

Nueva aproximación para el cálculo de temperatura de ebullición de triglicéridos basada en la metodología de fragmentos constituyentes e implementación de una herramienta computacional para el cálculo de propiedades termofísicas de aceites.

Diana Carolina Cruz Forero

Oscar Andrés González Ruiz

**Universidad Industrial de Santander
Faculta de Ingenierías Físico-Químicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga, 2012**

Nueva aproximación para el cálculo de temperatura de ebullición de triglicéridos basada en la metodología de fragmentos constituyentes e implementación de una herramienta computacional para el cálculo de propiedades termofísicas de aceites.

Diana Carolina Cruz Forero

Oscar Andrés González Ruiz

**Trabajo de Grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

Luis Javier López Giraldo

Ingeniero Químico

**Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físico-Químicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga, 2012**

Agradecimientos y Dedicatorias

“Primero a la vida y a Dios que me han permitido terminar con éxito esta etapa.

A mis padres por el apoyo durante mi vida universitaria pero sobre todas las cosas a mi madre por sus sacrificios, por su ejemplo de lucha y fortaleza, por su incondicionalidad y amor; a ella y a mi abuela por ser mis ejemplos de mujer a seguir.

A mis hermanos por ser la luz de mi vida y por su confianza en mí.

A quienes hicieron parte de mi vida universitaria; a los profesores por sus enseñanzas, a mis compañeros por recorrer el camino conmigo, a mis amigos por impulsarme en ese camino, por la confianza y la fé, por el apoyo incondicional, por las tardes de juego o las largas noches de estudio; por que a ellos les adeudo la paciencia, las risas, los abrazos,... el amor.”

Gracias totales.

Diana Carolina Cruz Forero

“A Dios, por iluminarme durante todo el camino.

A mi madre, por su amor, dedicación, comprensión y paciencia, a ella le debo todo lo que soy.

A todos mis familiares, amigos y seres queridos por brindarme su compañía y apoyo incondicional.

Y a mis abuelos, que siguen presentes en mis recuerdos y en mi corazón, sé que continúan acompañándome y guiándome por el buen camino. ”

Oscar Andrés González Ruiz

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	15
2. METODOLOGÍA O ESTRATEGIA	20
2.1. Selección de los aceites a validar	20
2.2. Caracterización del perfil de TAG's para cada aceite	20
2.3. Cálculo de propiedades termofísicas de TAG's empleando el método de Fragmentos Constituyentes.	21
2.3.1. Entalpía y energía libre de Gibbs de vaporización	21
2.3.2. Capacidad calorífica.	22
2.3.3. Densidad y Volumen específico molar.	23
2.3.4. Viscosidad de líquido.....	24
2.3.5. Temperatura de ebullición.	24
2.4. Cálculo de propiedades termofísicas de los aceites	25
2.5. Propuesta y desarrollo de la herramienta computacional para el cálculo de propiedades termofísicas de aceites. (OIL-CALPROP, VERSIÓN 1.0)	26
2.6. Validación de los resultados obtenidos	28
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	28
3.1. Caracterización del perfil de TAG's de los aceites	28
3.2. Capacidad calorífica.....	29
3.3. Densidad.....	30
3.4. Presión de vapor.....	31
3.5. Viscosidad.....	32
3.6. Temperatura de ebullición.....	33

3.7. Ejemplo de cálculo: “Estimación de propiedades del aceite de la microalga <i>Chlorella vulgaris</i> ”.....	36
4. CONCLUSIONES.....	39
5. BIBLIOGRAFÍA	40

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Ecuaciones para el cálculo de propiedades de aceites.	25
Tabla 2. Perfiles de TAG's de los aceites de oliva y canola.	28
Tabla 3. Errores relativos promedio del cálculo de la capacidad calorífica para los aceites de oliva, soja y canola.	29
Tabla 4. Capacidad calorífica aceite de oliva.	30
Tabla 5. Errores relativos promedio del cálculo de densidad para los aceites de oliva, soja y canola.	31
Tabla 6. Densidad aceite canola.	31
Tabla 7. Errores relativos promedio del cálculo de la presión de vapor para los aceites de oliva y soja.	32
Tabla 8. Presión de vapor aceite de soja.	32
Tabla 9. Errores relativos promedio del cálculo de la viscosidad para los aceites de oliva, soja y canola.	32
Tabla 10. Viscosidad aceite de canola.	33
Tabla 11. Comparación de temperaturas de ebullición normal para TAG's homogéneos.	34
Tabla 12. Temperatura de ebullición normal de los TAG's del aceite de canola.	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Caracterización de fragmentos para un triglicérido.	21
Figura 2. Diagrama de ingreso de datos al sistema.	26
Figura 3. Diagrama de determinación de propiedades de aceites mediante el método de fragmentos constituyentes.	27
Figura 4. Interfaz de entrada al sistema.	36
Figura 5. Interfaz de selección de ácidos grasos presentes en la microalga.	37
Figura 6. Interfaz de composición de TAG's.	37
Figura 7. Interfaz de Propiedades termofísicas del aceite.	38

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A	43
A.1. Método ECN42	43
A.2. Composición de ácidos grasos de los aceites modelo	45
A.2.1. Aceite de Soja	
A.2.2. Aceite de Oliva	
A.2.3. Aceite de Canola	
ANEXO B	46
B.1. Constantes	46
B.1.1. Entalpía de vaporización y energía libre de Gibbs de vaporización	46
B.1.2. Capacidad Calorífica	47
B.1.3. Densidad y volumen molar líquido	47
B.1.4. Temperatura de ebullición	48
B.1.5. Viscosidad	49

RESUMEN

Título: Nueva aproximación para el cálculo de temperatura de ebullición de triglicéridos basada en la metodología de fragmentos constituyentes e implementación de una herramienta computacional para el cálculo de propiedades termofísicas de aceites*.

Autores: Diana Carolina Cruz Forero, Oscar Andrés González Ruiz.**

Palabras clave: aceite, TAG's, fragmentos constituyentes, propiedades termofísicas, Temperatura de ebullición.

Descripción:

En este documento se valida e implementa la metodología de fragmentos constituyentes para el cálculo de capacidad calorífica, densidad, viscosidad y presión de vapor para aceites vegetales considerándolos como mezclas de triglicéridos (TAG's) homogéneos y heterogéneos.

Para tal fin, se escogen 3 aceites modelo (aceite de soja, canola y oliva), para los cuales se estimaron los perfiles de TAG's, mediante el método ECN42 generalizado. Con el método de fragmentos constituyentes se estiman las propiedades de los TAG's a partir de la composición en fragmentos y parámetros específicos de cada propiedad, los cuales son obtenidos de la regresión de datos experimentales disponibles en la literatura. Los errores relativos promedio de las propiedades calculadas fluctúan entre el 1 y el 32 % dependiendo del aceite y la propiedad. Estos errores son significativamente menores que los obtenidos empleando el software comercial Aspen HYSYS los cuales oscilan entre 70 y 100%.

Adicionalmente, extrapolando la metodología de fragmentos constituyentes, se propone un método que permite el cálculo de temperaturas de ebullición de TAG's con errores relativos promedio de ~ 1%. Finalmente, se genera una herramienta computacional para el cálculo de propiedades de aceites, necesarias en la simulación de procesos para la obtención de biodiesel.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Luis Javier López

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Luis Javier López Giraldo

Abstract

Title: New Approach for calculating the boiling temperature of triglycerides based on the constituent fragments methodology and implementation of a software tool for calculating the thermophysical properties of oils.*

Authors: Diana Forero Carolina Cruz, Oscar Andrés González Ruiz.**

Keywords: oil, TAG's, constituent fragments, thermophysical properties, boiling temperature.

Description:

In this document the constituent fragments methodology is validated and implemented for calculating heat capacity, density, viscosity and vapor pressure for vegetable oils considered as mixtures of homogeneous and heterogeneous triglycerides (TAG's).

For this purpose, three model oils were chosen (soybean oil, canola oil and olive oil), to which were estimated TAG's profiles, using the widespread ECN42 method. With the method of constituent fragments are estimated properties of TAG's from fragment composition and specific parameters for each property, which are obtained from regression of experimental data available in the literature. The average relative errors of calculated properties range between 1 and 32% depending on the oil and property. These errors are significantly lower than those obtained using the commercial software Aspen HYSYS which range between 70 and 100%.

In addition, extrapolating the constituent fragments methodology, we propose a method for calculating boiling temperatures of TAG's with average relative

* Graduation Project

** Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Director: Luis Javier Lopez Giraldo.

errors of ~1%. Finally, we generate a software tool for calculating properties of oils, necessary in the simulation of processes for the production of biodiesel.

1. Introducción

Desde el inicio de la revolución industrial el consumo energético mundial ha venido creciendo constantemente de la mano del desarrollo tecnológico que mueve al mundo. Esto, acompañado del crecimiento poblacional, ha ocasionado que los últimos años hayan sido los de mayores alzas energéticas en la historia ([ExxonMobil, 2012](#)). Este crecimiento ha empezado a generar preocupación ante la posibilidad del agotamiento en un futuro cercano de las reservas existentes de petróleo¹. La [OPEP](#) (Organización de Países Exportadores de Petróleo) estimó en el 2011 la demanda mundial de petróleo en 87,84 millones de barriles diarios (mbd), un 2,6% más que en 2010, y prevé un crecimiento del 1,22% (88,90 mbd) para el 2012. Sin embargo, a medida que la demanda de petróleo aumenta las reservas de combustibles fósiles disminuyen a diario, lo que genera un alza progresiva en su valor comercial y posibilita la especulación del precio del crudo en el mercado.

Afortunadamente, la energía fósil a pesar de ser la más usada, no es la única fuente de energía disponible para suplir esta demanda. Encontramos también otras fuentes como el gas, el carbón, la energía hidráulica y nuclear entre otras. Además, recientemente se ha incursionado en el campo de energías renovables que se presentan como una alternativa energética más sostenible y se proyecta como una opción viable para eventualmente reemplazar las energías convencionales.

En búsqueda de estas alternativas se han desarrollado tecnologías innovadoras que permiten la transformación de azúcares y aceites (materias primas renovables) en alcohol carburante y biodiesel, respectivamente.

¹ En la actualidad existen en el mundo 1,04 billones de barriles de reservas de petróleo de los que la región del Oriente Medio posee 683 mil millones, seguida de lejos por Latinoamérica con 95 mil millones. ([Coordinación de Comunicaciones Externas de Ecopetrol S.A., 2010](#))

El biodiesel por ejemplo, se ha convertido en una de las opciones energéticas más estudiadas en los últimos años; y ha demostrado ser una alternativa viable y rentable. Global Data, empresa especializada en el análisis e investigación de mercados, señala en su reporte *Global Biodiesel Market Analysis and Forecasts to 2020* que la producción de biodiesel pasó de 959 millones de litros en 2001 a 15760 millones en 2009, con un ritmo de crecimiento anual del 41,9%. El informe pronostica que, con el apoyo de los gobiernos para incrementar la independencia energética y satisfacer la demanda en alza de energía, el mercado del biodiesel espera producir 45291 millones de litros en el 2020, lo que representaría una tasa de crecimiento anual del 10,1% entre 2009 y 2020.

Para el caso específico de Colombia antes del 2006 no era usado ni producido este biocombustible, pero sólo entre el 2009 y el 2010 tuvo un aumento de producción y consumo del 126,3 %. Colocando al país en el 11° puesto del Rankin mundial de consumidores de esta alternativa energética ([United States Energy Information Administration, 2011](#)).

En el 2010 [U.S. Energy Information Administration \(2010\)](#) reportó un aumento en la demanda de biodiesel que superó a la oferta de biocombustible para este año, demostrándose así la necesidad de una mayor producción a la actualmente generada.

Esta necesidad, creada por la demanda de biocombustible insatisfecha, ha llevado a la investigación de nuevas materias primas, buscando además que no compitan con terrenos cultivables, que tengan un crecimiento más rápido y planteen una solución a la contaminación y deforestación asociada con los cultivos generalmente usados para la obtención de este combustible.

Actualmente el biodiesel puede ser producido a partir de más de 300 especies de oleaginosas diferentes, no obstante, las condiciones de suelo, clima, rendimientos, contenido de aceite y la necesidad de mecanizar la producción, limitan el potencial de obtención de aceites vegetales a unas pocas especies, entre las que sobresalen la palma, la colza, el girasol y la soya ([Ministerio de](#)

agricultura y desarrollo rural, 2010). Sin embargo, también se estudian nuevas fuentes promisoras entre las que destacan las microalgas, que tienen un extraordinario potencial como cultivos energéticos ya que pueden ser cultivadas en difíciles condiciones agro-climáticas y son capaces de producir una amplia gama de subproductos comercialmente interesantes, tales como grasas, aceites, azúcares y compuestos bioactivos funcionales (Chisti, 2007). Poseen además, una gran superficie expuesta a la luz, por tanto tienen una capacidad de crecimiento rápido. Recientes investigaciones apuntan a utilizar corrientes residuales de agua y CO₂ procedente de procesos de combustión para alimentar estos cultivos, algo que permitiría "cerrar el ciclo del dióxido de carbono" (Li *et al.*, 2008).

Estos beneficios ratifican a las microalgas como una opción económica, ambiental y productivamente viable, lo que incentiva el estudio de las diferentes especies de algas con el fin de aprovechar al máximo sus características.

A pesar de su potencialidad, la implementación de un proceso para la producción de biodiesel a gran escala debe ser validado mediante su simulación, para lo cual es necesario conocer propiedades termodinámicas y de transporte de los compuestos involucrados.

Entre las propiedades de mayor interés para los procesos de simulación se destacan la presión de vapor, entalpía de vaporización, viscosidad, densidad, temperatura de ebullición y capacidad calorífica del aceite. No obstante, muchas de estas propiedades termodinámicas no están disponibles para los aceites que normalmente se emplean para la producción de biodiesel. Para sobrepasar esta limitante se han empleado métodos predictivos y modelos termodinámicos que simulen el comportamiento de las corrientes de proceso. Uno de los simuladores más usado en la industria para este fin es Aspen HYSYS; sin embargo, esta interfaz de simulación no posee bases de datos en las que se incluyan las propiedades de aceites o los triglicéridos que los conforman.

Generalmente, los procesos de simulación se realizan considerando a los aceites (sin importar su procedencia) como trioleína pura ([West et al., 2008](#)), lo que conlleva a que muchos estudios se realicen bajo la suposición de que la corriente de alimento es un triglicérido (TAG) homogéneo ([Lee et al., 2011](#)), desestimando así la importancia de la composición de la corriente de entrada al proceso que se simula.

Además, en Aspen HYSYS no existe un método específico diseñado para el cálculo de propiedades de aceites vegetales. Aspen HYSYS basa sus cálculos predictivos en modelos de contribución de grupos, los cuales consideran los compuestos como una combinación de grupos funcionales y a la contribución de cada grupo como una propiedad que puede tabularse, correlacionarse y/o sumarse para dar la propiedad deseada del compuesto. La suposición es que un grupo como el $-OH$ se comporta de manera idéntica sin importar en que molécula aparezca ([Himmelblau, 1997](#)). Asimismo, estos métodos están basados en relaciones propias para hidrocarburos, lo que pone en tela de juicio su exactitud a la hora de calcular propiedades de las nuevas materias primas (aceites). En consecuencia, se hace imperativa la búsqueda de nuevos modelos y métodos predictivos que se ajusten mejor a los nuevos procesos.

Uno de los nuevos modelos reportados en la literatura es el de fragmentos constituyentes ([Zong et al., 2010](#)). En esta aproximación los triglicéridos (~75 - 98%; [Gunstone, 2004](#)), son considerados como la agrupación de una columna central o glicerol y tres ácidos grasos, siendo éstos, fragmentos individuales en la molécula. De este modo, las propiedades termofísicas son calculadas a partir de la composición en fragmentos constituyentes y parámetros específicos para cada una de las propiedades. Debido a este enfoque, es posible la estimación precisa de propiedades para los triglicéridos, a partir de datos experimentales y posteriormente calcular mediante reglas de sumabilidad, las mismas propiedades para los aceites. El único aspecto que no puede ser evaluado mediante este método, es el efecto estereoespecífico, ya que éste supone que la contribución de cada fragmento a las propiedades de los triglicéridos es

independiente de la posición que toman sobre la columna central de glicerol. Además, no existen suficientes datos experimentales en la literatura para explorar estos efectos estereoespecíficos con los triglicéridos (Zong *et al.*, 2010).

El método de fragmentos constituyentes se perfila entonces como una prometedora posibilidad para el cálculo de propiedades termofísicas de aceites, necesarias en el estudio de los procesos para la producción de biocombustibles.

Por tal motivo, en este trabajo se pretende comprobar la exactitud de las estimaciones ofrecidas por el método de fragmentos constituyentes y calcular propiedades termofísicas (capacidad calorífica, densidad, viscosidad, presión de vapor) para aceites modelo (aceite de soja, oliva y canola).

Adicionalmente, extrapolando la metodología de fragmentos constituyentes, se propondrá un método que permita el cálculo de temperaturas de ebullición de TAG's. Finalmente, se desarrollará una herramienta computacional para el cálculo de propiedades de aceites, necesarias en la simulación de procesos para la obtención de biodiesel.

2. Metodología o estrategia

En este proyecto se valida la metodología de fragmentos constituyentes para calcular propiedades termofísicas de aceites, considerando a estos últimos como una mezcla de TAG's homogéneos y heterogéneos.

2.1. Selección de los aceites a validar

Para la selección de los aceites que se emplearán en la validación del método se consideraron los siguientes aspectos: (i) ser de uso común en la industria y (ii) que se contara con suficiente información experimental reportada en la literatura. De esta forma se escogieron los siguientes aceites para validar el método: aceite de soja, aceite de canola y aceite de oliva.

2.2. Caracterización del perfil de TAG's para cada aceite

A pesar que el perfil de TAG's de los aceites seleccionados es relativamente sencillo de encontrar en la literatura, la constante es que dicha información para los aceites empleados en la producción de biodiesel no se encuentra disponible. Sin embargo, se dispone del perfil de ácidos grasos y a partir de ellos es posible reconstruir la composición en TAG's empleando el método ECN42 (Anexo A) (Panreac Química S.A, 1999). Consecuentemente, se empleó dicha metodología para la implementación de una rutina computacional, que permite calcular la composición aproximada de TAG's a partir del contenido de ácidos grasos.

El método ECN42 se basa en cálculos de probabilidad y es conocido en la industria de los aceites por ser la técnica oficial para el análisis del aceite de oliva (CONSEJO OLICOLA INTERNACIONAL, 2008). Se generalizaron los cálculos para ser aplicados a cualquier aceite vegetal del cual se conozca su composición en ácidos grasos y se aplicó para calcular la composición teórica de TAG's de los aceites modelo (ANEXO A).

2.3. Cálculo de propiedades termofísicas de TAG's empleando el método de Fragmentos Constituyentes.

Para el cálculo de propiedades termodinámicas empleando este método se supone que los TAG's son moléculas formadas por fragmentos de ácidos grasos y glicerol (Figura 1). Además las propiedades serán estimadas a 1 atm.

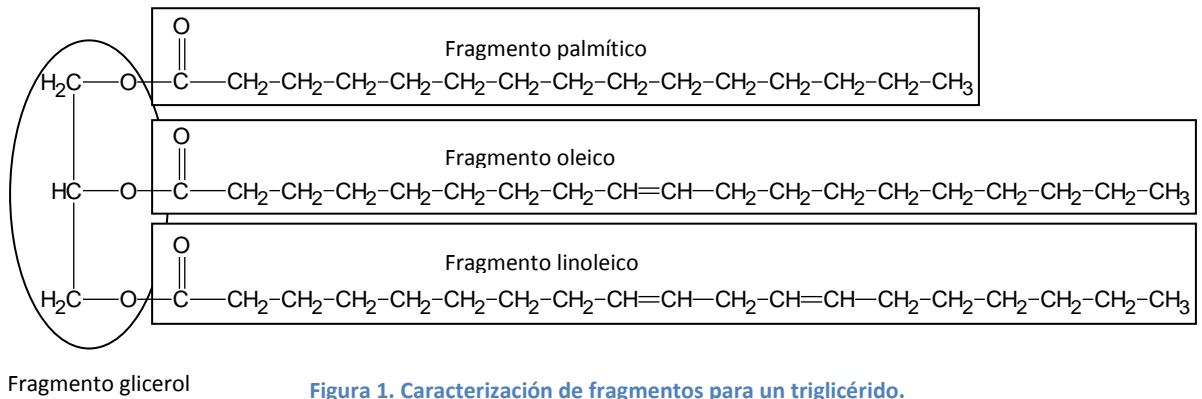


Figura 1. Caracterización de fragmentos para un triglicérido.

2.3.1. Entalpía y energía libre de Gibbs de vaporización

Para el cálculo de estas propiedades se emplea la ecuación de Clausius – Clapeyron, que relaciona la presión de vapor y la temperatura con la entalpía y la energía libre de Gibbs de vaporización de la siguiente manera:

$$\log P(T) = A - \frac{B}{T} = \frac{-\Delta G_{\theta}^{vap}}{R\theta \ln 10} + \frac{\Delta H_{\theta}^{vap}}{R \ln 10} \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{T} \right) \quad (1)$$

Donde A y B (ANEXO B) son parámetros de la presión de vapor dependientes de la temperatura; P es la presión de vapor [Pa], T la temperatura [K], R la constante de los gases, θ la temperatura de referencia ($\theta = 298,15 \text{ K}$), ΔH_{θ}^{vap} la entalpía de vaporización a la temperatura de referencia θ , y ΔG_{θ}^{vap} la energía libre de Gibbs de vaporización a la temperatura de referencia θ .

Como primer paso en el cálculo de la entalpía y energía libre de Gibbs de vaporización, los parámetros A y B son ajustados empleando las presiones de vapor y temperaturas reportadas por [Perry et al. \(1949\)](#) para un conjunto de TAG's tanto homogéneos como heterogéneos. Estas relaciones cubren el rango de temperatura desde 323,15K hasta 573,15K.

Utilizando los parámetros A y B , se calcula para cada TAG los correspondientes valores de ΔH_{θ}^{vap} y ΔG_{θ}^{vap} .

Luego, aplicando las reglas de aditividad (Ecuaciones 2 y 3) empleadas en la metodología de fragmentos constituyentes ([Zong et al., 2010](#)) se pueden calcular la entalpía y energía libre de Gibbs de vaporización para cada fragmento (ácidos grasos).

$$\Delta H_{\theta}^{vap} = \sum_A N_{frag,A} \Delta H_{\theta,A}^{vap} \quad (2)$$

$$\Delta G_{\theta}^{vap} = \sum_A N_{frag,A} \Delta G_{\theta,A}^{vap} \quad (3)$$

Donde ΔH_{θ}^{vap} y ΔG_{θ}^{vap} son respectivamente la entalpía y la energía libre de Gibbs de vaporización de los TAG's, $N_{frag,A}$ es el número de fragmentos A , $\Delta H_{\theta,A}^{vap}$ y $\Delta G_{\theta,A}^{vap}$ son la entalpía y la energía libre de Gibbs de vaporización del fragmento A .

Determinados los parámetros para cada fragmento es posible calcular la presión de vapor para cualquier TAG mediante la ecuación de Clausius – Clapeyron (1).

2.3.2. Capacidad calorífica

La capacidad calorífica de líquido se calcula por medio de la ecuación 4.

$$C_p^l = \sum_A N_{frag,A} C_{p,A}^l(T) \quad (4)$$

Donde C_p^l y $C_{p,A}^l$ representan respectivamente la capacidad calorífica del TAG y del fragmento A [J/kmol K], y $N_{frag,A}$ es el número de fragmentos A en el TAG. Para obtener los valores de $C_{p,A}^l(T)$ se emplean los datos experimentales de capacidad calorífica reportados por [Morad et al. \(2000\)](#).

La funcionalidad con respecto a la temperatura de la capacidad calorífica para cada fragmento se ajusta a una expresión lineal (Ecuación 5) a partir de los datos obtenidos de la ecuación (4):

$$C_{p,A}^l = A_{1,A}T + A_{2,A} \quad (5)$$

Donde $A_{i,A}$ (ANEXO B) son parámetros de ajuste para el fragmento A y T es la temperatura [K].

Una vez ajustados los parámetros para cada fragmento es posible calcular la capacidad calorífica para cualquier TAG empleando la ecuación 4.

2.3.3. Densidad y Volumen específico molar.

Los volúmenes específicos molares de los triglicéridos son calculados empleando la ecuación 6.

$$V^l = \sum_A N_{frag,A} V_A^l(T) \quad (6)$$

Donde V^l y V_A^l son respectivamente el volumen específico molar del TAG y del fragmento A [$m^3/kmol$] y $N_{frag,A}$ es el número de fragmentos A en el TAG.

Además, la ecuación de Van Krevelen (Ecuación 7) proporciona la relación del volumen específico molar para el fragmento A , en función de la temperatura.

$$V_A^l = \frac{1 + B_{2,A}T}{B_{1,A}} \quad (7)$$

Donde $B_{1,A}$ y $B_{2,A}$ (ANEXO B) son parámetros de ajuste para el fragmento A , y T es la temperatura [K].

El ajuste de los parámetros $B_{1,A}$ y $B_{2,A}$ se desarrolla empleando los datos experimentales de densidad ($V^l = \frac{PM}{\rho}$) reportados por Phillips y Mattamal (1978).

Utilizando la ecuación (6), se puede calcular el volumen específico molar para cualquier TAG compuesto por los fragmentos ajustados.

2.3.4. Viscosidad de líquido.

La viscosidad de los TAG's se calcula empleando la ecuación 8.

$$\ln \eta^l = \sum_A N_{frag,A} \ln \eta_A^l(T) \quad (8)$$

Donde η^l y η_A^l representan respectivamente la viscosidad del TAG y del fragmento A [Pa*s] y $N_{frag,A}$ es el número de fragmentos A en el compuesto.

Para obtener los $\ln \eta_A^l(T)$, los datos experimentales reportados por Niir (2002), Rodríguez *et al.* (1994) y Ceriani *et al.* (2007) se ajustan a la ecuación (9) en un rango de temperatura de 298,15 a 516,15 K.

$$\ln \eta_A^l = C_{1,A} + \frac{C_{2,A}}{T} + C_{3,A} \ln(T) \quad (9)$$

Donde $C_{1,A}$, $C_{2,A}$ y $C_{3,A}$ representan los parámetros de ajuste y T es la temperatura [K].

Posteriormente utilizando la ecuación (8), se puede calcular la viscosidad de líquido para cualquier TAG compuesto por los fragmentos ajustados.

2.3.5. Temperatura de ebullición

A pesar de la importancia de la temperatura de ebullición (T_b) de los TAG's para efectuar procesos de simulación, son pocas las correlaciones que se han establecido para tal fin (métodos de contribución de grupos). En el caso de simuladores como Aspen HYSYS es necesario conocer, al menos el factor acéntrico, las presiones y temperaturas críticas de los TAG's para calcularla

(Lee *et al.*, 2011). Además, los valores experimentales de T_b para TAG's reportados en la literatura no son muy abundantes.

Conociendo estas limitantes se plantea por primera vez un método que permita una aproximación aceptable para el cálculo de temperaturas de ebullición de los TAG's, extrapolando la metodología de fragmentos constituyentes. Para tal fin se propone una relación entre los valores de temperatura de ebullición de cada uno de los fragmentos del TAG (ácidos y glicerol), y la presión a la que es medida esta propiedad (véase sección 3.5).

2.4. Cálculo de propiedades termofísicas de los aceites

Los aceites se caracterizan por ser una mezcla de ácidos grasos, monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y constituyentes menores (carotenos, esteroides,...). Sin embargo, los TAG's constituyen la fracción más representativa de la mezcla (75-98% en peso; Gunstone, 2004), por lo tanto para el cálculo de sus propiedades se asumirá que el aceite está formado exclusivamente por triglicéridos. A continuación se especifican las relaciones empleadas para el cálculo de cada una de las propiedades consideradas.

Tabla 1. Ecuaciones para el cálculo de propiedades de aceites

Propiedad del aceite	Ecuación	Simbología
Presión de vapor	$P_{aceite} = \sum_i w_i P_i$	P_{aceite} : Presión de vapor del aceite [Pa] w_i : fracción molar del TAG i P_i : presión de vapor del TAG i [Pa]
Densidad	$\frac{1}{\rho_{aceite}} = \sum_i x_i \frac{1}{\rho_i}$	ρ_{aceite} : densidad del aceite [g/cm^3] x_i : fracción másica del TAG i ρ_i : densidad del TAG [g/cm^3]
Viscosidad	$\ln \eta_{aceite} = \sum_i x_i \ln \eta_i$	η_{aceite} : viscosidad del aceite [Pa*s] x_i : fracción másica del TAG i η_i : viscosidad del TAG i [Pa*s]

Continuación tabla 1.

<p>Entalpía de vaporización</p>	$\Delta H_{\theta,aceite}^{vap} = \sum_i w_i \Delta H_{\theta,i}^{vap}$	<p>$\Delta H_{\theta,aceite}^{vap}$: entalpía de vaporización del aceite a la temperatura θ [J/Kmol] w_i : fracción molar del TAG i $\Delta H_{\theta,i}^{vap}$: entalpía de vaporización del TGA i a la temperatura θ [J/Kmol]</p>
<p>Capacidad calorífica</p>	$C_{p,Aceite}^l = \sum_i x_i C_{p,i}^l$	<p>$C_{p,Aceite}^l$: capacidad calorífica del aceite [J/(kmol K)] x_i : fracción másica del TAG i $C_{p,i}^l$: capacidad calorífica del TGA i [J/(kmol K)]</p>

2.5. Propuesta y desarrollo de la herramienta computacional para el cálculo de propiedades termofísicas de aceites. (OIL-CALPROP, VERSIÓN 1.0)

Para la propuesta y desarrollo de la herramienta se emplea la interfaz de simulación VISUAL BASIC STUDIO 2010 (versión Ultimate). La secuencia lógica del programa se muestra en la siguiente figura.

Figura 2. Diagrama de ingreso de datos al sistema

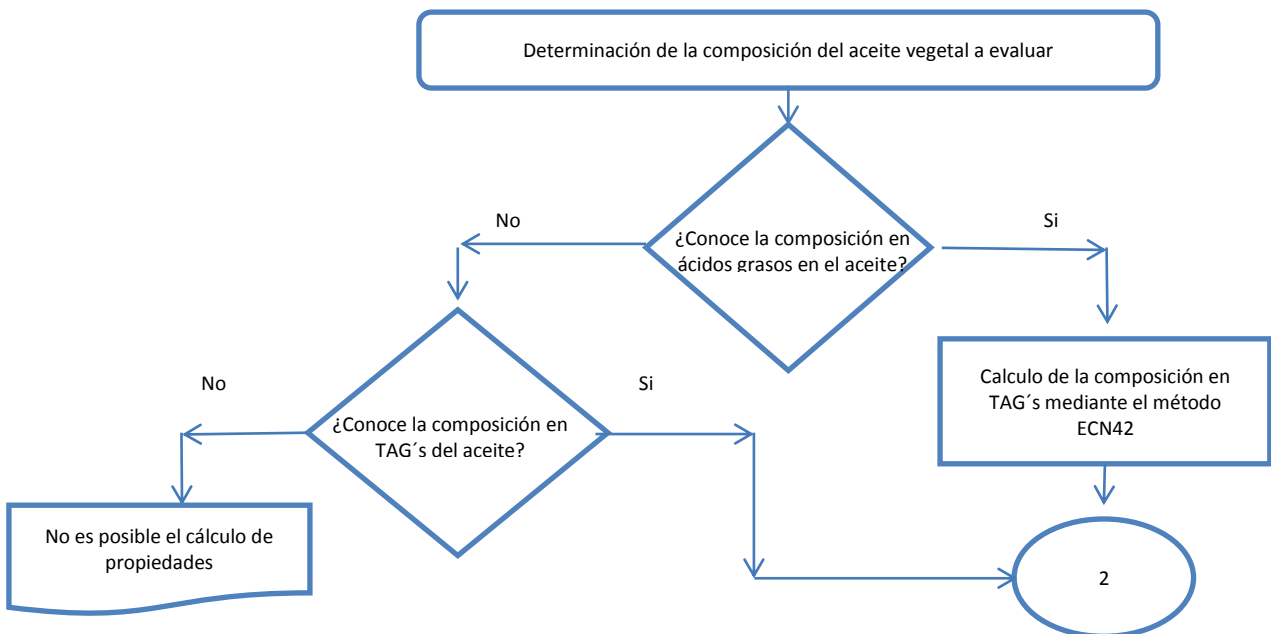
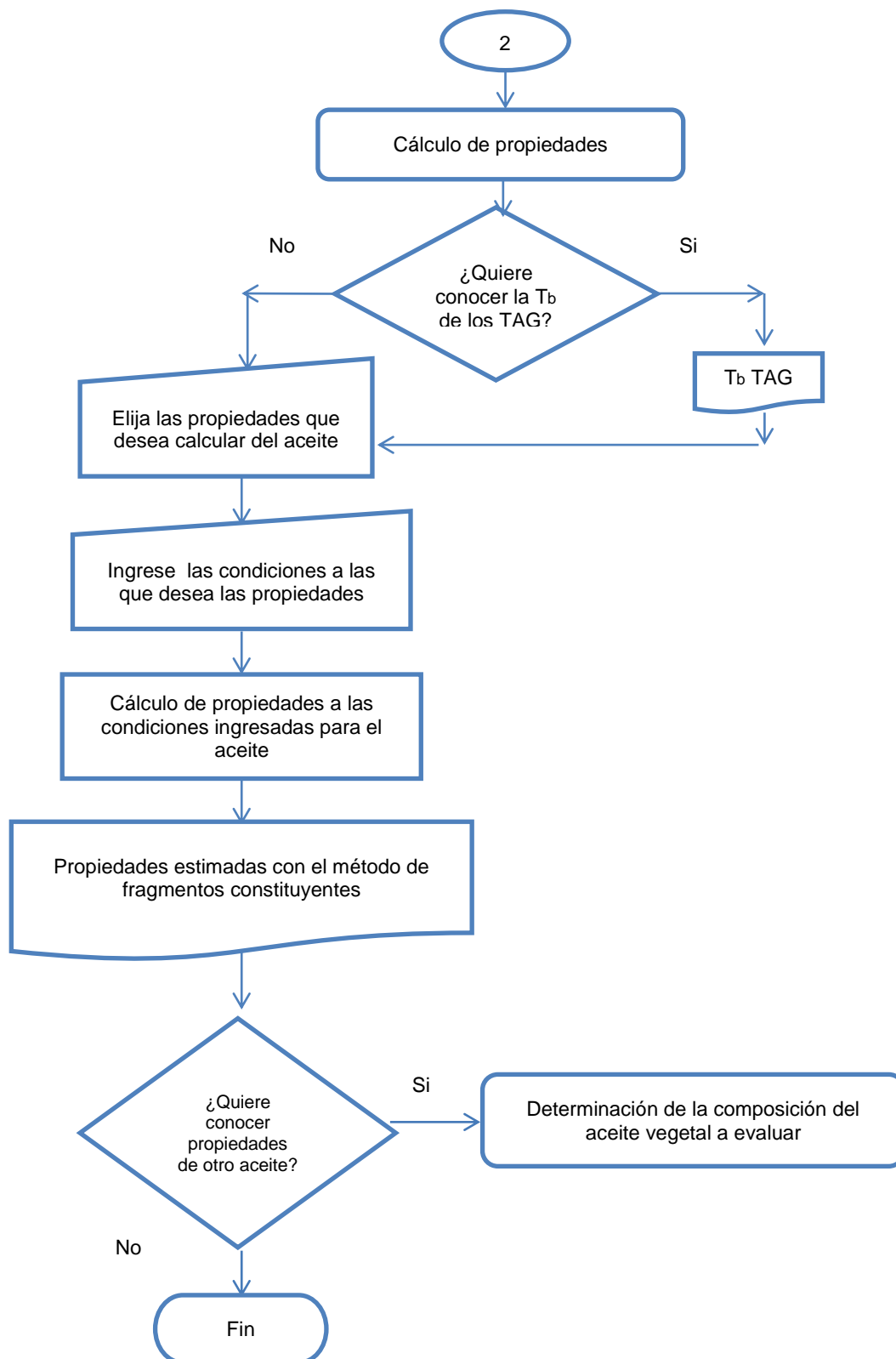


Figura 3. Diagrama de determinación de propiedades de aceites mediante el método de fragmentos constituyentes



2.6. Validación de los resultados obtenidos

Para validar la confiabilidad de los resultados obtenidos empleando el método de fragmentos constituyentes se compararon los valores calculados y los computados empleando un software comercial (Aspen HYSYS, versión 7.2), con datos experimentales (reportados en la literatura). Es importante mencionar que para el cálculo desarrollado en Aspen HYSYS se emplearon los paquetes de fluidos Peng-Robinson y NTRL, comúnmente usados en el diseño y análisis de procesos de producción industrial de Biodiesel (Santori *et al.*, 2012).

Con el fin de tener un punto de comparación entre los resultados obtenidos por el método y el simulador, se calcula el error relativo promedio, hallado mediante la siguiente ecuación:

$$ERP = \frac{\sum \frac{abs(VE-VC)}{VE}}{n} \quad (20)$$

Donde VE es el valor experimental, VC el valor calculado (método de fragmentos o Aspen HYSYS) y n el número de datos.

3. Resultados y análisis

A continuación se presentan los resultados obtenidos con el software OIL-CALPROP (versión 1.0).

3.1. Caracterización del perfil de TAG's de los aceites

En la tabla 2 se presentan los perfiles de TAG's calculados a partir de su composición en ácidos grasos para dos de los aceites seleccionados.

Tabla 2. Perfiles de TAG's de los aceites de oliva y canola.

Comparación de resultados con datos experimentales							
Aceite de Oliva				Aceite de canola			
TAG	EXP ^a	TEORICO	ERROR RELATIVO	TAG	EXP ^b	TEORICO	ERROR RELATIVO
LLL	0,13	0,13	2%	LLL	1,3	1,14	12%
OLL	2,47	1,64	34%	PPP	0,1	0	99%
PLL	0,93	0,58	38%	OOO	22,4	25,45	14%
OOL	12,06	10,57	12%	LnLO	7,6	2,86	62%

Continuación de la tabla 2.

OOO	30,9	34,05	12%	LLO	8,6	6,41	25%
PLP		0,65		LnOO	10,4	8,05	23%
POO	24,1	23,88	1%	LnOP	2,1	0,78	63%
SOO	5,31	5,42	2%	LOO	22,5	18,06	20%
POS	1,3	1,9	49%	POO	4,6	4,92	7%
SLS		0,03		LLP	1,4	0,62	56%
SLL	6,8	0,13	44%	LnLL	1,4	1,01	28%
PLO		3,71		LnLnO	1,7	1,27	25%
-----	-----	-----	-----	LOP	5,7	1,74	69%
Total	84	83	16%	Total	89,8	72,31	39%

^a Piravi-Vanak *et al.* 2009; ^b Przybylski *et al.* 2005

Al comparar los valores obtenidos para el perfil de TAG's, con los valores experimentales, se obtuvieron errores relativos promedio del 16% y ~39%, para los aceites de oliva y canola respectivamente. Sin embargo, es importante mencionar que los errores relativos mas altos (> 40%) son para aquellos TAG's con concentraciones menores al 5 %, que generalmente por heurística no son considerados a la hora de definir la matriz a simular. A pesar que los errores relativos promedio parezcan extremadamente altos, la predicción del perfil en TAG's propuesta resulta ser una mejor aproximación para la simulación que la empleada actualmente, en la cual la matriz a simular es considerada como trioleina pura.

3.2. Capacidad calorífica

Los errores relativos promedio en el cálculo de la capacidad calorífica para cada aceite modelo se resumen en la Tabla.

Tabla 3. Errores relativos promedio del cálculo de la Capacidad calorífica para los aceites de oliva, soja y canola.

Error relativo promedio del cálculo de Capacidad Calorífica	error Fragmentos	error Hysys P-R	error Hysys NTRL
Aceite de oliva	32%	93%	97%
Aceite de soja	15%	91%	96%
Aceite de canola	4%	89%	95%

A manera de ejemplo se muestran los datos del aceite de oliva empleados para el cálculo del error relativo promedio (Tabla 4).

Tabla 4. Capacidad Calorífica aceite de oliva.

Capacidad calorífica del aceite de oliva [J/g*K]							
T [°C]	Experimental DSC ^a	Fragmentos	Hysys Peng-Robinson	Hysys NTRL	error Fragmentos	error Hysys P-R	error Hysys NTRL
40	2,721	2,048	0,244	0,1146	25%	91%	96%
50	2,820	2,069	0,241	0,1139	27%	91%	96%
60	2,890	2,090	0,238	0,1131	28%	92%	96%
70	2,957	2,111	0,235	0,1126	29%	92%	96%
80	3,052	2,130	0,232	0,1119	30%	92%	96%
90	2,976	2,154	0,229	0,1113	28%	92%	96%
100	3,092	2,175	0,227	0,1107	30%	93%	96%
110	3,197	2,196	0,225	0,1102	31%	93%	97%
120	3,293	2,217	0,223	0,1096	33%	93%	97%
130	3,337	2,238	0,221	0,1091	33%	93%	97%
140	3,483	2,259	0,219	0,1087	35%	94%	97%
150	3,590	2,280	0,217	0,1082	36%	94%	97%
160	3,701	2,301	0,215	0,1078	38%	94%	97%
170	3,778	2,322	0,214	0,1074	39%	94%	97%
180	3,868	2,340	0,212	0,1071	40%	95%	97%

^aSantos et al., 2005.

Al comparar los resultados obtenidos con los valores experimentales (Santos et al., 2005) se obtuvieron errores relativos promedio del 32%, 15% y 4% para el aceite de oliva, soja y canola respectivamente. Las diferencias en los errores relativos promedio de cada uno de los aceites evaluados podrían ser causadas por errores experimentales no reportados por Santos et al., (2005). Por otro lado, los resultados calculados en Aspen HYSYS presentan desviaciones de hasta el 97%.

Aunque los valores obtenidos por el método de fragmentos constituyentes presentan errores considerables con respecto a los reportados experimentalmente, el método propuesto mejora considerablemente la estimación de esta propiedad.

3.3. Densidad

En las tablas 5 y 6, se presentan respectivamente, los errores relativos promedio en el cálculo de la densidad para cada aceite modelo y los datos del aceite de canola empleados para el cálculo del error relativo promedio.

Tabla 5. Errores relativos promedio del cálculo de Densidad para los aceites de oliva, soja y canola.

Error relativo promedio del cálculo de Densidad	error Fragmentos	error Hysys
Aceite de oliva	3%	71%
Aceite de soja	3%	70%
Aceite de canola	2%	72%

Tabla 6. Densidad aceite canola

Densidad del aceite de canola [kg/m ³]					
T[°C]	Experimental ^a	Fragmentos	HYSYS	error fragmentos	error HYSYS
23,9	907,3	897,1	1572	1%	73%
37,8	898,7	888,4	1553	1%	73%
48,9	890,8	877,3	1537	2%	73%
60	883,9	874,3	1522	1%	72%
82,2	868,6	852,3	1491	2%	72%
100	857,9	839,5	1467	2%	71%
110	851,1	832,5	1453	2%	71%

^aNoureddini *et al.*, 1992

Al comparar los resultados con valores experimentales (Noureddini *et al.*, 1992; Acosta *et al.*, 1996; Demirbas, 2008), se obtuvieron errores relativos promedios cercanos al 3% para cada uno de los aceites. Por otro lado, cuando se comparan los valores experimentales con los calculados en Aspen HYSYS los errores relativos promedio son del 72%. Para este caso, se observan claramente las bondades del método de fragmentos constituyentes para el cálculo de la densidad.

Además, cuando se analiza el valor de la densidad calculada en Aspen HYSYS se observa, sin lugar a dudas que éste último carece de un sentido físico, ya que en todos los casos el valor de la densidad calculada supera ampliamente al valor de la densidad del agua.

3.4. Presión de vapor

Los errores relativos promedio en el cálculo de la presión de vapor para dos de los aceites modelo se resumen en la tabla 7. La tabla 8 muestra los datos del aceite de soja empleados para el cálculo del error relativo promedio.

Tabla 7. Errores relativos promedio del cálculo de la Presión de vapor para los aceites de oliva y soja.

Error relativo promedio del cálculo de Densidad	error Fragmentos	error Hysys
Aceite de oliva	20%	100%
Aceite de soja	19%	100%

Tabla 8. Presión de vapor aceite de soja

Presión de vapor del aceite de soja [Pa]					
T [°C]	Experimental ^a	Fragmentos	HYSYS	error fragmentos	error HYSYS
200	---	0,0021	5,09E-06	----	---
250	---	0,1201	2,94E-04	---	---
254	0,1333	0,1605	3,90E-04	20%	100%
300	---	3,3706	6,90E-03	---	---
308	6,6661	5,4489	1,07E-02	18%	100%

^aPerry *et al.*, 1949

A pesar que se disponen de pocos datos para la comparación, la tendencia de los errores relativos promedio sigue siendo la misma que se ha observado para las propiedades anteriormente analizadas. Es decir, cuando se compara el error relativo promedio de los valores calculados por el método de fragmentos se observa que para los aceites seleccionados no se supera el 20%. Caso contrario ocurre con los errores calculados empleando los valores obtenidos por Aspen HYSYS, para los cuales los errores son del 100%; nótese además que los valores calculados subestiman el valor de la propiedad hasta en tres órdenes de magnitud.

3.5. Viscosidad

En las tablas 9 y 10, se presentan respectivamente, los errores relativos promedio para el cálculo de la viscosidad de cada aceite modelo y los datos del aceite de canola empleados para el cálculo de este error.

Tabla 9. Errores relativos promedio del cálculo de la Viscosidad para los aceites de oliva, soja y canola.

Error relativo promedio del cálculo de Densidad	error Fragmentos	error Hysys
Aceite de oliva	4%	96%
Aceite de soja	20%	91%
Aceite de canola	27%	93%

Tabla 10. Viscosidad aceite de canola.

Viscosidad del aceite de canola [Pa*s]					
T [°C]	Experimental ^a	Fragmentos	HYSYS	error fragmentos	error HYSYS
23,9	7,88E-02	5,49E-02	1,79E-03	30%	98%
37,8	4,49E-02	3,31E-02	1,56E-03	26%	97%
48,9	3,03E-02	2,30E-02	1,41E-03	24%	95%
60	2,14E-02	1,64E-02	1,28E-03	23%	94%
82,2	1,21E-02	9,12E-03	1,08E-03	25%	91%
100	8,41E-03	6,07E-03	9,49E-04	28%	89%
110	7,15E-03	4,94E-03	8,88E-04	31%	88%

^aNoureddini *et al.*, 1992

Al comparar los resultados obtenidos con valores experimentales (Noureddini *et al.*, 1992; Abramovic y Klofutar, 1998) se obtuvieron errores relativos promedios del 4%, 20% y 27% para el aceite de oliva, soja y canola respectivamente. Las diferencias en los errores relativos promedio de cada uno de los aceites evaluados podrían ser causadas por errores experimentales no reportados y/o por diferencias en las metodologías empleadas para determinar los valores experimentales (Noureddini *et al.*, 1992; Abramovic y Klofutar, 1998). Por otro lado, los resultados calculados en Aspen HYSYS presentan desviaciones de hasta el 96%.

3.6. Temperatura de ebullición

En este trabajo se propone por primera vez una aproximación para el cálculo de la temperatura de ebullición de TAG's, basada en la metodología de fragmentos constituyentes. A continuación se detallan los pasos empleados para el cálculo.

Inicialmente, los datos experimentales (Niir, 2002) de la temperatura de cada uno de los fragmentos fueron ajustados a la ecuación propuesta:

$$T_a^b = a \ln(P) + b(10)$$

Donde a y b son los parámetros de ajuste de cada fragmento, T_a^b es la temperatura de ebullición del fragmento a [K] y P la presión [mmHg].

Conociendo la T_a^b para cada uno de los fragmentos es posible calcular el valor de la T_b del TAG empleando la ecuación 11.

$$T_{TAG}^b = \frac{\sum N_{Frag,a} * T_a^b}{3} \quad (11)$$

Donde, T_{TAG}^b es la temperatura de ebullición del TAG [K] y N_{Frag} el número de fragmentos a .

Los resultados obtenidos de las T_{TAG}^b se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11. Comparación de Temperaturas de ebullición normal para TAG's homogéneos.

Triglicérido	Teórico [K]	Experimental ^a [K]	Error
Tricaproyna	666,67	646,43	3%
Tricaprilina	700,57	657,76	6%
Tricaprina	730,87	667,1	9%
Trilaurina	759,77	680,9	10%
Trimiristina	787,07	663,15	16%
Tripalmitina	812,37	675,03	17%
Triestearina	836,97	682,65	18%

^a (Goodrum y Geller 2002)

Al comparar los resultados obtenidos por este método con datos experimentales se observa una relación directa entre el error y el número de carbonos presentes en el TAG, infiriéndose que puede hacerse una corrección en los cálculos. Graficando los errores obtenidos contra el número de carbonos de los TAG's se obtienen las siguientes expresiones:

Temperatura de ebullición a 760 mmHg

$$T_{TAG}^b = (1 - (0,0045 * \#C - 0,0603)) * \frac{\sum N_{Frag,a} * T_a^b}{3} \quad (12)$$

Para presiones menores a 760 mmHg:

$$T_{TAG}^b = (1 - (d * \#C + e)) * \frac{\sum N_{Frag,a} * T_a^b}{3} \quad (13)$$

Donde, d y e son parámetros de ajuste dependientes de la presión P [mmHg] y $\#C$ es el número de carbonos presentes en el TAG (ANEXO B):

$$d = 1,082 * 10^{-5}(P) - 0,003725 \quad (13.1)$$

$$e = 0,1592 - 1,301 * 10^{-4}(P) \quad (13.2)$$

De esta forma basta con conocer el número de carbonos de un triglicérido y la presión a la que requerimos la temperatura de ebullición para calcularla.

Tabla 12. Temperatura de ebullición normal de los TAG's del aceite de canola.

Temperaturas de ebullición TAG del Aceite de Canola [760 mmHg]					
TAG	Experimental DSC ^a [K]	Fragmentos [K]	Hysys [K]	error Fragmentos [K]	error Hysys [K]
LLL	682,65	672,7539	---	1,45%	---
PPP	675,03	674,91432	---	0,02%	---
OOO	682,65	672,7539	879,65	1,45%	28,86%
LnLO	---	672,7539	---	---	---
LLO	---	672,7539	---	---	---
LnOO	---	672,7539	---	---	---
LnOP	---	673,62164	---	---	---
LOO	---	672,7539	---	---	---
POO	---	673,62164	---	---	---
LLP	---	673,62164	---	---	---
LnLL	---	672,7539	---	---	---
LnLnO	---	672,7539	---	---	---
LOP	---	673,62164	---	---	---
Error relativo promedio				0,97%	28,86%

^a(Goodrum & Geller, 2002)

A pesar de que se disponen de pocos datos para la comparación (valores experimentales y calculados con Aspen HYSYS), se observa que la correlación propuesta es capaz de estimar la temperatura de ebullición con errores relativos promedio cercanos al 1%; mientras que para el único TAG presente en la base de datos de Aspen HYSYS el error relativo es de ~ 29%. Además, la expresión propuesta puede ser fácilmente aplicable para el cálculo de la Tb de TAG's heterogéneos de los que no se disponga información experimental. Sin embargo, las expresiones 12 y 13 están limitadas a los valores de los fragmentos ajustados (ANEXO B).

De manera general se aprecia que los resultados obtenidos por el método de fragmentos constituyentes tienen menores errores de estimación que los obtenidos usando la herramienta de simulación comercial Aspen HYSYS. Era de esperarse estos resultados ya que el método de fragmentos constituyentes

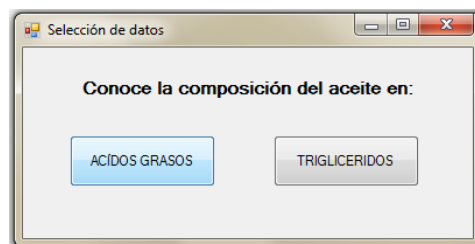
considera al aceite como una mezcla de triglicéridos; mientras que las estimaciones de propiedades termodinámicas para aceites vegetales en Aspen HYSYS se realizan bajo la suposición de que sólo un triglicérido homogéneo compone el aceite (Martinhoa, 2008).

Aunque comúnmente la opción para simular procesos que involucran aceites como materia prima ha sido considerar estos últimos como trioleína, el método validado en este trabajo se perfila como una solución viable y sencilla para mejorar los resultados de las simulaciones. Si se considera esta opción, se resuelven los problemas asociados con la definición de nuevos triglicéridos en Aspen HYSYS (Santana *et al.*, 2010).

3.7. Ejemplo de cálculo: “Estimación de propiedades del aceite de la microalga *Chlorella Vulgaris*”.

A manera de ejemplo, el software OIL-CALPROP (versión 1.0) fue empleado para calcular las propiedades del aceite vegetal de la microalga *Chlorella Vulgaris*. A continuación se muestran los cuadros de diálogo y los resultados obtenidos:

Figura 4. Interfaz de entrada al sistema



Debido a que no se conocen datos reportados de la composición en TAG's para el aceite de microalga, se calcularon las propiedades de ésta a partir del perfil en ácidos grasos reportado por Bertoldi *et al.* (2007).

Figura 5. Interfaz de selección de ácidos grasos presentes en la microalga

Fatty Acid	Porcentaje másico	Fatty Acid	Porcentaje másico
<input type="checkbox"/> C 4:0		<input type="checkbox"/> C 18:2 n-6	
<input type="checkbox"/> C 6:0		<input type="checkbox"/> C 18:3 n-3	
<input type="checkbox"/> C 8:0		<input checked="" type="checkbox"/> C 18:3 n-6	21.09
<input type="checkbox"/> C 10:0		<input type="checkbox"/> C 18:4 n-3	
<input type="checkbox"/> C 10:1 n-1		<input type="checkbox"/> C 20:0	
<input type="checkbox"/> C 12:0		<input checked="" type="checkbox"/> C 20:1 n-11	4.09
<input type="checkbox"/> C 12:1 n-3		<input type="checkbox"/> C 20:4 n-6	
<input type="checkbox"/> C 14:0		<input type="checkbox"/> C 22:0	
<input checked="" type="checkbox"/> C 16:0	19.20	<input type="checkbox"/> C 22:1 n-11	
<input type="checkbox"/> C 16:1 n-7		<input type="checkbox"/> C 22:1 n-9	
<input checked="" type="checkbox"/> C 17:0	4.19	<input type="checkbox"/> C 22:5 n-3	
<input checked="" type="checkbox"/> C 18:0	14.6	<input type="checkbox"/> C 22:6 n-3	
<input checked="" type="checkbox"/> C 18:1 n-7	12.66	<input type="checkbox"/> C 24:0	
<input type="checkbox"/> C 18:1 n-9		<input type="checkbox"/> C 26:0	
<input type="checkbox"/> C 18:1 n-9 trans			

Una vez ingresados los datos a la interfaz se calculan los TAG's presentes en el aceite.

Figura 6. Interfaz de composición de TAG's

Conocer la composición en TAG's del aceite

Calcular propiedades termofísicas del aceite

Volver

Debido a que el principal tema de estudio del trabajo no es el conocer la composición de TAG's, pero sí propiedades termofísicas se mostrarán éstas directamente (para conocer los TAG's diríjase a la interfaz de simulación).

Cabe notar que las propiedades para la microalga *Chlorella Vulgaris* fueron estimadas a condiciones normales de presión y temperatura.

Figura 7. Interfaz de Propiedades termofísicas del aceite

Propiedades a condiciones normales	
<input checked="" type="checkbox"/> Entalpia de vaporización	168550743,511602 J/Kmol
<input checked="" type="checkbox"/> Energia libre de Gibbs	77206054,9319260 J/Kmol
<input checked="" type="checkbox"/> Peso molecular del aceite	864,455647618396 g/mol

Propiedades a condiciones dadas		Temperatura	
<input checked="" type="checkbox"/> Capacidad Calorifica [Cp]	2,70842113280176 J/g*K	330	K
<input checked="" type="checkbox"/> Presión de vapor	0,02783267676947 Pa	500	K
<input checked="" type="checkbox"/> Densidad	0,89461134948343 g/cm3	298,15	K
<input checked="" type="checkbox"/> Volumen específico molar	967,103350564416 cm3/mol	298,15	K
<input checked="" type="checkbox"/> Viscosidad	0,13335875686491 Pa*s	298,15	K

El cálculo de estas propiedades muestra que las características del aceite de la microalga son semejantes a las de cualquier otro aceite. Sin embargo, debido a la falta de valores experimentales de las propiedades termofísicas calculadas mediante la herramienta OIL-CALCPROP, no es posible calcular errores relativos para los resultados obtenidos.

No obstante, se espera que los errores se encuentren entre ~ 5 – 35% para la capacidad calorífica, ~ 2 – 4% para la densidad, ~ 19 – 21% para la presión de vapor y ~ 4 – 28% para la viscosidad.

4. Conclusiones

- Se amplió la metodología de fragmentos constituyentes al cálculo de propiedades termofísicas de TAG's heterogéneos, componentes recurrentes en el perfil de los aceites vegetales.
- Mediante el uso del método de fragmentos constituyentes, se lograron disminuciones en los errores de hasta el 96% con respecto al simulador Aspen HYSYS para el cálculo de propiedades de aceites.
- Se propuso una nueva metodología para el cálculo de temperaturas de ebullición de triglicéridos basada en el método de fragmentos constituyentes con errores relativos promedio de ~ 1%.
- Se desarrolló un código de programación en el lenguaje VISUAL BASIC que permite el cálculo de propiedades termofísicas de aceites vegetales representados como una mezcla de triglicéridos.

5. Bibliografía

- Abramovic, H., & Klofutar, C. THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF DYNAMIC VISCOSITY FOR SOME VEGETABLE OILS. *Acta Chimica Slovenica (ACSi)*, (1998). 69-77.
- Acosta, G. M., Smith, R. L., Jr., & Arai, K. High-Pressure PVT Behavior of Natural Fats and Oils, Trilaurin, Triolein, and n-Tridecane from 303 K to 353 K from Atmospheric Pressure to 150 MPa. *Journal Chemical Engineering*, (1996). 961-969.
- Bertoldi, F. C., Sant'Anna, E., Villela da Costa, M., & Barcelos, J. L. Lipids, fatty acids composition and carotenoids of *Chlorella vulgaris* cultivated in hydroponic wastewater. *Aceites y grasas*, (2007). 270-274.
- Ceriani, R., Goncalves, C. B., Rabello, J., Caruso, M., Cunha, A. C., Cavaleri, F. W., Batista, E. A., & Meirelles, A. J. Group contribution model for predicting viscosity of fatty compounds. *Journal of Chemical & Engineering*, (2007). 965-972.
- Chisti, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnol Adv*, (2007). 294-306.
- CONSEJO OLICOLA INTERNACIONAL. *MÉTODO DE ANÁLISIS*. Madrid, España. (2008).
- Coordinación de Comunicaciones Externas de Ecopetrol S.A. Menos Reservas = Crudo Caro. *Octubre Noviembre*(110). (2010).
- Demirbas, A. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. *Fuel*, (2008). 1743-1748.
- ExxonMobil. *2012 The Outlook for Energy: A View to 2040*. Irving, Texas: Corporate Headquarters. (2012).
- Global Date. *Global Biodiesel Market Analysis and Forecasts to 2020*. Global date. (2010).
- Goodrum, J. W., & Geller, D. P. Rapid thermogravimetric measurements of boiling points and vapor pressure of saturated medium-and long-chain triglycerides. *Bioresorce technology*, (2002). 75-80.
- Gunstone, F. *The Chemistry Of Oils And Fats Sources, Composition, Properties and Uses*. Blackwell Publishing. (2004).
- Himmelblau, D. M. *Principios Basicos y Calculos en Ingenieria Quimica*. Mexico: Prentice Hall. (1997).
- Lee, S., Posarac, D., & Ellis, N. Process simulation and economic analysis of biodiesel production processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol. *Chemical Engineering Research and Design*, (2011). 109-132.

- Li, Q., Du, W., & Liu, D. Perspectives of microbial oils for biodiesel production. *Appl Microbiol Biotechnol*, (2008). 749-756.
- Martinhoa, A., Matos, H., Gani, R., Sarup, B., & Youngreenc, W. Modelling and simulation of vegetable oil processes. *Food and Bioproducts Processing*, 82, (2008). 87-95.
- Ministerio de agricultura y desarrollo rural. (14 de Mayo de 2010). *Empresarizacion de actividades agropecuarias*. Recuperado el 10 de Febrero de 2012, de politicas y programas misonales: <http://www.minagricultura.gov.co>
- Morad, N. A., Mustafa, A., Panau, F., & T.W., a. Y. Liquid Specific Heat Capacity Estimation for Fatty Acids, Triacylglycerols, and Vegetable Oils Based on Their Fatty Acid Composition. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77 (9). (2000). 1001-1005
- Niir, B. *Modern Technology Of Oils, Fats & Its Derivatives*. New Delhi: Asia Pacific Business Press Inc. (2002).
- Noureddini, H., Teoh, B., & and Clements, L. D. Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids. *JAOCS*, (1992). 1184-1188.
- Noureddini, H., Teoh, B., & and Clements, L. D. Viscosities of vegetable oils and fatty acids. *Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications*, (1992).1189-1191.
- OPEP. (s.f.). *Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP)*. Recuperado el noviembre de 2010, de <http://www.opec.8k.com/>
- Panreac Quimica S.A. *Metodos analiticos en alimentaria Acidos y Grasas*. Centre Telemamactic Editorial. (1999).
- Perry, E., Webwe, W., & Daubert, B. Vapor Pressures of Phlegmatic Liquids. I. Simple and Mixed Triglycerides. 71, (1949).3720-3726.
- Phillips, J. C., & Mattamal, G. J. Effect of number of carboxyl Groups on Liquid Density of Esters of Alkylcarboxylic Acids, 23(1), (1978). 1-6
- Piravi-Vanak, Z., Ghavami, M., Ezzatpanah, H., Arab, J., Safafar, H. & Ghasemi, J. B. Evaluation of Authenticity of Iranian Olive Oil by Fatty Acid and Triacylglycerol Profiles. *J Am Oil Chem Soc* (2009). 827–833
- Przybylski, R., Mag, T., Eskin, N.A.M., & McDonald, B.E. *Bailey's Industrial Oil and Fats Products, Edible Oil and Fat Products: Canola oil, Fereidoon Shahidi (ed.), 6th Ed., John Wiley and Sons., New York., USA., Vol. 4, 2005.*
- Rodriguez, M., Galan, M., Muñoz, M., & Martin, R. Viscosity of triglycerides + alcohols from 278 to 313 K. *Journal Chemical Engineering Data*, 39, (1994). 102-105.

- Santana, G., Martins, P., da Silva, N., Batistella, C., Maciel Filho, R., & Wolf, M. Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil. *Chemical Engineering Research and Design*, 88, (2010).626–632.
- Santori, G., Di Nicola, G., Moglie, M., & Polonara, F. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting. *Applied Energy*, (2012). 109–132.
- Santos, J. C., Santos, M. G., Dantas, J. P., Concei, M. M., & Athaide-Filho, P. F. COMPARATIVE STUDY OF SPECIFIC HEAT CAPACITIES OF SOME. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79, (2005). 283-287.
- U.S. Energy Information Administration, (2010). *International Energy Outlook 2010*. Washington, DC.
- United States Energy Information Administration. (2011). *IndexMundi*. Recuperado el 6 de Febrero de 2012, de World Biodiesel Consumption by Year: <http://www.indexmundi.com/energy.aspx?product=biodiesel&graph=consumption> v
- West, A. H., Posarac, D., & Ellis, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. *Bioresource Technology*, (2008).6587–6601.
- Zong, L., Ramanathan, S., & Chen C. Fragment-Based Approach for Estimating Thermophysical Properties of Fats and Vegetable Oils for Modeling Biodiesel Production Processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(2),(2010). 876-886.

ANEXO A

A.1.Método ECN42

Determinación teórica de triglicéridos a partir de la composición de ácidos grasos

Transformación del % másico a molar de todos los ácidos grasos

$$\text{moles } A_i = \frac{\% \text{ superficie } A_i}{PM A_i}$$

Normalización al 100% de los ácidos grasos

$$\% \text{ moles } A_i (1,2,3) = \frac{\text{moles } A_i * 100}{\sum_1^n \text{moles } A_i}$$

El resultado proporciona el porcentaje molar de cada ácido graso en todas las posiciones (1, 2 y 3) de los TG.

A continuación se calculan las sumas de los ácidos grasos saturados (AGS) y de los ácidos grasos insaturados (AGI).

$$\% \text{ moles AGS} = \sum_1^n \% \text{ moles } A_i S$$

$$\% \text{ moles AGI} = 100 - \% \text{ moles AGS}$$

Cálculo de la composición de los ácidos grasos en las posiciones 2 y 1-3 de los TAG's.

Los ácidos grasos se distribuyen en tres grupos del siguiente modo: dos idénticos para las posiciones 1 y 3 y uno para la posición 2, con coeficientes diferentes para los ácidos saturados y los insaturados.

Ácidos grasos saturados en la posición 2

$$\% \text{ moles } A_i S (2) = \% \text{ moles } A_i S (1, 2, 3) * 0,06$$

Ácidos grasos insaturados en la posición 2

$$\% \text{ moles } A_i I (2) = \frac{\% \text{ moles } A_i I (1, 2, 3)}{\% \text{ moles } AGI} * \left[100 - \sum_1^n \% \text{ moles } A_i S (2) \right]$$

Ácidos grasos en las posiciones 1 y 3

$$\% \text{ moles } A_i (1, 3) = \frac{\% \text{ moles } A_i (1, 2, 3) - \% \text{ moles } A_i (2)}{2} + \% \text{ moles } A_i (1, 2, 3)$$

Cálculo de los triglicéridos

TAG con un ácido graso $A_i A_i A_i$

$$\% \text{ moles } A_i A_i A_i = \frac{\% \text{ moles } A_i (1, 3) * \% \text{ moles } A_i (2) * \% \text{ moles } A_i (1, 3)}{10000}$$

TAG con dos ácidos grasos $A_i A_i A_j$

$$\% \text{ moles } A_i A_i A_j = \frac{\% \text{ moles } A_i (1, 3) * \% \text{ moles } A_i (2) * \% \text{ moles } A_j (1, 3) * 2}{10000}$$

$$\% \text{ moles } A_i A_j A_i = \frac{\% \text{ moles } A_i (1, 3) * \% \text{ moles } A_j (2) * \% \text{ moles } A_i (1, 3)}{10000}$$

TAG con tres ácidos grasos diferentes $A_i A_j A_k$

$$\% \text{ moles } A_i A_j A_k = \frac{\% \text{ moles } A_i (1, 3) * \% \text{ moles } A_j (2) * \% \text{ moles } A_k (1, 3) * 2}{10000}$$

$$\%moles A_j A_k A_i = \frac{\% moles A_j(1,3) * \% moles A_k(2) * \% moles A_i(1,3) * 2}{10000}$$

$$\%moles A_k A_i A_j = \frac{\% moles A_k(1,3) * \% moles A_i(2) * \% moles A_j(1,3) * 2}{10000}$$

Los triglicéridos con ECN42 se obtienen mediante la suma de los TAG's, incluidos sus isómeros de posición. El resultado se expresa, como mínimo con dos decimales.

A.2.Composición de ácidos grasos de los aceites modelo

A.2.1. Aceite de soja

Tabla A. 1

ácido graso	# de carbonos	% del ácido graso	peso molecular
palmítico	C 16:0	11,3	256,43
oleico	C 18:1 n-9	23	282,5
linoeico	C 18:2 n-6	53,4	280,4
linolénico	C 18: 3 n-3	5,96	278,4

A.2.2. Aceite de Oliva

Tabla A. 2

ácido graso	# de carbonos	% del ácido graso	peso molecular
palmítico	C 16:0	13,46	256,43
esteárico	C 18:0	3,39	284,5
oleico	C 18:1 n-9	69,55	282,5
linoleico	C 18:2 n-6	10,72	280,4

A.2.3. Aceite de canola

Tabla A. 3

ácido graso	# de carbonos	% del ácido graso	peso molecular
palmítico	C 16:0	3,73	256,43
oleico	C 18:1 n-9	63,83	282,5
linoleico	C 18:2 n-6	22,49	280,4
linolénico	C 18: 3 n-3	9,95	278,4

ANEXO B.

B.1. Constantes

B.1.1. Entalpía de vaporización y energía libre de Gibbs de vaporización

$$\log P(T) = A - \frac{B}{T} = \frac{-\Delta G_{\theta}^{vap}}{R\theta \ln 10} + \frac{\Delta H_{\theta}^{vap}}{R \ln 10} \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{T} \right) \quad (1)$$

Tabla B. 1

	ΔH_{θ}^{vap}	ΔG_{θ}^{vap}
Glicerol	-34760000	-6,27E+07
ácido butírico	3,89E+07	2,43E+07
ácido caproinico	4,33E+07	2,79E+07
ácido caprylinico	5,01E+07	3,24E+07
ácido caprinico	5,37E+07	3,56E+07
ácido laurínico	5,77E+07	3,89E+07
ácido myristínico	6,08E+07	4,18E+07
ácido palmítico	6,53E+07	4,50E+07
ácido estearínico	6,73E+07	4,67E+07
ácido oleico	6,73E+07	4,67E+07

Donde θ representa temperatura de referencia a la que fueron calculadas estas propiedades [25° C].

Al observar las relaciones existentes entre las propiedades y el número de carbonos de cada ácido se concluye que para cualquier otro ácido graso las propiedades podrán ser calculadas mediante las siguientes ecuaciones con base en su número de carbonos:

$$\Delta H_{\theta}^{vap} = (2054320,289) * \#C + 32049000,803$$

$$\Delta G_{\theta}^{vap} = (1629762,522) * \#C + 18642232,281$$

$\#C$ Representa el número de carbonos del ácido.

B.1.2. Capacidades caloríficas

$$C_{p,A}^l = A_{1,A}T + A_{2,A} \quad (5)$$

Tabla B. 2

	$A_{1,A}$	$A_{2,A}$
Glicerol	148,23	61355
ácido butírico	187,16	98804
ácido caproínico	229,99	142730
ácido caprylínico	341,36	167526
ácido caprínic	453,01	196,778
ácido laurínico	443,91	253025
ácido myristínico	457,11	318803
ácido palmítico	799,35	280408
ácido estearínico	480,83	469148
ácido oleico	540,88	397679

Para otros ácidos grasos:

$$A_{1,A} \left[\frac{\text{J}}{\text{kmol K}} \right] = (22564,7381) * \#C - 7309,36905$$

$$A_{2,A} \left[\frac{\text{J}}{\text{kmol K}^2} \right] = (31,194286) * \#C + 80,952857$$

B.1.3. Densidad y Volumen molar líquido

$$V_A^l = \frac{1 + B_{2,A}T}{B_{1,A}} \quad (7)$$

Tabla B. 3

	mol/cm ³	K-1
<u>compuesto</u>	B1A	B2A
Glicerol		
Ácido butírico	2,08E-02	0,0020067
Ácido caproínico	1,41E-02	0,0015377
Ácido caprylínico	1,30E-02	0,0014209
Ácido caprínic	1,30E-02	0,0014222
Ácido laurínico	1,27E-02	0,0013912
Ácido myristínico	5,76E-03	0,0013175
Ácido palmítico	5,02E-03	0,0012783
Ácido estearínico	4,46E-03	0,0012640

La relación entre las constantes y el número de carbono de ácidos grasos para el cálculo de volúmenes líquidos molares está definida a diferencia de las otras propiedades como función exponencial de la forma:

$$Y = a * x^b$$

$$Z = a*x^2 + b*x + c$$

Donde :

$$Y = B_{1,A} \text{ [kmol/m}^3\text{]}$$

$$Z = B_{2,A} \text{ [K}^{-1}\text{]}$$

X = numero de carbonos

$$B_{1,A} = 83,22696 * \#C^{-1,014530}$$

$$= 5,8350E - 068(\#C)^2 - 1,7234E - 04(\#C) + 2,5276E - 03$$

B.1.4. Temperatura de ebullición

$$T_{\text{ácido}}^{\text{ebullición}} = a \ln(P) + b \quad (10)$$

Tabla B. 4

	a	b
Glicerol	17,682	445,86
ácido caproinico	21,526	326,17
ácido caprylinico	22,788	350,84
ácido caprinico	23,848	372,98
ácido laurínico	25,077	392,34
ácido myristínico	26,298	410,26
ácido palmitico	27,328	427,19
ácido estearínico	28,451	442,82

Para calcular las constantes para un ácido diferente deberán usarse las siguientes ecuaciones:

$$a = (0,5769) * \#C + 18,123$$

$$b = (9,6416) * \#C + 273,24$$

Donde #C es el número de carbonos del ácido.

B.1.5. Viscosidad

$$\ln \eta_A^l = C_{1,A} + \frac{C_{2,A}}{T} + C_{3,A} \ln(T) \quad (9)$$

Tabla B. 5

fragmento	Carbonos	C _{1,A} [Pa*s]	C _{2,A} [K]	C _{3,A} [K]
glicerol		96,530	-3009,6	-57,439
ácido butírico	C4:0	-51,003	2546,1	21,264
ácido caproico	C6:0	-51,864	2627,6	21,387
ácido caprilico	C8:0	-55,104	2867,5	21,843
ácido caprico	C10:0	-54,786	2919,1	21,784
ácido laurínico	C12:0	-56,622	3060,8	22,045
ácido myristínico	C14:0	-59,334	3259,8	22,425
ácido palmitico	C16:0	-60,312	3339,1	22,567
ácido palmitoleico	C16:1	-60,312	3339,1	22,567
ácido estearínico	C18:0	-67,306	3813,5	23,543
ácido oleico	C18:1	-53,789	2911,7	21,653
ácido linoleico	C18:2	-39,270	2216,4	19,488
ácido linolenico	C18:3	-28,757	1491,5	18,027
ácido araquídico	C20:0	-66,197	3790,7	23,385
ácido behénico	C22:0	-68,231	3954,4	23,669
ácido erucico	C22:1	-68,231	3954,4	23,669

La relación con el número de carbonos está definida como:

$$C_{1,A}[\text{Pa} \cdot \text{s}] = -1,0172(\#C) - 45,8525$$

$$C_{2,A}[\text{K}] = 81,83611(\#C) + 2153,99554$$

$$C_{3,A}[\text{K}] = 0,141996(\#C) + 20,545285$$