de la estimación. Estos parámetros se evalúan a través de los datos experimentales empleando regresión multiparamétrica lineal. Los valores de los parámetros  $b_1$  a  $b_7$  corresponden a la mitad de los efectos principales e interacciones en tanto que  $b_0$  cuantifica el efecto promedio.

Además del uso para la nomenclatura de la combinación de tratamientos, las variables a, b y c representan las sumas de las variables observadas en las distintas réplicas para cada tratamiento. De esta manera, el valor del efecto promedio del factor A puede deducirse como un contraste entre las cuatro combinaciones de tratamientos en la cara derecha del cubo de la **Figura 3.3** (donde A se halla en el nivel más alto) y las cuatro de la izquierda (donde A se encuentra en el nivel más bajo), lo cual es equivalente a:

$$A = \frac{1}{4n}(a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc) \quad (3.5)$$

El valor  $n$  representa el número de réplicas. En forma similar, el efecto B es un contraste entre las cuatro combinaciones de tratamiento de la cara anterior del cubo y las de la cara posterior. Esto conduce a:

$$B = \frac{1}{4n}(b + ab + bc + abc - (1) - a - c - ac) \quad (3.6)$$

El efecto C es un contraste entre las cuatro combinaciones de tratamientos en la cara superior del cubo y las de la cara inferior, esto es:

$$C = \frac{1}{4n}(c + ac + bc + abc - (1) - a - b - ab) \quad (3.7)$$

Una media de la interacción AB es la diferencia entre los efectos promedio de A a los dos niveles de B. Por convención, la mitad de dicha diferencia es definida como interacción AB. Con lo cual:

$$AB = \frac{1}{4n}(abc + ac + c + (1) - bc - b - ac - a) \quad (3.8)$$

Aplicando el mismo criterio para la determinación de los efectos interactivos AC y BC las ecuaciones resultantes son:

$$AC = \frac{1}{4n}((1) + b + ac + abc - a - ab - c - bc) \quad (3.9)$$

$$BC = \frac{1}{4n}((1) + a + bc + abc - b - ab - c - ac) \quad (3.10)$$

La interacción ABC se define como la diferencia promedio entre la interacción AB para los dos niveles distintos de C. De este modo, la ecuación resultante es:

$$ABC = \frac{1}{4n}(abc + c + b + a - (1) - bc - ac - ab) \quad (3.11)$$

Para confirmar la magnitud de los efectos calculados, se debe llevar a cabo un análisis de varianza. En la **Tabla 3.3** se resumen los cálculos para el análisis de varianza para el diseño factorial  $2^3$ .

**Tabla 3.3:** Análisis de varianza para el diseño factorial  $2^3$ .

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Fo
<i>A</i>	$SS_A$	$(n-1)$	$MS_A$	$MS_A/MS_E$
<i>B</i>	$SS_B$	$(n-1)$	$MS_B$	$MS_B/MS_E$
<i>C</i>	$SS_C$	$(n-1)$	$MS_C$	$MS_C/MS_E$
<i>AB</i>	$SS_{AB}$	$(n-1) (n-1)$	$MS_{AB}$	$MS_{AB}/MS_E$
<i>AC</i>	$SS_{AC}$	$(n-1) (n-1)$	$MS_{AC}$	$MS_{AC}/MS_E$
<i>BC</i>	$SS_{BC}$	$(n-1) (n-1)$	$MS_{BC}$	$MS_{BC}/MS_E$
<i>ABC</i>	$SS_{ABC}$	$(n-1) (n-1) (n-1)$	$MS_{ABC}$	$MS_{ABC}/MS_E$
<i>Error</i>	$SS_E$	$nnn(n-1)$	$MS_E$	
<i>Total</i>	$SS_T$	$nnn-1$	$MS_T$	

La media de cuadrados se obtiene del cociente entre la suma de cuadrados y los grados de libertad respectivos de cada efecto. El cociente Fo corresponde a una distribución  $F_{(grados\ libertad\ numerador),(grados\ de\ libertad\ denominador)}$ , indicando que un valor Fo mayor al de la distribución respectiva denota una significancia del efecto correspondiente, al nivel de significancia deseado (1% en este caso).

Las ecuaciones para obtener las sumas de cuadrados respectivas para  $n$  réplicas son las siguientes:

$$SS_A = \sum_{i=1}^n \frac{y_{i...}^2}{nnn} - \frac{y_{...}^2}{nnnn} \tag{3.12}$$

donde la posición de los subíndices de la variable observada  $y_{ijkl}$  corresponden a los factores A, B y C para las primeras 3 posiciones, en dicho orden, y la última posición está reservada para las réplicas de cada tratamiento. El punto en la posición subíndice de la variable observada indica la suma total por efecto o tratamiento. A continuación las restantes ecuaciones para el cálculo de las sumas de cuadrados:

$$SS_B = \sum_{i=1}^n \frac{y_{.i.}^2}{nnn} - \frac{y_{...}^2}{nnnn} \tag{3.13}$$

$$SS_C = \sum_{i=1}^n \frac{y_{..i}^2}{nnn} - \frac{y_{...}^2}{nnnn} \tag{3.14}$$

$$SS_{AB} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{y_{ij}^2}{nn} - \frac{y_{...}^2}{nnnn} - SS_A - SS_B \tag{3.15}$$

$$SS_{AC} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{y_{i.j}^2}{nn} - \frac{y_{...}^2}{nnnn} - SS_A - SS_C \tag{3.16}$$

$$SS_{BC} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{y_{.ij}^2}{nn} - \frac{y_{...}^2}{nnnn} - SS_B - SS_C \tag{3.17}$$

$$SS_{ABC} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{y_{i..}^2}{n} - \frac{y_{...}^2}{nnnn} - SS_A - SS_B - SS_C - SS_{AB} - SS_{BC} - SS_{AC} \tag{3.18}$$

$$SS_T = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \frac{y_{ijkl}^2}{nnnn} - \frac{y_{...}^2}{nnnn} \tag{3.19}$$

La suma de cuadrados del error se obtiene a partir del error total al cual se restan las restantes sumas de cuadrados.

*Resultados experimentales*

Se realizaron 16 experiencias de reacción para el diseño factorial 2<sup>3</sup> seleccionado, correspondiendo a las 8 diferentes combinaciones de tratamientos y sus respectivas réplicas.

En la **Tabla 3.4** se muestran los resultados experimentales del avance de reacción expresados como índice de iodo en función del tiempo para 120 °C de temperatura de reacción y 0,2-0,6% de catalizador.

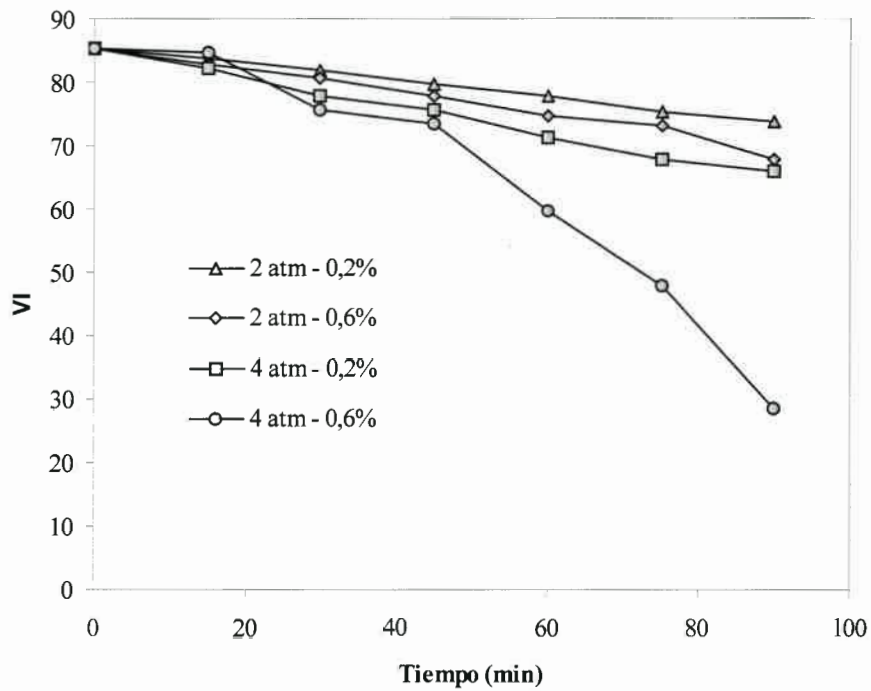
**Tabla 3.4:** Resultados experimentales de valor de iodo\*. T=120 °C

Tiempo (min)	0,2% catalizador		0,6% catalizador	
	Presión 2 atm	Presión 4 atm	Presión 2 atm	Presión 4 atm
0	85,7	85,7	85,7	85,7
15	84,0	82,6	83,0	84,5
30	82,1	78,4	80,5	75,9
45	80,0	75,9	78,5	73,9
60	78,0	71,9	74,7	61,0
75	75,9	68,0	72,9	48,5
90	74,0	66,2	67,8	32,2

\*Valor de iodo: media de dos replicas.



La gráfica de la **Figura 3.4** permite observar que el efecto sobre la velocidad específica es más marcado en condiciones de alta presión y mayor concentración de catalizador.



**Figura 3.4:** Resultados experimentales de valor de iodo. T=120 °C

En la **Tabla 3.5** se muestran los resultados obtenidos en las experiencias llevadas a cabo a 200 °C y 0,2-0,6% de catalizador.

**Tabla 3.5.** Resultados experimentales de valor de iodo\*. T=200 °C

Tiempo (min)	0.2% catalizador		0.6% catalizador	
	Presión 2 atm	Presión 4 atm	Presión 2 atm	Presión 4 atm
0	85,7	85,7	85,7	85,7
15	70,9	66,9	67,5	55,6
30	60,3	50,0	53,2	36,1
45	54,0	26,6	35,5	14,7
60	45,1	11,6	21,1	4,5
75	35,7	6,8	15,6	2,1
90	27,2	2,6	6,0	1,6

\*Valor de iodo: media de dos replicas

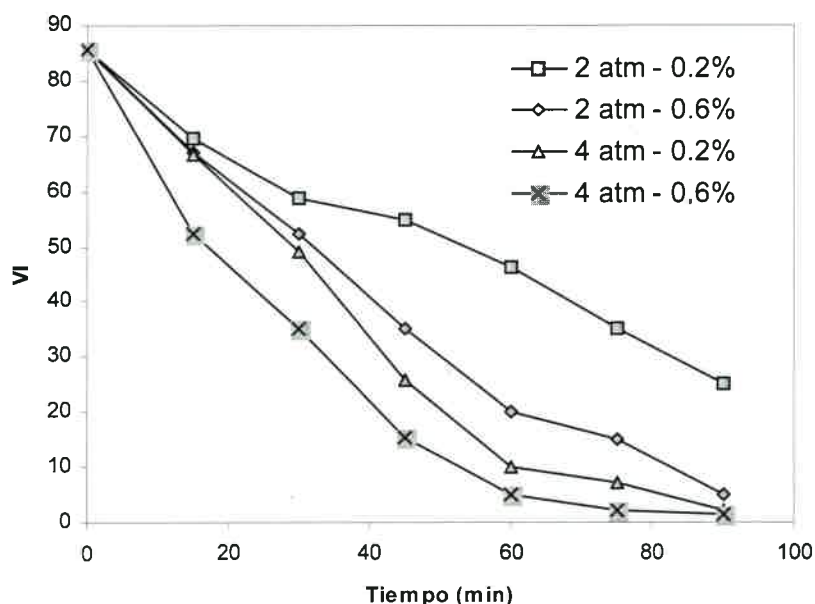


Figura 3.5. Resultados experimentales de valor de iodo.  $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Se observa en la **Figura 3.5** que el grado de saturación logrado a esta temperatura es notoriamente mayor que en los ensayos a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  de temperatura de reacción. A través de estos resultados se puede concluir que la temperatura es una de las variables de mayor influencia en la velocidad de hidrogenación. En general, a mayor temperatura la velocidad de reacción aumenta lo que queda evidenciado por la dependencia de la constante de velocidad específica con la temperatura. Pero, a mayor temperatura disminuye la solubilidad del hidrógeno en el aceite, dificultando el contacto del hidrógeno con el aceite en la superficie del catalizador, de manera que son dos efectos contrapuestos. Por otra parte, ambas causas conducen a que la concentración de hidrógeno en el catalizador disminuya a mayor temperatura.

El efecto de la presión depende de las características del catalizador utilizado. El mecanismo aceptado de doble hidrogenación en catalizadores de níquel asume que el paso controlante es la reacción superficial entre el hidrogeno atómico y el aceite no adsorbido. En general a menor presión el gas cubre menos superficie de catalizador, lo que disminuye la velocidad de reacción, efecto comprobado en los resultados experimentales obtenidos.

La cantidad de catalizador también influye en la velocidad de reacción. A mayor cantidad de catalizador, mayor superficie de catálisis expuesta, y mayor será la velocidad

de reacción. No obstante esto ocurrirá hasta un cierto punto, donde el hidrógeno deje de disolverse lo suficientemente rápido y este efecto desaparecerá.

En las **Tablas 3.6** y **3.7** se muestran los resultados experimentales de punto de fusión a distintos tiempos de reacción en las condiciones operativas propuestas.

**Tabla 3.6:** Resultados experimentales de punto de fusión (°C). T=120 °C

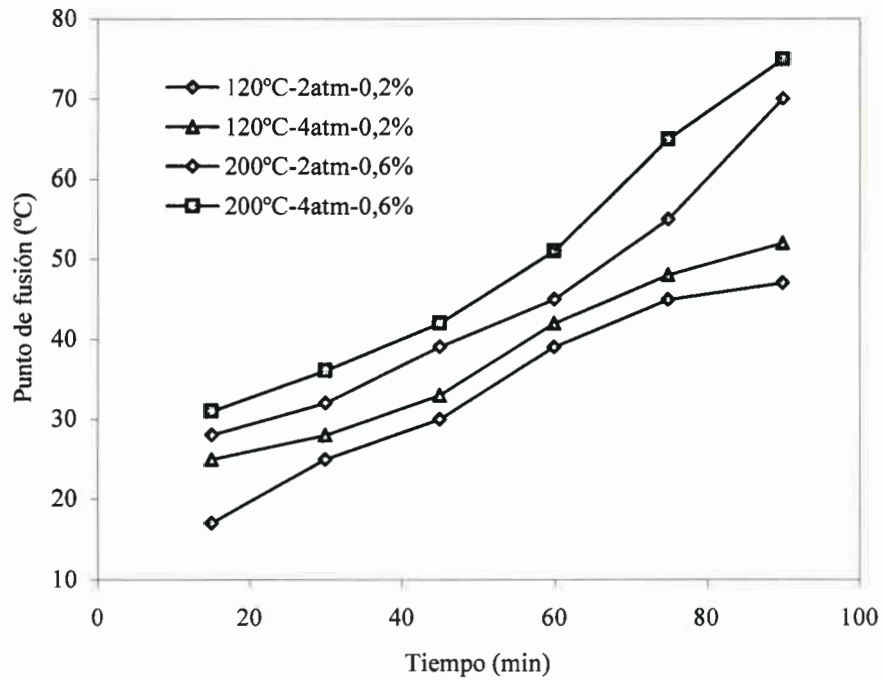
Tiempo (min)	0,2% catalizador		0,6% catalizador	
	Presión 2 atm	Presión 4 atm	Presión 2 atm	Presión 4 atm
15	17	25	20	26
30	25	28	23	33
45	30	33	33	36
60	39	42	41	42
75	45	48	45	49
90	47	52	50	56

Se observa que a 120 °C no se lograron altos puntos de fusión, lo que se evidenció visualmente en la poca dureza y consistencia de las ceras finales obtenidas.

**Tabla 3.7:** Resultados experimentales de punto de fusión (°C). T=200 °C

Tiempo (min)	0,2% catalizador		0,6% catalizador	
	Presión 2 atm	Presión 4 atm	Presión 2 atm	Presión 4 atm
15	38	29	28	31
30	40	35	32	36
45	47	44	39	42
60	52	52	45	51
75	57	65	55	65
90	65	72	70	75

En la **Figura 3.6** se observa la variación del punto de fusión con el tiempo de reacción para cuatro condiciones operativas diferentes. A mayor punto de fusión mayor grado de consistencia se espera del aceite hidrogenado, efecto demostrado según los resultados obtenidos. El punto de fusión es un parámetro representativo del aspecto físico de la grasa o cera obtenida.



**Figura 3.6.** Resultados experimentales de punto de fusión.

La **Figura 3.7** muestra un contraste entre muestras con distinto punto de fusión obtenidas en una de las experiencias llevadas a cabo.



**Figura 3.7:** Aspecto visual de muestras con distintos puntos de fusión.

*Resultados del análisis estadístico*

La **Tabla 3.8** muestra los resultados del análisis de varianza llevado a cabo para el diseño experimental propuesto para un tiempo de reacción de 30 minutos.

**Tabla 3.8:** Tabla de análisis de varianza para tiempo de reacción: 30 min.

Fuente de Variación	Suma Cuadrados	Grados Libertad	Media Cuadrados	Fo
A	3433,96	1	3433,96	3239,6
B	147,62	1	147,62	139,3
C	311,52	1	311,52	293,9
AB	72,25	1	72,25	68,2
AC	81	1	81	76,4
BC	16,40	1	16,40	15,5
ABC	12,96	1	12,96	12,2
Error	8,48	8	1,06	
Total	4084,19	15		

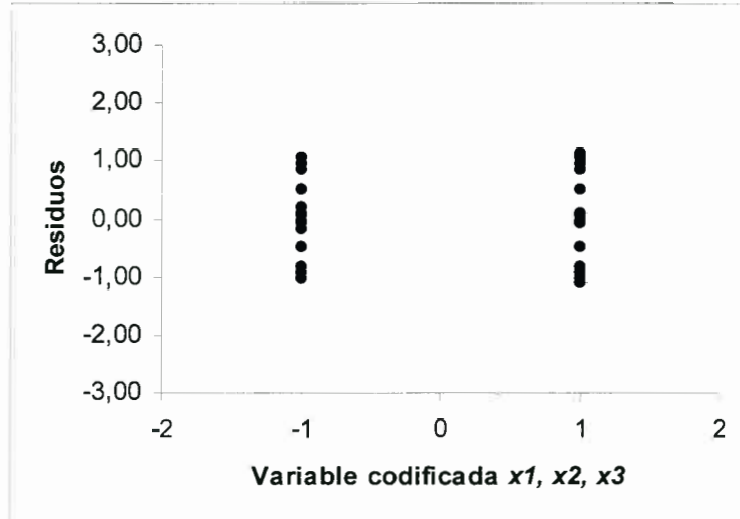
La **Tabla 3.9** da los coeficientes de regresión obtenidos para el tiempo de reacción de 30 minutos, según se muestran en la ecuación (3.4), considerando un nivel de significancia del 1%.

**Tabla 3.9:** Coeficientes de regresión para tiempo de reacción: 30 min.

	Valor del Coeficiente de Regresión*
b0	64,49
b1	-14,65
b2	-3,04
b3	-4,41
b4	-2,13
b5	-2,25
b6	-1,01
b7	-0,90

\*Significativos al 1%

La distribución de residuos para las variables codificadas se muestra en la **Figura 3.8**, evidenciando buena uniformidad en los resultados.



**Figura 3.8:** Distribución de residuos para las variables codificadas  $x_i$  en el nivel inferior (-1) y el superior (+1). Tiempo: 30 min.

El análisis de varianza para el tiempo de reacción igual a 60 minutos se muestra en la **Tabla 3.10**.

**Tabla 3.10:** Tabla de análisis de varianza para tiempo de reacción: 60 min.

Fuente de Variación	Suma Cuadrados	Grados Libertad	Media Cuadrados	Media Fo
A	10383,61	1	10383,61	5862,3
B	501,76	1	501,76	283,3
C	1204,09	1	1204,09	679,8
AB	66,42	1	66,42	37,5
AC	223,50	1	223,50	126,2
BC	19,80	1	19,80	11,2
ABC	144	1	144	81,3
Error	14,17	8	1,77	
Total	12557,35	15		

Los coeficientes de regresión obtenidos para este tiempo (60 minutos) de reacción se muestran en la **Tabla 3.11**. El coeficiente  $b_6$  no fue significativamente diferente a cero,

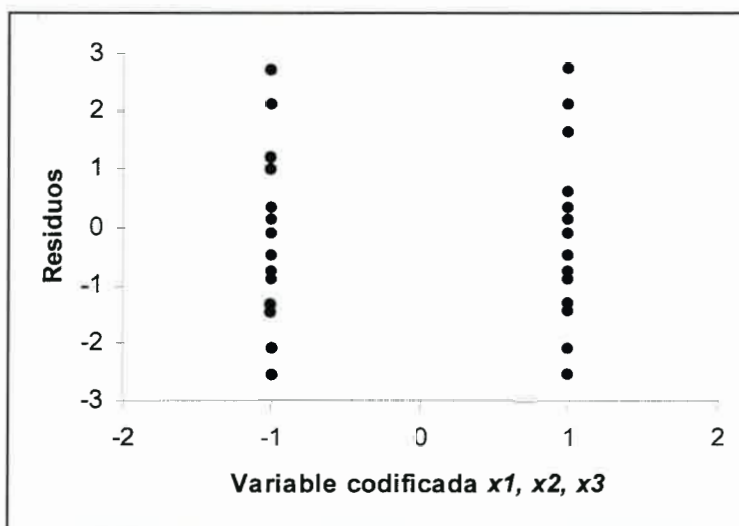
por lo que a este tiempo se considera que la interacción 2-3 (porcentaje de catalizador - presión) puede ser despreciada.

**Tabla 3.11:** Coeficientes de regresión para tiempo de reacción 60 min.

Valor del Coeficiente de Regresión*	
b0	45,91
b1	-25,48
b2	-5,60
b3	-8,68
b4	-2,04
b5	-3,74
b6	0,00
b7	3,00

\*Significativos al 1 %

La distribución de residuos para las variables codificadas se muestra en la **Figura 3.9**, evidenciando buena uniformidad aunque un poco mayor dispersión que en tiempo de 30 minutos.



**Figura 3.9:** Distribución de residuos para las variables codificadas  $x_i$  en el nivel inferior (-1) y el superior (+1). Tiempo: 60 min.

Finalmente, la **Tabla 3.12** muestra el análisis de varianza para un tiempo de reacción de 90 minutos considerado como tiempo final de la reacción dada la dureza de la cera en las condiciones más extremas.

**Tabla 3.12:** Tabla de análisis de varianza para tiempo de reacción: 90 min.

Fuente de Variación	Suma Cuadrados	Grados Libertad	Media Cuadrados	Fo
A	10160,64	1	10160,64	2198,1
B	1004,89	1	1004,89	217,4
C	1332,25	1	1332,25	288,2
AB	81	1	81	17,5
AC	50,41	1	50,41	10,9
BC	13,69	1	13,69	3,0
ABC	595,36	1	595,36	128,8
Error	36,98	8	4,6225	
Total	13275,22	15		

La **Tabla 3.13** muestra los coeficientes de regresión para el tiempo final de reacción de 90 minutos, encontrándose no significativos los coeficientes  $b_5$  y  $b_6$ , correspondientes a los efectos combinados 1-3 y 2-3 (temperatura-presión y % de catalizador-presión).

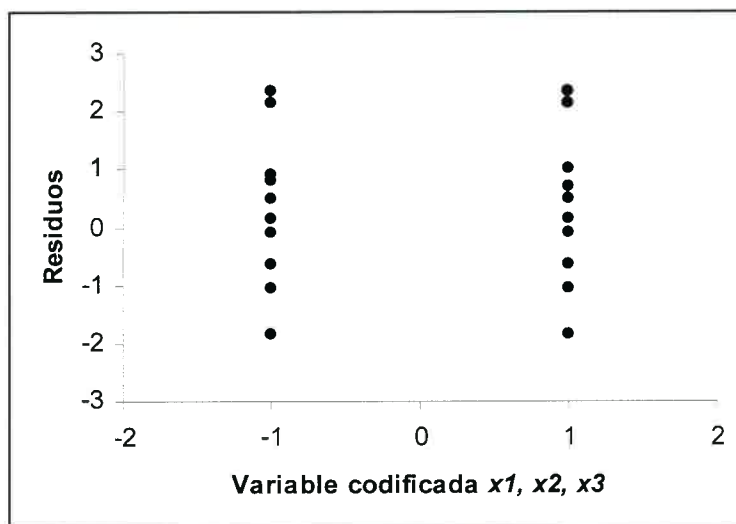
**Tabla 3.13:** Coeficientes de regresión para tiempo de reacción 90 min.

	Valor del Coeficiente de Regresión*
$b_0$	34,7
$b_1$	-25,2
$b_2$	-7,92
$b_3$	-9,12
$b_4$	2,25
$b_5$	0
$b_6$	0
$b_7$	6,1

\*Significativos al 1 %



La distribución de residuos para las variables codificadas se muestra en la **Figura 3.10**, evidenciando buena uniformidad.



**Figura 3.10:** Distribución de residuos para las variables codificadas  $x_i$  en el nivel inferior (-1) y el superior (+1). Tiempo: 90 min.

Para los tres tiempos analizados, se llevaron a cabo las correspondientes comprobaciones de probabilidad normal de los residuos y varianza constante de los mismos (Montgomery, 1991).

### 3.7. Relación entre el índice de refracción, punto de fusión e índice de iodo

Para determinar la relación entre índice de refracción y punto de fusión e índice de iodo, se realizaron las experiencias que figuran en la **Tabla 3.14** Las experiencias se realizaron a una presión de 1 atm manométrica y a dos temperaturas: 120 °C y 200 °C. El catalizador se utilizó en una proporción másica de 0,2%.

En base a estos datos se han realizado los **Figuras 3.11 a 3.14**. En la **Figura 3.11** se muestra la variación del índice de iodo con el tiempo de reacción. Estas gráficas son indicativas de la velocidad de reacción global, ya que no se distingue qué componente ha sido hidrogenado sino la cantidad total de dobles enlaces que se han hidrogenado.

Puede observarse que, tal como se espera por criterios teóricos previos, la temperatura influye en la velocidad de reacción, es decir un aumento de la temperatura produce un aumento en la velocidad, tanto de las etapas de transferencia de masa como de reacción química.

Tabla 3.14: Resultados experimentales

Tiempo (min.)	Temperatura de reacción: 120 °C			Temperatura de reacción: 200 °C		
	Índice de iodo	Punto de fusión(°C)	Índice de refracción	Índice de iodo	Punto de fusión(°C)	Índice de refracción
0	82,74	-	1,45161	82,74	-	1,45161
15	73,59	17	1,45121	69,70	38	1,45071
30	65,55	25	1,45113	60,20	40	1,45046
45	59,22	30	1,45103	58,13	47	1,44979
60	54,12	39	1,45076	49,98	52	1,44918
75	49,10	45	1,45030	35,01	57	1,44837
90	43,39	47	1,45028	25,10	65	1,44666

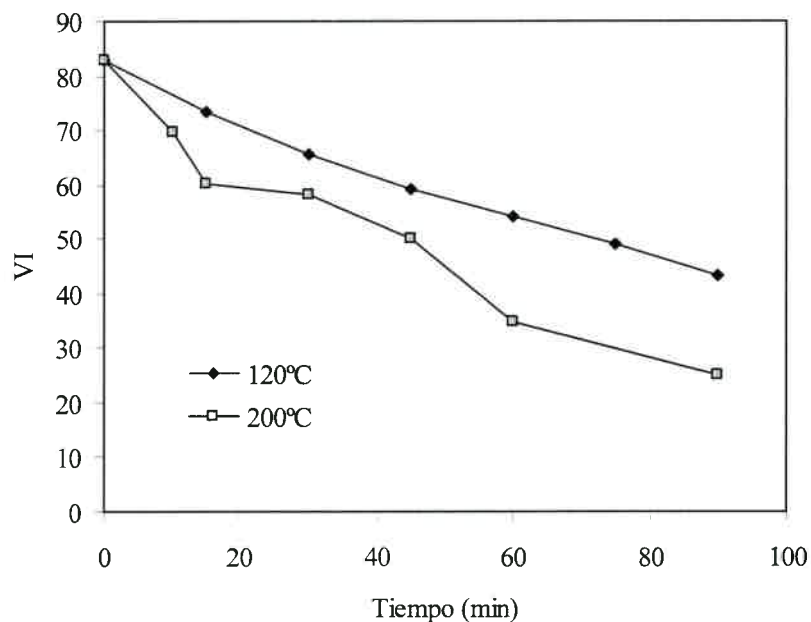
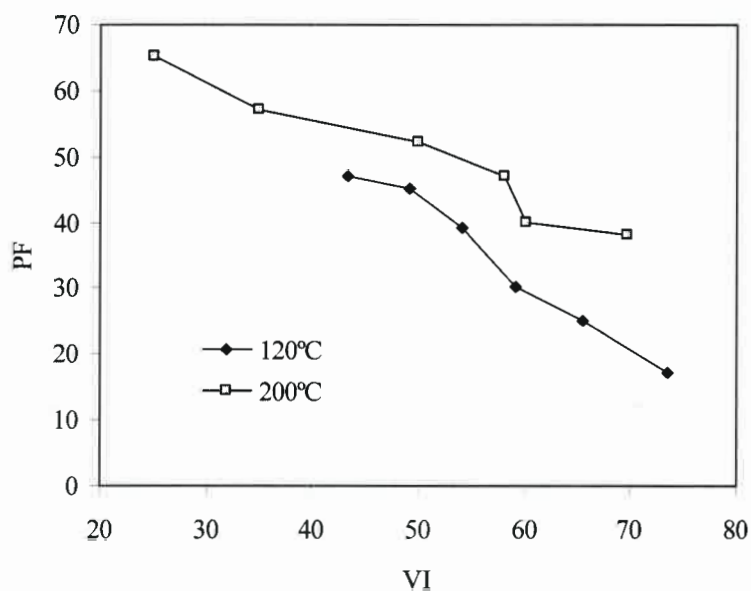


Figura 3.11: Variación del Valor de Iodo (VI) con el Tiempo a 120 °C y 200 °C

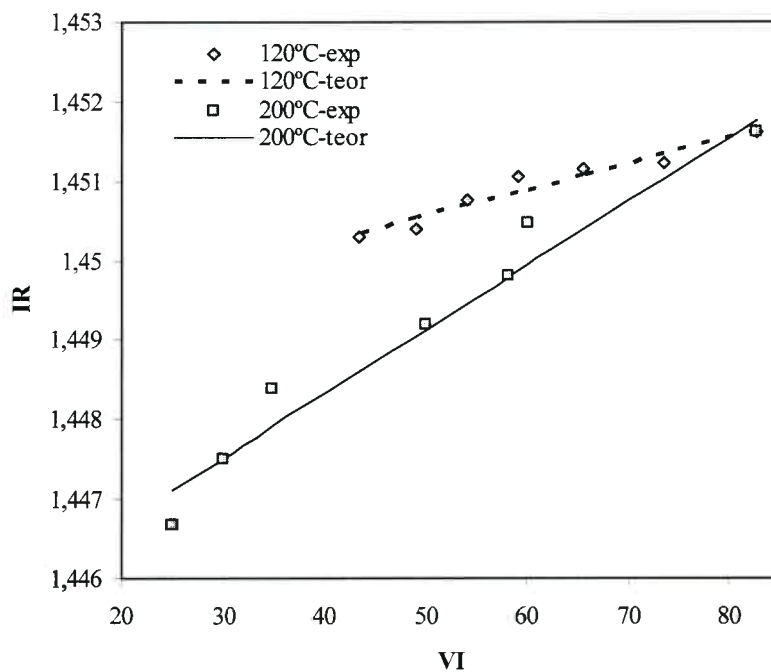
En la **Figura 3.12** se muestra la relación entre el índice de iodo y el punto de fusión. Estas gráficas evidencian la diferencia en la selectividad de la reacción. A menor temperatura es mayor la disponibilidad de hidrogeno y por consiguiente son distintos los

compuestos que se hidrogenan. En este caso la especificidad se inclinó por un producto de mayor punto de fusión a menor temperatura, para un mismo grado de hidrogenación.



**Figura 3.12:** Variación del Valor de Iodo con el Punto de Fusión a 120 °C y 200 °C

La **Figura 3.13** muestra la variación del índice de refracción con el índice de iodo. La relación de linealidad existente, cuyos coeficientes se muestran en la **Tabla 3.15**, permite realizar el seguimiento del avance de la reacción de hidrogenación en tiempo real valiéndose de la rapidez y sencillez de la determinación del índice de refracción mediante el uso de un refractómetro.



**Figura 3.13:** Variación del Valor de Iodo con el Índice de Refracción a 120 °C y 200 °C

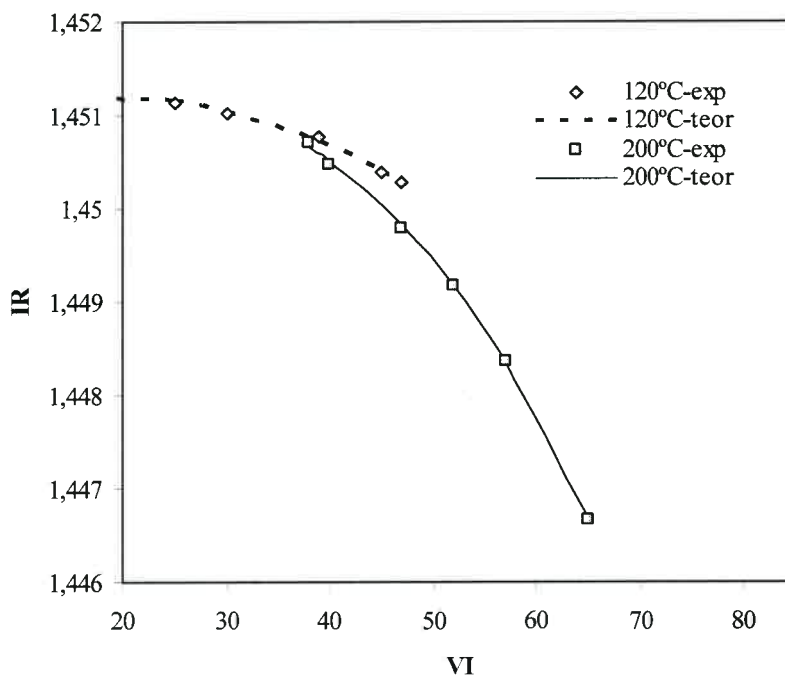
**Tabla 3.15:** Correlación entre valor de iodo e índice de refracción

Regresión lineal	A	B	R*
120 °C	1,44890	3,30586 10-5	0,97078
200 °C	1,44509	8,05015 10-5	0,98576

Para:  $IR=A+B*VI$

\*R: coeficiente de correlación

La **Figura 3.14** muestra la relación entre el índice de refracción y el punto de fusión. Ambas curvas muestran una no-linealidad muy marcada, encontrándose un buen ajuste con ecuaciones cuadráticas, cuyos coeficientes se muestran en la **Tabla 3.16**



**Figura 3.14:** Variación del Índice de Refracción con el Punto de Fusión a 120 °C y 200 °C

**Tabla 3.16:** Coeficientes de correlación para el punto de fusión e índice de refracción.

Regresión polinómica	A	B1	B2	R2
120 °C	1,45084	3,97716 10-5	-1,10049 10-6	0,99634
200 °C	1,44855	1,73761 10-4	-3,11552 10-6	0,99908

Siendo:

$$IR = A + B1 * PF + B2 * (PF)^2$$

### 3.8. Conclusiones

Se ha determinado qué variables ensayadas tienen efecto significativo en el producto de reacción, y qué tipo de efecto ejercen. Las variables operativas seleccionadas para el análisis de su efecto fueron la temperatura de reacción, la presión y la cantidad de catalizador. Se puede observar a través de los resultados experimentales y estadísticos que la temperatura es una de las variables de mayor influencia en la velocidad de hidrogenación.

Se han obtenido correlaciones entre índice de refracción, índice de yodo y punto de fusión, que permiten seguir la reacción de hidrogenación de aceite de jojoba y determinar el punto final para obtener el producto deseado.

La relación entre índice de iodo e índice de refracción resultó lineal, mientras que la relación entre punto de fusión e índice de refracción es cuadrática, para las dos temperaturas estudiadas, variando los coeficientes de la ecuación.

La temperatura influye en la velocidad y selectividad de reacción. El aumento de la temperatura dio lugar a un aumento de la velocidad de reacción (mayor variación del índice de iodo) y una selectividad diferente (menor punto de fusión).

## Capítulo 4

### Estudio cinético de la reacción de hidrogenación

En este capítulo se presenta un análisis teórico-experimental del modelado cinético de la operación de hidrogenación del aceite de jojoba. Como una medida de la efectividad de la dispersión del hidrógeno en el medio de reacción y de las resistencias a la transferencia de masa y energía, se ha analizado el valor de las velocidades de reacción a diferentes presiones, temperaturas y cantidades relativas de catalizador.

#### 4.1. Mecanismo

De investigaciones realizadas se han establecido algunas pautas para el mecanismo de esta reacción. Hay acuerdo general en que la reacción procede según una serie de pasos de transferencia de masa y adsorción-desorción, y que bajo condiciones adecuadas, la principal resistencia se concentra en la reacción química sobre la superficie del catalizador (Hui, 1996).

Las moléculas con dobles enlaces insaturados son adsorbidas en el catalizador sólido y allí reaccionan con átomos de hidrógeno. Las moléculas más insaturadas reaccionan primero, pasando de esta manera a menores grados de insaturación y posteriormente son totalmente hidrogenadas. En mezclas de mono, di y tri-insaturados, los di y tri-insaturados son parcialmente isomerizados y/o hidrogenados a mono-insaturados. Cuando la concentración de di y tri-insaturados es baja, comienzan a reaccionar las moléculas mono-insaturadas (O'Brien, 1998).

Wisniak et al (1987) propusieron una reacción de primer orden para la cinética seguida por el índice de iodo. Experimentalmente llevaron a cabo la reacción de hidrogenación de aceite de jojoba en catalizadores de cobre y níquel (5-30 gr/1000 ml aceite), a altas presiones (6-8 atm), bajas temperaturas (100-140 °C) y velocidades de agitación entre 550-1200 rpm. Después de los períodos de inducción, las funciones del valor de iodo con el tiempo dieron lo suficientemente lineales como para suponer orden uno de reacción. El avance de la reacción fue controlado con el índice de refracción a

75°C, el cual variaba bastante linealmente con el índice de iodo. La constante cinética no fue dependiente de la velocidad de agitación, lo que además probó la preponderancia de la resistencia química frente a la física.

#### 4.2. Modelado cinético

Dadas las características del sistema reaccionante y la complejidad de la composición de este aceite, y en base a resultados previos de la literatura (Wisniak, 1987), se propone seguir la reacción a través del índice de iodo utilizando un modelo cinético de pseudo-primer orden donde se expresa la variación de la composición de insaturación a través del índice de iodo. La ecuación diferencial resultante es:

$$\frac{d[VI]}{dt} = -k[VI] \quad ; \quad t = 0 \quad [VI] = VI^o \quad (4.1)$$

donde VI es el valor de iodo o índice de iodo.

La constante cinética se expresa en función de la energía de activación de acuerdo a la ley de Arrhenius. Dado que se analizan en conjunto los datos para diferentes temperaturas, las constantes cinéticas se han escrito en forma reparametrizada, ya que de esta forma se consigue una mejor y más rápida convergencia de los programas numéricos.

La ecuación para la ley de Arrhenius queda entonces:

$$k = km \exp(-E VT) \quad (4.2)$$

siendo:

$$VT = \frac{(T_m - T)}{RT_m T} \quad (4.3)$$

con R constante universal de los gases y  $T_m$  temperatura de reparametrización.

#### 4.3. Experiencias para el estudio cinético

**Experiencias para la estimación de k:** A las experiencias realizadas bajo las condiciones establecidas en la sección 3.4, se le adicionaron datos experimentales replicados para los mismos tiempos de hidrogenación y presión de 3 atm. En **Tabla 4.1**, se presentan los Valores de Iodo (VI) promedios necesario para el cálculo de k.



**Tabla 4.1:** Resultados experimentales de valor de iodo (VI)\*. P=3 atm

Tiempo (min)	120 °C		200 °C	
	0.2%	0.6%	0.2%	0.6%
0	85,7	85,7	85,7	85,7
15	83,0	82,9	70,0	65,7
30	78,5	78,9	53,5	52,1
45	76,2	73,7	45,7	33,6
60	72,5	63,5	34,7	6,5
75	70,0	59,0	22,5	2,6
90	67,3	56,5	16,6	1,9

\*Media de dos replicas.

*Experiencias para la determinación de km y E:* Del mismo modo, en la **Tabla 4.2** se presentan los valores promedios de los Valores de Iodo (VI) de muestras originales y réplicas hidrogenadas a valores de temperatura intermedios entre los niveles superior e inferior de las experiencias del capítulo anterior, **Tabla 3.1**, de modo de poder determinar los parámetros de la ley de Arrhenius: factor pre-exponencial y energía de activación.

**Tabla 4.2:** Resultados experimentales de valor de iodo (VI)\*. T=160 °C

Tiempo (min)	0,2% catalizador		0,6% catalizador	
	Presión 2 atm	Presión 4 atm	Presión 2 atm	Presión 4 atm
0	85,1	85,1	85,1	85,1
15	78,0	72,5	72,3	67,1
30	70,2	58,3	59,9	48,6
45	65,9	43,5	52,9	29,8
60	60,3	36,6	45,6	21,0
75	57,0	32	40,0	14,8
90	52,5	27,3	36,1	12,3

\*Media de dos replicas.

#### 4.4. Análisis estadístico de la estimación de parámetros

El modelo cinético propuesto fue ajustado por cuadrados mínimos, utilizándose el método de Levenberg-Marquardt (Constantinides y Mostoufi, 1999; Moler, 2004). El criterio de minimización de suma de cuadrados de las desviaciones permitió obtener los parámetros presentes en el modelo propuesto. Se utilizaron el software MicroMath Scientis v2.01 for Windows de MicroMath Scientific Software y el entorno Matlab 7.1. El análisis estadístico de los resultados obtenidos se llevó a cabo mediante el cálculo de los siguientes criterios estadísticos:

**Criterio de selección de modelos (CSM).** Este criterio se calculó según la siguiente ecuación:

$$CSM = Ln \frac{\sum_{i=1}^n w_i (C_{oi} - \bar{C}_o)^2}{\sum_{i=1}^n w_i (C_{oi} - C_{ci})^2} - \frac{2 \cdot p}{n} \quad (4.4)$$

**Coefficiente de determinación (CD):** Para el cálculo se utilizó la siguiente ecuación:

$$CD = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (C_{ci} - \bar{C}_o)^2}{\sum_{i=1}^n w_i (C_{oi} - \bar{C}_o)^2} \quad (4.5)$$

**Coefficiente de correlación (CC):** este coeficiente se calculó mediante:

$$Correlacion = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (C_{oi} - \bar{C}_o)(C_{ci} - \bar{C}_c)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n w_i (C_{oi} - \bar{C}_o)^2 \sum_{i=1}^n w_i (C_{ci} - \bar{C}_c)^2}} \quad (4.6)$$

**Coefficiente de dispersión (R<sup>2</sup>):** La ecuación utilizada fue:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot C_{ci}^2}{\sum_{i=1}^n w_i \cdot C_{oi}^2} \quad (4.7)$$

Las variables de cálculo de los estadísticos representan lo siguiente :  $p$  es el número de parámetros,  $n$  el número de observaciones experimentales,  $C_o$  y  $C_c$  son las variables observadas y calculadas respectivamente, y  $w$  corresponde a los factores de peso otorgados a las variables. Valores de  $R^2$ ,  $CD$ , y  $CC$  cercanos a 1 y de  $CSM$  superiores a 4 indican un buen ajuste (Walpole y Myers, 1995).

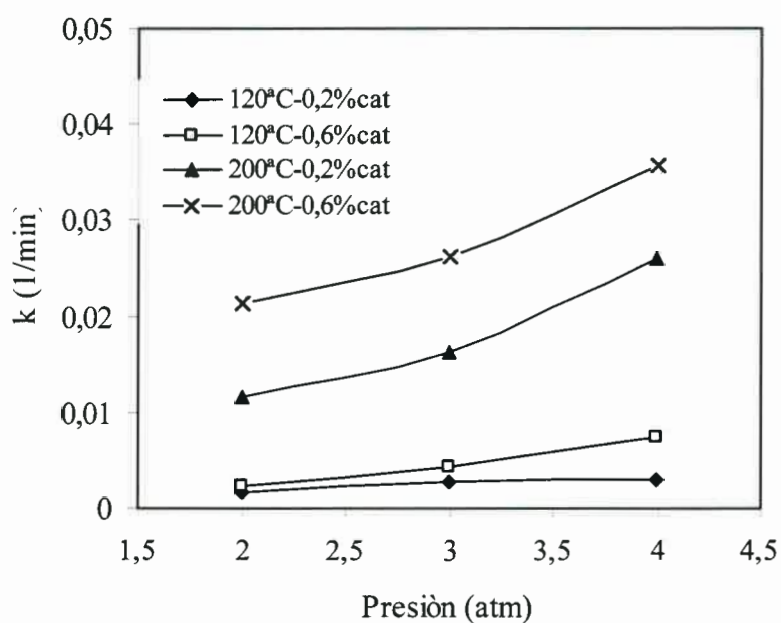
#### 4.5. Resultados de la regresión para la estimación de $k$

Los valores  $k$  obtenidos utilizando el modelo cinético propuesto, se presentan en la **Tabla 4.3**, representando estos valores la respuesta cinética para cada una de las experiencias de hidrogenación a las distintas condiciones operativas propuestas.

**Tabla 4.3:** Parámetros  $k$  estimados para el modelo cinético propuesto

Catalizador	Presión	Temp	$k$
[%]	[atm abs]	[°C]	[min <sup>-1</sup> ]
0,2	2	120	0,0016
0,2	2	160	0,0056
0,2	2	200	0,0115
0,2	4	120	0,0029
0,2	4	160	0,0133
0,2	4	200	0,0259
0,6	2	120	0,0022
0,6	2	160	0,0103
0,6	2	200	0,0213
0,6	4	120	0,0072
0,6	4	160	0,0215
0,6	4	200	0,0357
0,6	3	120	0,0042
0,6	3	200	0,0260
0,2	3	120	0,0026
0,2	3	200	0,0161

De la **Tabla 4.3** se observa que para una misma condición de catalizador y presión, los valores de  $k$  aumentan con la temperatura tal lo predicho por ecuaciones pre-establecidas para esta funcionalidad como por ejemplo Arrhenius. Por otra parte, al aumentar la presión, aumenta la constante cinética. En la **Figura 4.1** se puede observar la variación de  $k$  con la presión para distintas temperaturas y composición de catalizador, evidenciándose un mayor efecto de la presión a mayores temperaturas.



**Figura 4.1:** Variación de la constante cinética con la presión en distintas condiciones operativas.

También se observa de la **Tabla 4.3** que en todos los casos un aumento del porcentaje de catalizador produjo un aumento en la constante de velocidad de reacción, esto queda evidenciado en la **Figura 4.2**.

Los estadísticos de la **Tabla 4.4** permiten determinar el grado de ajuste que existe entre los datos experimentales y los valores de la variable  $k$  obtenidos a partir del modelo cinético propuesto.

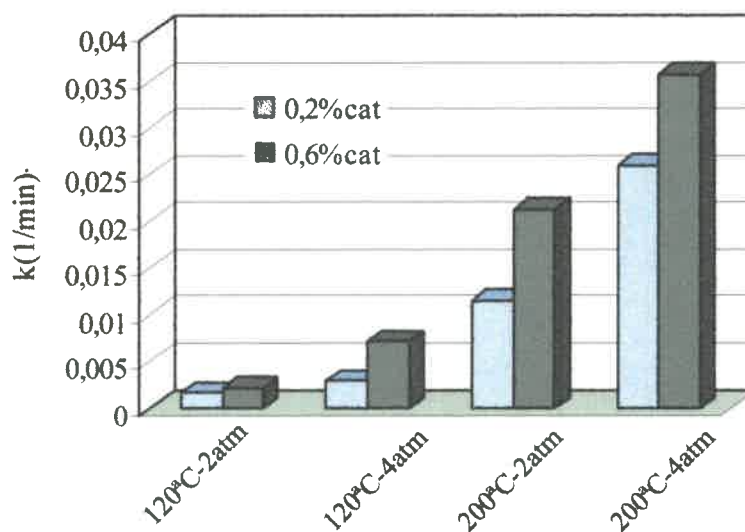


Figura 4.2: Evolución de la constante cinética k para dos cantidades diferentes de Catalizador

Tabla 4.4: Estadísticos de los k obtenidos

k	DE*	CSM	CD	CC	R <sup>2</sup>
0,0016	2,15 10 <sup>-5</sup>	4,9	0,993	0,998	0,999
0,0056	0,12 10 <sup>-3</sup>	4,69	0,993	0,997	0,999
0,0115	0,97 10 <sup>-2</sup>	3,98	0,986	0,993	0,998
0,0029	5,51 10 <sup>-5</sup>	4,86	0,994	0,997	0,999
0,0133	0,42 10 <sup>-3</sup>	4,42	0,991	0,996	0,999
0,0259	0,28 10 <sup>-2</sup>	2,74	0,952	0,983	0,979
0,0022	9,97 10 <sup>-5</sup>	3,26	0,971	0,988	0,999
0,0103	0,25 10 <sup>-3</sup>	4,64	0,993	0,997	0,999
0,0213	0,16 10 <sup>-2</sup>	3,24	0,971	0,99	0,991
0,0072	0,13 10 <sup>-2</sup>	1,31	0,797	0,927	0,983
0,0215	0,10 10 <sup>-2</sup>	4,04	0,987	0,995	0,996
0,0357	0,23 10 <sup>-2</sup>	4,00	0,986	0,995	0,993
0,0042	0,28 10 <sup>-3</sup>	2,66	0,947	0,983	0,999
0,026	0,37 10 <sup>-2</sup>	2,31	0,926	0,972	0,967
0,0026	3,46 10 <sup>-5</sup>	5,61	0,997	0,999	0,999
0,0161	0,76 10 <sup>-3</sup>	3,84	0,984	0,994	0,997

\*DE: desviación estándar

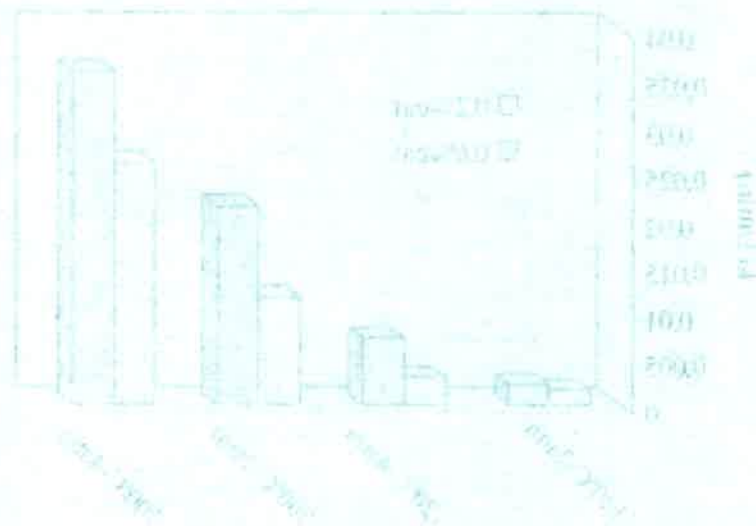


Figure 4.3: The relationship between the number of fish and the number of fish per unit area. The number of fish is on the x-axis and the number of fish per unit area is on the y-axis.

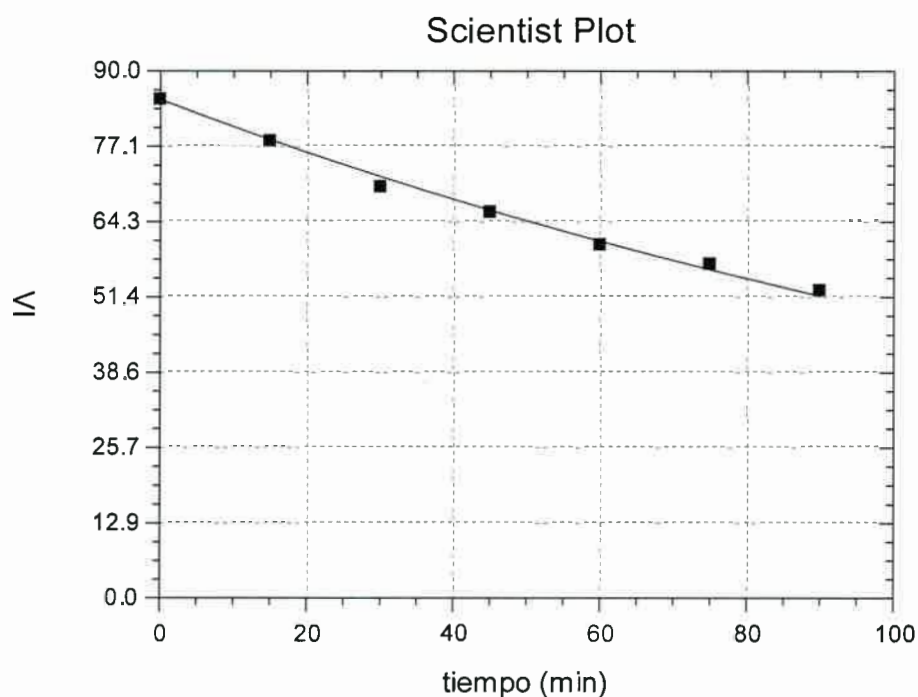
Table 4.4: Estimation of the relationship between the number of fish and the number of fish per unit area

R <sup>2</sup>	SE	CI	CSM	DF	F
0.991	0.002	0.712	4.9	2.12 10 <sup>10</sup>	0.0016
0.992	0.002	0.903	4.9	0.12 10 <sup>10</sup>	0.0029
0.993	0.003	0.986	3.97	0.97 10 <sup>10</sup>	0.0112
0.993	0.003	0.991	4.89	3.91 10 <sup>10</sup>	0.0059
0.994	0.006	0.997	4.13	0.42 10 <sup>10</sup>	0.0333
0.994	0.003	0.972	3.34	0.28 10 <sup>10</sup>	0.0594
0.993	0.003	0.971	3.29	9.97 10 <sup>10</sup>	0.0027
0.993	0.003	0.983	4.61	0.22 10 <sup>10</sup>	0.0194
0.991	0.004	0.991	3.24	0.16 10 <sup>10</sup>	0.0313
0.987	0.003	0.973	4.31	0.13 10 <sup>10</sup>	0.0673
0.992	0.005	0.987	4.04	0.10 10 <sup>10</sup>	0.0312
0.992	0.006	0.986	4.00	0.13 10 <sup>10</sup>	0.0327
0.993	0.003	0.975	3.68	0.28 10 <sup>10</sup>	0.0043
0.983	0.003	0.978	3.31	0.25 10 <sup>10</sup>	0.0326
0.993	0.006	0.993	3.01	3.46 10 <sup>10</sup>	0.0008
0.992	0.003	0.984	3.84	0.26 10 <sup>10</sup>	0.0161

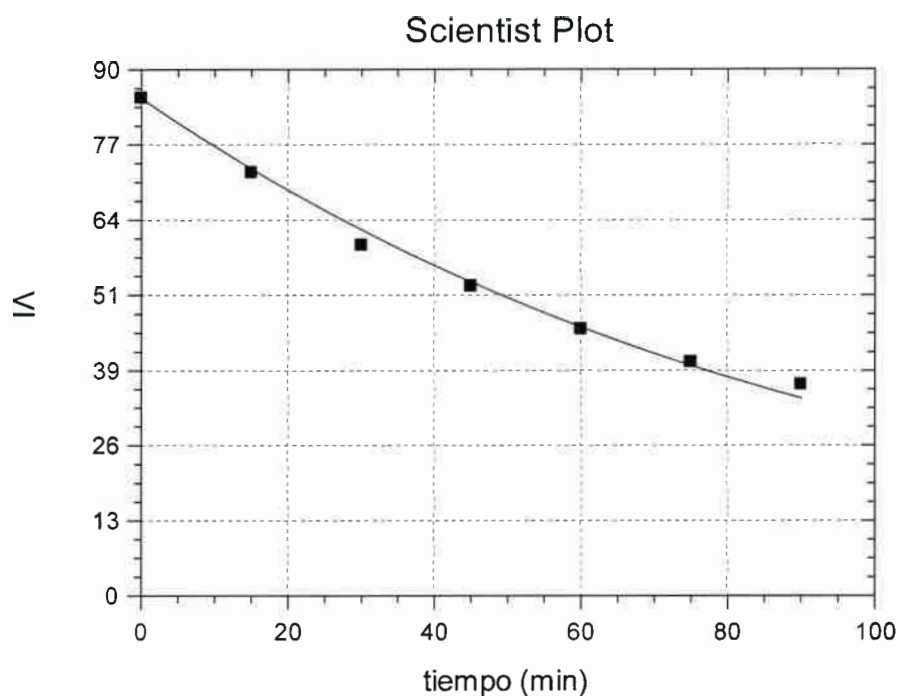
(\*) for the fish population

Alrededor del 65% de las regresiones realizadas produjo un buen criterio de selección del modelo (mayor o igual a 4). En los casos en los que el criterio de selección de modelo no fue bueno, aun así es posible considerar al modelo planteado como representativo de la cinética propuesta porque la desviación estándar de esas experiencias es significativamente menor que el parámetro estimado.

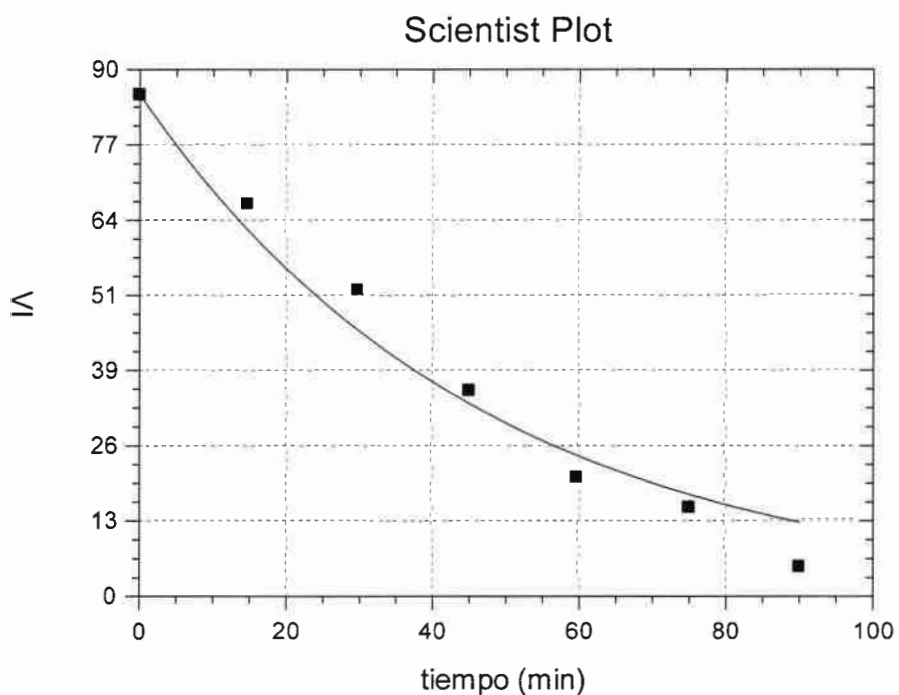
Los valores de iodo experimentales contrastados con los resultados de las regresiones respectivas para algunas condiciones operativas se muestran en las **Figuras 4.3. a 4.5.** En general se observa una buena concordancia entre los datos experimentales y los predichos por el modelo cinético propuesto. En el Anexo C se muestran los resultados para la totalidad de las experiencias realizadas.



**Figura 4.3:** Ajuste a los datos experimentales del valor de iodo para 0,2% catalizador, 2 atm de presión y 160 °C de temperatura de reacción. *CSM*: 4,69



**Figura 4.4:** Ajuste a los datos experimentales del valor de yodo para 0,6% catalizador, 2 atm de presión y 160 °C de temperatura de reacción. *CSM*: 4,64



**Figura 4.5:** Ajuste a los datos experimentales del valor de yodo para 0,2% catalizador, 2 atm de presión y 200 °C de temperatura de reacción. *CSM*: 3,98

En general, en todos los casos se comprueba que la regresión ajusta mejor cuanto mayor es el coeficiente *CSM*.



#### 4.6. Resultados de la regresión para la estimación de $km$ y $E$

Los valores  $km$  y  $E$  obtenidos utilizando el modelo cinético propuesto, se presentan en la **Tabla 4.5**, representando estos valores la respuesta cinética para cada una de las experiencias de hidrogenación a las distintas condiciones operativas propuestas.

**Tabla 4.5:** Parámetros  $km$  y  $E$  estimados según la ley de Arrhenius

%Cat	P (atm)	$km$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E$ (Kj/mol)
0,2	2	0,0020	8,07
0,2	4	0,0046	8,07
0,6	2	0,0034	8,51
0,6	4	0,0092	8,35

Los estadísticos de la **Tabla 4.6** permiten determinar el grado de ajuste que existe entre los datos experimentales y los valores de la variable  $km$  y  $E$  obtenidos a partir del modelo cinético propuesto, determinando la desviación estándar DE respectiva.

**Tabla 4.6:** Estadísticos de los  $km$  y  $E$  obtenidos

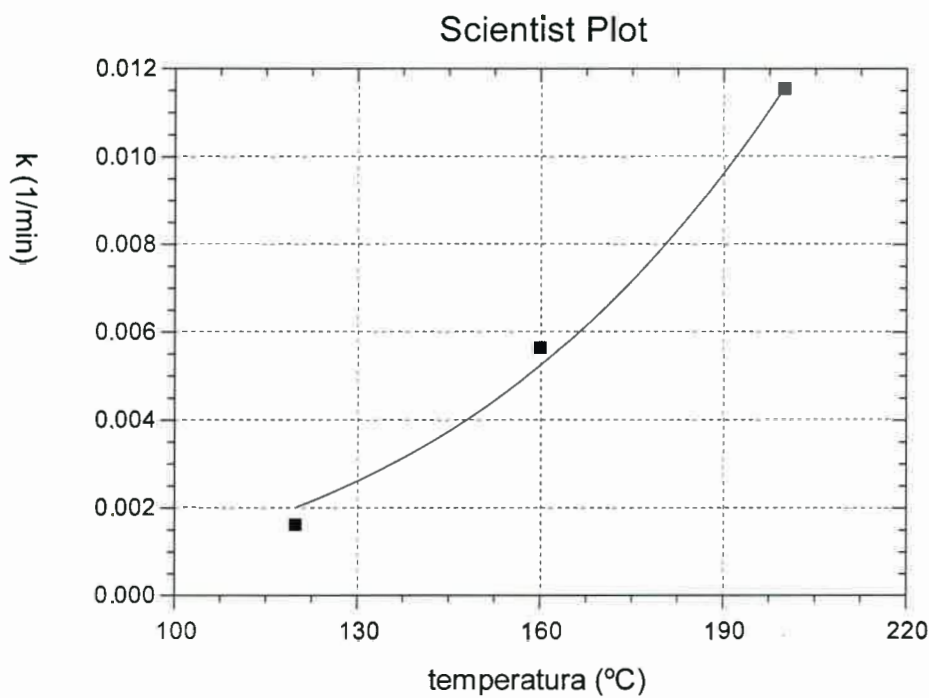
$km(\text{min}^{-1})$	DE	$E$ (Kj/mol)	DE
0,0020	$0,37 \cdot 10^{-3}$	8,07	0,903
0,0046	$0,15 \cdot 10^{-2}$	8,07	1,592
0,0034	$0,99 \cdot 10^{-3}$	8,51	1,449
0,0092	$0,21 \cdot 10^{-2}$	8,35	1,199

La **Tabla 4.7** presenta los estadísticos de parámetros  $km$  y  $E$  calculados del modelo para las cuatro condiciones utilizadas.

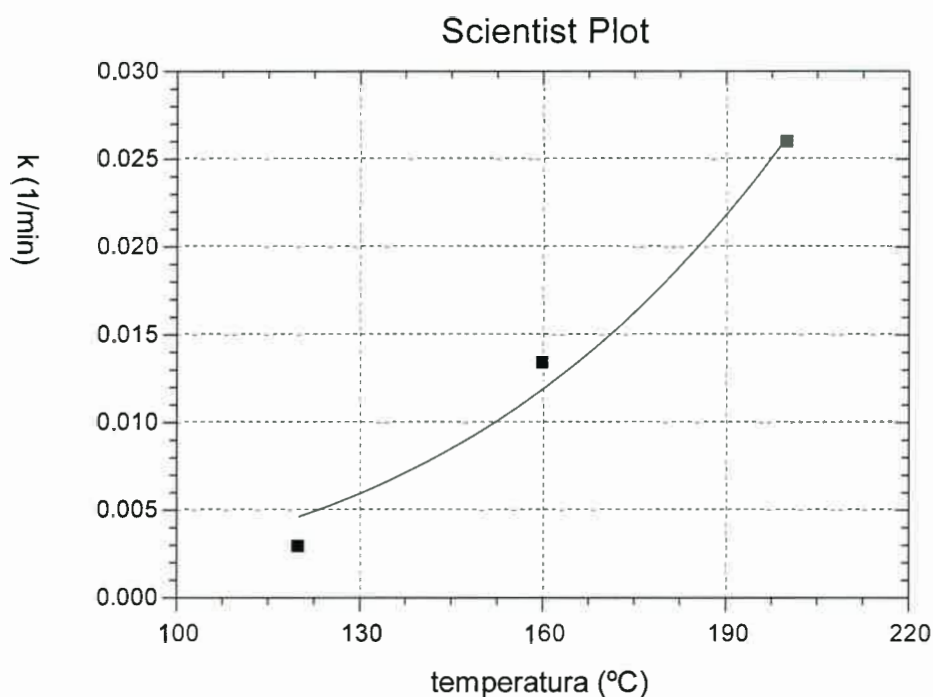
**Tabla 4.7:** Estadísticos del modelo

km(min <sup>-1</sup> )	E (Kj/mol)	CSM	CD	CC	R <sup>2</sup>
0,0020	8,07	3,74	0,994	0,997	0,998
0,0046	8,07	2,65	0,981	0,991	0,994
0,0034	8,51	2,98	0,987	0,994	0,996
0,0092	8,35	2,54	0,979	0,99	0,995

Las Figuras 4.6 y 4.7 evidencian la bondad del ajuste llevado a cabo para dos condiciones particulares. En el Anexo C se muestran los resultados para la totalidad de las experiencias realizadas.



**Figura 4.6:** Ajuste a los datos experimentales del valor de iodo para 0,2% catalizador y 2 atm de presión.



**Figura 4.7:** Ajuste a los datos experimentales del valor de yodo para 0,2% de catalizador y 4 atm de presión.

#### 4.7. Conclusiones

Con el objetivo de analizar el comportamiento cinético, se ha planteado una ecuación cinética de pseudo-primer orden para representar el mecanismo cinético de la reacción de hidrogenación. Se obtuvieron los parámetros cinéticos del modelo propuesto con buenos indicadores estadísticos del ajuste. Se puede destacar que en general el modelo potencial representa adecuadamente el desarrollo de la reacción de hidrogenación del aceite de jojoba, manifestándose mejor ajuste a condiciones de menores conversiones.

## Conclusiones Finales

La hidrogenación del aceite de jojoba es una operación factible para obtener un producto con características diferenciales al original. Se obtienen productos de distinto grado de saturación dependiendo de las condiciones operativas utilizadas. La amplia gama de puntos de fusión logrados en los distintos tiempos ensayados permite obtener productos con diferentes usos y aplicaciones.

Tal como se ha supuesto inicialmente los efectos de la temperatura de reacción, la presión de operación y la cantidad de catalizador presente en la operación han sido significativos sobre el producto final obtenido en los distintos tiempos de reacción analizados.

En esta tesis se presenta un estudio experimental acerca del efecto de estos factores, llevando a cabo ensayos a distintas condiciones operativas, determinando el índice de yodo, el índice de refracción y el punto de fusión de las muestras ensayadas. Se llevó a cabo un análisis estadístico de los resultados obtenidos, demostrándose que de los tres efectos considerados: temperatura, cantidad de catalizador y presión, la temperatura es la variable que produjo mayor efecto sobre el índice de iodo considerado como variable de avance de reacción.

Se han obtenido correlaciones entre el índice de refracción, el índice de iodo y el punto de fusión, que permite seguir la reacción de hidrogenación de aceite de jojoba y determinar el punto final para obtener el producto deseado.

La relación entre índice de iodo e índice de refracción resultó lineal, mientras que la relación entre punto de fusión e índice de iodo es cuadrática, para las dos temperaturas estudiadas, variando los coeficientes de la ecuación a distintas temperaturas.

La temperatura influye en la velocidad y selectividad de reacción. El aumento de la temperatura da lugar a un aumento de la velocidad de reacción (mayor variación del índice de iodo) y una selectividad diferente (menor punto de fusión).

Con el objetivo de analizar el comportamiento cinético, se ha planteado una ecuación cinética de pseudo-primer orden para representar el mecanismo cinético de la reacción de hidrogenación. Se obtuvieron los parámetros cinéticos del modelo propuesto

con buenos indicadores estadísticos del ajuste. Se puede destacar que en general el modelo potencial representa adecuadamente el desarrollo de la reacción de hidrogenación del aceite de jojoba, manifestándose mejor ajuste a condiciones de menores conversiones.

Como una continuidad al trabajo desarrollado en esta tesis sería muy positivo el estudio de la evolución de cada uno de los componentes del aceite de jojoba durante la reacción en las distintas condiciones operativas, de modo de poder analizar la influencia de dichas condiciones sobre el punto de fusión, y sobre el grado de consistencia y dureza del producto final obtenido. Por otra parte, el seguimiento de los componentes individuales permitiría analizar el comportamiento de las isomerizaciones durante la operación.

**Anexo A****Resultados Experimentales**Valor de Iodo (VI) para ensayos a 120 °C: Réplica 1

Presion(atm)	2	2	3	4	3	4
% Cat	0,2	0,6	0,2	0,2	0,6	0,6
Tiempo(min)	Valor de Iodo					
0	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6
15	84,0	83,1	82,9	82,4	82,9	85,0
30	82,3	81,0	79,0	78,1	79,7	75,9
45	80,0	78,2	76,5	75,8	73,4	73,7
60	78,1	75,0	73,0	71,7	64,9	60,0
75	75,7	73,3	70,1	68,0	60,1	48,0
90	74,0	68,0	67,2	66,4	57,9	28,6

Valor de Iodo (VI) para ensayos a 120 °C: Réplica 2

Presion(atm)	2	2	3	4	3	4
% Cat	0,2	0,6	0,2	0,2	0,6	0,6
Tiempo(min)	Valor de Iodo					
0	85,8	85,8	85,8	85,8	85,8	85,8
15	84,1	82,9	83,1	82,9	83,0	84,0
30	81,9	80,0	77,9	77,9	78,2	76,0
45	79,9	77,5	75,8	76,0	74,0	74,0
60	77,9	74,3	72,0	72,1	62,0	62
75	76,0	72,5	69,9	68,1	58,0	49
90	73,9	67,3	67,4	66,0	55,0	35

Valor de Iodo (VI) para ensayos a 200 °C: Réplica 1

Presion(atm)	2	3	2	4	3	4
% Cat	0,2	0,2	0,6	0,2	0,6	0,6
Tiempo(min)	Valor de Iodo					
0	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6
15	69,7	69,0	67,0	66,8	64,6	52,2
30	58,9	55,1	52,2	49,3	51,0	35,0
45	55,0	45,0	35,0	25,7	32,4	15,5
60	46,2	34,4	20,1	10,1	6,3	5,0
75	35,0	22,0	15,1	7,0	2,0	2,1
90	25,1	15,1	5,0	2,1	1,7	1,5

Valor de Iodo (VI) para ensayos a 200 °C: Réplica 2

Presion(atm)	2	3	2	4	3	4
% Cat	0,2	0,2	0,6	0,2	0,6	0,6
Tiempo(min)	Valor de Iodo					
0	85,8	85,8	85,8	85,8	85,8	85,8
15	72,0	71,0	68,0	67,1	66,8	59,0
30	60,6	52,0	54,3	51,2	53,2	37,2
45	53,0	46,4	36,0	26,8	34,9	14,1
60	43,0	35,2	22,1	13,0	6,8	4,0
75	36,5	23,0	16,0	6,5	3,2	2,0
90	30,3	18,0	7,0	3,2	2,0	1,8

Valor de Iodo (VI) para ensayos a 160 °C:

Presion(atm)	2	2	4	4
% Cat	0,2	0,6	0,2	0,6
Tiempo(min)	Valor de Iodo			
0	85,1	85,1	85,1	85,1
15	78,0	72,3	72,5	67,1
30	70,2	59,9	58,3	48,6
45	65,9	52,9	43,5	29,8
60	60,3	45,6	36,6	21,0
75	57,0	40,0	32,0	14,8
90	52,5	36,1	27,3	12,3

Punto de Fusión (PF) para ensayos a 120 °C:

Presion(atm)	2	2	4	3	4
% Cat	0,2	0,6	0,2	0,6	0,6
Tiempo(min)	Punto de Fusión (°C)				
15	17	20	25	22	26
30	25	23	28	28	33
45	30	33	33	32	36
60	39	41	42	40	42
75	45	45	48	46	49
90	47	50	52	51	56

Punto de Fusión (PF) para ensayos a 200 °C:

Presion(atm)	2	2	4	4
% Cat	0,2	0,6	0,2	0,6
Tiempo(min)	Punto de Fusión (°C)			
15	38	28	29	31
30	40	32	35	36
45	47	39	44	42
60	52	45	52	51
75	57	55	65	65
90	65	70	72	75

Relación entre el Valor de Iodo (VI), Punto de Fusión (PF) e Índice de refracción (IR)

Tiempo(min)	120 °C			200 °C		
	VI	PF(°C)	IR	VI	PF(°C)	IR
0	82,74		1,45161	82,74		1,45161
15	73,59	17	1,45121	69,70	38	1,45071
30	65,55	25	1,45113	60,20	40	1,45046
45	59,22	30	1,45103	58,13	47	1,44979
60	54,12	39	1,45076	49,98	52	1,44918
75	49,10	45	1,45038	35,01	57	1,44837
90	43,39	47	1,45028	25,10	65	1,44666



## Anexo B

### Análisis Estadístico del Diseño Factorial 2<sup>3</sup>

#### Nomenclatura de combinación de efectos

Corrida	Efectos			Nombre de la Combinación
	Temperatura A	Catalizador B	Presión C	
1	bajo	bajo	bajo	[1]
2	alto	bajo	bajo	a
3	bajo	alto	bajo	b
4	alto	alto	bajo	ab
5	bajo	bajo	alto	c
6	alto	bajo	alto	ac
7	bajo	alto	alto	bc
8	alto	alto	alto	abc

#### Regresión propuesta

$$Y=b_0+b_1*XA+b_2*XB+b_3*XC+b_4*XA*XB+b_5*XA*XC+b_6*XB*XC+b_7*XA*XB*XC$$

#### Cálculo de contrastes y suma de cuadrados a tiempo de reacción 30 min

Combinación	Valor de lodo, VI			Contrastes	Tratamiento	SS -Suma Cuadrados
	Réplica I	Réplica II	Total			
[1]	82,3	81,9	164,2			
a	58,9	60,6	119,5	-234,4	-29,3	3433,9
b	81,0	80,0	161,0	-48,6	-6,1	147,6
ab	52,2	54,3	106,5	-34,0	-4,3	72,3
c	78,1	77,9	156,0	-70,6	-8,8	311,5
ac	49,3	51,2	100,5	-36,0	-4,5	81,0
bc	75,9	76,0	151,9	-16,2	-2,0	16,4
abc	35,0	37,2	72,2	-14,4	-1,8	12,9
Total	512,7	519,1				

Tabla de varianza para tiempo de reacción 30 min

Fuente de Variación	Suma Cuadrados	Grados Libertad	Media Cuadrados	Fo	Efectos significativos al 1%
A	3433,9	1	3433,9	3239,6	*
B	147,6	1	147,6	139,3	*
C	311,5	1	311,5	293,9	*
AB	72,3	1	72,3	68,2	*
AC	81,0	1	81,0	76,4	*
BC	16,4	1	16,4	15,5	*
ABC	12,9	1	12,9	12,2	*
Error	8,5	8	1,1		
Total	4084,2	15			

Coefficientes de la regresión para tiempo de reacción 30 min

Nombre del coeficiente	Coefficiente de Regresión	Coefficiente Significativo
b0	64,5	64,5
b1	-14,6	-14,6
b2	-3,0	-3,0
b3	-4,4	-4,4
b4	-2,1	-2,1
b5	-2,3	-2,3
b6	-1,0	-1,0
b7	-0,9	-0,9

Análisis de residuos (errores) para tiempo de reacción 30 min

Corrida	Valor predicho	Error Replica I	Error Replica II
1	82,1	0,20	-0,20
2	59,8	-0,85	0,85
3	80,5	0,50	-0,50
4	53,3	-1,05	1,05
5	78,0	0,10	-0,10
6	50,3	-0,95	0,95
7	76,0	-0,05	0,05
8	36,1	-1,10	1,10

Cálculo de contrastes y suma de cuadrados a tiempo de reacción 60 min

Combinación	Valor de Iodo, VI			Contrastes	Tratamiento	SS-Suma Cuadrados
	Réplica I	Réplica II	Total			
[1]	78,1	77,9	156,0			
a	46,2	43,0	89,2	-407,6	-50,9	10383,6
b	75,0	74,3	149,3	-89,6	-11,2	501,8
ab	20,1	22,1	42,2	-32,6	-4,1	66,4
c	71,7	72,1	143,8	-138,8	-17,4	1204,1
ac	10,1	13,0	23,1	-59,8	-7,5	223,5
bc	60,0	62,0	122,0	17,8	2,2	19,8
abc	5,0	4,0	9,0	48,0	6,0	144,0
Total	366,2	368,4				

Tabla de varianza para tiempo de reacción 60 min.

Fuente de Variación	Suma Cuadrados	Grados Libertad	Media Cuadrados	Fo	Efectos Significativos al 1%
A	10383,6	1	10383,6	5862,3	*
B	501,8	1	501,8	283,3	*
C	1204,1	1	1204,1	679,8	*
AB	66,4	1	66,4	37,5	*
AC	223,5	1	223,5	126,2	*
BC	19,8	1	19,8	11,2	
ABC	144,0	1	144,0	81,3	*
Error	14,2	8	1,8		
Total	12557,4	15			

Coefficientes de la regresión para tiempo de reacción 60 min

Nombre del Coeficiente	Coefficiente de Regresión	Coefficiente Significativo
b0	45,91	45,91
b1	-25,48	-25,48
b2	-5,60	-5,60
b3	-8,68	-8,68
b4	-2,04	-2,04
b5	-3,74	-3,74
b6	1,11	0,00
b7	3,00	3,00

Análisis de residuos para tiempo de reacción 60 min

Corrida	Valor predicho	Error Réplica I	Error Réplica II
1	76,9	1,2	1,0
2	43,5	2,7	-0,5
3	75,8	-0,8	-1,5
4	22,2	-2,1	-0,1
5	73,0	-1,3	-0,9
6	12,7	-2,6	0,3
7	59,9	0,1	2,1
8	3,4	1,6	0,6

Cálculo de contrastes y suma de cuadrados a tiempo de reacción 90 min

Combinacion	Valor de Iodo, VI		Total	Contrastes	Tratamiento	SS - Suma Cuadrados
	Réplica I	Réplica II				
[1]	74,0	73,9	147,9			
a	25,1	30,3	55,4	-403,2	-50,4	10160,6
b	68,0	67,3	135,3	-126,8	-15,8	1004,9
ab	5,0	7,0	12,0	36,0	4,5	81,0
c	66,4	66,0	132,4	-146,0	-18,3	1332,3
ac	2,1	3,2	5,3	28,4	3,5	50,4
bc	28,6	35,0	63,6	-14,8	-1,8	13,7
abc	1,5	1,8	3,3	97,6	12,2	595,4
Total	270,7	284,5				

Tabla de varianza para tiempo de reacción 90 min.

Fuente de Variación	Suma Cuadrados	Grados Libertad	Media Cuadrados	Fo	Efectos Significativos al 1%
A	10160,6	1	10160,6	2198,1	*
B	1004,9	1	1004,9	217,4	*
C	1332,3	1	1332,3	288,2	*
AB	81,0	1	81,0	17,5	*
AC	50,4	1	50,4	10,9	
BC	13,7	1	13,7	3,0	
ABC	595,4	1	595,4	128,8	*
Error	36,9	8	4,6		
Total	13275,2	15			

Coefficientes de la regresión para tiempo de reacción 90 min

Nombre del Coeficiente	Coefficiente de Regresión	Coefficiente Significativo
b0	34,7	34,7
b1	-25,2	-25,2
b2	-7,9	-7,9
b3	-9,1	-9,1
b4	2,3	2,3
b5	1,8	0
b6	-0,9	0
b7	6,1	6,1

Análisis de residuos para tiempo de reacción 90 min

Corrida	Valor predicho	Error Rep,I	Error Rep,II
1	73,1	0,9	0,8
2	30,4	-5,3	-0,1
3	64,9	3,1	2,3
4	6,8	-1,8	0,1
5	67,1	-0,6	-1,1
6	-0,1	2,1	3,2
7	34,5	-5,9	0,5
8	0,8	0,7	1

## Anexo C

### Resultados Estadísticos de la Constante Cinética

#### Modelos en el lenguaje del Software Scientist

```
// Model potencia
IndVars:t
DepVars: VI
Params: Km,n
VI0=85.6
r=Km*VI^n
VI'=-r
// Initial conditions:
t=0
VI=VI0
```

```
// Model Arrhenius
IndVars:TEMP
DepVars: k
Params: km,E
D=1.987*(TEMP+273)*(120+273)
VT=1000*(120-TEMP)/D
k=km*exp(-E*VT)
```

#### Parámetros, estadísticos y graficas de las regresiones obtenidas

.....

**jo1: Experiencia 1: % catalizador (Presión[atm]) Temperatura[°C] - 0,2 (2) 120**

.....

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jojoba\jo1.eqn  
Data File Name : c:\scientis\jojoba\jo1.mmd  
Param File Name : c:\scientis\jojoba\jo1.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jojoba\jo1.mmd

Data Column Name:	VI	
	Weighted	Unweighted

Sum of squared observations :	89694.4400	89694.4400
Sum of squared deviations :	1.43576177	1.43576177
Standard deviation of data :	0.332329977	0.332329977
R-squared :	0.999983993	0.999983993
Coefficient of determination :	0.993544071	0.993544071
Correlation :	0.998514964	0.998514964

Data Set Name: c:\scientis\jojoba\jo1.mmd

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	89694.4400	89694.4400
Sum of squared deviations :	1.43576177	1.43576177
Standard deviation of data :	0.332329977	0.332329977
R-squared :	0.999983993	0.999983993
Coefficient of determination :	0.993544071	0.993544071
Correlation :	0.998514964	0.998514964
Model Selection Criterion :	4.89989916	4.89989916

#### Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.00157921219	
Standard Deviation =	2.15015878E-5	
95% Range (Univar) =	0.00153276084	0.00162566355
95% Range (S-Plane) =	0.00153276084	0.00162566355

Variance-Covariance Matrix:  
4.62318275E-10

Correlation Matrix:  
1.00000000

#### Residual Analysis:

-----  
The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

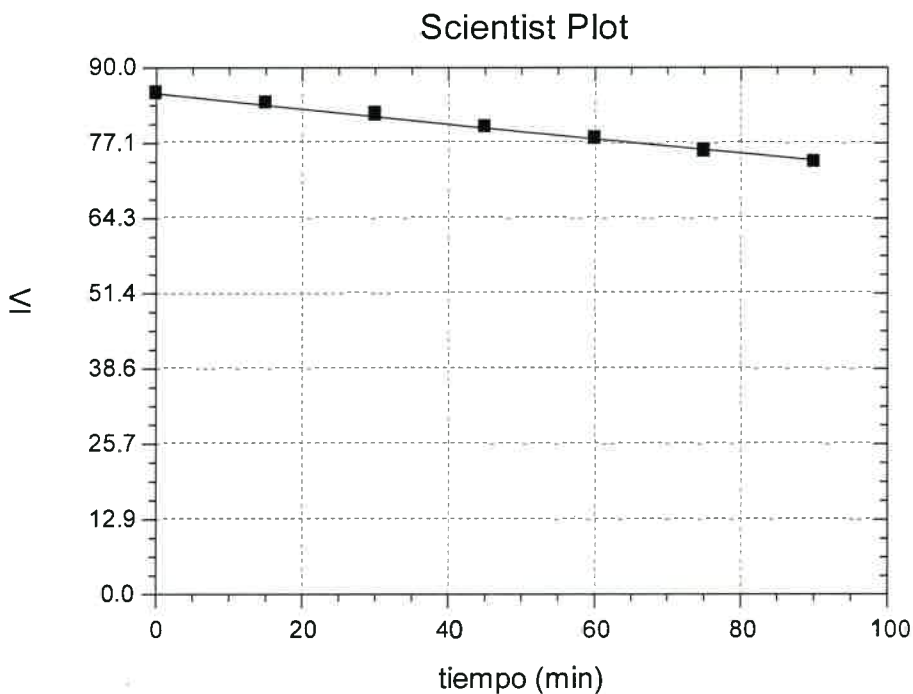
The serial correlation is 1.92 which indicates a systematic non-random trend in the residuals.

Skewness is -3.01 indicating the likelihood of a few large negative residuals having an unduly large effect on the fit.

Kurtosis is 0.21 which is probably not significant.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedacticity of 5.09 which suggests an optimal weight factor for this fit of about 5.09

.....



.....

**jo2: Experiencia 2: % catalizador (Presión[atm]) Temperatura[°C] - 0,2 (2) 200**

.....

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jojoba\jo1.eqn  
 Data File Name : c:\scientis\jojoba\jo2.mmd  
 Param File Name : c:\scientis\jojoba\jo2.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jojoba\jo2.mmd

Data Column Name:	VI		
	Weighted	Unweighted	
Sum of squared observations :	45795.4500	45795.4500	
Sum of squared deviations :	68.5168249	68.5168249	
Standard deviation of data :	2.38950526	2.38950526	
R-squared :	0.998503851	0.998503851	
Coefficient of determination :	0.986005022	0.986005022	
Correlation :	0.993011313	0.993011313	

Data Set Name:	c:\scientis\jojoba\jo2.mmd		
	Weighted	Unweighted	
Sum of squared observations :	45795.4500	45795.4500	



Sum of squared deviations :	68.5168249	68.5168249
Standard deviation of data :	2.38950526	2.38950526
R-squared :	0.998503851	0.998503851
Coefficient of determination :	0.986005022	0.986005022
Correlation :	0.993011313	0.993011313
Model Selection Criterion :	3.98334242	3.98334242

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.0115056754	
Standard Deviation =	0.00969528097	
95% Range (Univar) =	-0.00961852717	0.0326298780
95% Range (S-Plane) =	-0.0155206706	0.0385320214

Parameter Name :	N	
Estimate Value =	1.00000000	
Standard Deviation =	0.206010518	
95% Range (Univar) =	0.551141640	1.44885836
95% Range (S-Plane) =	0.425729739	1.57427026

## Variance-Covariance Matrix:

9.39984731E-5	
-0.00199635603	0.0424403336

## Correlation Matrix:

1.00000000	
-0.999512434	1.00000000

## Residual Analysis:

-----

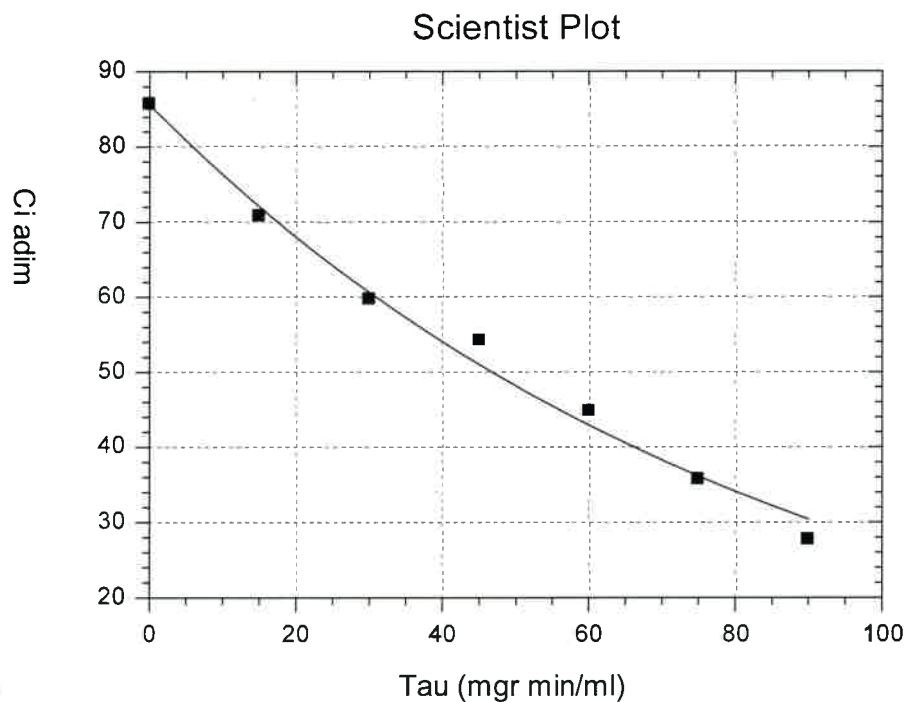
The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

The serial correlation is 0.61 which is probably not significant.

Skewness is 1.24 indicating the likelihood of a few large positive residuals having an unduly large effect on the fit.

Kurtosis is -0.60 which is probably not significant.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedasticity of -1.98 which suggests an optimal weight factor for this fit of about -1.98



.....

**Jo3: Experiencia 3: % catalizador (Presión[atm]) Temperatura[°C] - 0,2 (4) 120**

.....

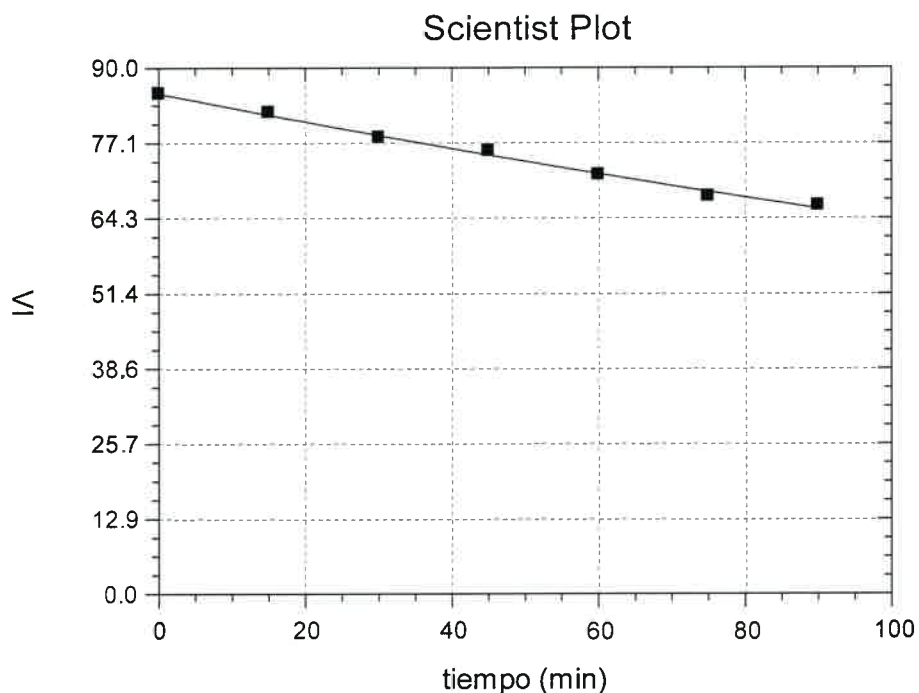
\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jjoba\jo1.eqn  
 Data File Name : c:\scientis\jjoba\jo3.mmd  
 Param File Name : c:\scientis\jjoba\jo3.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jjoba\jo3.mmd

Data Column Name:	VI	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :		40136.2200	40136.2200
Sum of squared deviations :		1.79912804	1.79912804
Standard deviation of data :		0.547589877	0.547589877
R-squared :		0.999955174	0.999955174





.....

**jo4: Experiencia 4: % catalizador (Presión[atm]) Temperatura[°C] - 0,2 (4) 200**

.....

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jjoba\jo1.eqn  
 Data File Name : c:\scientis\jjoba\jo4.mmd  
 Param File Name : c:\scientis\jjoba\jo4.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jjoba\jo4.mmd

Data Column Name:	VI	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	15036.0000	15036.0000
Sum of squared deviations :	306.902311	306.902311
Standard deviation of data :	7.15194974	7.15194974
R-squared :	0.979588833	0.979588833
Coefficient of determination :	0.951658531	0.951658531
Correlation :	0.983372321	0.983372321

Data Set Name: c:\scientis\jjoba\jo4.mmd

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	15036.0000	15036.0000
Sum of squared deviations :	306.902311	306.902311
Standard deviation of data :	7.15194974	7.15194974
R-squared :	0.979588833	0.979588833
Coefficient of determination :	0.951658531	0.951658531
Correlation :	0.983372321	0.983372321
Model Selection Criterion :	2.74375122	2.74375122

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.0259025531	
Standard Deviation =	0.00284743395	
95% Range (Univar) =	0.0189351332	0.0328699729
95% Range (S-Plane) =	0.0189351332	0.0328699729

## Variance-Covariance Matrix:

8,10788008E-6

## Correlation Matrix:

1.00000000

## Residual Analysis:

-----

The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

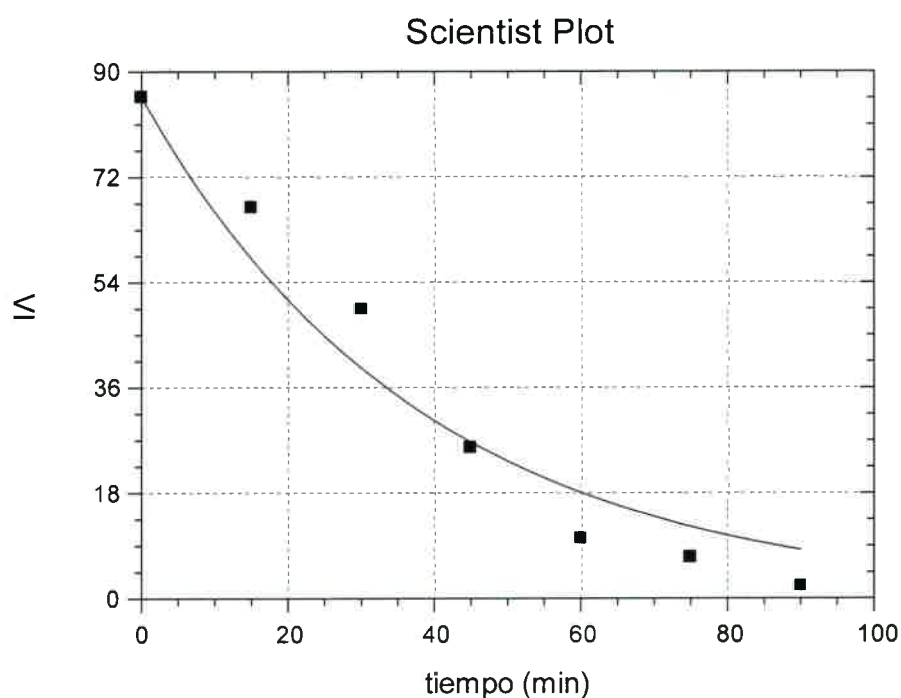
The serial correlation is 1.28 which indicates a systematic non-random trend in the residuals.

Skewness is -0.73 which is probably not significant.

Kurtosis is -0.58 which is probably not significant.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedacticity of 0.02 which suggests an optimal weight factor for this fit of about 0.02

.....



jo5: Experiencia 5: % catalizador (Presión[atm]) Temperatura[°C] - 0,6 (3) 120

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jojoba\jo1.eqn  
 Data File Name : c:\scientis\jojoba\jo5.mmd  
 Param File Name : c:\scientis\jojoba\jo5.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jojoba\jo5.mmd

Data Column Name:	VI	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	37115.8500	37115.8500
Sum of squared deviations :	39.6120017	39.6120017
Standard deviation of data :	2.56943579	2.56943579
R-squared :	0.998932747	0.998932747
Coefficient of determination :	0.947590298	0.947590298
Correlation :	0.982545899	0.982545899

Data Set Name: c:\scientis\jojoba\jo5.mmd

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	37115.8500	37115.8500
Sum of squared deviations :	39.6120017	39.6120017
Standard deviation of data :	2.56943579	2.56943579
R-squared :	0.998932747	0.998932747
Coefficient of determination :	0.947590298	0.947590298
Correlation :	0.982545899	0.982545899
Model Selection Criterion :	2.66294926	2.66294926

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.00421042991	
Standard Deviation =	0.000283120078	
95% Range (Univar) =	0.00351766004	0.00490319979
95% Range (S-Plane) =	0.00351766004	0.00490319979

Variance-Covariance Matrix:  
8.01569787E-8

Correlation Matrix:  
1.00000000

## Residual Analysis:

-----  
The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

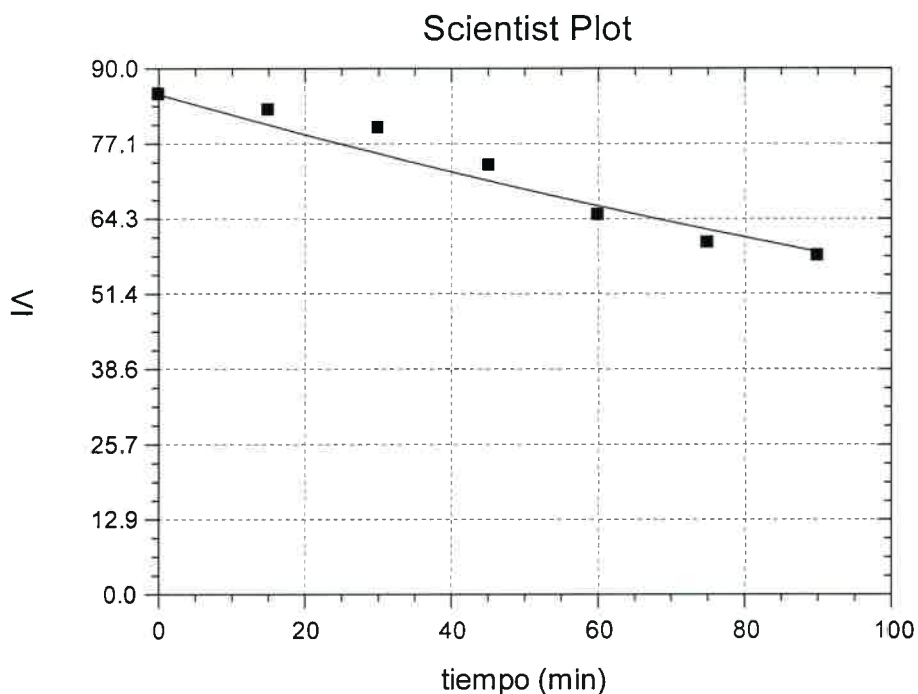
The serial correlation is 1.42 which indicates a systematic non-random trend in the residuals.

Skewness is -1.94 indicating the likelihood of a few large negative residuals having an unduly large effect on the fit.

Kurtosis is -0.23 which is probably not significant.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedasticity of 2.57 which suggests an optimal weight factor for this fit of about 2.57

.....



.....

**jo6: Experiencia 6: % catalizador (Presión[atm]) Temperatura[°C] - 0,6 (3) 200**

.....

**\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\***

Model File Name : c:\scientis\jojoba\jo1.eqn  
 Data File Name : c:\scientis\jojoba\jo6.mmd  
 Param File Name : c:\scientis\jojoba\jo6.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jojoba\jo6.mmd

Data Column Name:	VI	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	15197.8600	15197.8600
Sum of squared deviations :	499.522066	499.522066
Standard deviation of data :	9.12434533	9.12434533
R-squared :	0.967132079	0.967132079
Coefficient of determination :	0.925672774	0.925672774
Correlation :	0.971747052	0.971747052

Data Set Name:	c:\scientis\jojoba\jo6.mmd	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	15197.8600	15197.8600



Sum of squared deviations :	499.522066	499.522066
Standard deviation of data :	9.12434533	9.12434533
R-squared :	0.967132079	0.967132079
Coefficient of determination :	0.925672774	0.925672774
Correlation :	0.971747052	0.971747052
Model Selection Criterion :	2.31356368	2.31356368

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.0260220821	
Standard Deviation =	0.00370703077	
95% Range (Univar) =	0.0169513046	0.0350928597
95% Range (S-Plane) =	0.0169513046	0.0350928597

## Variance-Covariance Matrix:

1.37420772E-5

## Correlation Matrix:

1.00000000

## Residual Analysis:

-----

The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

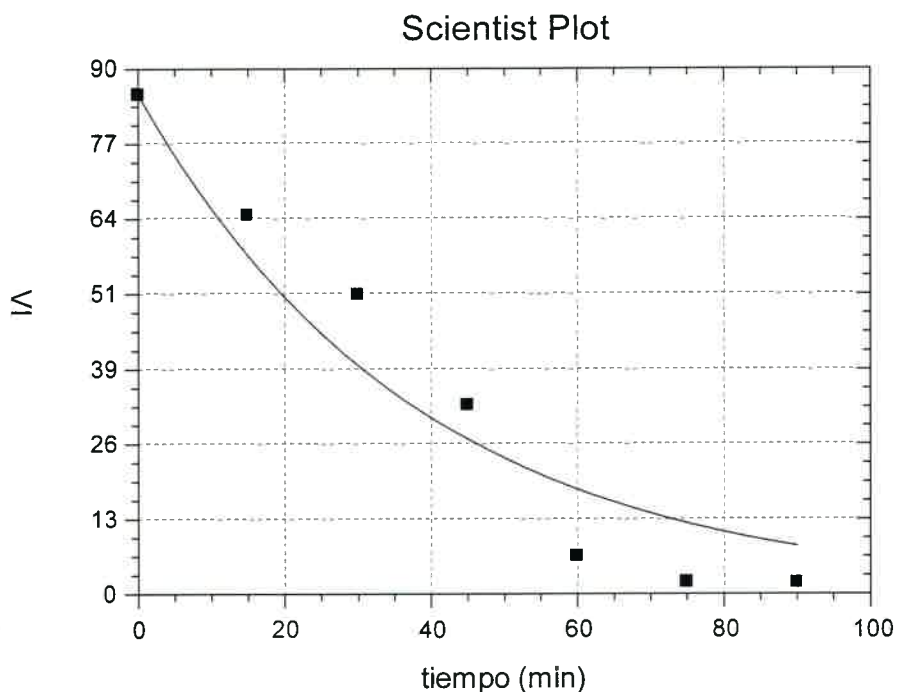
The serial correlation is 1.29 which indicates a systematic non-random trend in the residuals.

Skewness is 0.36 which is probably not significant.

Kurtosis is -0.72 which is probably not significant.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedasticity of -0.45 which suggests an optimal weight factor for this fit of about -0.45

.....



.....  
**jo7: Experiencia 7: % catalizador (Presión[atm]) Temperatura[°C] - 0,6 (4) 120**  
 .....

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jjoba\jo1.eqn  
 Data File Name : c:\scientis\jjoba\jo7.mmd  
 Param File Name : c:\scientis\jjoba\jo7.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jjoba\jo7.mmd

Data Column Name:	VI	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	32466.8200	32466.8200
Sum of squared deviations :	538.474840	538.474840
Standard deviation of data :	9.47342634	9.47342634
R-squared :	0.983414611	0.983414611
Coefficient of determination :	0.797364520	0.797364520
Correlation :	0.926621670	0.926621670

Data Set Name: c:\scientis\jjoba\jo7.mmd  
 Weighted Unweighted

Sum of squared observations :	32466.8200	32466.8200
Sum of squared deviations :	538.474840	538.474840
Standard deviation of data :	9.47342634	9.47342634
R-squared :	0.983414611	0.983414611
Coefficient of determination :	0.797364520	0.797364520
Correlation :	0.926621670	0.926621670
Model Selection Criterion :	1.31063229	1.31063229

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.00721523153	
Standard Deviation =	0.00128282228	
95% Range (Univar) =	0.00407627850	0.0103541846
95% Range (S-Plane) =	0.00407627850	0.0103541846

## Variance-Covariance Matrix:

1.64563300E-6

## Correlation Matrix:

1.00000000

## Residual Analysis:

-----

The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

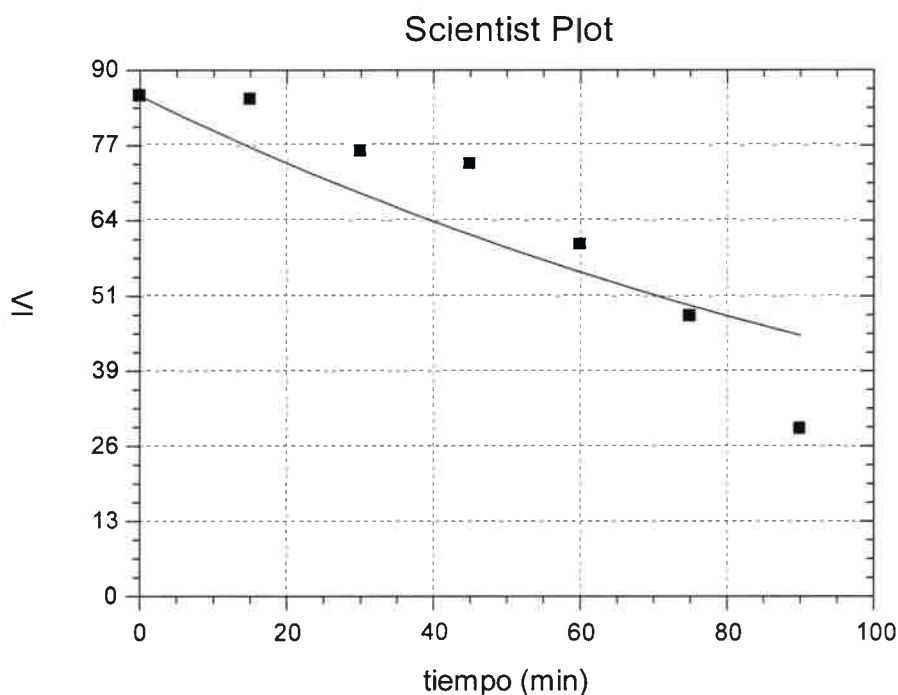
The serial correlation is 0.97 which is probably not significant.

Skewness is 0.64 which is probably not significant.

Kurtosis is 0.02 which is probably not significant.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedacticity of -2.55 which suggests an optimal weight factor for this fit of about -2.55

.....



jo8: Experiencia 8: % catalizador (Presión[atm]) Temperatura[°C] - 0,6 (4) 200

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jojoba\jo1.eqn  
 Data File Name : c:\scientis\jojoba\jo8.mmd  
 Param File Name : c:\scientis\jojoba\jo8.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jojoba\jo8.mmd

Data Column Name:	VI		
	Weighted	Unweighted	
Sum of squared observations :	11549.1100	11549.1100	
Sum of squared deviations :	82.8979244	82.8979244	
Standard deviation of data :	3.71703117	3.71703117	
R-squared :	0.992822137	0.992822137	
Coefficient of determination :	0.986208032	0.986208032	
Correlation :	0.994726918	0.994726918	

Data Set Name:	c:\scientis\jojoba\jo8.mmd		
	Weighted	Unweighted	
Sum of squared observations :	11549.1100	11549.1100	

Sum of squared deviations :	82.8979244	82.8979244
Standard deviation of data :	3.71703117	3.71703117
R-squared :	0.992822137	0.992822137
Coefficient of determination :	0.986208032	0.986208032
Correlation :	0.994726918	0.994726918
Model Selection Criterion :	3.99795460	3.99795460

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.0357095798	
Standard Deviation =	0.00231390387	
95% Range (Univar) =	0.0300476610	0.0413714986
95% Range (S-Plane) =	0.0300476610	0.0413714986

## Variance-Covariance Matrix:

5.35415111E-6

## Correlation Matrix:

1.00000000

## Residual Analysis:

-----

The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

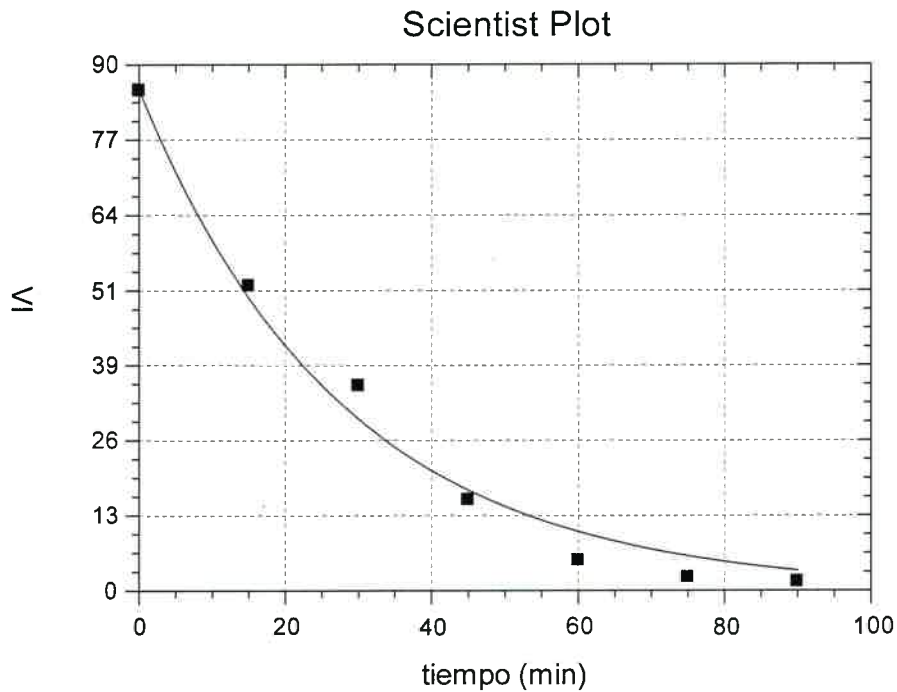
The serial correlation is 1.10 which indicates a systematic non-random trend in the residuals.

Skewness is 0.01 which is probably not significant.

Kurtosis is -0.27 which is probably not significant.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedacticity of -0.36 which suggests an optimal weight factor for this fit of about -0.36

.....



.....

jo9: Experiencia 9: % catalizador (Presión[atm]) Temperatura[°C] - 0,2 (3) 120

.....

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jojoba\jo1.eqn  
 Data File Name : c:\scientis\jojoba\jo9.mmd  
 Param File Name : c:\scientis\jojoba\jo9.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jojoba\jo9.mmd

Data Column Name:	VI	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	41051.8700	41051.8700
Sum of squared deviations :	0.739197425	0.739197425
Standard deviation of data :	0.350997964	0.350997964
R-squared :	0.999981994	0.999981994
Coefficient of determination :	0.997257298	0.997257298
Correlation :	0.999054019	0.999054019

Data Set Name:	c:\scientis\jojoba\jo9.mmd	
	Weighted	Unweighted

Sum of squared observations :	41051.8700	41051.8700
Sum of squared deviations :	0.739197425	0.739197425
Standard deviation of data :	0.350997964	0.350997964
R-squared :	0.999981994	0.999981994
Coefficient of determination :	0.997257298	0.997257298
Correlation :	0.999054019	0.999054019
Model Selection Criterion :	5.61309735	5.61309735

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.00264460614	
Standard Deviation =	3.46478425E-5	
95% Range (Univar) =	0.00255982592	0.00272938636
95% Range (S-Plane) =	0.00255982592	0.00272938636

## Variance-Covariance Matrix:

1.20047299E-9

## Correlation Matrix:

1.00000000

## Residual Analysis:

-----

The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

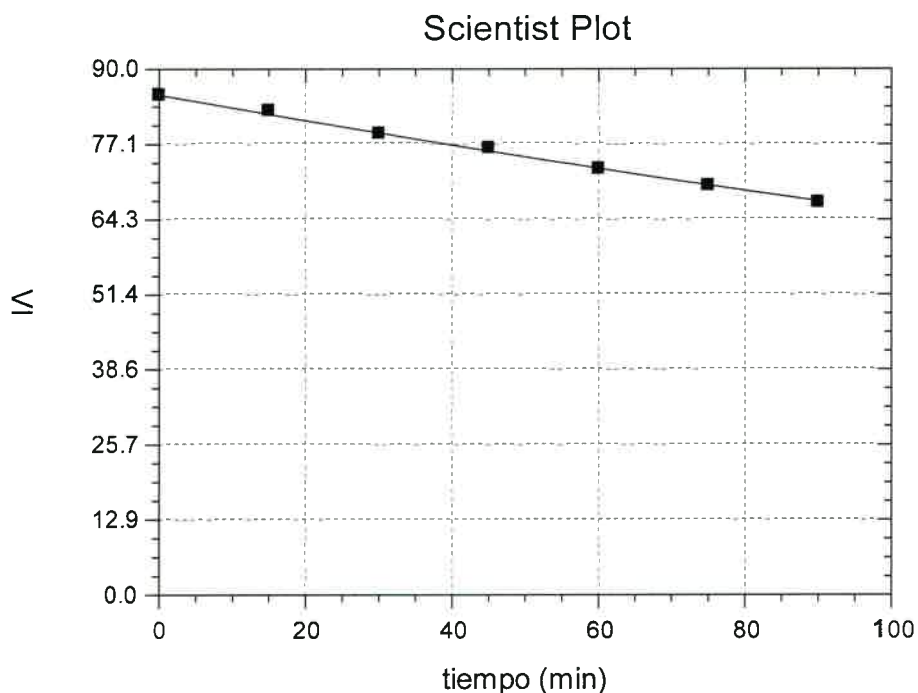
The serial correlation is -0.23 which is probably not significant.

Skewness is -2.89 indicating the likelihood of a few large negative residuals having an unduly large effect on the fit.

Kurtosis is 0.62 which is probably not significant.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedacticity of 6.22 which suggests an optimal weight factor for this fit of about 6.22

.....



.....

**jo10: Experiencia 10: % catalizador (Presión[atm]) Temperatura[°C] - 0,2 (3) 200**

.....

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jojoba\jo1.eqn  
 Data File Name : c:\scientis\jojoba\jo10.mmd  
 Param File Name : c:\scientis\jojoba\jo10.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jojoba\jo10.mmd

Data Column Name:	VI	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	19044.7400	19044.7400
Sum of squared deviations :	61.9487195	61.9487195
Standard deviation of data :	3.21322059	3.21322059
R-squared :	0.996747201	0.996747201
Coefficient of determination :	0.983883553	0.983883553
Correlation :	0.993701634	0.993701634

Data Set Name: c:\scientis\jojoba\jo10.mmd  
 Weighted Unweighted



Sum of squared observations :	19044.7400	19044.7400
Sum of squared deviations :	61.9487195	61.9487195
Standard deviation of data :	3.21322059	3.21322059
R-squared :	0.996747201	0.996747201
Coefficient of determination :	0.983883553	0.983883553
Correlation :	0.993701634	0.993701634
Model Selection Criterion :	3.84220072	3.84220072

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.0161219003	
Standard Deviation =	0.000763302113	
95% Range (Univar) =	0.0142541673	0.0179896333
95% Range (S-Plane) =	0.0142541673	0.0179896333

## Variance-Covariance Matrix:

5.82630116E-7

## Correlation Matrix:

1.00000000

## Residual Analysis:

-----

The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

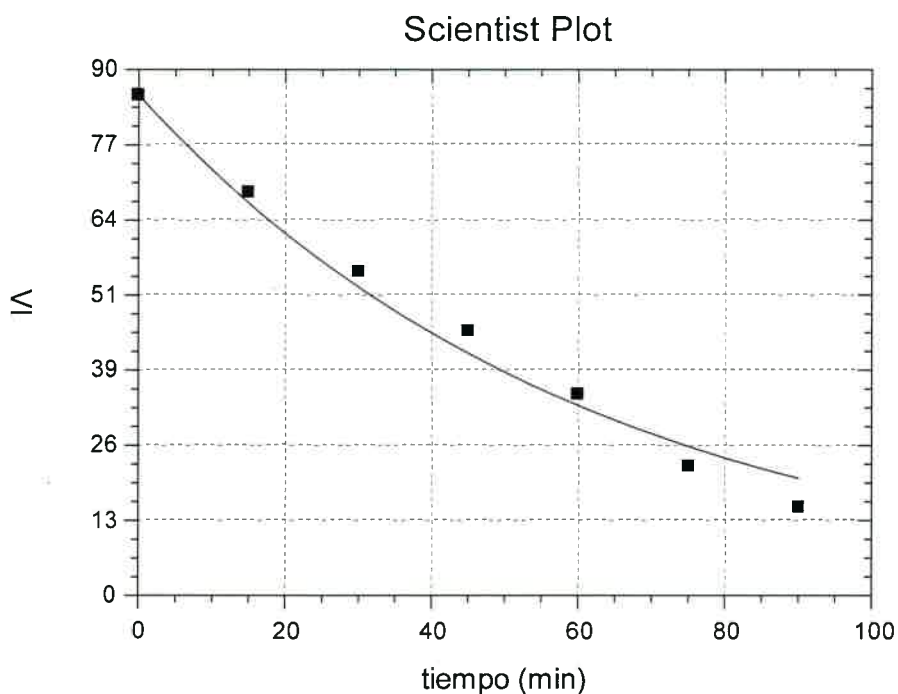
The serial correlation is 1.19 which indicates a systematic non-random trend in the residuals.

Skewness is 1.02 indicating the likelihood of a few large positive residuals having an unduly large effect on the fit.

Kurtosis is -0.45 which is probably not significant.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedasticity of -1.69 which suggests an optimal weight factor for this fit of about -1.69

.....



.....

**jo11: Experiencia 11: % catalizador (Presión[atm]) Temperatura[°C] - 0,6 (2) 120**

.....

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jojoba\jo1.eqn  
 Data File Name : c:\scientis\jojoba\jo11.mmd  
 Param File Name : c:\scientis\jojoba\jo11.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jojoba\jo11.mmd

Data Column Name:	VI		
	Weighted	Unweighted	
Sum of squared observations :	42531.1000	42531.1000	
Sum of squared deviations :	6.47104607	6.47104607	
Standard deviation of data :	1.03851224	1.03851224	
R-squared :	0.999847851	0.999847851	
Coefficient of determination :	0.971038629	0.971038629	
Correlation :	0.988070157	0.988070157	

Data Set Name:	c:\scientis\jojoba\jo11.mmd		
	Weighted	Unweighted	
Sum of squared observations :	42531.1000	42531.1000	

Sum of squared deviations :	6.47104607	6.47104607
Standard deviation of data :	1.03851224	1.03851224
R-squared :	0.999847851	0.999847851
Coefficient of determination :	0.971038629	0.971038629
Correlation :	0.988070157	0.988070157
Model Selection Criterion :	3.25607807	3.25607807

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.00224961475	
Standard Deviation =	9.96798526E-5	
95% Range (Univar) =	0.00200570694	0.00249352256
95% Range (S-Plane) =	0.00200570694	0.00249352256

Variance-Covariance Matrix:  
9.93607302E-9

Correlation Matrix:  
1.00000000

## Residual Analysis:

-----  
The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

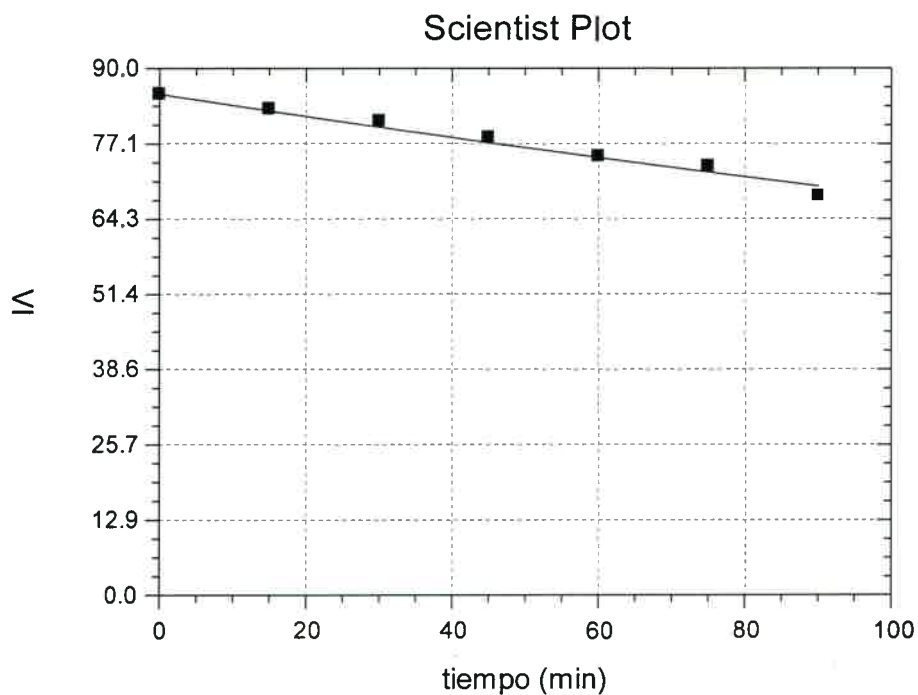
The serial correlation is -0.13 which is probably not significant.

Skewness is 1.38 indicating the likelihood of a few large positive residuals having an unduly large effect on the fit.

Kurtosis is 0.37 which is probably not significant.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedacticity of -16.23 which suggests an optimal weight factor for this fit of about -16.23

.....



jo12: Experiencia 12: % catalizador (Presión[atm]) Temperatura[°C] - 0,2 (2) 200

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jjoba\jo1.eqn  
 Data File Name : c:\scientis\jjoba\jo12.mmd  
 Param File Name : c:\scientis\jjoba\jo12.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jjoba\jo12.mmd

Data Column Name:	VI	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	16423.2200	16423.2200
Sum of squared deviations :	153.689654	153.689654
Standard deviation of data :	5.06112065	5.06112065
R-squared :	0.990641929	0.990641929
Coefficient of determination :	0.970575688	0.970575688
Correlation :	0.989840932	0.989840932

Data Set Name:	c:\scientis\jjoba\jo12.mmd	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	16423.2200	16423.2200

Sum of squared deviations :	153.689654	153.689654
Standard deviation of data :	5.06112065	5.06112065
R-squared :	0.990641929	0.990641929
Coefficient of determination :	0.970575688	0.970575688
Correlation :	0.989840932	0.989840932
Model Selection Criterion :	3.24021973	3.24021973

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.0212771999	
Standard Deviation =	0.00160637347	
95% Range (Univar) =	0.0173465456	0.0252078542
95% Range (S-Plane) =	0.0173465456	0.0252078542

Variance-Covariance Matrix:  
2.58043574E-6

Correlation Matrix:  
1.00000000

## Residual Analysis:

-----  
The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

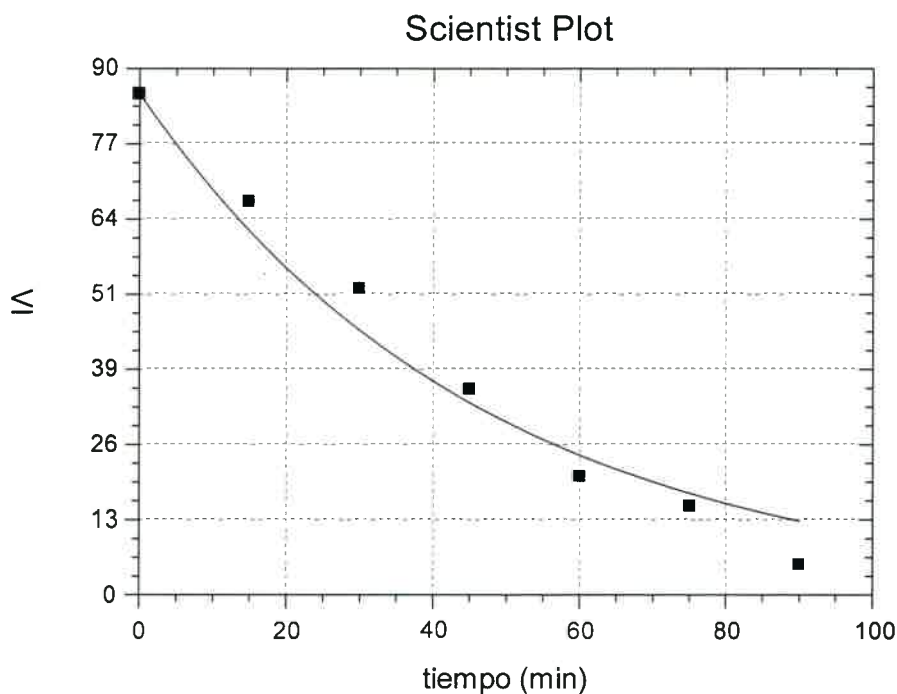
The serial correlation is 1.05 which indicates a systematic non-random trend in the residuals.

Skewness is 0.12 which is probably not significant.

Kurtosis is -0.30 which is probably not significant.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedacticity of -0.52 which suggests an optimal weight factor for this fit of about -0.52

.....



.....

**jo13: Experiencia 13: % catalizador (Presión[atm]) Temperatura[°C] - 0,2 (2) 160**

.....

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jojoba\jo1.eqn  
 Data File Name : c:\scientis\jojoba\jo13.mmd  
 Param File Name : c:\scientis\jojoba\jo13.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jojoba\jo13.mmd

Data Column Name:	VI	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	32238.2000	32238.2000
Sum of squared deviations :	5.64530294	5.64530294
Standard deviation of data :	0.969991662	0.969991662
R-squared :	0.999824888	0.999824888
Coefficient of determination :	0.993074947	0.993074947
Correlation :	0.997397196	0.997397196

Data Set Name:	c:\scientis\jojoba\jo13.mmd	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	32238.2000	32238.2000
Sum of squared deviations :	5.64530294	5.64530294

Standard deviation of data :	0.969991662	0.969991662
R-squared :	0.999824888	0.999824888
Coefficient of determination :	0.993074947	0.993074947
Correlation :	0.997397196	0.997397196
Model Selection Criterion :	4.68689533	4.68689533

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.00555585010	
Standard Deviation =	0.000117990958	
95% Range (Univar) =	0.00526713663	0.00584456358
95% Range (S-Plane) =	0.00526713663	0.00584456358

## Variance-Covariance Matrix:

1.39218662E-8

## Correlation Matrix:

1.00000000

## Residual Analysis:

-----  
The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

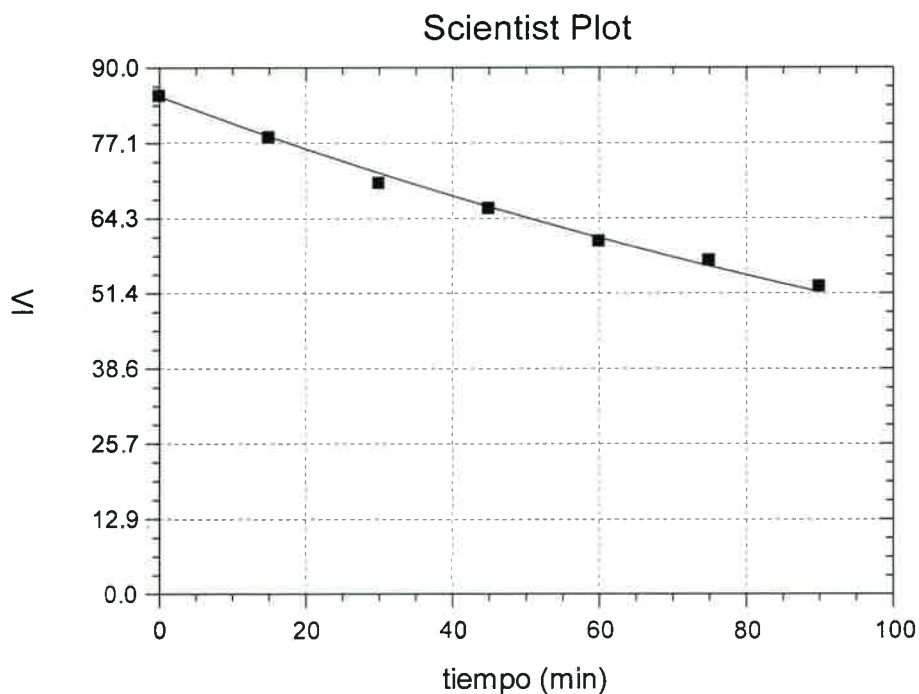
The serial correlation is 0.73 which is probably not significant.

Skewness is 1.97 indicating the likelihood of a few large positive residuals having an unduly large effect on the fit.

Kurtosis is 0.54 which is probably not significant.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedacticity of -1.34 which suggests an optimal weight factor for this fit of about -1.34

.....



.....

**jo14: Experiencia 14: % catalizador (Presión[atm]) Temperatura[°C] - 0,6 (2) 160**

.....

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jjoba\jo1.eqn  
 Data File Name : c:\scientis\jjoba\jo14.mmd  
 Param File Name : c:\scientis\jjoba\jo14.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jjoba\jo14.mmd

Data Column Name:	VI		
	Weighted	Unweighted	
Sum of squared observations :	23838.2900	23838.2900	
Sum of squared deviations :	13.7865033	13.7865033	
Standard deviation of data :	1.51583329	1.51583329	
R-squared :	0.999421666	0.999421666	
Coefficient of determination :	0.992734342	0.992734342	
Correlation :	0.997342792	0.997342792	

Data Set Name:	c:\scientis\jjoba\jo14.mmd		
	Weighted	Unweighted	
Sum of squared observations :	23838.2900	23838.2900	



Sum of squared deviations :	13.7865033	13.7865033
Standard deviation of data :	1.51583329	1.51583329
R-squared :	0.999421666	0.999421666
Coefficient of determination :	0.992734342	0.992734342
Correlation :	0.997342792	0.997342792
Model Selection Criterion :	4.63888211	4.63888211

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.0102545810	
Standard Deviation =	0.000252153772	
95% Range (Univar) =	0.00963758296	0.0108715791
95% Range (S-Plane) =	0.00963758296	0.0108715791

## Variance-Covariance Matrix:

6.35815245E-8

## Correlation Matrix:

1.00000000

## Residual Analysis:

-----  
The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

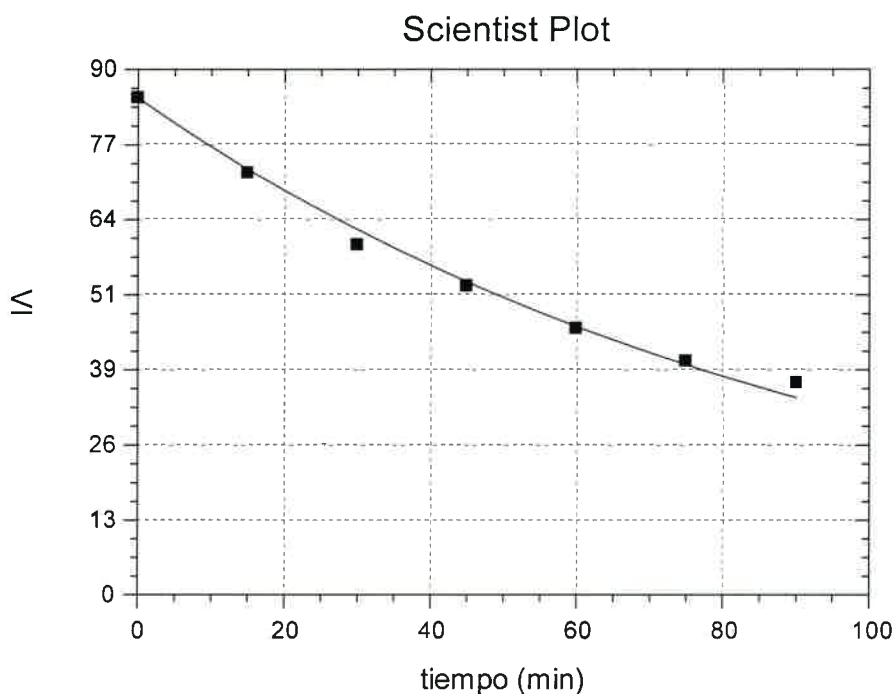
The serial correlation is 0.91 which is probably not significant.

Skewness is 0.76 which is probably not significant.

Kurtosis is 0.60 which is probably not significant.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedacticity of -1.39 which suggests an optimal weight factor for this fit of about -1.39

.....



.....  
**jo15: Experiencia 15: % catalizador (Presión[atm]) Temperatura[°C] - 0,2 (4) 160**  
 .....

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jojoba\jo1.eqn  
 Data File Name : c:\scientis\jojoba\jo15.mmd  
 Param File Name : c:\scientis\jojoba\jo15.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jojoba\jo15.mmd

Data Column Name:	VI	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	20898.2500	20898.2500
Sum of squared deviations :	25.7756105	25.7756105
Standard deviation of data :	2.07266376	2.07266376
R-squared :	0.998766614	0.998766614
Coefficient of determination :	0.991000881	0.991000881
Correlation :	0.995654552	0.995654552

Data Set Name:	c:\scientis\jojoba\jo15.mmd	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	20898.2500	20898.2500

Sum of squared deviations :	25.7756105	25.7756105
Standard deviation of data :	2.07266376	2.07266376
R-squared :	0.998766614	0.998766614
Coefficient of determination :	0.991000881	0.991000881
Correlation :	0.995654552	0.995654552
Model Selection Criterion :	4.42491433	4.42491433

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.0133313843	
Standard Deviation =	0.000418436143	
95% Range (Univar) =	0.0123075079	0.0143552607
95% Range (S-Plane) =	0.0123075079	0.0143552607

## Variance-Covariance Matrix:

1.75088806E-7

## Correlation Matrix:

1.00000000

## Residual Analysis:

-----

The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

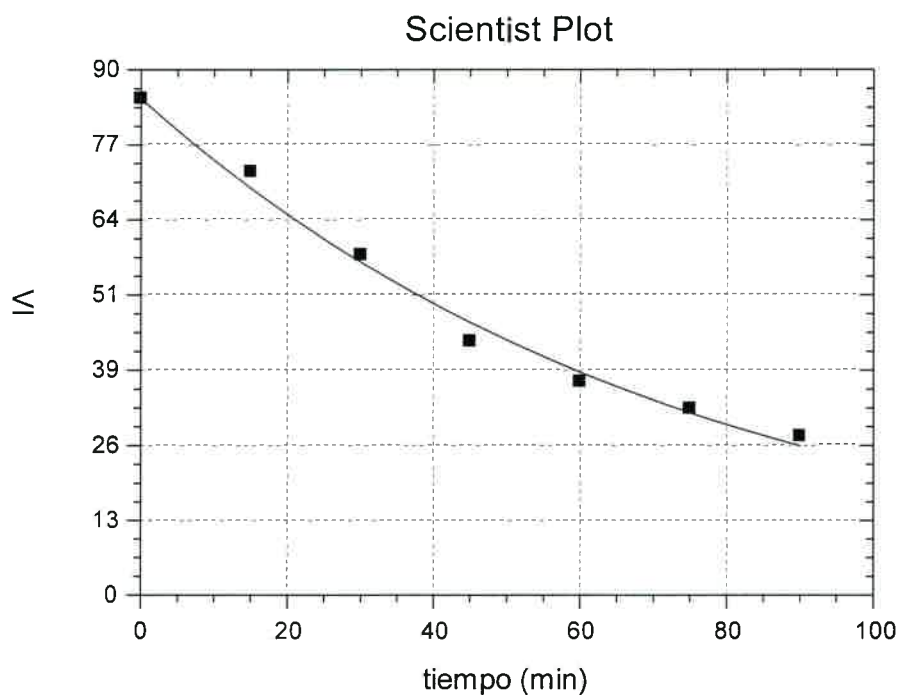
The serial correlation is 0.46 which is probably not significant.

Skewness is 0.31 which is probably not significant.

Kurtosis is -0.27 which is probably not significant.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedacticity of -0.01 which suggests an optimal weight factor for this fit of about -0.01

.....



.....

**jo16: Experiencia 16: % catalizador (Presión[atm]) Temperatura[°C] - 0,6 (4) 160**

.....

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jojoba\jo1.eqn  
 Data File Name : c:\scientis\jojoba\jo16.mmd  
 Param File Name : c:\scientis\jojoba\jo16.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jojoba\jo16.mmd

Data Column Name:	VI	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	15805.7500	15805.7500
Sum of squared deviations :	62.4309187	62.4309187
Standard deviation of data :	3.22570196	3.22570196
R-squared :	0.996050113	0.996050113
Coefficient of determination :	0.986743645	0.986743645
Correlation :	0.995015990	0.995015990

Data Set Name:	c:\scientis\jojoba\jo16.mmd	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	15805.7500	15805.7500

Sum of squared deviations :	62.4309187	62.4309187
Standard deviation of data :	3.22570196	3.22570196
R-squared :	0.996050113	0.996050113
Coefficient of determination :	0.986743645	0.986743645
Correlation :	0.995015990	0.995015990
Model Selection Criterion :	4.03756391	4.03756391

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.0214509108	
Standard Deviation =	0.00103970842	
95% Range (Univar) =	0.0189068359	0.0239949857
95% Range (S-Plane) =	0.0189068359	0.0239949857

## Variance-Covariance Matrix:

1.08099361E-6

## Correlation Matrix:

1.00000000

## Residual Analysis:

-----

The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

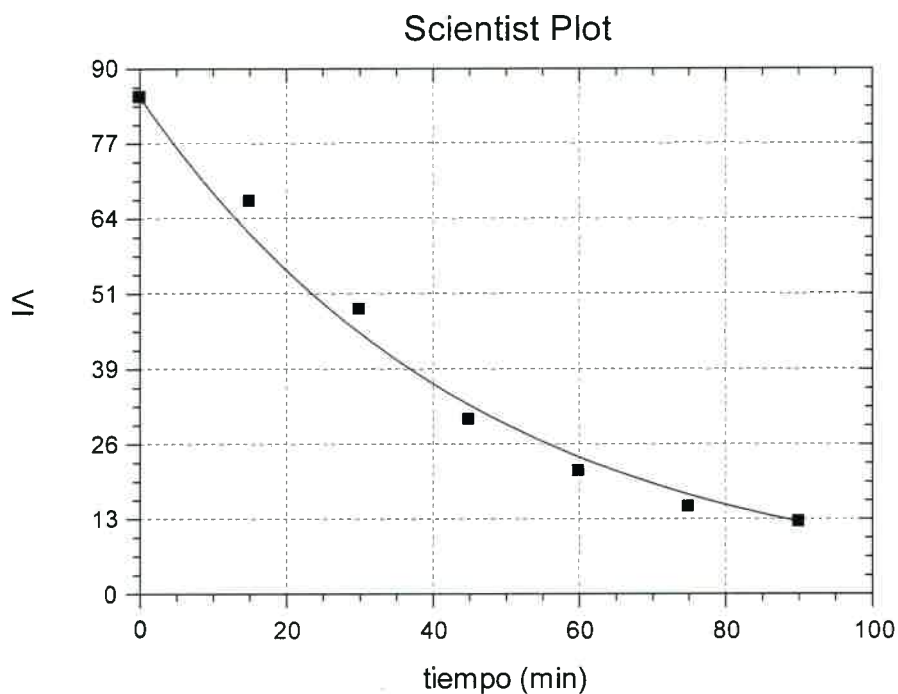
The serial correlation is 0.91 which is probably not significant.

Skewness is -1.80 indicating the likelihood of a few large negative residuals having an unduly large effect on the fit.

Kurtosis is -0.10 which is probably not significant.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedasticity of 0.71 which suggests an optimal weight factor for this fit of about 0.71

.....



.....

**jo17: Experiencias1-13-2: % catalizador (Presión[atm]) Temperaturas[°C] - 0,2  
(2) 120 - 160 - 180**

.....

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jjoba\jo2.eqn  
 Data File Name : c:\scientis\jjoba\jo17.mmd  
 Param File Name : c:\scientis\jjoba\jo17.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jjoba\jo17.mmd

Data Column Name:	K	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.000166170000	0.000166170000
Sum of squared deviations :	3.10371241E-7	3.10371241E-7
Standard deviation of data :	0.000557109721	0.000557109721
R-squared :	0.998132207	0.998132207
Coefficient of determination :	0.993743356	0.993743356
Correlation :	0.997137391	0.997137391

Data Set Name: c:\scientis\jjoba\jo17.mmd  
 Weighted Unweighted

Sum of squared observations :	0.000166170000	0.000166170000
Sum of squared deviations :	3.10371241E-7	3.10371241E-7
Standard deviation of data :	0.000557109721	0.000557109721
R-squared :	0.998132207	0.998132207
Coefficient of determination :	0.993743356	0.993743356
Correlation :	0.997137391	0.997137391
Model Selection Criterion :	3.74077805	3.74077805

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.00201945185	
Standard Deviation =	0.000366544909	
95% Range (Univar) =	-0.00263794281	0.00667684652
95% Range (S-Plane) =	-0.00530227698	0.00934118068

Parameter Name :	E	
Estimate Value =	8.06658665	
Standard Deviation =	0.903381561	
95% Range (Univar) =	-3.41196442	19.5451377
95% Range (S-Plane) =	-9.97844590	26.1116192

## Variance-Covariance Matrix:

1.34355171E-7	
-0.000321588239	0.816098245

## Correlation Matrix:

1.00000000	
-0.971184502	1.00000000

## Residual Analysis:

-----

The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

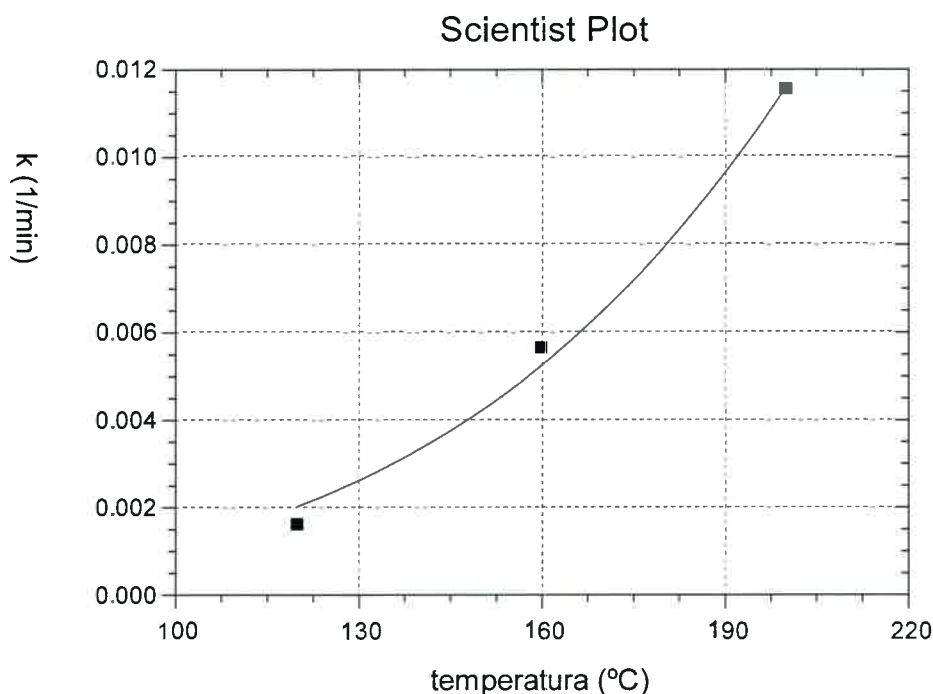
The serial correlation is -0.65 which is probably not significant.

Skewness is 0.29 which is probably not significant.

Kurtosis is unavailable for fewer than 4 data points.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedacticity of -2.08 which suggests an optimal weight factor for this fit of about -2.08

.....



jo18: Experiencias3-15-4: % catalizador (Presión[atm]) Temperaturas[°C] - 0,2  
**(4) 120 - 160 - 180**

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jojoba\jo2.eqn  
 Data File Name : c:\scientis\jojoba\jo18.mmd  
 Param File Name : c:\scientis\jojoba\jo18.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jojoba\jo18.mmd

Data Column Name:	K	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.000856110000	0.000856110000
Sum of squared deviations :	4.94534591E-6	4.94534591E-6
Standard deviation of data :	0.00222381337	0.00222381337
R-squared :	0.994223469	0.994223469
Coefficient of determination :	0.981359888	0.981359888
Correlation :	0.991447301	0.991447301

Data Set Name:	c:\scientis\jojoba\jo18.mmd	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.000856110000	0.000856110000
Sum of squared deviations :	4.94534591E-6	4.94534591E-6



Standard deviation of data :	0.00222381337	0.00222381337
R-squared :	0.994223469	0.994223469
Coefficient of determination :	0.981359888	0.981359888
Correlation :	0.991447301	0.991447301
Model Selection Criterion :	2.64910614	2.64910614

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.00457436631	
Standard Deviation =	0.00146308892	
95% Range (Univar) =	-0.0140159410	0.0231646736
95% Range (S-Plane) =	-0.0246508119	0.0337995446

Parameter Name :	E	
Estimate Value =	8.06704735	
Standard Deviation =	1.59189382	
95% Range (Univar) =	-12.1598815	28.2939762
95% Range (S-Plane) =	-23.7310069	39.8651016

## Variance-Covariance Matrix:

2.14062918E-6	
-0.00226197637	2.53412595

## Correlation Matrix:

1.00000000	
-0.971187860	1.00000000

## Residual Analysis:

-----

The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

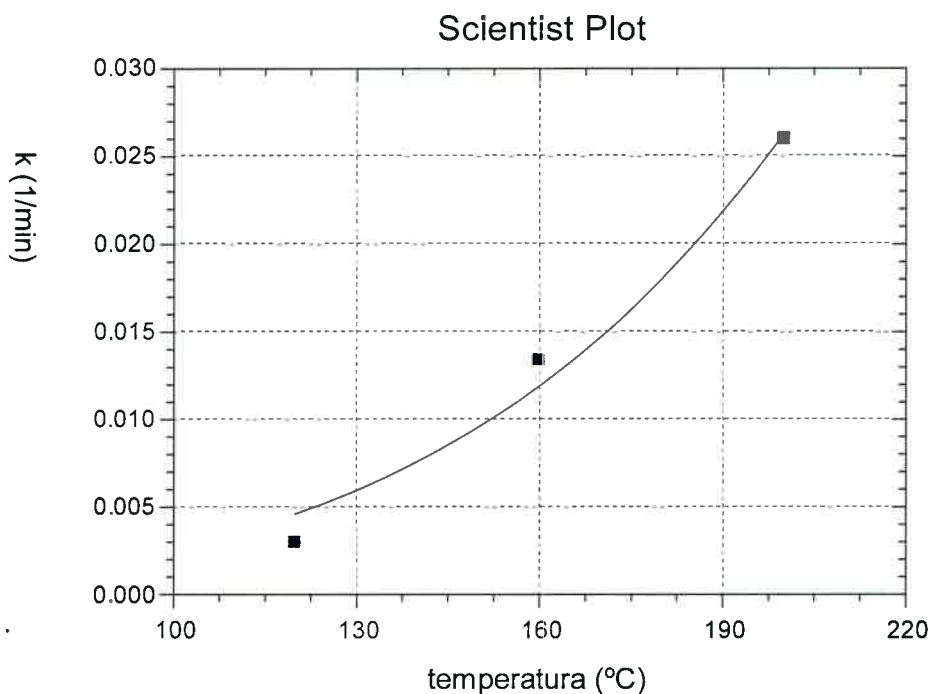
The serial correlation is -0.65 which is probably not significant.

Skewness is 0.29 which is probably not significant.

Kurtosis is unavailable for fewer than 4 data points.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedacticity of -2.00 which suggests an optimal weight factor for this fit of about -2.00

.....



jo19: Experiencias11-14-12: % catalizador (Presión[atm]) Temperaturas[°C] - 0,6  
(2) 120 - 160 - 180

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jojoba\jo2.eqn  
Data File Name : c:\scientis\jojoba\jo19.mmd  
Param File Name : c:\scientis\jojoba\jo19.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jojoba\jo19.mmd

Data Column Name:	K	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.000564620000	0.000564620000
Sum of squared deviations :	2.45862215E-6	2.45862215E-6
Standard deviation of data :	0.00156799941	0.00156799941
R-squared :	0.995645528	0.995645528
Coefficient of determination :	0.986623868	0.986623868
Correlation :	0.993940462	0.993940462

Data Set Name:	c:\scientis\jojoba\jo19.mmd	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.000564620000	0.000564620000

Sum of squared deviations :	2.45862215E-6	2.45862215E-6
Standard deviation of data :	0.00156799941	0.00156799941
R-squared :	0.995645528	0.995645528
Coefficient of determination :	0.986623868	0.986623868
Correlation :	0.993940462	0.993940462
Model Selection Criterion :	2.98095006	2.98095006

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.00340809353	
Standard Deviation =	0.000999254179	
95% Range (Univar) =	-0.00928863466	0.0161048217
95% Range (S-Plane) =	-0.0165519931	0.0233681801

Parameter Name :	E	
Estimate Value =	8.51055755	
Standard Deviation =	1.44940194	
95% Range (Univar) =	-9.90584020	26.9269553
95% Range (S-Plane) =	-20.4412235	37.4623386

## Variance-Covariance Matrix:

9.98508915E-7	
-0.00141099861	2.10076597

## Correlation Matrix:

1.00000000	
-0.974230620	1.00000000

## Residual Analysis:

-----

The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

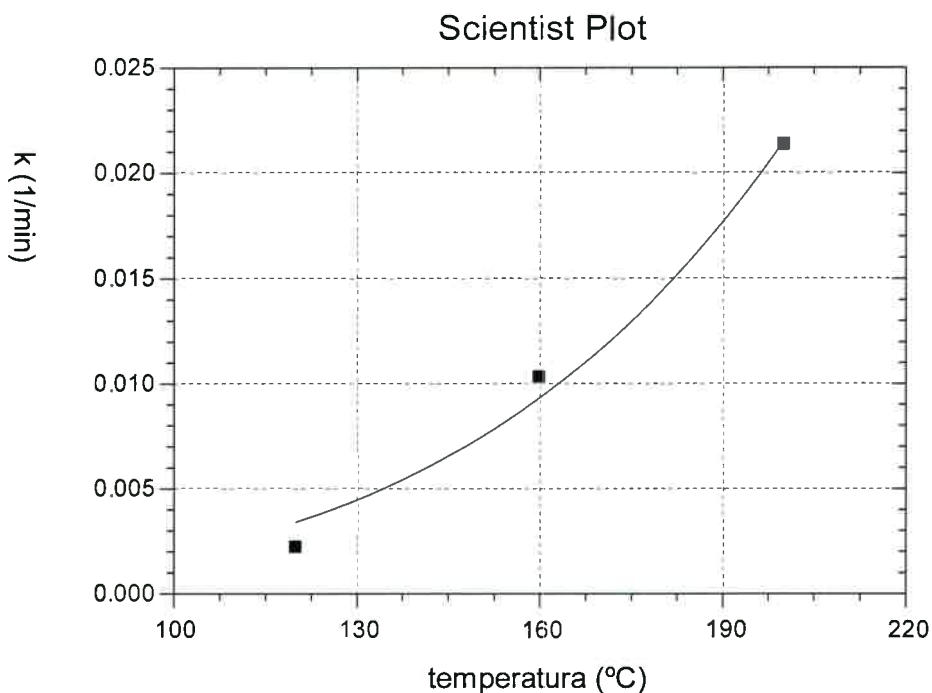
The serial correlation is -0.64 which is probably not significant.

Skewness is 0.38 which is probably not significant.

Kurtosis is unavailable for fewer than 4 data points.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedacticity of -2.04 which suggests an optimal weight factor for this fit of about -2.04

.....



jo20: Experiencias7-16-8: % catalizador (Presión[atm]) Temperaturas[°C] - 0,6  
(4) 120 - 160 - 180

\*\*\* MicroMath Scientist Statistics Report \*\*\*

Model File Name : c:\scientis\jojoba\jo2.eqn  
Data File Name : c:\scientis\jojoba\jo20.mmd  
Param File Name : c:\scientis\jojoba\jo20.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\scientis\jojoba\jo20.mmd

Data Column Name:	K	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.00178858000	0.00178858000
Sum of squared deviations :	8.47678028E-6	8.47678028E-6
Standard deviation of data :	0.00291149108	0.00291149108
R-squared :	0.995260609	0.995260609
Coefficient of determination :	0.979127743	0.979127743
Correlation :	0.990045976	0.990045976

Data Set Name:	c:\scientis\jojoba\jo20.mmd	
	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.00178858000	0.00178858000
Sum of squared deviations :	8.47678028E-6	8.47678028E-6

Standard deviation of data :	0.00291149108	0.00291149108
R-squared :	0.995260609	0.995260609
Coefficient of determination :	0.979127743	0.979127743
Correlation :	0.990045976	0.990045976
Model Selection Criterion :	2.53600107	2.53600107

## Confidence Intervals:

Parameter Name :	KM	
Estimate Value =	0.00917491717	
Standard Deviation =	0.00213887750	
95% Range (Univar) =	-0.0180020983	0.0363519326
95% Range (S-Plane) =	-0.0335491275	0.0518989618

Parameter Name :	E	
Estimate Value =	6.35008696	
Standard Deviation =	1.19984779	
95% Range (Univar) =	-8.89542466	21.5955986
95% Range (S-Plane) =	-17.6168538	30.3170277

## Variance-Covariance Matrix:

4.57479697E-6	
-0.00245131559	1.43963471

## Correlation Matrix:

1.00000000	
-0.955184265	1.00000000

## Residual Analysis:

-----  
 The following are normalized parameters with an expected value of 0.0. Values are in units of standard deviations from the expected value.

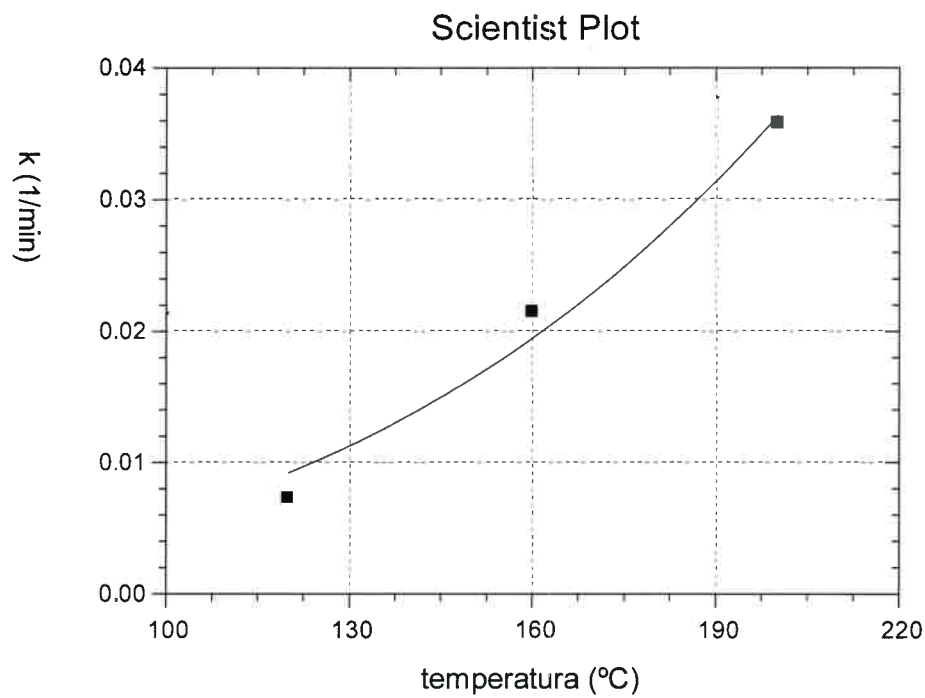
The serial correlation is -0.68 which is probably not significant.

Skewness is -0.05 which is probably not significant.

Kurtosis is unavailable for fewer than 4 data points.

The weighting factor was 0.00 leading to a heteroscedacticity of -1.88 which suggests an optimal weight factor for this fit of about -1.88

.....



**REFERENCIAS**

- A.O.C.S, *Official Methods & Recommended Practices of the American Oil Chemists Society*, 4<sup>th</sup> edition, AOCS Press, (1994).
- Ariaansz, R. "Teoría de la hidrogenación", *Aceites y Grasas*, 383-396, Septiembre (1998).
- Constantinides A., N. Mostoufi, *Numerical methods for chemical Engineers with MATLAB applications*, Prentice Hall, (1999).
- Galun A.B., S. Grinberg, A. Kampf and E. Shaubi, in *Proceedings of the sixth international conference on jojoba and its uses*, edited by J. Wisniak and J. Zabicky, Beer-Sheva, 355-358, (1985).
- Hastert R., "Hidrogenación: principios e historial", *Aceites y Grasas*, 359-361, Septiembre (1998).
- Hui Y.H., *Bailey's industrial oil & fat products*, Volume 2 and 4, Edible Oil & Fat Products: Oils and Oil Seeds and Processing Technology, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc. New York, 39-691, (1996).
- Kellens M. y M. Hendrix, "Desarrollos en la modificación de grasas: Hidrogenación-Interesterificación-Fraccionamiento. Características y beneficios", Parte 1, *Aceites y Grasas*, 399-411, Septiembre (1998).
- Knoepfler N.B., E.J. McCourtney, L.J. Molaison and J.J. Spadaro, "A comparison of six solvents for the extraction of jojoba seed", *Journal of American Oil Chemists' Society*, 36:644, (1959).
- Mapstone G.E., *Chemistry in Australia*, 49:386 (1982).

- Miller R.E., R.H. Edwards and G.O. Kohler, "Pilot plant scale grinding and pressing of jojoba seeds", *Journal of American Oil Chemists' Society*, 56:556, (1979).
- Moler C.B., *Numerical computer with MatLab*, SIAM, PA, (2004).
- Montgomery D.C., *Design and analysis of experiments*, John Wiley & Sons, 41, (1991).
- O'Brien R. D., *Fats and oils. Formulating and processing for applications*, Technomic Publication, USA, (1998).
- Ruiz A.E. Flores and M.A. Kuljasha, in *Proceedings of the third international conference on jojoba and its uses*, edited by D.M. Yermanos, Riverside, CA, 285-289, (1978).
- Spadaro J.J., P.H.Eaves and E.A.Gastrock, "Direct extraction of jojoba seed", *Journal of American Oil Chemists' Society*, 37:121, (1960).
- Spadaro J.J. and M.G.Lambou, in *Proceedings of the first international conference on jojoba and its uses*, edited by E.F. Haase and W.G. McGinnies, Tucaon, Arizona, 47-60, (1972).
- Tobares L., Guzmán C.A., Maestri, D.M., "Caracterización de las ceras de jojoba de producción Argentina obtenidas mediante diferentes metodologías", *Aceites y Grasas*, 49(4), 516-520, (2002).
- Tobares L., Frati M., Guzmán C.A., Maestri, D.M., "Agronomical and chemical traits as descriptors for discrimination and selection of jojoba clones", *Industrial Crops and Products*, 19, 107-111, (2004).
- Walpole R.E., R.H. Myers, *Probability and statistics for engineers and scientists*, McMillan Publishing Company, 4<sup>o</sup> edition, (1995).



Warth A.H., *The chemistry and technology of waxes*, Reinhold, New York, (1956).

Wisniak J., "The chemistry and technology of jojoba oil", *American Oil Chemists' Society*, Illinois, (1987).

*Publicaciones originadas a partir de esta tesis*

1. “Índice de refracción en el seguimiento de la hidrogenación de aceite de jojoba de uso alimenticio”. Pramparo M., Willnecker A., Martinello M., Damario S., *Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos*, Córdoba, 2004.
2. “Estudio de la hidrogenación del aceite de jojoba”, Pramparo M, Willnecker A. *Grasas y Aceites*. España. 60 (1), 48-54, 2009.

## INDICE DE REFRACCION EN EL SEGUIMIENTO DE LA HIDROGENACION DE ACEITE DE JOJOBA

M. Martinello; M. Pramparo; S. Damario; A. Willnecker.  
Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Río Cuarto. (X5800BYA) Río Cuarto.  
Argentina.  
[awillnecker@ing.unrc.edu.ar](mailto:awillnecker@ing.unrc.edu.ar)

Palabras Claves: hidrogenación, jojoba, índice de refracción

### Objetivo

El objetivo principal de este trabajo es determinar la relación entre índice de refracción y punto de fusión e índice de Iodo, para distintas condiciones operativas, en la hidrogenación de aceite de jojoba.

### Introducción

La hidrogenación es el proceso por el cual se adiciona hidrógeno a los dobles enlaces de los ácidos grasos. Este proceso se ha desarrollado como consecuencia de la necesidad de incrementar la estabilidad a la rancidez oxidativa de grasas y aceites, y además para convertir aceites líquidos en grasas semisólidas o sólidas (1).

La composición del aceite hidrogenado depende de muchos factores, los cuales influyen en la evolución de la reacción de hidrogenación. Entre los principales factores se encuentran las características del aceite (estructura de los triglicéridos y composición de ácidos grasos) y las condiciones a las cuales se lleva a cabo el proceso (temperatura, presión, velocidad y tipo de agitación, tamaño del reactor, calidad del hidrógeno, tipo y cantidad de catalizador) (2).

La semilla de jojoba está compuesta de un 40 a 60 % de aceite (también llamado cera líquida). Este aceite es un líquido que fluye libremente a temperaturas mayores de 10 °C y está compuesto por una mezcla del 97% de ésteres lineales de ácidos grasos no saturados de cadenas largas y alcoholes grasos, lo que contrasta con los aceites vegetales y animales comunes los cuales son principalmente triglicéridos. Los dos componentes del aceite de jojoba, ácidos grasos y alcoholes, contienen de 20 a 22 átomos de carbono con una doble ligadura (3). Mediante el empleo de GC-MS se identificaron nueve ácidos grasos y ocho alcoholes grasos saturados y mono insaturados entre 16 y 24 átomos de carbono. Los ácidos grasos más abundantes fueron 9-octadecenoico (18:1), 13-docosenoico (22:1) y 11-eicosenoico (20:1), este último en porcentajes cercanos al 76 % y entre los alcoholes se destacan el 11-eicosenol y el 13-docosenol, los que representan el 90 % de los alcoholes. Entre

los principales parámetros físicos, químicos y fisicoquímicos evaluados en muestras de nuestro país se encuentra el punto de ebullición: 386.5 °C, la densidad (a 25 °C): 0.8581 gr./ml, el índice de refracción (a 25 °C): 1,447, el índice de acidez : 0.59 mg KOH/g y el índice de saponificación: 101.25 mg KOH/g (4). La reacción de hidrogenación puede seguirse mediante distintas determinaciones analíticas. Entre ellas pueden citarse la composición, el índice de yodo, el índice de refracción y el consumo de hidrógeno. Propiedades tales como el punto de fusión y la curva de sólidos tienen relación directa con la consistencia y funcionalidad del producto. La determinación del punto final de la operación de hidrogenación de aceites vegetales constituye un problema crítico. De mucha utilidad es la disponibilidad de sistemas de medición on-line para monitorear el índice de refracción, el cual se correlaciona con el índice de yodo para cada tipo de aceite. El índice de yodo es una medida directa del grado de saturación alcanzado en la reacción. También es usual la medición de la cantidad de hidrógeno utilizado como control de la operación (5). Las nuevas técnicas de medición de índice de refracción on-line utilizan fibra óptica para realizar mediciones mediante un mecanismo en el que la presencia del catalizador no es un inconveniente en la medición. Una muestra no filtrada circula permanentemente por el instrumento y un display electrónico muestra el índice de refracción y la temperatura. Mediante un software adecuado se convierte la lectura a una temperatura estándar de referencia (usualmente 40-60°C) para la cual el índice de refracción y el índice de yodo tienen una correlación conocida para cada aceite.

Dadas las características del funcionamiento discontinuo y la dificultad de alcanzar el punto final de reacción, la uniformidad de la calidad del producto final es un problema aún en estudio. Aun cuando en distintos ciclos se hidrogena bajo condiciones supuestamente uniformes hasta un mismo índice de yodo, siempre ocurren pequeñas variaciones que son inevitables y que conducen a distintas composiciones finales de la grasa y por consiguiente, con características diferentes. Por esta causa, en el funcionamiento discontinuo es usual la interrupción de la reacción cerca del valor final y el chequeo de la consistencia de la grasa obtenida antes de terminar la operación. Esto trae aparejado un enfriamiento del aceite, las pérdidas de hidrógeno ocasionadas por el venteo que permita detener la reacción, además del aumento del tiempo de operación. (6). Se ha podido constatar, tal como lo evidenciado en información bibliográfica, la problemática aquí planteada. En experiencias realizadas en nuestras instalaciones con reactores discontinuos de laboratorio y planta piloto con la finalidad de hidrogenar para obtener un producto con una dada curvas de sólidos, se pudo corroborar la existencia de una ventana de tiempo crítica, de muy corta duración, en la cual se encuentra el punto final de proceso. Esto implica la necesidad de un control muy estricto del tiempo de operación para obtener un producto con las características requeridas. Por esta razón resulta de suma utilidad disponer de una determinación analítica rápida para evaluar la calidad del producto.

### **Metodología**

Las determinaciones experimentales se llevaron a cabo en un reactor tanque agitado *Parr* de 600 ml, provisto de camisa calefactora eléctrica y control automático de temperatura. El agitador consiste en dos rotores de tipo turbina inclinadas, cuya velocidad de agitación es de 1425 rpm.

Se utilizó aceite de jojoba refinado y el catalizador comercial Pricat 9910 (20% níquel). Este último en una proporción másica de 0,1%-0,4%.

Las experiencias se realizaron a una presión de 1 atm manométrica y a dos temperaturas: 120°C y 200°C.

El procedimiento para cada experiencia comienza con la carga del aceite en el reactor (ocupando  $\frac{3}{4}$  partes del volumen) junto al catalizador. Se extrae el aire del sistema mediante una bomba de vacío y se precalienta el aceite hasta la temperatura de reacción. Una vez que se alcanza la temperatura, se suministra hidrógeno al sistema, y se comienza a registrar el tiempo de reacción. En todos los casos se fijó un tiempo total de 90 minutos. Se toman muestras cada 15 minutos.

Las muestras así obtenidas se filtran para separar el catalizador y se analizan, determinando en todos los casos: índice de refracción (AOCS Cc 7-25), índice de yodo (AOCS Cd 1-25) y punto de fusión. (AOCS Cc 1-25).

### Resultados y Discusión

Se han seleccionado para esta presentación, los resultados de las experiencias realizadas a 1 atm manométrica y una proporción de catalizador de 0,2%, a dos temperaturas distintas: 120°C y 200°C. En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos. En base a estos datos se han realizado los gráficos 1, 2, 3 y 4.

Tabla 1: Resultados experimentales

Temperatura de reacción: 120°C				Temperatura de reacción: 200°C			
Tiempo (minutos)	Índice de Iodo	Punto de fusión (°C)	Índice de refracción	Tiempo (minutos)	Índice de Iodo	Punto de fusión (°C)	Índice de refracción
0	82.74		1.45161	0	82.74		1.45161
15	73.59	17	1.45121	10	69.70	38	1.45071
30	65.55	25	1.45113	15	60.20	40	1.45046
45	59.22	30	1.45103	30	58.13	47	1.44979
60	54.12	39	1.45076	45	49.98	52	1.44918
75	49.10	45	1.45038	60	35.01	57	1.44837
90	43.39	47	1.45028	90	25.10	65	1.44666

Grafico 1: Variación del índice de yodo con el tiempo de reacción: indica la velocidad de reacción, ya que no se distingue que componente ha sido hidrogenado sino la cantidad total de dobles enlaces que se han hidrogenado.

Puede observarse que, tal como se espera, la temperatura influye en la velocidad de reacción: un aumento de la temperatura produce un aumento en la velocidad, tanto de las etapas de transferencia de masa como de reacción química.

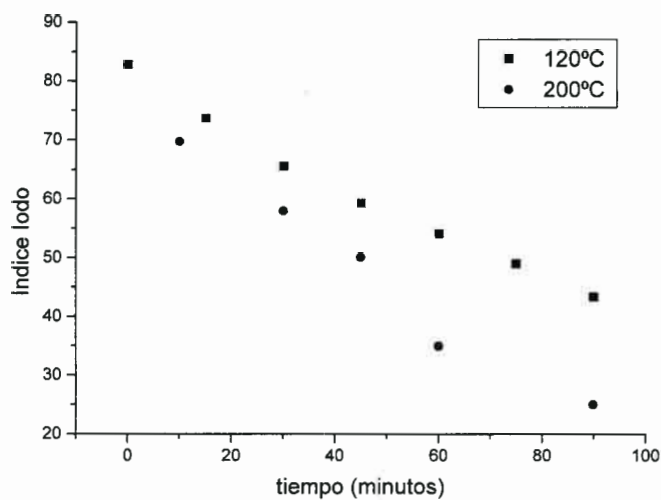


Grafico 2: Relación entre el índice de yodo y el punto de fusión: muestra la diferencia en la selectividad de la reacción. A mayor temperatura es mayor la disponibilidad de hidrogeno y son distintos los compuestos que se hidrogenan. Esto da lugar a un producto de mayor punto de fusión.

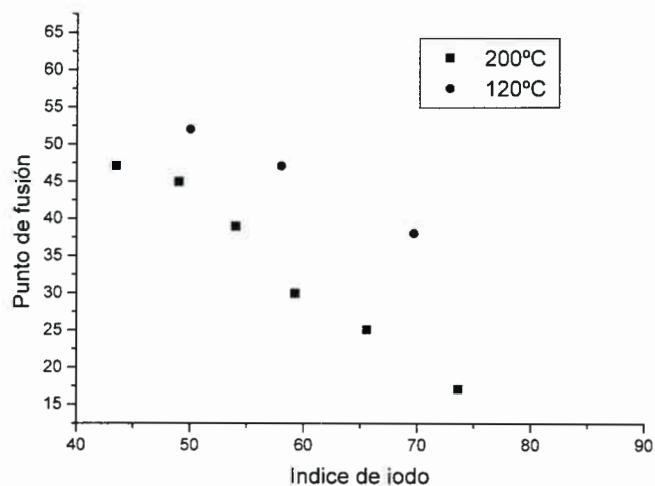


Grafico 3: Índice de refracción vs. Índice de yodo

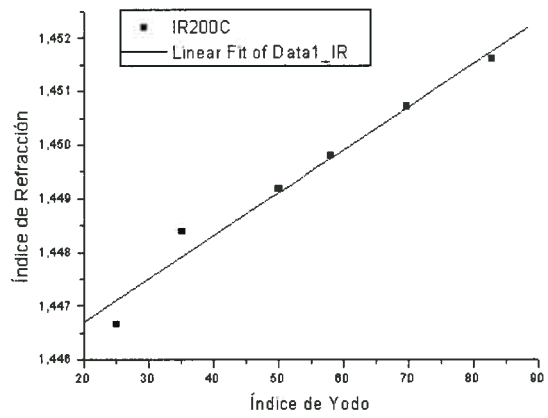
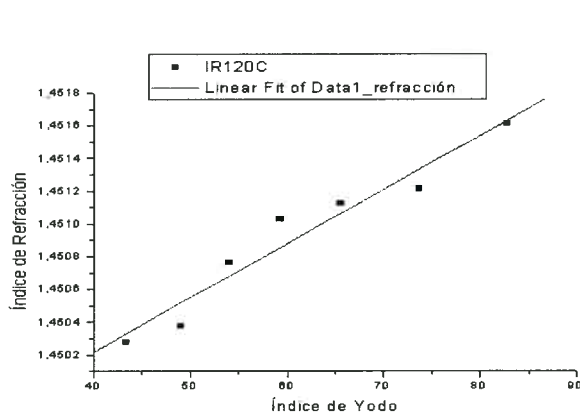
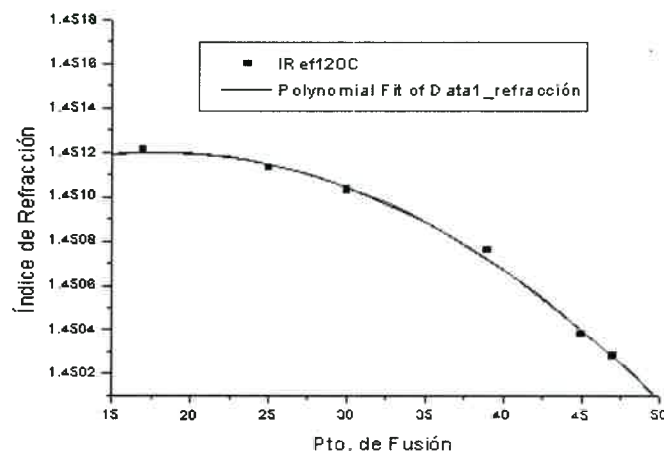


Tabla 2: Correlación índice de yodo e índice de refracción

Regresión lineal	I. Refracción = A + B * I. Yodo		
	A	B	R
120 °C	1.44890	3.30586 E-5	0.97078
200 °C	1.44509	8.05015 E-5	0.98576

Grafico 4: Índice de refracción vs. Punto de fusión.



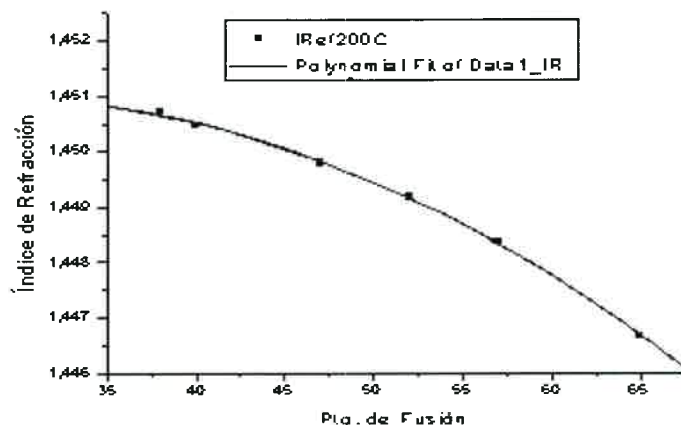


Tabla 3: correlación Punto de fusión e índice de refracción.

Regresión Polinómica	I. Refracción = $A+B_1 \cdot P.FUS+B_2 \cdot P.FUS^2$			
	A	$B_1$	$B_2$	$R^2$
120 °C	1.45084	3.97716 E-5	-1.10049 E-6	0.99634
200 °C	1.44855	1.73761 E-4	-3.11552 E-6	0.99908

### Conclusiones

Se ha obtenido una correlación entre índice de refracción, índice de yodo y punto de fusión, que permite seguir la reacción de hidrogenación de aceite de jojoba y determinar el punto final para obtener el producto deseado.

La relación entre índice de yodo e índice de refracción resultó lineal, mientras que la relación entre punto de fusión e índice de refracción es cuadrática, para las dos temperaturas estudiadas, variando los coeficientes de la ecuación.

La temperatura influye en la velocidad y selectividad de reacción. El aumento de la temperatura da lugar a un aumento de la velocidad de reacción (mayor variación del índice de yodo) y una selectividad diferente (mayor punto de fusión).



## Estudio de la hidrogenación del aceite de jojoba

Por Alberto Willnecker y María del C. Pramparo\*

Departamento de Tecnología Química. Facultad de Ingeniería.  
Universidad Nacional de Río Cuarto. Ruta 36 Km 601. Río Cuarto. Argentina.

\* Autor para correspondencia: mpramparo@ing.unrc.edu.ar

### RESUMEN

#### Estudio de la hidrogenación del aceite de jojoba.

Se han llevado a cabo ensayos de hidrogenación de aceite de jojoba para estudiar los efectos de las principales variables operativas de esta operación sobre el índice de yodo y el punto de fusión. Se utilizó un reactor discontinuo con un catalizador de níquel. Los efectos seleccionados para su análisis fueron la temperatura de reacción, la presión de operación y la cantidad de catalizador. El rango de temperaturas estudiado fue de 120-200°C, el de presión entre 2 y 4 atm y la cantidad de catalizador entre 0,2-0,6 % (% masa catalizador / masa de aceite). Si bien los tres efectos estudiados fueron significativos, la temperatura fue el efecto que más influencia tuvo sobre el avance de la reacción. Se estudió además el comportamiento cinético mediante el ajuste de un modelo potencial de pseudo-primer orden, obteniéndose los parámetros cinéticos correspondientes.

*PALABRAS CLAVE:* Aceite - Cera - Hidrogenación - Índice de iodo - Jojoba.

### SUMMARY

#### Study on jojoba oil hydrogenation.

Trials were carried out on jojoba oil hydrogenation to study the effects of the main operative variable on iodine index and melting point. A batch reactor with nickel catalysts was used. The effects selected for analysis were the reaction temperature, the operation pressure and the amount of catalyst. The range of temperature studied was 120-200°C, the pressure was between 2 and 4 atm and the amount of catalyst ranged from 0.2 - 0.6% (percentage of catalyst mass over oil mass). The results showed that these three factors affected the reaction significantly; although temperature was the most influential in the progression of the reaction. In addition, the kinetic behavior was studied using a potential model of pseudo-first order and the corresponding kinetic parameters were obtained.

*KEY-WORDS:* Hydrogenation - Iodine Value - Jojoba - Oil - Wax.

### 1. INTRODUCCIÓN

El aceite de jojoba es un producto natural que se extrae de las semillas de la planta de jojoba. Esta planta es un arbusto originario del desierto de Sonora, al norte de México y del sur-oeste de EEUU. En Argentina, su cultivo se encuentra en período de incipiente crecimiento, siendo actualmen-

te, uno de los más importantes productores en el mundo. La semilla de este arbusto tiene entre 40 y 60% de aceite. El aceite extraído de la semilla, también denominado cera líquida, fluye libremente a temperaturas mayores de 10°C y está compuesto por una mezcla de 97% de ésteres lineales (de 36 a 46 átomos de carbono) de ácidos y alcoholes grasos monoinsaturados de cadena larga, lo que contrasta con los aceites vegetales y animales los cuales son principalmente triglicéridos (Gunstone, 1990).

De varias muestras de Argentina ensayadas, mediante el empleo de cromatografía gaseosa con espectrómetro de masa (GC-MS), se identificaron nueve ácidos grasos y ocho alcoholes grasos saturados y mono-insaturados conteniendo entre 16 y 24 átomos de carbono. Los ácidos grasos más abundantes fueron 9\_octadecanoico (18:1), 13\_docosanoico (22:1) y 11\_eicosanoico (20:1); éste último en porcentajes cercanos al 76%. Entre los alcoholes se destacaron el 11\_eicosanol y el 13\_docosanol, los que representaron aproximadamente el 90% de los alcoholes. Entre los principales parámetros físicos, químicos y fisicoquímicos evaluados en dichas muestras se ha determinado el punto de ebullición: 386,5°C, la densidad (a 25°C): 0,8581 gr/ml, el índice de refracción (a 25°C): 1,447, el índice de acidez: 0,59 mg KOH/g y el índice de saponificación: 101,25 mg KOH/g Tobarez et al. (2002).

La hidrogenación es una de las reacciones químicas más comunes que se realizan sobre los aceites y grasas con la finalidad de mejorar sus propiedades. La hidrogenación involucra la adición química de hidrógeno a los dobles enlaces carbono-carbono insaturados presentes en una molécula de ácido graso o alcohol graso. La reacción debe ser catalizada para obtener adecuados rendimientos. Esta técnica no sólo incrementa los puntos de fusión y la consistencia de las grasas, sino que también mejora el color, el olor y la estabilidad oxidativa de las mismas (Hastert, 1998).

La reacción de hidrogenación de aceites procede según una serie de pasos de transferencia de masa y adsorción-desorción, y bajo condiciones adecuadas, la principal resistencia se concentra en la reacción química sobre la superficie del catalizador. Las moléculas con dobles enlaces insaturados

son adsorbidas en el catalizador sólido y allí reaccionan con átomos de hidrógeno (O'Brien, 1998).

Wisniak et al. (1987) propusieron una reacción de primer orden para la cinética seguida con el índice de yodo. Experimentalmente llevaron a cabo la reacción de hidrogenación en catalizadores de cobre y níquel (5-30 gr/1000 ml aceite), a altas presiones (7-50 atm), bajas temperaturas (100-140°C) y velocidades de agitación entre 550-1200 rpm. Después de los períodos de inducción, las líneas de valor de yodo en función del tiempo dieron lo suficientemente lineales como para suponer orden uno de reacción. El avance de la reacción fue controlado con el índice de refracción a 75°C, el cual variaba bastante linealmente con el índice de yodo. La constante cinética no fue dependiente de la velocidad de agitación, lo que además probó la preponderancia de la resistencia química frente a la física.

Warth (1956) reportó que el aceite de jojoba puede ser fácilmente hidrogenado por un proceso similar al de hidrogenación de aceite de algodón. Se lograba con este proceso un producto altamente lustroso, blanco perlado, en forma de cristales laminado, de alta dureza y punto de fusión alrededor de 70°C. El producto obtenido se utilizó como ingrediente en ceras para pulir, en la fabricación del papel, para encerar frutas y recubrimiento exterior de velas.

La composición del aceite hidrogenado depende de muchos factores, los cuales influyen en la evolución de la reacción de hidrogenación. Entre los principales factores se encuentran las características del aceite y las condiciones a las cuales se lleva a cabo el proceso (temperatura, presión, velocidad y tipo de agitación, tamaño del reactor, calidad del hidrógeno, tipo y cantidad de catalizador) (Ariaansz, 1998). En general, la presión de trabajo está en el orden de los 0-120 psig; sin embargo, para ácidos grasos y otros materiales no comestibles difíciles de hidrogenar se emplean presiones de hasta 25 atm para obtener velocidades de reacción satisfactorias (Wisniak, 1994).

Los catalizadores utilizados para esta reacción están basados en níquel, mezclados con cobre, aluminio y óxidos de silicón. Otro tipo de catalizadores utilizados son los de cobre-cromo, los cuales tienen una alta selectividad pero baja actividad. Por otra parte, estos catalizadores tienen la desventaja de ser altamente sensibles a distintos venenos del catalizador. En general son usados para hidrogenar aceite de soja, el cual, parcialmente hidrogenado es muy utilizado para ensaladas, por ser muy estable. Los metales preciosos (paladio, oro, bismuto) también son posibles catalizadores de hidrogenación. Son muy activos y más selectivos que los de níquel, pero más costosos. La alta actividad de estos catalizadores permite trabajar a más bajas temperaturas de reacción. Varios inconvenientes se presentan por el uso de catalizadores. Impurezas en el aceite pueden envenenar el catalizador. Compuestos tales como jabones, fosfátidos y carbohidratos son absorbidos en la superficie del catalizador, mientras otros, como los ácidos grasos,

pueden destruir el catalizador por reacción química. Glicéridos oxidados y peróxidos reducen la actividad del catalizador. Compuestos del azufre y monóxido de carbono pueden venir como impurezas del hidrógeno que es producido por el proceso de su elaboración y son efectivos venenos de estos catalizadores (Hui, 1996).

La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo en forma parcial o total. Dependiendo de las condiciones operativas y de las características del catalizador, la reacción puede evolucionar más o menos rápidamente, y es posible detener la reacción en distintos niveles de conversión, dando productos más o menos saturados (hidrogenados), proveyendo de esta manera grasas con distintas características químicas y funcionales. Mientras más se permite que la reacción avance se obtendrán grasas hidrogenadas o saturadas más duras, pasando por graduales cambios de dureza a medida que la reacción avanza.

La reacción de hidrogenación puede seguirse mediante distintas determinaciones analíticas. Entre ellas pueden citarse la composición, el índice de yodo, el índice de refracción y el consumo de hidrógeno. Propiedades tales como el punto de fusión y la curva de sólidos tienen relación directa con la consistencia y funcionalidad del producto. La determinación del punto final de la operación de hidrogenación de aceites vegetales constituye un problema crítico. De mucha utilidad es la disponibilidad de sistemas de medición on-line para monitorear el índice de refracción, el cual se correlaciona con el índice de yodo para cada tipo de aceite. El índice de yodo es una medida directa del grado de saturación alcanzado en la reacción (Kellens y Hendrix, 1998).

El objetivo del presente trabajo es estudiar los efectos de las principales variables operativas de la reacción de hidrogenación del aceite de jojoba sobre la eficiencia de saturación. Para alcanzar este objetivo se analizó el producto obtenido, evaluando el índice de yodo y el punto de fusión del producto final a diferentes condiciones operativas y tiempos de reacción. Se estudió además el comportamiento cinético mediante el ajuste de un modelo potencial de pseudo-primer orden.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Descripción del equipamiento

Se utilizó un reactor marca PARR, construido en acero inoxidable, con capacidad máxima de 0,6 L, presiones máximas de 6 atm y con agitador, calefacción y sistema de enfriamiento. La temperatura se programó y controló mediante un controlador PID Cole Palmer y termocuplas tipo K-J. El vacío necesario para la etapa previa de calentamiento fue provisto por una bomba de vacío marca DOSI-VAC, del tipo de anillo de aceite. (presión mínima alcanzada 0,3 atm).

El reactor trabaja en forma discontinua y requiere de operaciones previas posteriores a la reacción

para la concreción de los ensayos. A continuación se plantean las etapas seguidas en cada ensayo:

1. Precalentamiento a presión atmosférica, hasta 100°C.
2. Desgasado en vacío para evitar futuras oxidaciones de los ácidos grasos.
3. Calentamiento en vacío hasta la temperatura de reacción (con agitación).
4. Etapa de reacción con introducción de hidrógeno.
5. Enfriamiento de la masa reaccionante.
6. Filtración para separar la masa reaccionante del catalizador.

Como la hidrogenación es exotérmica, a mayor velocidad de reacción, mayor será el calor desprendido. Esto ayuda a la calefacción del sistema para mantener la reacción en su temperatura de trabajo. Una vez que el sistema ha alcanzado su temperatura de trabajo, puede necesitar enfriamiento a causa de la exotermicidad de la reacción, a menos que las pérdidas de calor del sistema superen la generación de calor por reacción química. En estas experiencias no fue necesario enfriar sino calentar durante todo el tiempo de reacción.

## 2.2. Determinaciones analíticas

Las muestras obtenidas en los ensayos de hidrogenación son analizadas en el laboratorio para determinar: índice de yodo y punto de fusión. Se siguieron los protocolos normalizados de la *American Oil Chemist's Society (AOCS)* para cada una de las determinaciones (índice de yodo: AOCS Cd 1-25 (89), punto de fusión: AOCS Cc 1-25 (89)) (A.O.C.S., 1994).

## 2.3. Condiciones experimentales

Se utilizó aceite de jojoba refinado proveniente de dos proveedores regionales. El catalizador utilizado es de marca PRICAT Modelo 9910 (25% níquel en estearina). La proporción de catalizador utilizada varió en el rango de 0,2-0,6% (porcentaje másico de catalizador en aceite), dependiendo de la experiencia llevada a cabo. La presión de operación varió en el rango 2-4 atmósferas absolutas y las temperaturas entre 120-200°C. La velocidad de agitación empleada fue de 1425 rpm. Se tomaron muestras de la masa reaccionante a 30, 60 y 90 min respectivamente.

## 2.4. Experiencias

Se llevaron a cabo 2 conjuntos de experiencias para cumplir con los siguientes objetivos:

- 1) Análisis del efecto de condiciones operativas en la reacción de hidrogenación; con el objetivo de determinar qué variables ensayadas tienen efecto significativo en el producto de

reacción, y qué tipo de efecto ejercen, las variables operativas seleccionadas fueron: la temperatura de reacción, la presión y la cantidad de catalizador. Existen antecedentes en la literatura relacionados al efecto de estas variables sobre otros aceites que justifican esta primera selección de variables (Hui, 1996).

- 2) Estudio cinético de la reacción de hidrogenación: con el objetivo de realizar un análisis teórico-experimental del modelado cinético de la operación de hidrogenación se han realizado un conjunto de experiencias complementarias que permitan determinar las constantes específicas de reacción así como las energías de activación y factores pre-exponenciales para esta reacción.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Análisis del efecto de condiciones operativas en la reacción de hidrogenación

Se ha utilizado un diseño factorial  $2^3$  con dos réplicas para cada una de las variables seleccionadas como factores: temperatura, presión y cantidad de catalizador (Montgomery, 1991). Las experiencias fueron realizadas en forma aleatoria. La variable observada elegida como un indicador del avance de la reacción de hidrogenación es el índice de yodo. Los valores empleados para cada una de las variables experimentales analizadas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1  
Límites de los factores analizados

	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Catalizador (% másico)
Nivel Inferior	120	2	0,2
Nivel Superior	200	4	0,6

Para el análisis de los resultados experimentales se emplearon las variables codificadas  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  definidas de la siguiente manera:

$$x_1 = \frac{T - (T_{baja} + T_{alta})/2}{(T_{baja} - T_{alta})/2} \quad (1)$$

$$x_2 = \frac{C - (C_{baja} + C_{alta})/2}{(C_{baja} - C_{alta})/2} \quad (2)$$

$$x_3 = \frac{P - (P_{baja} + P_{alta})/2}{(P_{baja} - P_{alta})/2} \quad (3)$$

siendo  $T$  la temperatura en °C,  $C$  la cantidad de catalizador en % másico relativo de catalizador/aceite, y  $P$  la presión en atmósferas absolutas. Los

subíndices «bajo» y «alto» se refieren a los niveles inferior y superior respectivamente, del diseño estadístico seleccionado.

El modelo de regresión, expresado en variables codificadas, obtenido del diseño factorial  $2^3$  es de la forma:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1x_2 + b_5x_1x_3 + b_6x_2x_3 + b_7x_1x_2x_3 + \epsilon \quad (4)$$

donde  $y$  representa la respuesta de interés (valor de yodo a 30, 60 y 90 min de reacción),  $b_0$  a  $b_7$  son los parámetros del modelo y  $\epsilon$  representa el residuo o error de la estimación. Estos parámetros se han evaluado a través de los datos experimentales empleando regresión multiparamétrica lineal. Los valores de los parámetros  $b_1$  a  $b_7$  corresponden a la mitad de los efectos principales e interacciones en tanto que  $b_0$  cuantifica el efecto promedio.

Se realizaron 16 experiencias de reacción para el diseño factorial  $2^3$  seleccionado, correspondiendo a las 8 diferentes combinaciones de tratamientos y sus respectivas réplicas. En la Tabla 2 se muestran los resultados experimentales del avance de la reacción expresado como índice de yodo para distintos tiempos de reacción, en cuatro condiciones operativas diferentes, y a 120°C y 200°C de temperatura de reacción.

El grado de saturación logrado a 200°C de temperatura es notoriamente mayor que en los ensayos a 120°C.

Se puede observar a través de los resultados experimentales que la temperatura es una de las variables de mayor influencia en la velocidad de hidrogenación. En general, a mayor temperatura la velocidad de reacción aumenta, hecho evidenciado

por la constante de velocidad específica expresada en función de la temperatura (según la Ley de Arrhenius). Pero, a mayor temperatura disminuye la solubilidad del hidrógeno en el aceite, dificultando el contacto del hidrógeno con el aceite en la superficie del catalizador, de manera que son dos efectos contrapuestos. Ambas causas conducen a que la concentración de hidrógeno en el catalizador disminuya a mayor temperatura.

El efecto de la presión depende de las características del catalizador utilizado. El mecanismo aceptado de doble hidrogenación en catalizadores de níquel asume que el paso controlante es la reacción superficial entre el hidrógeno atómico y el aceite no adsorbido. En general a menor presión el gas cubre menos superficie de catalizador, lo que disminuye la velocidad de reacción.

La cantidad de catalizador influye en la velocidad de reacción. A mayor cantidad de catalizador, mayor superficie de catálisis expuesta, mayor será la velocidad de reacción. No obstante esto ocurrirá hasta un cierto punto, donde el hidrógeno deje de disolverse lo suficientemente rápido y este efecto desaparecerá.

En la Figura 1 se observa la variación del punto de fusión con el tiempo de reacción para cuatro condiciones operativas diferentes. A mayor punto de fusión mayor grado de consistencia se espera del aceite hidrogenado. Este parámetro es un buen indicador representativo del aspecto físico de la grasa o cera obtenida.

Se llevó a cabo el análisis de varianza respectivo para los tres tiempos de reacción estudiados, obteniéndose los valores de los coeficientes de la regresión propuesta cuya comparación puede ser observada en los diagramas de Pareto que se

Tabla 2  
Resultados experimentales de valor de yodo\*

Tiempo (min)	0,2 % catalizador		0,6 % catalizador	
	Presión 2 atm	Presión 4 atm	Presión 2 atm	Presión 4 atm
<b>Temperatura de reacción: 120°C</b>				
0	85,7	85,7	85,7	85,7
15	84,0	82,6	83,0	84,5
30	82,1	78,4	80,5	75,9
45	80,0	75,9	78,5	73,9
60	78,0	71,9	74,7	61,0
75	75,9	68,0	72,9	48,5
90	74,0	66,2	67,8	32,2
<b>Temperatura de reacción: 20°C</b>				
0	85,7	85,7	85,7	85,7
15	70,9	66,9	67,5	55,6
30	60,3	50,0	53,2	36,1
45	54,0	26,6	35,5	14,7
60	45,1	11,6	21,1	4,5
75	35,7	6,8	15,6	2,1
90	27,2	2,6	6,0	1,6

\*Valor de yodo: media de dos réplicas.

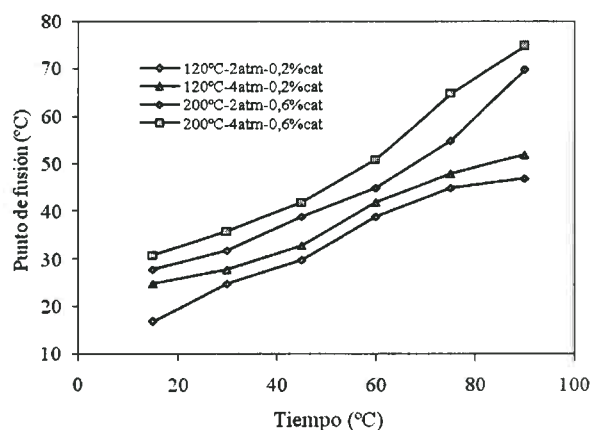


Figura 1 Resultados experimentales de punto de fusión.

muestra en la Figura 2 para los tres tiempos de reacción analizados.

Se observa que a medida que aumenta el tiempo de reacción algunos efectos combinados tienden a no ser significativos. Del análisis del error de las regresiones se pone de manifiesto que los errores están uniformemente distribuidos alrededor del cero.

En todos los tiempos estudiados la temperatura mostró ser la variable de mayor influencia sobre el avance de la reacción de hidrogenación, siendo el efecto de la presión y de concentración de catalizador de aproximadamente el mismo orden, observándose un efecto ligeramente inferior del % del catalizador.

### 3.2. Modelo cinético

Dadas las características del sistema reaccionante y la complejidad de la composición de este aceite, y en base a resultados previos de la literatura (Wisniak, 1994), se propone seguir la reacción a través del índice de iodo utilizando un modelo cinético de pseudo-primer orden donde se expresa la variación de la composición de insaturación a través del índice de iodo. La ecuación diferencial resultante es:

$$\frac{d[VI]}{dt} = -k[VI] ; t = 0 [VI] = VI^0 \quad (5)$$

donde [VI] es el valor de iodo o índice de iodo y  $k$  la constante cinética ( $\text{min}^{-1}$ ).

La constante cinética se expresa en función de la energía de activación de acuerdo a la ley de Arrhenius. Dado que se analizan en conjunto los datos para diferentes temperaturas, las constantes cinéticas se han escrito en forma reparametrizada, ya que de este modo se consigue una mejor y más rápida convergencia de los programas numéricos.

La ecuación para la ley de Arrhenius queda entonces:

$$k = km \exp(-E VT) \quad (6)$$

siendo:

$$VT = \frac{(T_m - T)}{RT_m T} \quad (7)$$

con  $R$ : Constante Universal de los Gases,  $T_m$ : temperatura de reparametrización y  $km$ : constante cinética a la temperatura de reparametrización.

El modelo cinético propuesto fue ajustado por cuadrados mínimos, utilizándose el método de Levenberg-Marquardt (Constantinides y Mostoufi, 1999; Hoffman, 1992). El criterio de minimización de suma de cuadrados de las desviaciones permitió obtener los parámetros presentes en el modelo propuesto. Se utilizaron el software MicroMath Scientis v2.01 for Windows de MicroMath Scientific Software y el entorno Matlab 7.1.

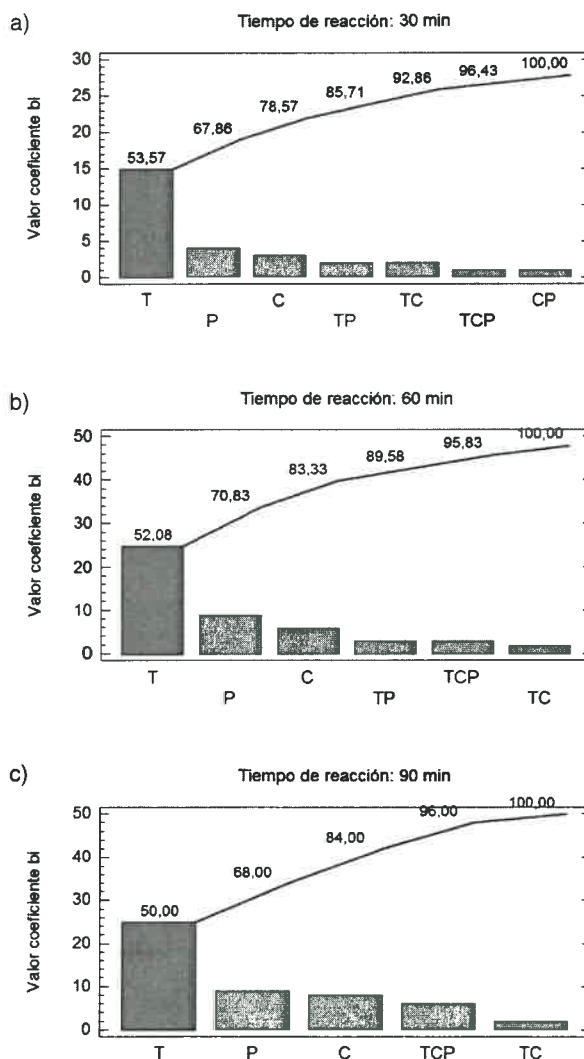


Figura 2 Diagramas de Pareto con la significancia de los efectos: T: temperatura, C: composición del catalizador, P: presión. a) 30 min , b) 60 min y c) 90 min de tiempo de reacción.

En la Tabla 3 se muestran los valores de las constantes cinéticas de velocidad de reacción obtenidas según los ajustes respectivos para cada una de las condiciones operativas utilizadas en los ensayos, dando además la desviación estándar como un parámetro estadístico indicativo de la bondad del ajuste.

De los datos obtenidos de velocidad específica de reacción se destaca el hecho de que un aumento de la temperatura, de la presión y/o de la cantidad de catalizador conduce a un aumento de la velocidad de reacción, siendo la temperatura la que más influencia produce.

En la Tabla 4 se presentan los valores de  $k_m$  y energía de activación  $E$ , parámetros obtenidos según la ley de Arrhenius con experiencias a 120°C, 160°C y 200°C.

Los valores de energía de activación obtenidos mediante el planteo de esta cinética simplificada de pseudo-primer orden tomando la concentración de reactivo representada por el índice de yodo son bajos comparados en órdenes de magnitud con valores típicos de energías de activación de reacciones químicas.

En la Figura 3 se contrastan los valores experimentales con los obtenidos mediante el modelo potencial propuesto con los parámetros ajustados estadísticamente.

De la Figura 3 se puede destacar que en general el modelo potencial representa adecuadamente el desarrollo de la reacción de hidrogenación del aceite de jojoba, manifestándose mejor ajuste a condiciones de menores conversiones como es el caso de las experiencias A y B.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la reacción de hidrogenación del aceite de jojoba, llevando a cabo ensayos a distintas condiciones operativas, determinando el índice de yodo y el punto de fusión de las muestras ensayadas. Se llevó a cabo un análisis estadísticos de los resultados obtenidos, obteniéndose que de los tres efectos considerados: temperatura, cantidad de catalizador y presión, la temperatura es la variable que produjo mayor efecto sobre el índice de yodo considerado como variable de avance de reacción.

Tabla 3  
Parámetros  $k$  estimados para el modelo cinético propuesto

Condiciones operativas			Constante Cinética	
% Catalizador	Presión (atm)	Temperatura (°C)	$k$ (min <sup>-1</sup> )	Desviación Estándar
0,2	2	120	0,0016	2,15 10 <sup>-5</sup>
0,2	2	200	0,0115	0,0096
0,2	4	120	0,0029	5,51 10 <sup>-5</sup>
0,2	4	200	0,0259	0,0028
0,6	3	120	0,0042	0,0003
0,6	3	200	0,0260	0,0037
0,6	4	120	0,0072	0,0013
0,6	4	200	0,0357	0,0023
0,2	3	120	0,0026	3,46 10 <sup>-5</sup>
0,2	3	200	0,0161	0,0008
0,6	2	120	0,0022	9,97 10 <sup>-5</sup>
0,6	2	200	0,0213	0,0016
0,2	2	160	0,0056	0,0001
0,6	2	160	0,0103	0,0003
0,2	4	160	0,0133	0,0004
0,6	4	160	0,0215	0,0010

Tabla 4  
Parámetros  $k_m$  y  $E$  de Arrhenius (120°C, 160°C, 200°C)

Condiciones operativas		Constante Cinética Específica		Energía de Activación	
% Catalizador	Presión (atm)	$K_m$ (min <sup>-1</sup> )	Desviación Estándar	$E$ (kJoule/mol)	Desviación Estándar
0,2	2	0,0020	0,0004	8,067	0,903
0,2	4	0,0046	0,0015	8,067	1,592
0,6	2	0,0034	0,0010	8,511	1,450
0,6	4	0,0092	0,0021	6,350	1,120

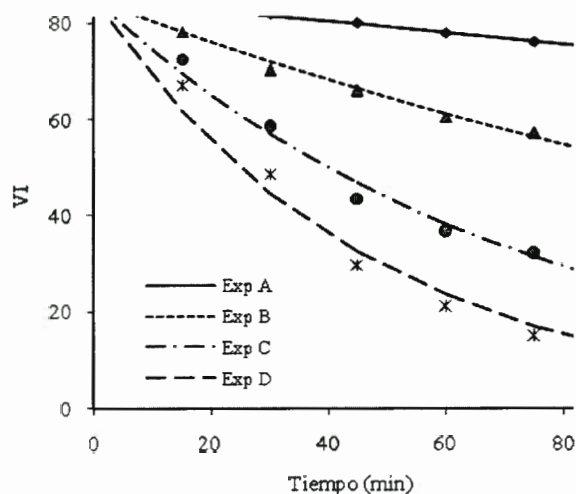


Figura 3  
Valor de yodo calculado según modelo potencial vs datos experimentales.  
Exp. A: 0,2 % cat, 2 atm, 120°C; Exp. B: 0,2 % cat, 2 atm, 160°C; Exp. C: 0,2 % cat, 4 atm, 160°C; Exp. D: 0,6 % cat, 4 atm, 160°C.

Se ha planteado una ecuación cinética de pseudo-primer orden para representar el mecanismo cinético de la reacción de hidrogenación. Se obtuvieron los parámetros cinéticos del modelo propuesto con buenos indicadores estadísticos del ajuste. Se puede destacar que en general el modelo potencial representa adecuadamente el desarrollo de la reacción de hidrogenación del aceite de jojoba, manifestándose mejor ajuste a condiciones de menores conversiones.

## REFERENCIAS

- Ariaansz R. 1998. Teoría de la hidrogenación. *Aceites y Grasas* **32**, 383-396.
- A.O.C.S. 1994. Official Methods & Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. AOCS Press, USA.
- Constantinides A, Mostoufi N. 1999. Numerical Methods for Chemical Engineers with Mat Lab Applications. Prentice Hall, New Jersey, USA.
- Gunstone F D. 1990. Jojoba oil. *Endeavour* **14**, 40-43.
- Hastert R. 1998. Hidrogenación: principios e historial. *Aceites y Grasas* **32**, 359-361.
- Hoffman J. 1992. *Numerical Methods for Engineers and Scientists*. McGraw-Hill Inc., New York, USA.
- Hui Y. 1996. Edible oil and fat products: processing technology. In *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. John Wiley & Sons, Inc. N.Y., USA.
- Kellens M, Hendrix M. 1998. Desarrollos en la modificación de grasas: hidrogenación-interesterificación-fraccionamiento. Características y beneficios. *Aceites y Grasas* **32**, 399-411.
- Montgomery DC. 1991. *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley & Sons, USA.
- O'Brien R D. 1998. *Fats and Oils. Formulating and Processing for Applications*. Technomic Publication, USA.
- Tobarez L, Guzman CA, Maestri DM. 2002. Caracterización de las ceras de jojoba de producción argentina obtenidas mediante diferentes metodologías. *Aceites y Grasas* **4**, 516-520.
- Warth AH. 1956. *The Chemistry and Technology of Waxes*. Reinhold, New York, USA.
- Wisniak J. 1987. The chemistry and technology of jojoba oil. *Journal of American Oil Chemists' Society* **64**, 93-111.
- Wisniak J. 1994. Potential uses of jojoba oil and meal, a review. *Industrial Crops and Products* **3**, 43-68.

Recibido: 26/3/08  
Aceptado: 8/5/08

U.N.R.C.  
Biblioteca Central



65865

65865