

En español

## Modelo cinético de dos fases para la epoxidación de aceite de soya

Ángela Aurora Beltrán Osuna<sup>1</sup> y  
Luis Alejandro Boyacá Mendivelso<sup>2</sup>

### RESUMEN

Se implementa un modelo cinético de dos fases para el análisis de un proceso convencional de epoxidación, utilizando un ácido percarboxílico generado *in situ* mediante la adición de peróxido de hidrógeno, en un sistema de dos fases usando un catalizador homogéneo. Los datos obtenidos se ajustan mediante el método de mínimos cuadrados (obteniendo un coeficiente de correlación de 0,88). En general, la simulación predice cercanamente los valores de contenido de oxígeno oxirano, en especial durante la primera etapa de reacción, y una desviación hacia el final de la epoxidación debida posiblemente a las múltiples reacciones de degradación.

**Palabras clave:** epoxidación *in situ*, apertura del anillo oxirano, modelo cinético de dos fases.

Recibido: enero 30 de 2009  
Aceptado: febrero 20 de 2010

### Introducción

La epoxidación convencional de aceites vegetales por medio de catálisis homogénea se lleva a cabo en un sistema de dos fases (Figura 1). Mediante la adición de peróxido de hidrógeno y un ácido carboxílico, comúnmente ácido acético (AA), se genera el perácido (PAA) en la fase acuosa. Esta especie debe transferirse hacia la fase orgánica, donde toma lugar la reacción de epoxidación luego de lo cual, debido a la reactividad del anillo oxirano, pueden presentarse múltiples reacciones de degradación. El paso limitante en la cinética de reacción es la formación del PAA (Rangarajan *et al.*, 1995) lo que aumenta significativamente los tiempos de reacción. Las condiciones de reacción deben ser escogidas con el fin de alcanzar el máximo rendimiento hacia epóxido, especialmente si el producto va a ser utilizado en posteriores transformaciones químicas, evitando separaciones de los subproductos (Petrović *et al.*, 2002).

En la literatura se describe la existencia de gran variedad de reacciones que puede sufrir el anillo oxirano (Campanella y Baltanás, 2004, 2005, 2006; Petrović *et al.*, 2002). Diferentes estudios de degradación del grupo oxirano buscan obtener las constantes cinéticas, los coeficientes de transferencia de masa y las energías de activación correspondientes a las reacciones involucradas, para proponer diferentes modelos cinéticos (Sinadinović -Fišer *et al.*, 2001; Kuo y Chou, 1987; Musante *et al.*, 2000; Rangarajan *et al.*, 1995;), teniendo en cuenta el tipo de catalizador, la solubilidad de las especies presentes en cada una de las fases y los problemas difusionales propios del sistema en consideración. Recientemente, sólo unos estudios se han centrado en la cinética de epoxidación:

In English

## Two-phase kinetic model for epoxidation of soybean oil

Ángela Aurora Beltrán Osuna<sup>3</sup> and  
Luis Alejandro Boyacá Mendivelso<sup>4</sup>

### ABSTRACT

A two-phase kinetic model was implemented for analysing conventional epoxidation, using a percarboxylic acid generated *in situ* through adding hydrogen peroxide in a two-phase system having a homogeneous catalyst. Data was adjusted using the least square method (0.88 correlation coefficient). The simulation closely predicted oxirane oxygen content values, especially during the first stage of reaction and deviation at the end of epoxidation due, possibly, to different degradation reactions.

**Keywords:** *in situ* epoxidation, oxirane ring-opening reaction, two-phase kinetic model.

Received: jan 30th 2009  
Accepted: feb 20th 2010

### Introduction

Conventional epoxidation of vegetables oils is usually carried out in a two-phase system, using a homogeneous catalyst (Figure 1). Peracetic acid (PAA) is frequently generated *in situ* in the aqueous phase by adding hydrogen peroxide and a carboxylic acid (acetic acid, AA). PAA has to become diffused to organic phase where epoxidation reactions take place and then multiple degradation reactions are present, due to oxirane ring reactivity. The limiting step in the kinetic scheme is the formation of PAA (Rangarajan *et al.*, 1995) raising times significantly. Reaction conditions have to be chosen to reach maximum conversion (epoxy yield), especially if the product is to be used for further chemical transformations (Petrović *et al.*, 2002).

The pertinent literature has described a wide variety of reactions which the oxirane ring could undergo (Campanella and Baltanás, 2004, 2005, 2006) (Petrović *et al.*, 2002). Many authors have obtained the kinetic constants, heat and mass transfer coefficients and activation energies for all the reactions involved for different kinetic models (Kuo and Chou, 1987) (Musante *et al.*, 2000) (Rangarajan *et al.*, 1995) (Sinadinović-Fišer *et al.*, 2001). These studies have taken the nature of the catalyser, the solubility of the species in each phase and diffusional issues into account, depending on the system being considered. Only a few papers have centred on epoxidation kinetics:

<sup>1</sup> Ingeniera Química. M.Sc., en Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. aabeltrano@unal.edu.co

<sup>2</sup> Ingeniera Química. M.Sc., en Ingeniería Química. Profesor, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. laboyacam@unal.edu.co

<sup>3</sup> Chemical Engineer. M.Sc., in Chemical Engineering, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. aabeltrano@unal.edu.co

<sup>4</sup> Chemical Engineer. M.Sc., in Chemical Engineering. Professor, School of Engineering, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. laboyacam@unal.edu.co

En español

con varios aceites vegetales (Cai Chuanshang *et al.*, 2008), diferentes derivados del aceite de soya (Campanella A. *et al.*, 2008), y uso de resinas de intercambio iónico (Goud Vaibhav V. *et al.*, 2007).

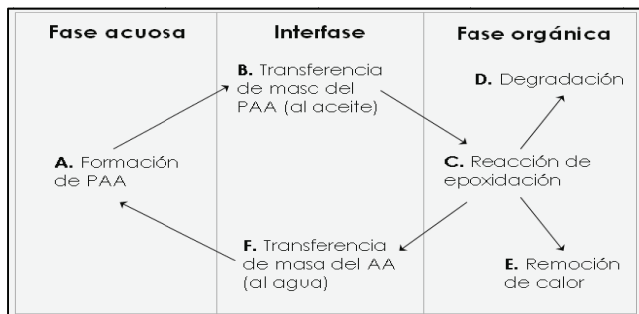


Figura 1. Reacciones y fases involucradas en la epoxidación del aceite (Rangarajan, 1995).

### Cinética de epoxidación

Aprovechando la información disponible en la literatura se utiliza un *modelo cinético de dos fases* para correlacionar los resultados obtenidos en nuestros ensayos de epoxidación. Dicho modelo ya ha sido evaluado con éxito por otros autores (Benavides, 2006; Rangarajan *et al.*, 1995) en sistemas similares pero con aceites distintos. Este tipo de modelo, a diferencia del pseudohomogéneo, tiene en cuenta los fenómenos de transferencia de masa y calor inherentes al sistema de reacción. Las etapas de reacción (Figura 2) que se tienen en cuenta incluyen:

- I. Formación del ácido peracético en la fase acuosa, catalizada por ácido sulfúrico: reacción (1).
- II. Transferencia del ácido peracético de la fase acuosa a la orgánica.
- III. Reacción del ácido peracético sobre las insaturaciones del aceite para formar los anillos oxiranos y liberar ácido acético: reacción (2).
- IV. Degradación del anillo oxirano formado por la reacción con ácido acético, agua o peróxido de hidrógeno, en medio ácido: reacciones (3) (4) (5) (6) (7).

Transferencia del ácido acético de la fase orgánica a la fase acuosa para iniciar nuevamente la primera etapa.

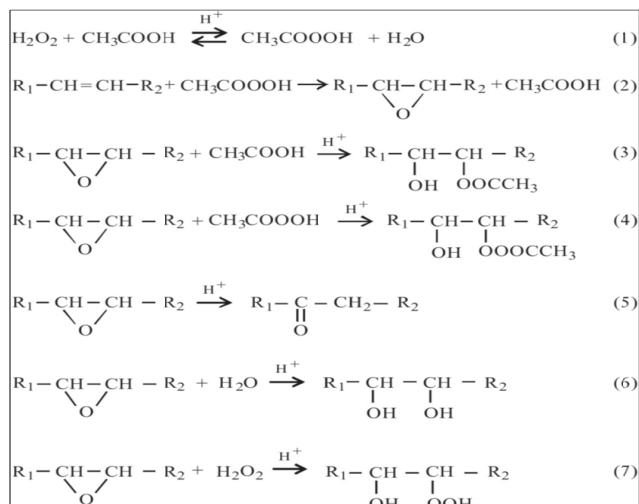


Figura 2. Reacciones químicas para la obtención del epóxido (Campanella y Baltanás, 2005).

In English

with various vegetable oils (Cai Chuanshang *et al.*, 2008), some soybean oil derivatives (Campanella A. *et al.*, 2008) and using ion-exchange resins (Goud Vaibhav V. *et al.*, 2007).

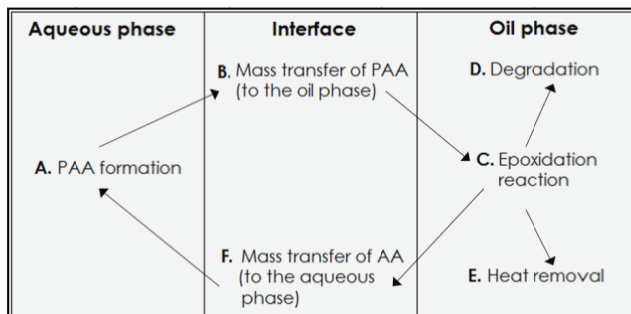


Figure 1. Reactions and phases involved in the oil epoxidation reaction (Rangarajan, 1995)

### Epoxidation kinetics

A two-phase kinetic model is used for correlating the results obtained from our epoxidation tests, taking advantage of the information available in the literature. Other kinetic models have been successfully evaluated by other authors (Benavides, 2006) (Rangarajan *et al.*, 1995) for similar systems and different vegetable oils. This model, unlike the pseudo-homogeneous model, takes the heat and mass transfer phenomena inherent in this system into account. The stages of the reaction scheme (Figure 2) included:

- I. Peracetic acid formation in aqueous phase, catalysed by sulphuric acid: reaction (1);
- II. Peracetic acid specie transfer from aqueous to organic phase;
- III. Peracetic acid reaction with the unsaturated bonds of the oil to generate an oxirane ring and acetic acid: reaction (2);
- IV. Oxyrane ring degradation due to reactions with acetic acid, water and/or hydrogen peroxide, catalysed in acid medium: reactions (3)(4)(5)(6)(7); and

Acetic acid transfer from organic to aqueous phase to reinitiate the first step.

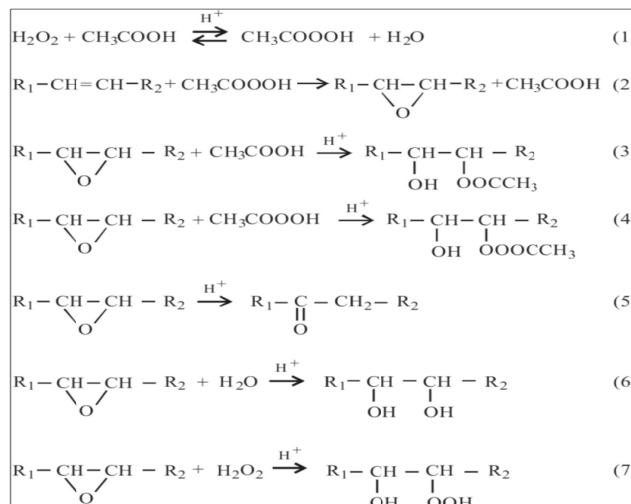


Figure 2. Chemical reactions involved in epoxidation (Campanella y Baltanás, 2005, pp. 211).

In español

A continuación se muestran las ecuaciones de balance de masa para cada fase y cada una de las especies reactivas presentes en el medio de reacción (Apéndice, Tabla 3).

Tabla 3. Ecuaciones de Balance de masa

<p><b>Fase acuosa</b></p> <p>Peróxido de hidrógeno:</p> $-\frac{dC_{H_2O_2}^w V^w}{dt} = k_{+1}^w C_{AA}^w C_{H_2O_2}^w C_{H^+}^w V^w - k_{-1}^w C_{PAA}^w C_{H_2O}^w C_{H^+}^w V^w$ <p>Ácido peracético:</p> $-\frac{dC_{PAA}^w V^w}{dt} = -k_{+1}^w C_{AA}^w C_{H_2O_2}^w C_{H^+}^w V^w + k_{-1}^w C_{PAA}^w C_{H_2O}^w C_{H^+}^w V^w + k_{t,PAA} a (K_{PAA} C_{PAA}^w - C_{PAA}^o) V^o$ <p>Ácido acético:</p> $-\frac{dC_{AA}^w V^w}{dt} = k_{+1}^w C_{AA}^w C_{H_2O_2}^w C_{H^+}^w V^w - k_{-1}^w C_{PAA}^w C_{H_2O}^w C_{H^+}^w V^w - k_{t,AA} a (C_{AA}^o - K_{AA} C_{AA}^w) V^o$ <p>Agua:</p> $C_{H_2O}^w V^w = (C_{H_2O}^{w,initial} + C_{H_2O_2,initial}^w) V_{initial}^w - C_{H_2O_2}^w V^w$ <p><b>Fase orgánica</b></p> <p>Dobles enlaces:</p> $-\frac{dC_{C=C}^o V^o}{dt} = k_{+2}^o C_{C=C}^o C_{PAA}^o V^o; \quad k_{-2}^o = 0$ <p>Oxígeno oxirano:</p> $-\frac{dC_{COO}^o V^o}{dt} = -k_{+2}^o C_{C=C}^o C_{PAA}^o V^o + k_{+3}^o C_{COO}^o (C_{AA}^o)^2 V^o; \quad k_{-3}^o = 0$ <p>Ácido peracético:</p> $-\frac{dC_{PAA}^o V^o}{dt} = -k_{t,PAA} a (K_{PAA} C_{PAA}^w - C_{PAA}^o) V^o + k_{+2}^o C_{C=C}^o C_{PAA}^o V^o$ <p>Ácido acético:</p> $-\frac{dC_{AA}^o V^o}{dt} = k_{t,AA} a (C_{AA}^o - K_{AA} C_{AA}^w) V^o - k_{+2}^o C_{C=C}^o C_{PAA}^o V^o + k_{+3}^o a C_{COO}^o (C_{AA}^o)^2 \frac{V^o}{Y_{AA}}$
--

Dado que cada reacción ocurre en una fase en particular, el modelo utiliza concentraciones locales en cada fase (moles de una especie en una fase, divididas en el volumen de dicha fase). Las constantes cinéticas, por lo tanto, también están basadas en concentraciones locales y volúmenes individuales de cada fase (Rangarajan et al., 1995).

Las suposiciones utilizadas en la resolución del sistema incluyen: 1) el volumen de cada fase permanece constante durante la reacción; 2) las reacciones ocurren en el seno de la fase correspondiente; 3) no se consideran fenómenos de transferencia de calor; 4) se considera la presencia de las especies [CH<sub>3</sub>COOOH] y [CH<sub>3</sub>COOH] en ambas fases y se asume insolubilidad de las especies [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>],[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>],[H<sub>2</sub>O] en la fase orgánica; 5) la degradación del oxirano se lleva a cabo en la fase orgánica, dada la insolubilidad del triglicérido en la fase acuosa; 6) se asume como única reacción de degradación la debida al ácido carboxílico entre todas las posibles (reacciones 3-7) requiriendo el uso de un coeficiente de rendimiento, Y<sub>AA</sub> (Rangarajan et al., 1995); 7) se supone igualdad de valores entre los coeficientes k<sub>t,PAA</sub>= k<sub>t,AA</sub> para las especies [CH<sub>3</sub>COOOH] y [CH<sub>3</sub>COOH], en un sistema no limitado por la transferencia de masa. 8) Se supone adición total de la solución catalizadora al inicio de la reacción.

In English

The following section gives the mass balance equations for each phase and for all reactive species in the reaction medium (Appendix, Table 3).

Table 3. The mass balance equations

<p><b>Aqueous phase</b></p> <p>Hydrogen peroxide:</p> $-\frac{dC_{H_2O_2}^w V^w}{dt} = k_{+1}^w C_{AA}^w C_{H_2O_2}^w C_{H^+}^w V^w - k_{-1}^w C_{PAA}^w C_{H_2O}^w C_{H^+}^w V^w$ <p>Acetic acid:</p> $-\frac{dC_{PAA}^w V^w}{dt} = -k_{+1}^w C_{AA}^w C_{H_2O_2}^w C_{H^+}^w V^w + k_{-1}^w C_{PAA}^w C_{H_2O}^w C_{H^+}^w V^w + k_{t,PAA} a (K_{PAA} C_{PAA}^w - C_{PAA}^o) V^o$ <p>Peracetic acid:</p> $-\frac{dC_{AA}^w V^w}{dt} = k_{+1}^w C_{AA}^w C_{H_2O_2}^w C_{H^+}^w V^w - k_{-1}^w C_{PAA}^w C_{H_2O}^w C_{H^+}^w V^w - k_{t,AA} a (C_{AA}^o - K_{AA} C_{AA}^w) V^o$ <p>Water:</p> $C_{H_2O}^w V^w = (C_{H_2O,initial}^w + C_{H_2O_2,initial}^w) V_{initial}^w - C_{H_2O_2}^w V^w$ <p><b>Organic phase</b></p> <p>Double bonds:</p> $-\frac{dC_{C=C}^o V^o}{dt} = k_{+2}^o C_{C=C}^o C_{PAA}^o V^o; \quad k_{-2}^o = 0$ <p>Oxirane oxygen:</p> $-\frac{dC_{COO}^o V^o}{dt} = -k_{+2}^o C_{C=C}^o C_{PAA}^o V^o + k_{+3}^o C_{COO}^o (C_{AA}^o)^2 V^o; \quad k_{-3}^o = 0$ <p>Peracetic acid:</p> $-\frac{dC_{PAA}^o V^o}{dt} = -k_{t,PAA} a (K_{PAA} C_{PAA}^w - C_{PAA}^o) V^o + k_{+2}^o C_{C=C}^o C_{PAA}^o V^o$ <p>Acetic acid:</p> $-\frac{dC_{AA}^o V^o}{dt} = k_{t,AA} a (C_{AA}^o - K_{AA} C_{AA}^w) V^o - k_{+2}^o C_{C=C}^o C_{PAA}^o V^o + k_{+3}^o a C_{COO}^o (C_{AA}^o)^2 \frac{V^o}{Y_{AA}}$
--

The kinetic model used local concentrations in each phase (moles of the specie in one phase, divided by that phase's total volume) because the reaction took place in a specific phase. Kinetic constants were thus based on local concentrations and individual volumes for each phase (Rangarajan et al., 1995).

The model's assumptions were: 1)Each phase's volume remains constant during the reaction; 2) Reactions occurred within the phase (away from the interface); 3) Heat transfer phenomena were neglected; 4) Acetic and peracetic species, CH<sub>3</sub>COOOH and CH<sub>3</sub>COOH, were in both phases but hydrogen peroxide, sulphuric acid and water (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O) were insoluble in organic phase; 5)Due to triglyceride insolubility in aqueous phase, all opening-ring reactions took place in organic phase; 6) There was only one degradation reaction due to carboxylic acid (Figure 2, reactions 3-7), requiring the use of a yield coefficient, 1/Y<sub>AA</sub> (Rangarajan et al., 1995). 7)Equality between transfer coefficients for acetic and peracetic acid species was assumed (k<sub>t,PAA</sub>= k<sub>t,AA</sub>) for a system with no mass transfer limitation; and 8) The catalyst was completely added at the beginning of the reaction time.

## En español

En general, para las diferentes reacciones de degradación se asume que, como la densidad del epóxido de soya (ESBO) es muy similar a la de los productos de degradación obtenidos y los reactivos de la fase polar se encuentran siempre en exceso en el sistema, el volumen total del sistema y los individuales de cada fase permanecen constantes (Campanella y Baltanás, 2006).

El balance de masa y las suposiciones referentes a las reacciones colaterales en la epoxidación del aceite pueden validarse teniendo en consideración las experimentaciones reportadas por otros autores, así:

- La reacción de degradación del oxirano con ácido acético solvado (en la fase orgánica) usando ácido sulfúrico como catalizador homogéneo ha sido ampliamente estudiada (Gan *et al.*, 1992; Zaher *et al.*, 1989) y se ha encontrado que es de primer orden con respecto a la concentración del epóxido y de segundo orden respecto de la del ácido carboxílico; aumentando proporcionalmente con la concentración de protones provenientes del catalizador (Campanella y Baltanás, 2005).
- Se ha estudiado a profundidad el régimen de reacción bajo el cual ocurren las principales degradaciones en el proceso de epoxidación considerando separadamente los pasos de transporte y de cinética intrínseca de la reacción (Campanella y Baltanás, 2006), concluyendo que la hidrólisis del anillo oxirano debida al ácido acético no es significativa en ausencia de un catalizador: en presencia de ácido sulfúrico la reacción es instantánea y el proceso se ve controlado por la transferencia de masa.
- En cuanto a la degradación del oxirano debida al ácido peracético, se ha evidenciado que si bien el ataque específico sobre el anillo por parte del peracético es diez veces más intenso que el presentado por el ácido acético, este último se regenera constantemente durante el proceso de epoxidación, por lo cual su concentración siempre es mucho mayor a la del perácido; por lo que a condiciones industriales la degradación del anillo oxirano se debe en su mayoría al ácido carboxílico (Campanella y Baltanás, 2005).
- La degradación del oxirano debida al peróxido de hidrógeno es mínima a condiciones normales de producción *in situ* ( $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , relaciones molares entre  $\text{C}=\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$  de 1:1.1:0.5,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=50\%$  p/p máximo) (Campanella y Baltanás, 2005). Además, debido a la baja solubilidad de la especie epoxidada en agua, se asume que la reacción se da en la fase acuosa (donde se encuentra presente la especie peróxido), aunque en realidad la reacción tome lugar en la interfase (Campanella y Baltanás, 2006).
- La hidrólisis del epóxido formado ocurre a una velocidad extremadamente lenta y requiere de la presencia de un catalizador ácido para proceder a una velocidad apreciable en la interfase y después de largos períodos de inducción, mayores a los tiempos industriales típicos de epoxidación.

## Desarrollo experimental

### Materiales

Se utilizó aceite de soya comercial (Sigrá S. A.) junto con ácido acético glacial, peróxido de hidrógeno (50% p/p) y ácido sulfúrico (96% p/p), todos reactivos analíticos (Merck S. A.). El sistema de reacción incluye un reactor de vidrio enchaquetado de 500 mL con opciones para agitación mecánica, toma de muestras, adición de reactivos y acople con un condensador de vidrio (para evitar el escape de vapores).

## In English

Total volume for the system and individual volume for each phase was assumed to remain constant because epoxidised soybean oil (ESBO) density is very similar to that of the subproducts obtained (in degradation reactions) and the polar reagents' molar excess (Campanella and Baltanás, 2006).

Mass balance and all assumptions made were validated by searching the pertinent literature:

- Oxirane ring degradation with solvated acetic acid (in organic phase) using sulphuric acid as homogeneous catalyst has been widely studied (Gan *et al.*, 1992) (Zaher *et al.*, 1989). It has been found to be a first-order reaction regarding epoxide and second-order regarding carboxylic acid concentration. Degradation increases proportionally with the concentration of protons from the catalyst (Campanella and Baltanás, 2005);
- The reaction regime under which the main degradations occurred has been already studied in depth for epoxidation, independently considering transport phenomena and the reactions' intrinsic kinetics (Campanella and Baltanás, 2006). It was concluded that oxirane ring hydrolysis due to acetic acid was not significant in the absence of catalyser. The reaction proceeded immediately in the presence of sulphuric acid, the whole process being controlled by mass transfer;
- Other studies have been concerned with oxirane ring degradation due to peracetic acid. Although specific peracetic acid attack on the ring is 10 times more intense than that due to acetic acid, the latter is constantly regenerated during epoxydation. Acetic acid concentration is thus always higher than that of peracetic acid. Therefore, in conventional high scale conditions, oxirane ring degradation is mostly due to carboxylic acid (Campanella and Baltanás, 2005).
- Oxirane ring degradation due to hydrogen peroxide is minimum in conventional reaction conditions for *in situ* production ( $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1:1.1:0.5 molar ratios between  $\text{C}=\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$  and  $[\text{H}_2\text{O}_2]=50\%$  p/p maximum) (Campanella and Baltanás, 2005). It can also be assumed that the reaction take place during aqueous phase (where  $\text{H}_2\text{O}_2$  is present), because of the low solubility of the epoxidised specie in water (although the actual reaction takes place in the interphase) (Campanella and Baltanás, 2006); and
- Epoxide hydrolysis occurs at extremely low speed and requires the presence of an acid catalyst to proceed at a significant velocity during the interphase, besides long induction periods (higher than those during conventional high scale epoxidation production).

## Experimental

### Materials

Commercial soybean oil (Sigrá SA) was used for epoxidation, with glacial acetic acid, hydrogen peroxide (50% p/p) and sulphuric acid (96% p/p), all analytic reagents provided by Merck SA. The experimental setup included a jacket glass reactor (500 mL) with mechanical stirring and openings for taking samples, adding reagent and coupling a glass condenser (to prevent any escape of vapours).

En español

Además se utilizó una bomba peristáltica, un serpentín de cobre sumergible para refrigeración, una varilla de agitación de acero inoxidable con aspas tipo pala y un motor mecánico con velocidad regulable entre 100-2.000 r. p. m. Para el seguimiento del avance de reacción se determinó el contenido de oxígeno oxirano (COO) mediante la norma NTC 2366, usando una centrífuga de 6 tubos.

**Metodología**

El reactor se carga con aceite de soya y se aumenta la temperatura. Posteriormente se adiciona ácido acético y se estabiliza la temperatura. La reacción inicia con la adición de la solución catalizadora, disolviendo previamente el ácido sulfúrico en el oxidante (peróxido de hidrógeno); dicha solución se alimenta en su totalidad durante los 10 primeros minutos de reacción a un caudal de 8,8 mL/min. El sistema se mantiene isotérmico regulando la temperatura del baño con el serpentín y se continúa la reacción en el tiempo requerido. Se toman varias muestras para el seguimiento de la reacción. Cada muestra se lava 4 veces con agua fría y posteriormente se centrifuga a 3.200 r. p. m. durante un intervalo de 20 minutos. La metodología se muestra en detalle en un previo estudio (Boyacá L. A. y Beltrán A. A., 2010).

**Resultados**

La tabla 1 ofrece el contenido de oxígeno oxirano (COO) máximo y el tiempo requerido para alcanzar dicho valor en 16 ensayos de epoxidación propuestos, variando la temperatura y las concentraciones de peróxido de hidrógeno, y los ácidos acético y sulfúrico a 2 niveles cada uno.

Tabla 1. Contenido de oxígeno oxirano (COO) obtenido en los ensayos de epoxidación

Test No.	T	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[CH <sub>3</sub> COOH]	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	COO máx.	Tiempo
	(°C)	% exceso	% p/p respecto al aceite		%	(h)
1	60	25	5	2	5.73	3.9
<b>2</b>	<b>80</b>	<b>25</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>6.40</b>	<b>2.3</b>
3	60	75	5	2	5.59	3.8
4	80	75	5	2	4.57	1.4
5	60	25	10	2	5.64	3.0
6	80	25	10	2	5.37	2.8
7	60	75	10	2	4.77	1.7
8	80	75	10	2	5.54	0.9
9	60	25	5	4	5.62	2.1
10	80	25	5	4	4.91	1.0
11	60	75	5	4	3.70	2.1
12	80	75	5	4	6.09	1.5
13	60	25	10	4	4.01	3.5
14	80	25	10	4	5.71	0.8
15	60	75	10	4	5.51	2.0
16	80	75	10	4	5.14	3.8

Las ecuaciones de balance para cada una de las especies reactivas constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales para cuya resolución se suministran los valores iniciales (volúmenes y concentraciones) y se obtienen como resultado las concentraciones de cada especie en el tiempo; la resolución de este sistema se realizó mediante la herramienta 'ode45' del software Matlab® 5.3, que utiliza como base numérica el método de Runge-Kutta de cuarto orden, usando como parámetros cinéticos los valores reportados en la literatura (Tabla 2).

In English

The following were also needed: a peristaltic pump, a submersible copper coil (for cooling), a 4 paddle-blade stainless steel stir and a me-mechanical stirrer (100-2,000 rpm speed range). Reaction progress was determined by following oxirane oxygen content (norm NTC 2366) using a centrifuge (6 tubes).

**Methods**

Soybean oil was added to the reactor and the temperature was raised. Acetic acid was then added and the temperature stabilised. The reaction time started by adding the catalyst solution (previously prepared by dissolving sulphuric acid to a hydrogen peroxide solution) into the system reactor during the first 10 minutes (8.8 mL/min). The system remained isothermal. Some samples were taken to determine the reaction's advance. Once the sample was taken out of the reactor, it was washed 4 times with cold water and then centrifuged for 20 minutes at 3,200 rpm. The detailed methodology has been shown in a previous study (Boyacá LA and Beltrán AA, 2010).

**Results**

Table 1 shows the oxirane oxygen content (OOC) and the time required to reach maximum value for 16 epoxidation tests. Hydrogen peroxide, acetic and sulphuric acid temperature and concentrations were changed at two levels for each variable.

Table 1. Oxirane oxygen content (OOC) for the epoxidation tests

Test No.	T	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[CH <sub>3</sub> COOH]	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	OOC máx.	Time
	(°C)	% excess	% p/p regarding oil		%	(h)
1	60	25	5	2	5.73	3.9
<b>2</b>	<b>80</b>	<b>25</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>6.40</b>	<b>2.3</b>
3	60	75	5	2	5.59	3.8
4	80	75	5	2	4.57	1.4
5	60	25	10	2	5.64	3.0
6	80	25	10	2	5.37	2.8
7	60	75	10	2	4.77	1.7
8	80	75	10	2	5.54	0.9
9	60	25	5	4	5.62	2.1
10	80	25	5	4	4.91	1.0
11	60	75	5	4	3.70	2.1
12	80	75	5	4	6.09	1.5
13	60	25	10	4	4.01	3.5
14	80	25	10	4	5.71	0.8
15	60	75	10	4	5.51	2.0
16	80	75	10	4	5.14	3.8

Balance equations for each reactive species constituted a system of differential equations which can be resolved with the values for the initial conditions (volume and concentration). The concentration of all species was obtained. Matlab 5.3 software was used for model resolution with the 'ode45' tool which uses a Runge-Kutta fourth-order method. The kinetic parameters used have been reported in the literature (Table 2).

En español

El contenido de oxígeno oxirano (COO), definido como los gramos de oxígeno oxirano por 100 gramos de epóxido, puede obtenerse fácilmente a partir de los valores de concentración molar de oxirano arrojados por la simulación, obteniéndose los perfiles que se muestran en la figura 3. Se utiliza como único parámetro de ajuste el coeficiente de rendimiento ( $Y_{AA}$ ), obteniendo en promedio un coeficiente de correlación de 0,88 mediante el método de mínimos cuadrados.

Tabla 2. Parámetros utilizados en la resolución del modelo cinético

Símbolo	Constante	Condiciones	Referencia
$k_{+1}^w$	(0.0025 - 0.0045) L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> /min	T: (60–80) °C	(Benavides, 2006) (Sinadinović-Fišer et al., 2001)
$k_{-1}^w$	(0.5 $k_{+1}^w$ - 5 $k_{+1}^w$ ) L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> /min	T: (60–80) °C; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: (30–70)% p/p	(Sinadinović-Fišer et al., 2001) (Rangarajan et al., 1995)
$k_{+2}^o$	2.02 L/mol/min	T: 80°C	(Benavides, 2006) (Sinadinović-Fišer et al., 2001)
$k_{+3}^o$	(0.28 - 0.68) L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> /min	T: (60–80) °C	(Benavides, 2006) (Campanella y Baltanás, 2006) (Zaher et al., 1989)
$k_{t,PAA} = k_{t,AA}$	30 min <sup>-1</sup>	500 rpm	(Benavides, 2006)
$K_{PAA}$	(0.02-0.04)	T: (60–80) °C	(Benavides, 2006) (Sinadinović-Fišer et al., 2001)
$K_{AA}$	(0.1)	T: (60–80) °C	(Benavides, 2006) (Rangarajan et al., 1995)
$Y_{AA}$	(0.5 - 2.0)	---	(Rangarajan et al., 1995)

El modelo predice el máximo COO obtenido para el mejor ensayo (No. 2). En especial, el modelo predice correctamente la cinética de reacción cuando la concentración de oxígeno va en aumento; al alcanzar el COO máximo las curvas se alejan de los datos experimentales, indicando que las reacciones de degradación no se ven representadas apropiadamente por la cinética propuesta. Algunos ensayos predicen una velocidad inicial mayor, aun cuando una limitación del modelo es la suposición de adición total del catalizador al inicio de la reacción.

Existen varias posibles causas en la desviación de las curvas calculadas por el modelo respecto de los datos experimentales, todas relacionadas con las suposiciones iniciales realizadas para la resolución del sistema. En primer lugar, la suposición de igualdad entre los coeficientes de transferencia de masa para el ácido acético y el perácido ( $k_{L,PAA} = k_{L,AA}$ ) se efectúa más por falta de información que debido a algún fundamento teórico, suponiendo valores “suficientemente altos” para un sistema no limitado por la transferencia de masa (Rangarajan et al., 1995), aunque las curvas de concentración establecidas por la simulación no se ven afectadas significativamente usando valores entre 10-30 min<sup>-1</sup> (Tabla 2). En efecto, no existe un estudio juicioso que determine dichos coeficientes ni el área interfacial,  $a$ , correspondiente al sistema. También se omite el efecto de la agitación sobre la reacción y pocos trabajos reportan un análisis de esta variable; incluso, algunos autores afirman la inexistencia de limitaciones de transferencia de masa al no hallar variaciones significativas del COO con varios niveles de agitación estudiados (Benavides, 2006). Por otra parte, la constante de equilibrio para la reacción de formación *in situ* (en la fase acuosa) del ácido peracético a partir del ácido acético está dada por la siguiente expresión:  $K_1^w = (k_{+1}^w)/(k_{-1}^w) = (C_P^w C_{H_2O_2}^w)/(C_A^w C_{H_2O_2}^w)$ .

In English

Oxirane oxygen content (OOC), defined as grams of oxirane oxygen per 100 grams of epoxide, was calculated from the species molar concentration. The profiles given in Figure 3 were thus obtained. The yield coefficient ( $Y_{AA}$ ) was the only parameter used for adjusting the model to the experimental data (0.88 correlation coefficient using the least squares method).

Table 2. Parameters used in kinetic model resolution

Symbol	Value	Conditions	Reference
$k_{+1}^w$	(0.0025 - 0.0045) L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> /min	T: (60–80) °C	(Benavides, 2006) (Sinadinović-Fišer et al., 2001)
$k_{-1}^w$	(0.5 $k_{+1}^w$ - 5 $k_{+1}^w$ ) L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> /min	T: (60–80) °C; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: (30–70)% p/p	(Sinadinović-Fišer et al., 2001) (Rangarajan et al., 1995)
$k_{+2}^o$	2.02 L/mol/min	T: 80°C	(Benavides, 2006) (Sinadinović-Fišer et al., 2001)
$k_{+3}^o$	(0.28 - 0.68) L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> /min	T: (60–80) °C	(Benavides, 2006) (Campanella y Baltanás, 2006) (Zaher et al., 1989)
$k_{t,PAA} = k_{t,AA}$	30 min <sup>-1</sup>	500 rpm	(Benavides, 2006)
$K_{PAA}$	(0.02-0.04)	T: (60–80) °C	(Benavides, 2006) (Sinadinović-Fišer et al., 2001)
$K_{AA}$	(0.1)	T: (60–80) °C	(Benavides, 2006) (Rangarajan et al., 1995)
$Y_{AA}$	(0.5 - 2.0)	---	(Rangarajan et al., 1995)

The model predicted maximum OOC obtained for the best result (No. 2). The model correctly predicted reaction kinetics when oxygen concentration was increasing; when it reached the maximum value, the predicted profile tended to veer away from experimental data, showing that degradation kinetics are not properly represented by the proposed model. Some tests predicted higher initial velocity, even when one of the model's limitations was the assumption of complete catalyst addition at the beginning of a reaction.

There were different reasons for curves deviating from the actual data, all related to the assumptions made for the model's resolution. First, acetic and peracetic acid mass transfer coefficients ( $k_{L,PAA} = k_{L,AA}$ ) were equalised because of the lack of information; this had no theoretical basis, it was only supposed that the system was not controlled by mass transfer for “enough high values” of such coefficients (Rangarajan et al., 1995); however, concentration profiles were not significantly affected when 10–30 min<sup>-1</sup> values were used (Table 2). No judicious research could be found determining mass transfer coefficients or interfacial area values for this system. The effect of agitation on reaction kinetics was also neglected and few studies have reported any analysis of this variable. Some authors have even asserted the lack of mass transfer limitations due to the small variations of OOC values using different speed levels in mechanical stirring (Benavides, 2006). On the other hand, the equilibrium constant for *in situ* peracetic acid formation reaction (in aqueous phase) from acetic acid was given by the following expression  $K_1^w = (k_{+1}^w)/(k_{-1}^w) = (C_P^w C_{H_2O_2}^w)/(C_A^w C_{H_2O_2}^w)$ .

En español

In English

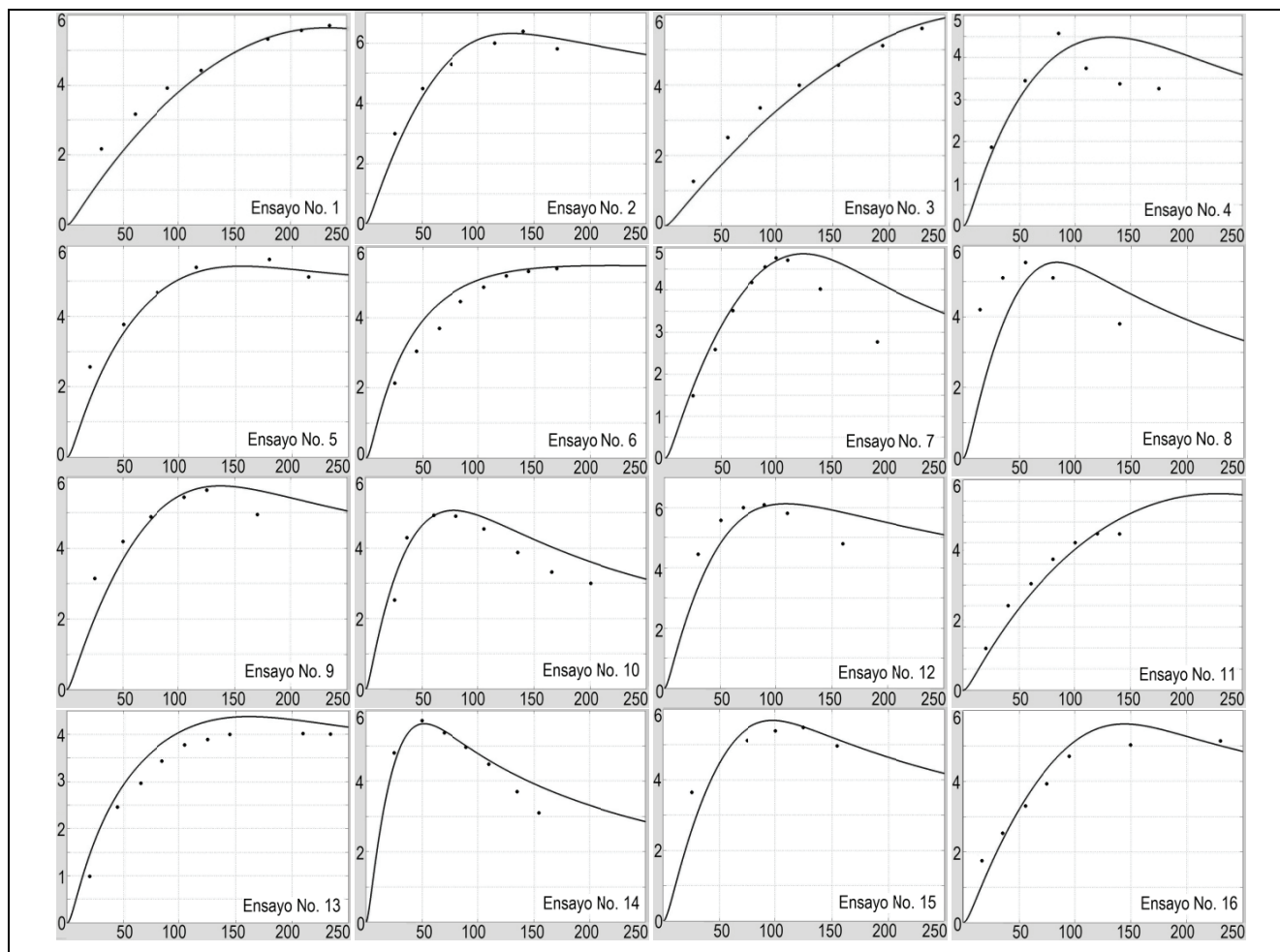


Figura 3. Concentración de oxígeno oxirano (g/g epóxido) en el tiempo (min). Las líneas sólidas corresponden al modelo cinético y los puntos representan los datos experimentales.

Figure 3. Oxirane oxygen concentration (g/g epoxide) during 250 minutes (min) (solid lines represent the kinetic model and experimental data is represented by dots).

Esta constante puede calcularse experimentalmente determinando los valores cinéticos de la reacción directa ( $k_{+1}^w$ ) e inversa ( $k_{-1}^w$ ). El valor de  $K_1^w$  varía entre 0,7-5 dependiendo de la concentración del peróxido, las relaciones entre los reactantes y la concentración de ácido sulfúrico utilizado, sin explicarse claramente el por qué esta constante depende de otros factores aparte de la temperatura. Por lo tanto, se cree más conveniente calcular el valor de dicha constante de su dependencia con la temperatura, más que a partir de unos pocos datos experimentales (Janković y Sinadinović-Fišer, 2005).

En cuanto al catalizador utilizado, hace falta un estudio más evidente de la degradación del epóxido por parte del ácido sulfúrico mediante un análisis termodinámico que determine las condiciones que favorecen o no las reacciones colaterales previstas y permita aclarar los mecanismos de reacción para este sistema, mejorando la precisión del modelo propuesto. Además, si las reacciones de degradación son catalizadas a bajos pH y existe en el sistema la presencia de tres ácidos (acético, peracético y sulfúrico) no se podría asegurar que la catálisis es debida sólo a los protones  $H^+$  provenientes del ácido sulfúrico; sin embargo, no debería ser de otra forma, teniendo en cuenta que el ácido sulfúrico es el de mayor fuerza iónica. También debe analizarse si se trata de una reacción interfacial evaluada a las condiciones de la superficie y no a la

This constant was experimentally calculated from determining kinetic values in the forward ( $k_{+1}^w$ ) and inverse reaction ( $k_{-1}^w$ ). The value of  $K_1^w$  ranged from 0.7 to 5 depending on molar ratios between reactants and peroxide and sulphuric acid concentration. It has thus not been clearly explained why such constant depends on other variables besides temperature. The value of the equilibrium can be most conveniently calculated from its dependence on temperature, rather than from some experimental data (Janković and Sinadinović-Fišer, 2005).

Regarding the catalyst, a more evident study of oxirane ring degradation due to sulphuric acid is necessary by using thermodynamic analysis to determine conditions favouring or hindering undesirable collateral reactions. This kind of study should be able to clarify the mechanism of reaction for this specific system, thereby improving the proposed model's precision. So, if degradation reactions are catalysed at low pH and there are three kinds of acids in a particular system (acetic, peracetic and sulphuric), strictly speaking it cannot be assumed that catalyst action is only due to the  $H^+$  protons from the sulphuric acid; it should not be any other way though because sulphuric acid has the highest ionic force. Additionally, if this is an interfacial reaction, then it should be evaluated in interface conditions and not using catalyst bulk-fluid concentration

## En español

concentración del ácido mineral en el seno de la fase (validando o no la suposición de igualdad entre las concentraciones en el seno y la interfase para las especies). Otra posible causa de la desviación del modelo con respecto a los datos experimentales es la principal reacción de degradación del anillo oxirano, la correspondiente al ácido acético, en la que a pesar de ser la más estudiada, el valor de su constante cinética presenta diferencias de varios órdenes de magnitud según la fase en la cual se lleve a cabo la reacción (Campanella y Baltanás, 2005, 2006). Por lo tanto, conviene corregir el modelo del sistema con la suficiente base experimental para suministrar valores confiables en la estimación de los coeficientes de difusión, área interfacial y transferencia de masa necesarios para las fases continua y dispersa para un completo modelamiento de la reacción de epoxidación.

Los perfiles de concentración de oxígeno oxirano (Figura 3) son similares a los resultados obtenidos en otros estudios (Cai Chuanshang *et al.*, 2008). Sin embargo, dichos autores obtienen COO máximo de 6,1% a  $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$  en aproximadamente 4 horas (las concentraciones de reactivos no son reportadas explícitamente, pero se pueden obtener aproximadamente:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 89\%$  exceso,  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 23\%$  p/p, asumiendo un valor yodo de 130 g  $\text{I}_2/100\text{ g}$  aceite de soya). Estos resultados contrastan con los valores obtenidos en la simulación, donde para el ensayo 2 se obtiene un COO máximo de 6,4% a  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  en 2,3 h con concentraciones de reactivos mucho menores ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 25\%$  exceso,  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5\%$  p/p), poniendo en evidencia la importancia del modelo cinético para la optimización de la reacción de epoxidación (Boyacá L. A. y Beltrán A. A., 2010).

## Conclusiones

El modelo de dos fases empleado en la cinética de epoxidación es satisfactorio para la primera etapa de reacción, durante la formación del anillo oxirano, con un coeficiente de correlación de 0,88, mostrando las bondades del modelo propuesto; no obstante, se requiere un estudio más profundo acerca de las reacciones de degradación del anillo oxirano para lograr una correcta predicción de los contenidos de oxígeno oxirano esperados. Debe hacerse un análisis termodinámico el cual indique las condiciones que favorecen las posibles reacciones colaterales y determinarse con más precisión las constantes cinéticas involucradas de forma que se puedan obtener dichos valores en un amplio intervalo para las diferentes concentraciones de los reactivos; además, estudiarse los efectos de transferencia de masa presentes, determinando el área interfacial y los coeficientes de transferencia propios del sistema. Por otra parte, puede incluirse la velocidad de agitación como un factor de estudio en la epoxidación y determinar su valor óptimo según las condiciones de reacción.

## Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la División de Investigación de Bogotá (DIB), y al Programa Semilleros de Investigación, de la Facultad de Ingeniería (Universidad Nacional), por el financiamiento de este trabajo.

## In English

validating the assumption of equality between bulk and interfacial concentrations for the species). Another possible reason the model's deviation from experimental data was oxirane ring degradation by acetic acid. Although this was the main degradation reaction and it has been studied in depth, there were discrepancies in kinetic constant value, thereby changing many orders of magnitude depending on which phase the reaction was taking place in (Campanella and Baltanás, 2005, 2006). The model must thus be corrected by using reliable experimental data to obtain accurate values about the diffusion coefficients and interfacial area for both phases, such information being required for complete modelling of the system.

The oxirane oxygen concentration profiles shown (Fig. 3) were similar to those obtained in other studies (Cai Chuanshang *et al.*, 2008). However, those authors obtained a 6.1% OOC maximum value at  $T=75^{\circ}\text{C}$  in 4 hours (reagent concentrations were not reported but can be obtained approximately as being  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 89\%$  molar excess and  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 23\%$  p/p, assuming a 130 g iodine value for  $\text{I}_2/100\text{ g}$  of soybean oil). This result contrasted with the value obtained in this study where the best result (test No. 2) was 6.4% for maximum oxirane oxygen content, at  $T=80^{\circ}\text{C}$  and 2.3 hours, having lower reagent concentrations ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 25\%$  molar excess and  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5\%$  p/p) thereby highlighting the importance of this kind of kinetic model for optimising the epoxidation reaction (Boyacá L.A. and Beltrán A.A., 2010).

## Conclusions

The two-phase kinetic model proposed for epoxidation reaction successfully represents the experimental data for the reaction's first stage (during oxirane ring formation), having a 0.88 correlation coefficient. However, a deeper study is required to obtain more information about oxirane ring degradation reactions and, therefore, obtain correct predictions for the oxirane oxygen content values. A complete thermodynamic analysis should be able to point to the reaction conditions favouring or hampering multiple collateral reactions. The kinetic constants involved should be determined with higher precision to ensure obtaining values for a wider range of reagent concentrations. Mass transfer phenomena must be studied in detail to obtain accurate coefficient and interfacial area values for the system. Stirring speed can be included in the study variables to ensure a whole set of optimised reaction conditions.

## Acknowledgments

This work was supported by the Bogotá Research Division (DIB) and the Engineering Faculty's "Programa Semilleros de Investigación," Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.



Apéndices

Tabla 3. Nomenclatura utilizada para el modelo cinético de dos fases.

ESPECIES	CONCENTRACIÓN (mol/L)		PARÁMETROS
	Fase acuosa	Fase orgánica	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sup>w</sup> <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	---	Constante cinética directa reacción (1). $k_{+1}^w$
CH <sub>3</sub> COOOH	C <sup>w</sup> <sub>PAA</sub>	C <sup>o</sup> <sub>PAA</sub>	Constante cinética inversa reacción (1). $k_{-1}^w$
CH <sub>3</sub> COOH	C <sup>w</sup> <sub>AA</sub>	C <sup>o</sup> <sub>AA</sub>	Constante cinética directa reacción (2). $k_{+2}^o$
H <sub>2</sub> O	C <sup>w</sup> <sub>AA</sub>	---	Constante cinética directa reacción (3). $k_{+3}^o$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C <sup>w</sup> <sub>H+</sub>	---	Coefficientes de transferencia entre las fases acuosa y orgánica $k_{t,PA}$
Epóxido	---	C <sup>o</sup> <sub>COO</sub>	Coefficiente de reparto para CH <sub>3</sub> COOOH $K_{PAA}$
Insaturaciones	---	C <sup>o</sup> <sub>C=C</sub>	Coefficiente de reparto para CH <sub>3</sub> COOH $K_{AA}$
Volumen	V <sup>w</sup>	V <sup>o</sup>	Coefficiente de rendimiento $Y_{AA}$

Bibliografía / References

Boyacá, L. A., Beltrán A. A., Producción de epóxido de soya con ácido peracético generado *in situ* mediante catálisis homogénea., Ingeniería e Investigación, Vol. 30, No.1, 2010, pp. 136-140.

Benavides, R. E., Evaluación de la producción de polioles poliéster a partir de aceite de palma., Tesis presentada a la Universidad Nacional de Colombia para optar al título de Magíster en Ingeniería Química, 2006.

Campanella, A., Fontaninia, C., Baltanás, M. A., High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated *in situ*., Chemical Engineering Journal, Vol. 144, 2008, pp. 466-475.

Campanella, A., Baltanás, M. A., Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in a liquid-liquid-solid heterogeneous reaction system., Chemical Engineering and Processing, Vol. 46, 2007, pp. 210-221.

Campanella, A., Baltanás, M. A., Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in a liquid-liquid heterogeneous reaction systems., Chemical Engineering Journal, Vol. 118, 2006, pp. 141-152.

Campanella, A., Baltanás, M. A., Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with hydrogen peroxide using an ion exchange resin., Catalysis Today, Vol. 107-108, 2005, pp. 208-214.

Campanella, A., Baltanás, M. A., Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid systems: I. Hydrolysis and attack by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>., Latin American Applied Research, Vol. 35, 2005, pp. 205-210.

Campanella, A., Baltanás, M. A., Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid systems: II. Reactivity with solvated acetic and peracetic acids., Latin American Applied Research, Vol. 35, 2005, pp. 211-216.

Campanella, A., Baltanás, M. A., Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with solvated acetic using cation-exchange resins., European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 106, 2004, pp. 524-530.

Appendix

Table 3. Nomenclature and symbols used for the kinetic model

Species	Concentration (mol/l)		Parameters
	Aqueous phase	Organic phase	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sup>w</sup> <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	---	Kinetic constant forward reaction (1). $k_{+1}^w$
CH <sub>3</sub> COOOH	C <sup>w</sup> <sub>PAA</sub>	C <sup>o</sup> <sub>PAA</sub>	Kinetic constant inverse reaction (1). $k_{-1}^w$
CH <sub>3</sub> COOH	C <sup>w</sup> <sub>AA</sub>	C <sup>o</sup> <sub>AA</sub>	Kinetic constant reaction (2). $k_{+2}^o$
H <sub>2</sub> O	C <sup>w</sup> <sub>AA</sub>	---	Kinetic constant reaction (3). $k_{+3}^o$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C <sup>w</sup> <sub>H+</sub>	---	Mass transfer coefficients (between aqueous and organic phases) $k_{t,PA}$
Epoxide	---	C <sup>o</sup> <sub>COO</sub>	Partition coefficient CH <sub>3</sub> COOOH $K_{PAA}$
Double bonds	---	C <sup>o</sup> <sub>C=C</sub>	Partition coefficient CH <sub>3</sub> COOH $K_{AA}$
Volume	V <sup>w</sup>	V <sup>o</sup>	Yield coefficient $Y_{AA}$

Cai, Ch., Dai, H., Chen, R., Su, C., Xu, X., Zhang, Ch., Yang, L., Studies on the kinetics of *in situ* epoxidation of vegetable oils., European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 110, 2008, pp. 341-346.

Gan, L. H., Goh, S. H., Ooi, K. S., Kinetic studies of epoxidation and oxirane cleavage of palm olein methyl esters., Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 69, No. 4, 1992, pp. 347-351.

Goud, V. V., Patwardhan, A. V., Dinda, S., Pradhan, N. C., Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil catalysed by acidic ion exchange resin., European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 109, 2007, pp. 575-584.

Janković, M., Sinadinović-Fišer, S., Prediction of the chemical equilibrium constant for peracetic acid formation by hydrogen peroxide., Journal of the American Oils Chemists' Society, Vol. 82, No. 4, 2005, pp. 301-301.

Kuo, M-C., Chou, T-C., Kinetics and mechanism of the catalyzed epoxidation of oleic acid with oxygen in the presence of benzaldehyde., Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 26, 1987, pp. 277-284.

Musante, R. L., Grau, R. J., Baltanás, M. A., Kinetic of liquid-phase reactions catalyzed by acidic resins: the formation of peracetic acid for vegetable oil epoxidation., Applied Catalysis A: General, Vol. 197, 2000, pp. 165-173.

Petrović, Z. S., Zlatanić, A., Lava, C. C., Sinadinović-Fišer, S., Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids – kinetics and side reactions., European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 104, 2002, pp. 293-299.

Rangarajan, B., Havey, A., Grulke, E. A., Culnan, P. D., Kinetic parameters of a two-phase model for *in situ* epoxidation of soybean oil., Journal of the American Oils Chemists' Society, Vol. 2, No. 10, 1995, pp. 1161-1169.

Sinadinović-Fišer, S., Janković, M., Petrović, Z. S., Kinetics of *in situ* epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin., Journal of the American Oils Chemists' Society, Vol. 78, No. 7, 2001, pp. 725-731.

Zaher, F.A., El-Mallah, M. H., El-Hefnawy, M. M., Kinetics of oxirane cleavage in epoxidized soybean oil., Journal of the American Oils Chemists' Society, Vol. 66, No. 5, 1989, pp. 698-700.