

**PREDICCIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS ÁCIDOS  
GRASOS CONSTITUYENTES DEL ACEITE DE PALMA Y DE HIGUERILLA  
MEDIANTE LA IMPLEMENTACIÓN DE MÉTODOS PREDICTIVOS Y SU  
PROGRAMACIÓN EN MATLAB**

**María Fernanda Patiño Becerra**

**Gener Santiago Ortega**

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

**2011**

**PREDICCIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS ÁCIDOS  
GRASOS CONSTITUYENTES DEL ACEITE DE PALMA Y DE HIGUERILLA  
MEDIANTE LA IMPLEMENTACIÓN DE MÉTODOS PREDICTIVOS Y SU  
PROGRAMACIÓN EN MATLAB**

**María Fernanda Patiño Becerra**

**Gener Santiago Ortega**

**Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero Químico**

**Director**

**Viatcheslav Kafarov**

**Ph. D Ingeniero Químico**

**Codirector**

**Wilmer Arturo Jaimes Meza**

**Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2011**

*A Dios que me concedió la oportunidad de surgir como profesional y como persona íntegra, a él que me levantó cada vez que perdí la inspiración.*

*A mis padres John Jairo y Luz Marina que creyeron en mí siempre, y me apoyaron en este camino con todo su amor y fortaleza a pesar de todos los inconvenientes que nos aquejaron.*

*A mis hermanos por su confianza y paciencia. A mis amigos, que me acompañaron en este recorrido, enriqueciendo mi vida universitaria con sus experiencias y conocimientos.*

*Ya ti, por llenarme los días de esperanza y ayudarme a descubrir que valió la pena después de todo.*

***María Fernanda***

*A mi madre Mery Santiago por su amor y dedicación.*

*A mis hermanos Johnier y Jorge por su apoyo incondicional, comprensión y confianza.*

*A mi hermana Marinelcy por sentar en mi infancia las bases de la persona que soy ahora.*

*A mi familia por su cariño y motivación.*

*A mi compañera de proyecto por su amistad, compañía y consejo.*

*A mis amigos.*

***Gener***

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecemos al Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov, al ingeniero Wilmer Jaimes y al CIDES por toda la colaboración ofrecida durante la realización de este proyecto.

## CONTENIDO

|   | Pág.      |
|---|-----------|
| <b>INTRODUCCIÓN</b>   | <b>17</b> |
| <b>1. CONCEPTOS TEÓRICOS</b>  | <b>19</b> |
| 1.1 Aceites Vegetales   | 19        |
| 1.2 Métodos de estimación por contribución de grupos                      | 19        |
| 1.2.1 Propiedades críticas  | 20        |
| 1.2.1.1 Temperatura y presión crítica                                     | 21        |
| 1.2.1.2 Volumen crítico   | 22        |
| 1.2.2 Factor acéntrico  | 22        |
| 1.2.3 Capacidad calorífica en fase líquida                                | 23        |
| 1.3 Ecuación de estado de Peng-Robinson Stryjek-Vera                      | 24        |
| 1.4 Regla de mezcla   | 25        |
| <b>2. METODOLOGÍA</b>   | <b>28</b> |
| 2.1 Etapas metodológicas  | 28        |
| 2.2 Selección de los métodos de contribución de grupos                    | 28        |
| 2.3 Estimación de las propiedades de los ácidos graso                     | 29        |
| 2.3.1 Estimación de $t_c$ , $v_c$ , $p_c$ y $\omega$ de los ácidos grasos | 29        |
| 2.3.2 Selección de la ecuación de estado y regla de mezcla                | 29        |
| 2.3.3 Estimación del volumen molar  | 30        |
| 2.3.4 Estimación de la entalpía y la entropía                             | 30        |
| 2.4 Desarrollo del código en matlab 7.4                                   | 30        |
| <b>3. RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>   | <b>31</b> |
| <b>4. CONCLUSIONES</b>  | <b>37</b> |
| <b>5. RECOMENDACIONES</b>   | <b>38</b> |
| <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>   | <b>39</b> |
| <b>ANEXOS</b>   | <b>43</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|   | <b>Pág.</b> |
|---|-------------|
| <b>Figura 1.</b> Etapas básicas de la metodología utilizada   | 12          |
| <b>Figura 2.</b> Análisis de sensibilidad del parámetro $k_1$ para el ácido Ricinoléico y Mirístico a 350 K | 35          |

## LISTA DE TABLAS

|  | <b>Pág.</b> |
|--|-------------|
| <b>Tabla 1.</b> Composición en ácidos grasos del aceite de palma africana e higuera  | 19          |
| <b>Tabla 2.</b> Fórmulas químicas de los ácidos grasos   | 19          |
| <b>Tabla 3.</b> Métodos de Grupos de Contribución  | 20          |
| <b>Tabla 4.</b> Contribuciones de primer orden de Nannoolal et al, para temperatura y presión crítica  | 22          |
| <b>Tabla 5.</b> Parámetros ajustables para las ecuaciones de Nannoolal et al. para la temperatura y la presión crítica   | 22          |
| <b>Tabla 6.</b> Contribuciones del método de Joback para estimar el volumen crítico  | 22          |
| <b>Tabla 7.</b> Contribuciones para el método Constantinou-Gani-O'Connell para estimar el factor acéntrico   | 23          |
| <b>Tabla 8.</b> Parámetros del modelo de Constantinou-Gani-O'Connell para estimar el factor acéntrico  | 23          |
| <b>Tabla 9.</b> Conjunto de grupos funcionales para el método de Ceriani-Gani-Meirelles con sus respectivos parámetros ajustables                                  | 24          |
| <b>Tabla 10.</b> Valores $k_1$ para ácidos grasos constituyentes de los aceites  | 25          |
| <b>Tabla 11.</b> Entalpía para mezclas ideales y no ideales  | 25          |
| <b>Tabla 12.</b> Propiedades críticas y factor acéntrico del ácido palmítico estimadas por diferentes métodos de contribución de grupo                             | 31          |
| <b>Tabla 13</b> Error relativo de los métodos analizados para las propiedades críticas con respecto a los valores experimentales conocidos para el ácido palmítico | 31          |

|                  |   |    |
|------------------|---|----|
| <b>Tabla 14.</b> | Desviación de los valores obtenidos por el método de Nannoolal et al. para la temperatura crítica en K con respecto a los presentados la base de datos de Hysys       | 32 |
| <b>Tabla 15.</b> | Desviación de los valores obtenidos por el método de Nannoolal et al. para la presión crítica en kPa con respecto a los presentados la base de datos de Hysys         | 32 |
| <b>Tabla 16.</b> | Desviación de los valores obtenidos por el método de Joback para el volumen crítico en cm <sup>3</sup> /mol respecto a los reportados en la base de datos de Hysys    | 32 |
| <b>Tabla 17.</b> | Desviación de los valores obtenidos por el método de Constantinou-Gani-O'Connell para el factor acéntrico con respecto a los presentados en la base de datos de Hysys | 33 |
| <b>Tabla 18.</b> | Parámetros A y B de los ácidos grasos para el cálculo de la capacidad calorífica de acuerdo al modelo $C_p^1 = A + BT$ de Ceriani-Gani-Meirelles                      | 33 |
| <b>Tabla 19.</b> | Capacidad calorífica en fase líquida estimada a 325 K y 350 K para el método Ceriani-Gani-Meirelles   | 34 |
| <b>Tabla 20.</b> | Validación de la capacidad calorífica de los ácidos grasos por el método de Ceriani-Gani-Meirelles  | 34 |
| <b>Tabla 21.</b> | Comparación de Volumen molar estimados con la ecuación de estado de PRSV y con el método de Constantinou-Gani-O'Connell a 298 K.                                      | 35 |
| <b>Tabla 22.</b> | Propiedades de la mezcla de ácidos grasos constituyentes de los aceites a 325 K y Tref de 298 K   | 36 |

## LISTA ANEXOS

|   | <b>Pág.</b> |
|---|-------------|
| <b>ANEXO 1.</b> Desviación de las propiedades críticas de los modelos analizados por Nannoolal et al.   | 43          |
| <b>ANEXO 2.</b> Temperatura crítica estimada para compuestos de cadena larga en función del número de átomos de carbono para diferentes métodos de contribución de grupos | 48          |

## RESUMEN

**Título:** PREDICCIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS ÁCIDOS GRASOS CONSTITUYENTES DEL ACEITE DE PALMA Y DE HIGUERILLA MEDIANTE LA IMPLEMENTACIÓN DE MÉTODOS PREDICTIVOS Y SU PROGRAMACIÓN EN MATLAB\*

**Autores:** Gener Santiago Ortega  
María Fernanda Patiño Becerra \*\*

**Palabras clave:** Predicción de propiedades, Contribución de Grupos, Ácidos grasos, Aceite de palma, Aceite de higuera

### DESCRIPCIÓN

En este trabajo se realizó un estudio de los métodos predictivos de Contribución de Grupos, para evaluar su confiabilidad comparada con datos disponibles en la literatura y con los resultados obtenidos entre diferentes métodos. Los ácidos grasos constituyentes del aceite de palma e higuera, así como mezclas de estos, fueron el objeto de estudio.

En primer lugar se estimaron las propiedades críticas de los ácidos individualmente, además, del factor acéntrico. Para ello, se escogieron métodos basados solamente en la estructura molecular, que requerían las contribuciones aportadas por los grupos presentes en la molécula y la frecuencia con que éstos se presentaban. Luego, se ajustaron las ecuaciones de la capacidad calorífica, cuyos parámetros fueron estimados por métodos contributivos.

Con los valores calculados y con la ecuación de estado de Peng-Robinson Stryjek-Vera se hallaron los volúmenes molares de cada ácido. También se estimó la entropía y la entalpía; tomando una temperatura de referencia arbitraria de 298 K. El volumen molar de las mezclas de ácidos grasos se estimaron utilizando la regla de mezcla de Van der Waals para la ecuación de estado. Las otras propiedades de los aceites, se hallaron asumiendo un comportamiento de mezcla ideal.

Los modelos seleccionados y los parámetros obtenidos, fueron agrupados en un código elaborado en Matlab 7.1, el cual requiere la temperatura de operación y la temperatura de referencia como variables de entrada.

---

\*Proyecto de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov

## SUMMARY

**Title:** PREDICTION OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF FATTY ACIDS CONSTITUENTS OF PALM AND CASTOR OIL THROUGH THE IMPLEMENTATION OF PREDICTIVE METHODS AND ITS PROGRAMMING IN MATLAB\*

**Authors:** Gener Santiago Ortega  
María Fernanda Patiño Becerra \*\*

**Keywords:** Prediction of properties, Group Contribution, Fatty acids, Palm oil, Castor oil

## DESCRIPTION

This work is a study of the predictive group contribution methods, to evaluate its reliability compared with literature data and results between similar methods. Fatty acids constituents of palm and castor oil, and mixtures of them, were the objective of study.

First, critical properties and acentric factor of individual acids were estimated. Methods based only on the molecular structure were selected, this is, those which required contributions of each group present in a molecule and their frequency. Also, equations were adjusted to determine heat capacity, whose parameters were estimated by contribution methods

Molar volume of each fatty acid was found with calculated values before and equation of state of Peng-Robinson Stryjek-Vera. Enthalpy and entropy were estimated as well, taking an arbitrary reference temperature of 298 K. Molar volume of mixtures of fatty acids were estimated using the Van der Waals mixing rule applied to the equation of state. Other properties were found with a simple mixing rule, assuming ideal mixtures

The selected models and obtained parameters were grouped into a code developed in Matlab 7.1. Operation and reference temperature are the input variables.

---

\*Degree Project

\*\* Physical-Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering's School. Director: Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov

## INTRODUCCIÓN

El conocimiento de las propiedades fisicoquímicas de los fluidos es fundamental para el diseño y la operación en la industria de los procesos químicos. La síntesis y la simulación del proceso, la calidad del producto, e incluso la ubicación de la planta, dependen directamente de dichas propiedades. En la actualidad no siempre es posible encontrar esta información puesto que es reducido el número de datos reportado; debido a que no existe un método general mediante el cual se puedan hallar estos valores, sino un conjunto extenso de ellos [1], los cuales varían su exactitud dependiendo de la naturaleza y la estructura del compuesto al que sean aplicados [2].

Los métodos de estimación son empleados generalmente, ya que no es práctico ni viable medir las propiedades cuando se presenta la necesidad; puesto que ello conllevaría nuevos gastos de recursos y de tiempo [3]. Estos métodos son de gran ventaja ya que proveen un cálculo rápido y confiable. Para la estimación de las propiedades de los compuestos puros los métodos de Contribución de Grupos han sido ampliamente usados, en estos métodos las propiedades del compuesto son función de parámetros que dependen de la estructura, los cuales son determinados por la sumatoria de la frecuencia de cada grupo presente en la molécula y de su determinada contribución.

En el caso particular de la industria de aceites comestibles hay una creciente demanda en el uso de métodos de estimación confiables, para conocer las propiedades fisicoquímicas de los compuestos grasos, aceites vegetales y compuestos relacionados a los biocombustibles [4]. Considerando la complejidad de los productos de aceites comestibles, la diversidad de los químicos encontrados en ellos, sus composiciones y el rango de las condiciones normales del proceso, los métodos para la estimación de las propiedades relevantes son de un gran interés práctico.

Propiedades tales como el volumen molar, la entalpía, la entropía, entre otras son halladas mediante ecuaciones de estado, seleccionadas dependiendo de la naturaleza de los compuestos, de su estructura y de los parámetros conocidos disponibles. Estas ecuaciones son función directa de la temperatura y presión de operación, e indirecta de las propiedades críticas (temperatura, presión y volumen), y del factor acéntrico; en otras palabras de las propiedades fisicoquímicas. No todas las ecuaciones son iguales, cada una posee su rango de aplicabilidad y sus propias condiciones para generar resultados confiables. En este caso, los aceites comestibles, compuestos principalmente por ácidos grasos, se analiza la ecuación de estado de Peng-Robinson Stryjed-Vera (1986), ampliamente recomendada para este tipo de compuestos [5,18,20].

Desde los primeros desarrollos de los métodos de contribución por Riedel (1949) y Lydersen (1955), un gran número de ellos ha sido propuesto [9]. El principio teórico siempre ha sido el mismo, la estructura de la molécula; pero se ha ampliado su rango de aplicación a otro tipo de compuestos. Entre ellos, los compuestos carbonados de cadena larga; ya que conforme aumenta el número de carbonos las propiedades reportadas en la literatura escasean [6]. Así, han ido generándose nuevos métodos para objetivos específicos y compuestos determinados, los cuales pueden evaluarse por el porcentaje de error y seleccionar el más adecuado para el compuesto de interés.

En este trabajo se han escogido cuatro métodos, para la estimación de las propiedades de los respectivos ácidos que constituyen el aceite de palma africana (*Elaeis guineensis*) [7] y el aceite de higuera (*Ricinus communis*) [8]. Para la estimación de la presión y la temperatura crítica el método de NANNOLAL ET AL. (2007) [1]. Para el volumen crítico, el método de JOBACK (1987) [9]. Para el factor acéntrico el método de CONSTANTINO ET AL. (1995) [10]. Y por último, la estimación de la capacidad calorífica por medio del método de CERIANI ET AL. (2009) [4,16].

## 1. CONCEPTOS TEÓRICOS

### 1.1 ACEITES VEGETALES

Los aceites de semillas oleaginosas como el girasol, la soya y los de frutos oleaginosos como la palma e higuera, tienen una amplia gama de aplicaciones en la industria de alimentos y farmacéutica, hasta su aplicación más prometedora en la actualidad como materia prima en la industria de los biocombustibles [11]. En 2008 la producción mundial de aceites y grasas fue de 160 millones de toneladas. El aceite de palma y el aceite de almendra de palma aportaron 48 millones de toneladas (30% de la producción global) [12].

**TABLA 1.** Composición en ácidos grasos del aceite de palma africana e higuera [7,8]

| ACEITE DE PALMA AFRICANA |        | ACEITE DE HIGERILLA |         |
|--------------------------|--------|---------------------|---------|
| Tipo de ácido graso      | % Masa | Tipo de ácido graso | % Masa  |
| Ácido Palmítico          | 44,3   | Ácido Ricinoléico   | 85 a 95 |
| Ácido Oléico             | 38,7   | Ácido Oléico        | 2 a 6   |
| Ácido Linoléico          | 10,5   | Ácido Linoléico     | 1 a 5   |
| Ácido Esteárico          | 4,6    | Ácido Linolénico    | 0,5 a 1 |
| Ácido Mirístico          | 1,0    | Ácido Esteárico     | 0,5 a 1 |
| Otros                    | 0,9    | Ácido Palmítico     | 0,5 a 1 |
|                          |        | Otros               | 0,5 a 1 |

**TABLA 2.** Fórmulas químicas de los ácidos grasos [7,8]

| ÁCIDO GRASO       | FÓRMULA QUÍMICA   |
|-------------------|---|
| Ácido Palmítico   | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$  |
| Ácido Oleico      | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$   |
| Ácido Linoléico   | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$                             |
| Ácido Esteárico   | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$  |
| Ácido Mirístico   | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$  |
| Ácido Linolénico  | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ |
| Ácido Ricinoléico | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$                                       |

### 1.2 MÉTODOS DE ESTIMACIÓN POR CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS

A medida que aumenta la complejidad y tamaño de las moléculas se hace más difícil obtener datos experimentales de las propiedades fisicoquímicas, por lo

cual se desarrollaron los métodos de estimación [10]. En estos métodos, las propiedades son función de los parámetros estructurales, que son determinados como una contribución de todos los grupos presentes en la molécula. Así, la contribución que da un grupo en una molécula, es la misma que da en otra. Ejemplos de propiedades estimadas por estos son: las propiedades críticas ( $T_c$ ,  $V_c$  y  $P_c$ ), factor acéntrico,  $\omega$ , temperatura normal de ebullición,  $T_b$ , etc.

A continuación se muestra una recopilación de los métodos de contribución de grupos más usados e influyentes:

**TABLA 3.** *Métodos de Grupos de Contribución*

| <b>AÑO</b> | <b>REFERENCIA</b>       |
|------------|-------------------------|
| 1949       | RIEDEL [9]              |
| 1955       | LYDERSEN [9]            |
| 1982       | FEDORS [15]             |
| 1984       | JOBACK [2]              |
| 1987       | AMBROSE [9]             |
| 1987       | JOBACK Y REID [4]       |
| 1994       | CONSTANTINOY Y GANI [3] |
| 2001       | MARRERO Y GANI [3]      |
| 2007       | NANNOOLAL [1]           |

Fuente: Autor

### **1.2.1 PROPIEDADES CRÍTICAS**

Es el conjunto de condiciones físicas de presión, temperatura y volumen, a las cuales la densidad y otras propiedades del líquido y gas se vuelven idénticas, es decir, un punto a una presión y temperatura dada donde físicamente no puede diferenciarse si se trata de gas o líquido. Estas propiedades críticas son únicas (una sola presión, una sola temperatura) para una sustancia dada y se requieren para la determinación de otras propiedades de la misma a través de ecuaciones de estado basadas en el concepto de los estados correspondientes. La mayoría de los compuestos no son suficientemente estables en/o cerca del punto crítico, y como resultado de ello la medida de sus propiedades críticas es extremadamente difícil [1]. En el caso de los ácidos grasos que se degradan térmicamente, las propiedades en el punto crítico

deben ser estimadas [13], por lo cual se hace necesario el uso de un método por Contribución de Grupos.

### 1.2.1.1 TEMPERATURA Y PRESIÓN CRÍTICA

**Método de Nannoolal et al. (2007) [1]:** Método de contribución de grupos enfocado en la predicción de las propiedades críticas. Para su desarrollo Nannoolal et al. (N. et al.), parte de una base de datos más amplia que las utilizadas en métodos clásicos como los de Ambrose y Joback [9]. La estimación de la temperatura crítica ( $T_c$ ) requiere el conocimiento de la temperatura normal de ebullición; mientras que para la presión crítica ( $P_c$ ) sólo se requiere la estructura química. Este método ha sido comparado con los ocho métodos de estimación mencionados en la tabla 3; presentando resultados más confiables para un número más amplio de compuestos (Anexo 1). Para la estimación se tienen en cuenta contribuciones de primer y segundo orden, así como las interacciones entre diferentes grupos funcionales en una misma molécula. Una importante característica del método de contribución de grupos, además de la disponibilidad de datos de correlación, es la habilidad de interpolar y extrapolar con seguridad. En el anexo 2 se observa que con 5 de los métodos analizados en la tabla 3, se llega a extrapolaciones que no tienen sentido físico, a medida que aumenta el número de carbonos. El método es aplicable a muchos compuestos, incluso los de gran peso molecular. Las ecuaciones que describen el modelo de N. et al. para temperatura y presión crítica son las siguientes:

$$T_c (K) = T_b * \left( b + \frac{1}{a + (\sum iN_i \cdot C_i + GI)^2} \right) \quad (1)$$

$$P_c (kPa) = \frac{M^b}{(a + \sum iN_i \cdot C_i + GI)^2} \quad (2)$$

Donde  $N_i$ , es el número de grupos de tipo  $i$ ;  $C_i$  es la contribución de grupo  $i$  (Tabla 4);  $M$  es el peso molecular (g/mol);  $a$  y  $b$  son parámetros ajustables para cada propiedad (Tabla 5);  $GI$  es la contribución de interacción total entre grupos

funcionales. La interacción entre los grupos COOH y OH se considera no aditiva [1].

**TABLA 4.** Contribuciones de primer orden de Nannoolal et al, para temperatura y presión crítica [1]

| GRUPO            | CONTRIBUCIÓN T <sub>c</sub> | CONTRIBUCIÓN P <sub>c</sub> |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| -CH <sub>3</sub> | 0,0418682                   | 0,0008162                   |
| >CH <sub>2</sub> | 0,0400977                   | 0,00052626                  |
| -OH              | 0,0793047                   | -0,00044735                 |
| COOH             | 0,1999042                   | 0,0039873                   |
| >C=C<            | 0,0451531                   | 0,00071581                  |

**TABLA 5.** Parámetros ajustables para las ecuaciones de Nannoolal et al para la temperatura y presión crítica [1]

| PROPIEDAD      | a       | B        |
|----------------|---------|----------|
| T <sub>c</sub> | 0,9889  | 0,6990   |
| P <sub>c</sub> | 0,00939 | -0,14041 |

### 1.2.1.2 VOLUMEN CRÍTICO

**Método de Joback (1987) [9]:** Reevaluó el esquema de Contribución de Grupos de Lydersen, agregando algunos nuevos grupos funcionales, y determinando nuevos valores de contribución:

$$V_c (cm^3/mol) = 17.5 + \sum_k N_k \quad (3)$$

Donde  $N_k$  es la sumatoria de las contribuciones (Tabla 6) de los k compuestos. El error promedio para el Vc estimado en moléculas de gran tamaño genera valores usualmente muy pequeños [2].

**TABLA 6.** Contribuciones del método de Joback para estimar el volumen crítico [9]

| GRUPO            | CONTRIBUCIÓN VC |
|------------------|-----------------|
| -CH <sub>3</sub> | 65              |
| >CH <sub>2</sub> | 56              |
| COOH             | 89              |
| -CH=CH-(2)       | 46              |

### 1.2.2 FACTOR ACÉNTRICO

**Método de Constantinou-Gani-O'Connell (1995) [10]:** La definición del factor acéntrico ( $\omega$ ) caracteriza a la no esfericidad de las interacciones moleculares.

Tiende a cero para los gases nobles y es mayor que cero para las sustancias poliatómicas. El modelo propuesto se aplica a temperaturas reducidas ( $T_r$ ) diferentes de 0.7, y genera buenos resultados en la estimación del factor acéntrico de los ácidos grasos [10].

A continuación se presenta el modelo expuesto por Constantinou-Gani-O'Connell (CGO):

$$\exp(\omega/a)^b - c = \sum_i N_i \cdot w_{1i} + A \sum_j M_j \cdot w_{2j} \quad (4)$$

Donde  $w_{1i}$  es la contribución de primer orden para grupos tipo  $i$  (Tabla 7), los cuales se presentan  $N_i$  veces, y  $w_{2j}$  es la contribución de grupos de segundo orden tipo  $j$ , que se presentan  $M_j$  veces en el compuesto. La constante  $A$  es usada para distinguir la estimación de segundo nivel (donde ambas contribuciones de primero y de segundo orden están involucradas, luego  $A=1$ ), de la estimación de primer nivel (donde solamente hay aproximación de primer orden, luego  $A=0$ ).

**TABLA 7.** Contribuciones para el método CGO para estimar el factor acéntrico [10]

| GRUPO | CONTRIBUCIÓN |
|-------|--------------|
| -CH3  | 0,29602      |
| -CH2- | 0,14691      |
| CH=CH | 0,25224      |
| OH    | 1,5237       |
| -COOH | 1,67037      |

**TABLA 8.** Parámetros del modelo de CGO para el factor acéntrico [10]

| A      | B     | C      |
|--------|-------|--------|
| 0,4085 | 0,505 | 1,1507 |

### 1.2.3 CAPACIDAD CALORÍFICA EN FASE LÍQUIDA

**Método de Ceriani-Gani-Meirelles (2009) [4,16]:** La capacidad calorífica es una medida de la cantidad de energía requerida por unidad de masa (o mol), de una sustancia para incrementar su temperatura en un grado kelvin. La entalpía de vaporización por otro lado, siempre involucra un cambio de estado (líquido-gas). En este método todos los compuestos grasos son representados a través de un pequeño conjunto de grupos funcionales (Tabla 9). El modelo

para la estimación de la capacidad calorífica (J/mol·K) en función de la temperatura T (K), para el componente i es:

$$Cp_i^l = \sum_k N_k \cdot (A_k + B_k \cdot T) \quad (5)$$

Donde  $N_k$  es el número de grupos de contribución k en la molécula (Tabla 9),  $A_k$  y  $B_k$  son parámetros del modelo, y k representa los grupos de componente i.

**TABLA 9.** Conjunto de grupos de contribución para el método de CGM, con sus respectivos parámetros ajustables [4]

| GRUPOS CONTRIBUCIÓN | $A_k$    | $B_k$    |
|---------------------|----------|----------|
| CH3                 | 14,5504  | 0,05406  |
| CH2                 | 19,539   | 0,038211 |
| COOH                | -49,7595 | 0,42115  |
| CH=CH               | -130,42  | 0,54731  |
| OH                  | -205,8   | 0,89618  |

### 1.3 ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG-ROBINSON STRYJEK-VERA

En una doble modificación de la ecuación de estado de Peng-Robinson (PR) que permite su aplicación a sistemas altamente no ideales [20], la cual presenta resultados similares a los obtenidos usando funciones de energía en exceso de Gibbs como las ecuaciones de Wilson, NRTL o UNIQUAC. Se sugiere su aplicación cuando se trate de sustancias tales como alcoholes y ácidos orgánicos [5].

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V \cdot (V + b) + b(V - b)} \quad (6)$$

$$a = a_c \cdot \alpha \quad (7)$$

$$a_c = 0.45724 \cdot \left( \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \right) \quad (8)$$

$$b = 0.077480 \cdot \left( \frac{R \cdot T_c}{P_c} \right) \quad (9)$$

Donde R es la constante universal de los gases que en esta ecuación está dada por el valor 8,314472 m<sup>3</sup>·Pa/K·mol; T es la temperatura (K); V es el

volumen molar ( $\text{m}^3/\text{mol}$ );  $P$  es la presión (Pa) y  $a$ ,  $a_c$  y  $b$  son parámetros que están en función de las propiedades críticas del compuesto.

El propósito de la modificación de la ecuación de PR por Stryjek y Vera (PRSV), es la expansión del término  $\alpha$  (alpha) que es una función de la acentricidad, y el parámetro empírico  $k_i$ , utilizado para ajustar las presiones de vapor de los componentes puros [5].

$$\alpha_i = [1 + k_i \cdot (1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (10)$$

$$k_i = k_{0i} + k_1 \cdot (1 - T_r^{0.5}) \cdot (0.7 - T_{ri}) \quad (11)$$

$$k_{0i} = 0.378893 + 1.4897153 \cdot \omega_i - 0.17131848 \cdot \omega_i^2 + 0.0196554 \cdot \omega_i^3 \quad (12)$$

Donde  $k_{0i}$  es una función del factor acéntrico  $\omega$ , y  $k_1$  un parámetro característico de cada compuesto puro, principalmente importante para los polares [18]. El inconveniente con introducir este nuevo parámetro es que los datos disponibles son limitados (Tabla 10); el valor debe ser hallado experimentalmente, estimado para compuestos similares, o asumirse como cero [18, 28].

**TABLA 10.** Valores  $k_1$  para algunos ácidos grasos constituyentes de los aceites [23]

| ÁCIDO | Palmitico | Oléico  | Linoléico | Esteárico | Linolénico |
|-------|-----------|---------|-----------|-----------|------------|
| $k_1$ | -0,5679   | -0,1672 | 0,2260    | -0,0031   | 0,3513     |

#### 1.4 REGLA DE MEZCLA

La energía de exceso se usa para describir el comportamiento no ideal de las mezclas líquidas. Hay una forma en que el comportamiento no ideal se puede manifestar [18]:

**TABLA 11.** Entalpía para mezclas ideales y no ideales [18]

| PROPIEDAD | MEZCLAS IDEALES    | MEZCLAS NO IDEALES            |
|-----------|--------------------|-------------------------------|
| Entalpía  | $H = \sum x_i H_i$ | $H = \Delta H + \sum x_i H_i$ |

Las mezclas no ideales están formadas principalmente por componentes polares o parcialmente polares, donde el comportamiento polar genera repulsión o atracción entre las moléculas [18].

Las ecuaciones termodinámicas usadas en los cálculos están esencialmente diseñadas para mezclas de hidrocarburos, donde la interacción líquida entre las moléculas del líquido es mínima. Por lo tanto las mezclas líquidas a menudo se asumen como ideales [18].

Para conocer el comportamiento de una mezcla no ideal, se requiere el valor de la energía de exceso; estos datos están basados en mediciones experimentales. Existen bases de datos y libros que colectan esta información, un ejemplo es DECHEMA [19]. Desafortunadamente estas bases de datos no incluyen todas las mezclas y los datos son limitados para la mayoría de los compuestos comunes.

La diferencia entre sistemas de un componente y sistemas multicomponentes, está en las interacciones entre los diferentes constituyentes de la mezcla. Estas interacciones son calculadas como la combinación de los valores individuales de  $a$  y  $b$  para obtener  $a_m$  y  $b_m$ , válidos para la mezcla entera [26].

La regla de mezcla usada comúnmente es la propuesta para la primera ecuación cúbica de estado, la ecuación de Van der Waals [14], la cual está definida por:

$$a = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (13)$$

$$b = \sum_i x_i \cdot b_i \quad (14)$$

Donde  $k_{ij}$  es un parámetro de interacción binaria, usado para obtener mejores resultados en los cálculos de la mezcla. El inconveniente con los valores desconocidos de  $k_{ij}$ , se resuelve al ser hallado experimentalmente, al ser estimado para compuestos similares, o al asumirse como cero [18,26]. Este parámetro satisface las siguientes:

$$K_{ij} = k_{ji} \text{ y } k_{ii} = k_{jj} = 0$$

Si todos los parámetros de interacción binaria tienden a cero, la regla de mezcla queda como se muestra a continuación:

$$a = \left( \sum_i x_i \cdot \sqrt{a_i} \right)^2 \quad (15)$$

$$b = \sum_i x_i \cdot b_i \quad (16)$$

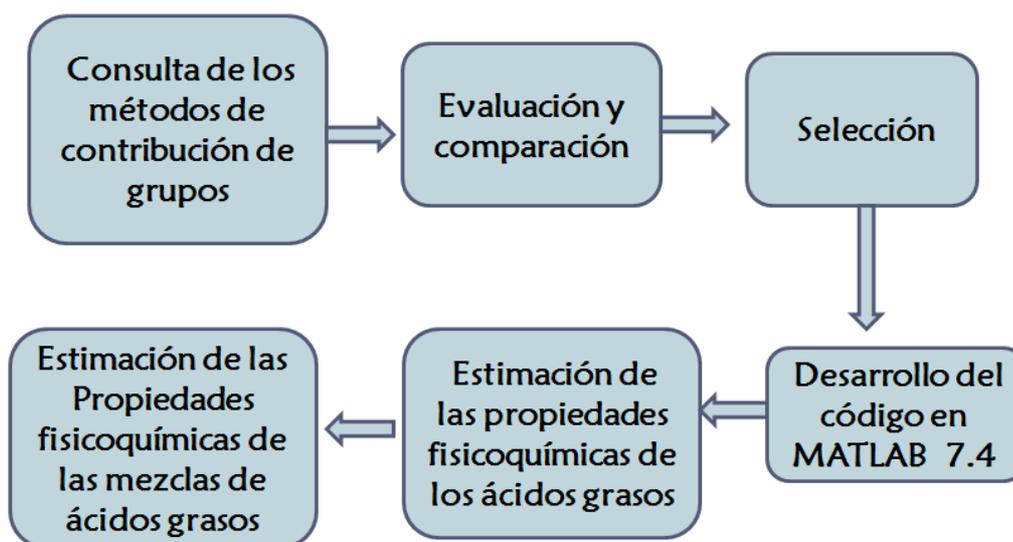
En este trabajo se utiliza esta última regla de mezcla debido a que estas ecuaciones pueden ser utilizadas para sistemas de compuestos similares de los cuales no se tengan datos experimentales de los parámetros de interacción binaria  $k_{ij}$  [14].

## 2. METODOLOGÍA

En este capítulo se presenta la metodología desarrollada para estimar las propiedades de los ácidos grasos presentes en los aceites de palma y de higuierilla; las cuales son necesarias para la predicción de las propiedades de la mezcla, mediante la aplicación de la ecuación de estado apropiada.

### 2.1 ETAPAS METODOLÓGICAS

**FIGURA 1.** Etapas básicas de la metodología utilizada



Fuente: Autor

### 2.2 SELECCIÓN DE LOS MÉTODOS DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS

Se realizó un estudio de varios métodos de contribución de grupos, tomando en cuenta criterios de aplicación de los métodos, parámetros disponibles, requerimientos de otras propiedades además de la estructura, tipo de compuestos a los que eran aplicables y resultados reportados de otras investigaciones. En el caso de las propiedades críticas se estudiaron nueve métodos frecuentemente usados (Tabla 3).

### **2.3 ESTIMACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS ÁCIDOS GRASO**

Se evaluaron los métodos seleccionados con cada ácido graso presente en los aceites. Estos resultados fueron comparados con los resultados obtenidos por varios métodos, datos disponibles en la literatura y en la base de datos del simulador Aspen Hysys 7.1 [23].

**2.3.1 ESTIMACIÓN DE  $T_c$ ,  $V_c$ ,  $P_c$  Y  $\omega$  DE LOS ÁCIDOS GRASOS:** En primer lugar se estimó la  $P_c$  (Tabla 13), y  $T_c$  (Tabla 12), con el método de N et al. Utilizando para esta última la temperatura de ebullición como parámetro. La estimación del  $V_c$  (Tabla 14) se llevó a cabo por el método de Joback. Para la estimación de factor acéntrico (Tabla 15) de los respectivos ácidos grasos se empleó el método de CGO.

#### **2.3.2 SELECCIÓN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO Y REGLA DE MEZCLA:**

Se eligió la ecuación de estado PRSV para estimar el volumen molar de los ácidos grasos y mezclas de estos de acuerdo a su proporción en los aceites. Se tuvieron en cuenta recomendaciones de la literatura sobre el buen desempeño de esta ecuación de estado en este tipo de compuestos [5,18].

Para analizar la influencia del parámetro  $k_1$  en el valor estimado del volumen molar, se llevó a cabo un análisis de sensibilidad (Figura 2), para el ácido ricinoléico y el mirístico. El análisis se realizó a varias temperaturas, observando una variación mínima del volumen molar con respecto a valores típicos de  $k_1$ , especificados en base a los conocidos (Tabla 10). Como resultado del mismo se asumió  $k_1$  igual a cero para el ácido ricinoléico y mirístico.

Se trabajó con la regla de mezcla de Van der Waals, por ser la de aplicación más frecuente [18], y por su uso exclusivo en sistemas de compuestos similares [14]. Los parámetros de interacción binaria  $k_{ij}$  se asumieron como cero [14, 26], por lo tanto se empleó la regla de mezcla simplificada definida por las ecuaciones (16) y (17).

**2.3.3 ESTIMACIÓN DEL VOLUMEN MOLAR:** Se hallaron los parámetros  $a$  y  $b$  de la ecuación de estado PRSV para cada ácido graso, teniendo en cuenta los valores estimados de  $T_c$ ,  $P_c$  y  $\omega$ . Seguidamente se aplicó la regla de mezcla de Van der Waals para encontrar  $a_m$  y  $b_m$  de la mezcla. Con ello se estimó el volumen molar de los respectivos aceites.

Para validar los resultados obtenidos se estimaron los volúmenes molares de los ácidos grasos oléico, linoléico, ricinoléico y linolénico y se compararon con los valores obtenidos por el método de CGO a una temperatura de 298 K (ver tabla 21).

**2.3.4 ESTIMACIÓN DE LA ENTALPÍA Y LA ENTROPÍA:** Se encontraron los modelos matemáticos para el cálculo de  $C_{p,i}'$  en fase líquida con el método de CGM. Para validar los modelos de  $C_{p,i}'$ , se evaluaron cuatro ácidos grasos de similar peso molecular a los de interés en este estudio, de los cuales se conocía el valor experimental a 350 K (Tabla 20), entre ellos, el ácido esteárico. Una vez obtenidos los modelos para cada ácido graso, se procedió a realizar el cálculo de la entalpía y entropía. Primero para cada componente y luego para la mezcla de ácidos grasos de acuerdo a su proporción en los respectivos aceites, en ambos casos asumiendo mezclas ideales.

## **2.4 DESARROLLO DEL CÓDIGO EN MATLAB 7.4**

Se reunieron todos los modelos matemáticos en un código para facilitar la tarea de los cálculos involucrados en la estimación de las propiedades. El código se desarrolló para generar resultados confiables a una presión de operación de 101325 Pa y para temperaturas en las que los aceites se encuentren en estado líquido. Estas temperaturas comprenden el intervalo entre la temperatura de fusión y la de ebullición de ambos aceites. Para el aceite de palma este intervalo se encuentra aproximadamente entre 303 K y 642 K [27, 28, 32], y para el aceite de higuera entre 258 K y 580 K [30, 31]. Las temperaturas se consideran aproximadas puesto que estos valores varían de una fuente bibliográfica a otra.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

**TABLA 12.** Propiedades críticas y factor acéntrico del ácido palmítico estimadas por diferentes métodos de contribución de grupo

| Propiedad                             | Ambrose | Joback  | Fedors | CG      | N. et al | CGO   | Hysys  |
|---------------------------------------|---------|---------|--------|---------|----------|-------|--------|
| T <sub>c</sub> (K)                    | 790,69* | 790,01* | 799,90 | 748,04  | 772,41   | ---   | 775,05 |
| P <sub>c</sub> (kPa)                  | 1392    | 1270,97 | ---    | 1391,69 | 1421     | ---   | 1500   |
| V <sub>c</sub> (m <sup>3</sup> /kmol) | 0,946   | 0,957   | ---    | 0,957   | 1,107    | ---   | 0,917  |
| ω                                     | ---     | ---     | ---    | ---     | ---      | 1,093 | 1,083  |

Fuente: Autor

En la columna final también se encuentran los valores estimados por el simulador Aspen Hysys.

**TABLA 13.** Error relativo de los métodos analizados para las propiedades críticas con respecto a los valores experimentales conocidos para el ácido palmítico

| Propiedad      | Ambrose | Joback       | Fedors | CG    | N. et al      | Hysys  | Exp. <sup>[6]</sup> |
|----------------|---------|--------------|--------|-------|---------------|--------|---------------------|
| T <sub>c</sub> | 3 %     | 2,99 %       | 4,27%  | 2,5%  | <b>0,01 %</b> | 0,01 % | 767,1               |
| P <sub>c</sub> | 4,39 %  | 12,70%       | ---    | 4,41  | <b>2,40%</b>  | 3,07%  | 1456                |
| V <sub>c</sub> | 6,61%   | <b>5,52%</b> | ---    | 5,53% | 9,24%         | 9,52%  | 1,013               |

Fuente: Autor

Los menores errores relativos para la temperatura y presión crítica son los estimados por el método de Nannolal et al. y para el volumen crítico con el método de Joback.

**TABLA 14.** Desviación de los valores obtenidos por el método de N et al. para la temperatura crítica en K con respecto a los presentados la base de datos de Hysys

| Ácido       | Tb (K)                   | N et al. | Hysys  | Error abs. (K) | Error rel. (%) |
|-------------|--------------------------|----------|--------|----------------|----------------|
| Palmítico   | 624,15 <sup>[23]</sup>   | 772,41   | 775,05 | 2,64           | 0,34           |
| Oléico      | 633,15 <sup>[22]</sup>   | 783,55   | 770,05 | 13,5           | 1,75           |
| Linoléico   | 627,05 <sup>[23]</sup>   | 776,00   | 775,05 | 0,95           | 0,12           |
| Estearico   | 643,15 <sup>[22]</sup>   | 795,93   | 799,05 | 3,12           | 0,39           |
| Mirístico   | 599,15 <sup>[22]</sup>   | 741,47   | ---    | ---            | ---            |
| Ricinoléico | 689,4 <sup>[24,25]</sup> | 853,16   | ---    | ---            | ---            |
| Linolénico  | 632,05 <sup>[23]</sup>   | 782,19   | 780,05 | 2,14           | 0,27           |

Fuente: Autor

En la tabla 14 se observa que el porcentaje de error relativo es menor de 2% para Tc.

**TABLA 15.** Desviación de los valores obtenidos por el método de N et al. para la presión crítica en kPa con respecto a los presentados la base de datos de Hysys

| Ácido       | PM (g/mol) | N et al. | Hysys | Error abs. (kPa) | Error rel. (%) |
|-------------|------------|----------|-------|------------------|----------------|
| Palmítico   | 256,4      | 1421     | 1500  | 79               | 5,27           |
| Oléico      | 282,46     | 1296     | 1390  | 94               | 6,76           |
| Linoléico   | 280,45     | 1346     | 1300  | 46               | 3,54           |
| Estearico   | 284,48     | 1249     | 1350  | 101              | 7,48           |
| Mirístico   | 228,36     | 1629     | ---   | ---              | ---            |
| Ricinoléico | 298,46     | 1432     | ---   | ---              | ---            |
| Linolénico  | 278,43     | 1398     | 1440  | 42               | 2,92           |

Fuente: Autor

En la tabla 15 el porcentaje de error es inferior al 8% para la Pc.

**TABLA 16.** Desviación de los valores obtenidos por el método de Joback para el volumen crítico en cm<sup>3</sup>/mol respecto a los reportados en la base de datos de Hysys

| Ácido       | Joback | Hysys | Error abs. (cm <sup>3</sup> /mol) | Error rel. (%) |
|-------------|--------|-------|-----------------------------------|----------------|
| Palmítico   | 955,5  | 917   | 78,5                              | 8,56           |
| Oléico      | 1047,5 | 1000  | 47,5                              | 4,75           |
| Linoléico   | 1027,5 | 990   | 37,5                              | 7,79           |
| Estearico   | 1067,5 | 1020  | 47,5                              | 4,66           |
| Mirístico   | 843,5  | ---   | ---                               | ---            |
| Ricinoléico | 991,5  | ---   | ---                               | ---            |
| Linolénico  | 1007,5 | 1070  | 62,5                              | 5,84           |

Fuente: Autor

En la tabla 16 el error relativo es inferior al 9% para el volumen crítico. El método de Joback ha sido el que ha presentado errores más pequeños para dicha propiedad [2].

**TABLA 17.** Desviación de los valores obtenidos por el método de CGO para el factor acéntrico con respecto a los presentados en la base de datos de Hysys

| Ácido       | CGO   | Hysys | Error abs. | Error rel. (%) |
|-------------|-------|-------|------------|----------------|
| Palmítico   | 1,093 | 1,083 | 0,01       | 0,92           |
| Oléico      | 1,156 | 1,178 | 0,022      | 1,87           |
| Linoléico   | 1,146 | 1,176 | 0,03       | 2,55           |
| Esteárico   | 1,167 | 1,084 | 0,083      | 7,66           |
| Mirístico   | 1,017 | ---   | ---        | ---            |
| Ricinoléico | 1,482 | ---   | ---        | ---            |
| Linolénico  | 1,134 | 1,185 | 0,051      | 4,3            |

Fuente: Autor

En la tabla 17 el error relativo es inferior al 8%, para el factor acéntrico. Se realizó esta estimación para usarse posteriormente en PRSV.

Con base a los resultados obtenidos de las propiedades anteriores se puede esperar que las  $T_c$  obtenida para los ácidos ricinoléico y mirístico, tendrán un porcentaje de error relativo muy cercano al 2%. De igual forma la  $P_c$  y el factor acéntrico un error relativo alrededor al 8%; y el  $V_c$  un error relativo cercano al 9%. Estas suposiciones tienen validez si se toma en cuenta la estructura química similar de los ácidos grasos estudiados.

**TABLA 18.** Parámetros A y B de los ácidos grasos para el cálculo de la capacidad calorífica de acuerdo al modelo  $C_p^l = A + BT$  de CGM

| ÁCIDO       | PM (g/mol) | Parámetros |          |
|-------------|------------|------------|----------|
|             |            | A          | B        |
| Palmítico   | 256,4      | 238,3369   | 1,010164 |
| Oléico      | 282,46     | 107,9169   | 1,557474 |
| Linoléico   | 280,45     | -61,5811   | 2,028362 |
| Esteárico   | 284,48     | 277,4149   | 1,086586 |
| Mirístico   | 228,36     | 199,2589   | 0,933742 |
| Ricinoléico | 298,46     | -117,4221  | 2,415443 |
| Linolénico  | 278,43     | -231,0791  | 2,49925  |

Fuente: Autor

**TABLA 19.** Capacidad calorífica en fase líquida estimada a 325 K y 350 K para el método de CGM

| Ácido       | $c_p^l$ (J/mol*K) |           |
|-------------|-------------------|-----------|
|             | 325 K             | 350 K     |
| Palmítico   | 566,6402          | 591,8943  |
| Oléico      | 614,09595         | 653,0328  |
| Linoléico   | 597,63655         | 648,3456  |
| Esteárico   | 630,55535         | 657,72    |
| Mirístico   | 502,72505         | 526,0686  |
| Ricinoléico | 667,596875        | 727,98295 |
| Linolénico  | 581,17715         | 643,6584  |

Fuente: Autor

En la tabla 19 se observa una tendencia creciente de la  $c_p^l$  al aumentar la temperatura de proceso.

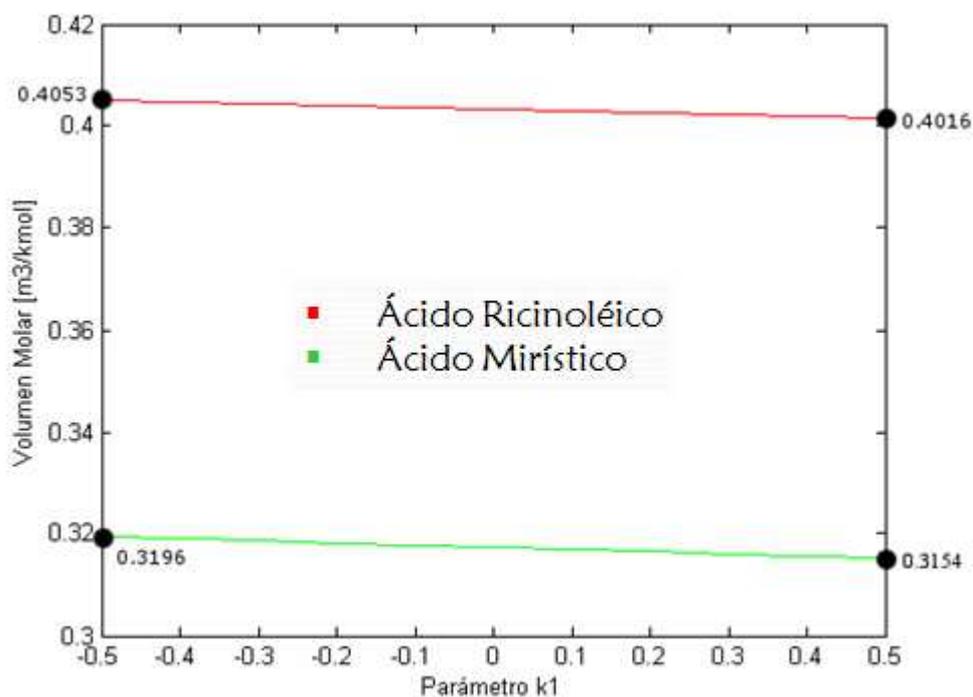
**TABLA 20.** Validación de la capacidad calorífica de los ácidos grasos por el método de CGM a 350 K

| Ácido          | T(K) | PM (g/mol) | $c_{p_{exp}}^l$ ( $\frac{J}{mol K}$ ) | $c_{p_{cat}}^l$ ( $\frac{J}{mol K}$ ) | % Error |
|----------------|------|------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|
| Heptadecanoico | 350  | 270,45     | 624,11                                | 624,81                                | 0,11    |
| Esteárico      | 350  | 284,48     | 656,08                                | 657,72                                | 0,25    |
| Nonadecanoico  | 350  | 298,51     | 691,19                                | 690,63                                | 0,08    |
| Araquídico     | 350  | 312,53     | 727,00                                | 723,55                                | 0,48    |

Fuente: Autor

Los resultados de la tabla 20 muestran un porcentaje de error inferior al 0.5% dándole validación al método de CGM.

**FIGURA 2.** Análisis de sensibilidad del parámetro  $k_1$  para el ácido Ricinoléico y Mirístico a 350 K



Fuente: Autor

La variación del volumen molar es menor a 0.01 para el intervalo de  $k_1$  analizado.

**TABLA 21.** Comparación de Volumen molar ( $V_m$ ) estimados con la ecuación de estado de PRSV y con el método de CGO a 298 K.

| Ácido       | PRSV (m³/kmol) | CGO (m³/kmol) | $V_m$ Exp * (m³/kmol) | % Error PRSV | % Error CGO |
|-------------|----------------|---------------|-----------------------|--------------|-------------|
| Oléico      | 0,4103         | 0,3172        | 0,3156                | 30,0         | 0,5         |
| Linoléico   | 0,3901         | 0,3113        | 0,3116                | 25,2         | 0,1         |
| Ricinoléico | 0,3986         | 0,3063        | 0,3175                | 25,4         | 3,5         |
| Linolénico  | 0,3779         | 0,3054        | 0,3046                | 24,1         | 0,3         |

Fuente: Autor

En la tabla 21 el porcentaje de error es mucho mayor para los volúmenes molares estimados por la ecuación de estado de PRSV.

**TABLA 22.** Propiedades de la mezcla de ácidos grasos constituyentes de los aceites a 325 K y  $T_{ref}$  de 298 K

| Propiedad                    | Mezcla de ácidos constituyentes del aceite de palma | Mezcla de ácidos constituyentes del aceite de higuera |
|------------------------------|---|---|
| $C_p^l$ (J/mol*K)            | 589,5246  | 664,4692  |
| H (J/mol)                    | 15435,971   | 17073,7049  |
| Entropía (J/mol)             | 49,5624   | 57,8138   |
| $V_m$ (m <sup>3</sup> /kmol) | 0,3933  | 0,4009  |

Fuente: Autor

En la tabla 22 se presenta un ejemplo de los resultados obtenidos con el código en Matlab 7.1 para las mezclas de ácidos grasos de acuerdo a las proporciones respectivas en los aceites de palma y de higuera. Estos cálculos se realizaron para obtener una estimación preliminar de lo que podrían ser las propiedades de los aceites.

#### 4. CONCLUSIONES

Con los métodos de contribución de grupo seleccionados se pueden estimar las propiedades críticas y las capacidades caloríficas de los ácidos grasos con una mayor exactitud que los utilizados por el simulador Aspen Hysys 7.1; ya que tienen un enfoque directo.

En el análisis de sensibilidad se observa que la influencia del parámetro  $k_1$ , característico de la ecuación de estado de PRSV no es significativa en la estimación del volumen molar.

Se considera que la ecuación de estado de PRSV no presenta una buena estimación del volumen molar a 298 K, a diferencia del método de Constantinou-Gani-O'Connell. Sin embargo, este método es aplicable solo a la temperatura mencionada, y a un conjunto limitado de ácidos grasos.

Se concluye que la aproximación del valor del volumen molar de la mezcla de ácidos grasos, al del aceite, no genera resultados confiables; ya que al verificar la densidad de ambos, se obtienen valores que exceden el valor real de manera representativa.

Como no se conocen valores experimentales de la entalpía, entropía y de la capacidad calorífica de los aceites de palma y de higuera, no se tiene un punto de referencia para verificar los datos obtenidos al asumir el aceite como una mezcla de ácidos grasos. Sin embargo estos resultados pueden sentar un precedente para futuras investigaciones.

## 5. RECOMENDACIONES

Para posteriores investigaciones de los aceites de palma y de higuierilla, se recomienda:

El uso de esta selección de métodos para estimar las propiedades fisicoquímicas de otros ácidos grasos de similar estructura, con base a los resultados obtenidos en este trabajo.

Ampliar el estudio a otros constituyentes de los aceites, como los triglicéridos; para obtener una mejor aproximación al valor real de las propiedades.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Nannoolal, Yash; Rarey, Jurgen; Ramjugernath, Deresh. "Estimation of pure component properties: Part 2, Estimation of critical property data by group contribution", *Fluid Phase Equilibria* (2007), vol. 252, p. 1-27
- [2] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, fifth ed., Mc GrawHill, New York, 2001
- [3] Marrero, Jorge; Gani, Rafiqul. "Group contribution based estimation of pure component properties", *Fluid Phase Equilibria* (2001), vol. 183, p. 183-208
- [4] Ceriani, Roberta; Gani, Rafiqul; Meirelles, Antonio J.A "Prediction of head capacities and heads of vaporization of organic liquids by group contribution methods", *Fluid Phase Equilibria* (2009), vol. 283, p. 49-55
- [5] Brar, Sandy; Ettienne, Tsitsi; Channey, Jessie; Khoshkbarchi, Mohammad; Zhao, Ensheng. Reference Guide COMThermo. Hyprotech, a subsidiary of Aspen Technology, Inc. 2002. P. 3-3 a 3-91
- [6] Aca-Aca, M. G., Campos González E., Sánchez Daza, O. "Estimación de propiedades termodinámicas de los compuestos involucrados en la producción de biodiesel". *Superficies y Vacío* (2009), vol. 22, no. 3, p.15-19
- [7] GUSNTONE, Frank D. *The chemistry of oils and fats: Sources, Composition, Properties and Uses*. Cornwall: Blackwell Publishing Ltd, 2004. 4 p.
- [8] Castor Oil Plant. WIKIPEDIA, The free encyclopedia. [Consultada el 5 de Noviembre de 2010]. Disponible en <[http://es.wikipedia.org/wiki/Ricinus\\_communis](http://es.wikipedia.org/wiki/Ricinus_communis)>
- [9] REID, Robert; SHERWOOD, Thomas. *The Properties of Gases and Liquids*. 2 ed. New York: Mc GrawHill, 1966. p. 6 – 42

- [10] Constantinou, Leonidas; Gani, Rafiqul; O'Connell, John P. "Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method". *Fluid Phase Equilibria* (1995), vol. 103, p. 11-22
- [11] García Camus, Juan Manuel y García Laborda, José Ángel, Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol. VT MI+D Informe de Vigilancia tecnológica, Madrid, (2006)
- [12] "Malaysian Palm Oil Industry Performance". *Global Oils & Fats Business Magazine* (2009), vol. 6, no. 1
- [13] PRIETO, M. M et al. "Estudio teórico de algunas propiedades termodinámicas de los ácidos grasos obtenidos como destilación en la desodorización de aceites comestibles", *Grasas y Aceites* (1998) vol.49, no. 2, p. 151-158
- [14] Solorzano-Zavala, M.; Barragán-Aroche, F.; Bazúa E.R. "Comparative study of mixing rules for cubic equations of state in prediction of multicomponent vapor-liquid Equilibria". *Fluid Phase Equilibria* (1996), vol. 122, p. 99-116
- [15] Tu, Chein-Hsiun. "Group-contribution estimation of critical temperature with only chemical structure", *Chemical Engineering Science* (1995), vol. 50, no 22, p. 3515-3520
- [16] Ceriani, Roberta; Meirelles, Antonio. "Predicting vapor-liquid Equilibria of fatty systems" *Fluid Phase Equilibria* (2004), vol. 215, p. 227-236
- [17] Tu, Chein-Hsiun; Liu, Chiu-Ping. "Group-Contribution estimation of the enthalpy of vaporization of organic compounds" *Fluid Phase Equilibria* (1996), vol. 121, p. 45-65
- [18] Christensen, Dan Laudal. Gas dehydration: Thermodynamic simulation of the water/glycol mixture. Master Thesis (M.Sc.Eng). Aalborg University Esbjerg

(AAUE). Chemical Engineering. Computational Chemical Engineering. Esbjerg, 2009. 95 p.

[19] DECHEMA. Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. [Consultada 15 enero 2011]. Disponible en <<http://www.dechema.de/>>

[20] Mandaragán, B. A.; Campanella, E. A. "Correlación y predicción del equilibrio líquido-vapor de anhídrido carbónico con ácidos grasos y sus esterés". *Información Tecnológica* (2001), vol. 12, no 3, pp. 53-61

[21] Cedeño González, F.O., Prieto González M. M., Suárez, R. Alonso y Bada, Gancedo, J. C. "Influencia de los parámetros críticos en la estimación de la densidad de algunos ácidos grasos por el método de Rackett". *Grasas y Aceites* (1999), vol. 50, no. 6, p. 435-443

[22] = ZYWOTTEK, Walter W. Reactivos y Productos Químicos. Darmstadt: Merck KGaA, 2008 – 2010. 987 p.

[23] = ASPENTECH. ASPEN Hysys. [Programa de computador]: Versión 7.1. Burlington, Mass.: The Aspen Technology, 2009

[24] LOOKCHEM. Look for chemicals.CAS No.: 141-22-0. [Consultada 13 Noviembre 2010]. Disponible en <<http://www.lookchem.com/cas-141/141-22-0.html>>

[25] GUIECHEM. The online chemical trading guide. CAS No.: 141-22-0. Name: Ricinoleic Acid. [Consultada 13 Noviembre 2010]. Disponible en <<http://www.guidechem.com/cas-141/141-22-0.html>>

[26] SMITH, J.M; VAN NESS, H.C y ABBOTT, M.M. Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química. 5 ed. México: Mc GrawHill, 1997. p. 537 - 568

[27] GUSTAV HEES. Oleochemische Erzeugnisse · Seit 1897. Aceite de palma crudo. [Consultada 17 enero 2011]. Disponible en <<http://www.gustavheess.com/pdf/1101seg.pdf>>

[28] ROQUE Y PAGANI, D. Pedro. Curso de química industrial. 1 ed. Barcelona: Imprenta el Porvenir, 1851. 228 p.

[30] GRUPO PREVENIR. Consulting. Fichas Internacionales de Seguridad Química. Aceite de Ricino. [Consultada 17 enero 2011]. Disponible en <<http://www.grupoprevenir.es/fichas-seguridad-sustancias-quimicas/1452.htm>>

[31] QUÍMICA BOLÍVAR. Productos químicos industriales. Aceite de ricino. [Consultada 17 enero 2011]. Disponible en <<http://quimicabolivar.webnode.es/productos/productos-quimicos/aceite-de-ricino/>>

[32] Narváez, P.C., Rincón, S.M., Castañeda, L.Z. y Sánchez, F.J. "Determination of some physical and transport properties of palm oil and of its methyl esters". *Latin American Applied Research* (2008), vol. 38, p. 1-6

## ANEXOS

**ANEXO 1:** Desviación de las propiedades críticas de los modelos analizados por Nannoolal [1]

| MÉTODO     | Tc (K) |      |       | Pc (kPa) |      |       | Vc (cm <sup>3</sup> /mol) |      |       |
|------------|--------|------|-------|----------|------|-------|---------------------------|------|-------|
|            | # Com  | % E  | E abs | # Com    | % E  | E abs | # Com                     | % E  | E abs |
| N et al.   | 588    | 0,74 | 4,31  | 486      | 2,96 | 99,82 | 348                       | 1,79 | 6,40  |
| Ambrose    | 528    | 1,07 | 6,00  | 412      | 7,03 | 252,4 | 242                       | 3,99 | 19,41 |
| MP         | 458    | 1,21 | 7,79  | 381      | 6,04 | 208,9 | 248                       | 3,36 | 16,11 |
| JOBACK     | 543    | 1,41 | 8,75  | 452      | 7,11 | 238,2 | 314                       | 3,73 | 16,49 |
| SOMAYAJULU | 517    | 1,44 | 8,39  | 438      | 9,51 | 294,6 | 307                       | 4,14 | 20,08 |
| LYDERSEN   | 557    | 1,71 | 10,65 | 474      | 7,07 | 227,5 | 327                       | 5,37 | 30,67 |
| GC         | 559    | 4,07 | 17,19 | 410      | 5,67 | 247,8 | 277                       | 4,99 | 22,84 |
| CHEIN-TU   | 572    | 4,26 | 23,31 | -        | -    | -     | -                         | -    | -     |

**ANEXO 2:** Temperatura crítica estimada para compuestos de cadena larga en función del número de átomos de carbono para diferentes métodos de contribución de grupos [1]

