

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



BUAP

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

INSTITUTO DE CIENCIAS

CENTRO DE QUÍMICA



DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Tema de tesis:

“Determinación de parámetros físico-químicos básicos para
la producción de biodiesel y glicerol;
utilizando espectrometría de masas y $^1\text{H-RMN}$ ”

Que para obtener el título de Doctor
en Ciencias Químicas presenta:

M.C. José Mendieta López

Asesor de tesis: Dra. Yasmi Reyes Ortega

Coasesor de tesis: Dr. Hugo Vázquez Lima

Mayo 2024

Dedicatorias

Unos segundos en el vivir de una persona son capaces de cambiar todo su destino, incluso ser decisivos para determinar si es el fin de su camino. Dedico pues mi presente a mi Señor, que por algún momento me ha perdonado, me ha prestado aún un instante y un lugar para poder disfrutar de una familia tan maravillosa, he descendido al infierno y aún me tiende su mano. Me ha regalado amor sin medida de los seres a quienes amo.

Le dedico el presente trabajo a mi fallecido padre Sixto Meneses Luna, símbolo de fuerza y valentía... unos golpes, unas copas, un “todo se puede”, un ahí te vas. También dedico este trabajo a mi madrecita querida Celia López Santiago, tu sola presencia me da fortaleza, no creo volver a conocer a alguien tan valiente, con un corazón tan bueno, que da todo hasta el último aliento.

No se me pueden olvidar dedicar este trabajo a mis hermanos Jaime Mendieta López y María de los Ángeles Mendieta López, sino fuera por ustedes no habría culminado estudios ni de preparatoria.

Dedico este trabajo a mi recién fallecido hermano Francisco Mendieta López, el puntero del camino, no podría encontrar mejor maestro para entender la resistencia que tiene el ser humano a las adversidades que provoca el alcoholismo... Dedico mi esfuerzo en memoria de la “1ª. Generación Mendieta”.

Le dedico este trabajo a la infancia de mis hijas Jana y Sara... ojalá que ese diente no se pierda.

También dedico el presente trabajo a los amigos del laboratorio, que siempre me brindaron su apoyo y ayuda con una sonrisa.

Agradecimientos

Agradezco de forma muy especial a la Dra. Yasmi Reyes Ortega y al Dr. Samuel Hernández Anzaldo, por hacer posible lo que ya no era posible. Estas letras en este papel, la realización del proyecto de investigación, el proyecto de vida de un estudiante de doctorado.

Agradecimiento al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS), perteneciente al padrón de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica brindados.

Resumen

La manufactura de biodiesel es altamente dependiente de la tecnología de producción utilizada, los insumos del proceso y del gasto energético, por lo que no es competitiva económicamente a la producción de petrodiesel. Por su parte, la glicerina cruda obtenida como subproducto, requiere purificación especializada de alto costo, sobre todo para sus aplicaciones de mayor valía, porque contiene gran cantidad de contaminantes que minimizan su precio de venta, por lo que se desecha y no se contempla dentro del balance económico en la producción de biodiesel. En el presente proyecto, se optimizó el proceso de producción de biodiesel y glicerol; realizado por metanólisis alcalina homogénea del aceite de *ricino*, mediante el diseño de un reactor de flujo oscilatorio (OFR) como equipo de reacción y la integración de un extractor líquido-líquido para purificación del glicerol obtenido como subproducto. El trabajo se dividió en tres etapas:

a) Revisión teórica de la cinética de transesterificación del aceite de ricino a biodiesel. En esta etapa se realizó una revisión de los datos reportados en la literatura para la cinética de transesterificación del aceite de ricino a biodiesel. El fin de la revisión, fue juzgar la conveniencia de las características del insumo, en cuanto a procesos de producción, para el diseño del sistema de reacción y de extracción aquí propuestos. El presente estudio, utilizó la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) a un nivel de cálculo M06/6-311+G(d,p) para simular el ataque nucleofílico del grupo metóxido a la molécula de triacetina y evaluar la energía en el estado de transición (TS) de la reacción de transesterificación. Posteriormente, para considerar el efecto del metanol como disolvente, se evaluó TS para la transesterificación del acetato de metilo agregando gradualmente moléculas implícitas de alcohol al medio de reacción. Los resultados indican que TS para la triacetina se encuentra en concordancia con lo reportado para otros aceites, con un valor de 18409 kJ/mol a una distancia de 1.34 angstroms. Por su parte, la barrera energética de 4476 kJ/mol para el TS del acetato de metilo, se incrementa al aumentar la concentración de moléculas de metanol en el medio de reacción. Con estos resultados se deduce que la baja energía de activación reportada para el aceite de ricino (304 J/mol) se debe a un impedimento estérico que inhibe la presencia de moléculas de metanol durante el ataque nucleofílico en la transesterificación, realizado por la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo hidroxilo de la cadena alquílica y el carbonilo del triglicérido de ácido ricinoleico. La alta solubilidad del aceite de ricino en metanol y su alta conversión a biodiesel en cortos periodos de reacción (13 minutos) a baja temperatura (26 °C), lo hacen el insumo adecuado para el diseño del OFR. Por otra parte, la composición característica del biodiesel producido a partir de aceite de ricino (90% de ricinoleato de metilo), hacen conveniente su elección para generar y simplificar modelos en estudios que incluyen secciones de simulación molecular como el presente.

b) Determinación del equilibrio líquido-líquido glicerol-acetona-biodiesel. Glicerina cruda obtenida de la metanólisis alcalina del aceite de ricino se purificó mediante neutralización, filtración, destilación, lavado con acetona, adsorción con carbón activado y secado con sulfato de sodio. El correspondiente equilibrio líquido-líquido (ELL) del sistema ternario glicerol-acetona-biodiesel fue

monitoreado por resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-RMN}$) y correlacionado con el modelo para dos líquidos no aleatorios de Renon y Prausnitz (NRTL). Finalmente, debido a la falta de datos de ELL para sistemas de purificación en la literatura, se evaluó la metodología predictiva de equilibrio de fases del modelo de solvatación implícita de COSMO-RS. Los resultados experimentales indican que el ELL evaluado consiste en dos pares de líquidos parcialmente miscibles glicerol-biodiesel y glicerol-acetona. La purificación de glicerol con acetona elimina el 100% de impurezas orgánicas con una baja proporción de disolvente (65% en volumen), ayuda a precipitar el persistente contenido de ceniza, permite la obtención de un producto de alta pureza (96% en peso), menos tóxico y más apto para aplicaciones farmacéuticas o alimentarias. Los resultados teóricos indican que COSMO-RS sobreestima la solubilidad glicerol-acetona, por lo que no es conveniente su uso para predecir los datos de ELL del sistema ternario aquí propuesto, ya que sólo predice al par de líquidos parcialmente miscibles glicerol-biodiesel.

c) Diseño de equipos. Los datos obtenidos en la etapa uno y dos se ocuparon para dimensionar y diseñar las condiciones de operación del extractor líquido-líquido y del reactor. Los resultados obtenidos indican que un OFR de 2.47 L con un diametro de 7mm, que opera a 26°C, 1 atm de presión, con un tiempo de residencia e 14.4 min, frecuencia de oscilación de 9 Hz y amplitud de oscilación de 1.2 cm es capaz de producir 3935kg de biodiesel por mes. Los resultados también indican que para refinar a la glicerina cruda producida, se requiere de un extractor líquido-líquido de una sola etapa, del tipo mezclador-sedimentador, con un volumen de tanques de 58.6 L, que procese lotes diarios de 20.6 Kg con 65% en volumen de acetona a 26°C, que opere con un tiempo de residencia en el mezclador de 20 minutos a 700 rpm y un tiempo de residencia correspondiente en el sedimentador de 8 horas.

Dedicatorias	ii
Agradecimientos	iii
Resumen	iv

Índice temático

1. Introducción

1.1	Situación energética mundial	1
1.2	Reacción de transesterificación para producción de biodiesel	2
1.3	Situación energética-ambiental en México	3
1.4	Producción de biodiesel como alternativa energética en México	4

2. Antecedentes

2.1	Tecnologías de producción de biodiesel	6
2.2	Tipos de reactores para producción de biodiesel	9
2.2.1	Reactor de Flujo Oscilatorio	14
2.3	Métodos de monitoreo de la reacción de transesterificación	15
2.4	Purificación de productos en la producción de biodiesel	16
2.5	Extracción líquido-líquido	17
2.5.1.	Diseño de la columna de extracción	17
2.5.2	Balance de masa para extracción por etapas inteligentes	19
2.5.3	Balance de masa para extractores diferenciales	26
2.6	Procesos de producción de biodiesel	28
2.7	Parámetros fisicoquímicos para el diseño de procesos de producción de biodiesel	29
2.8	La Teoría de los Funcionales de la Densidad	30

3. Hipótesis

3.1	Propuesta del presente trabajo	32
-----	--------------------------------	----

4. Objetivos

4.1	Objetivo general	32
4.2	Objetivos particulares	32

5. Metodología

5.1	Transesterificación alcalina homogénea del aceite de ricino a biodiesel	32
5.1.1	Determinación del estado de transición de la transesterificación del aceite de ricino a biodiesel	34
5.2	Procedimiento de purificación de productos de reacción	34
5.2.1	Determinación del equilibrio de fases glicerol-acetona-biodiesel	36
5.2.2	Determinación teórica del equilibrio de fases glicerol-acetona-biodiesel	37
5.3	Diseño del sistema de reacción	38
5.4	Diseño del sistema de extracción	39

6. Resultados y discusión

6.1	Reacción de transesterificación del aceite de ricino a biodiesel	39
6.1.1	Estado de transición de la reacción de transesterificación del aceite de ricino a biodiesel	40
6.2	Caracterización de la glicerina cruda obtenida	43
6.3	Caracterización de la glicerina purificada	47
6.4	Composición en el equilibrio de fases	51
6.5	Equilibrio de fases líquido-líquido experimental	54
6.6	Equilibrio de fases líquido-líquido teórico	57
6.6.1	Limitaciones de Cosmothermx	60
6.7	Regresión de datos de equilibrio	63
6.8	Consistencia termodinámica de la regresión de los datos de equilibrio	64
6.9	Diseño del reactor	65
6.10	Diseño del extractor	75
6.10.1	Número de etapas del extractor	77

7. Conclusiones

7.1	Proyección del trabajo	82
-----	------------------------	----

8. Apéndices

	Apéndice A: Modelo de actividad NRTL	83
	Apéndice B: Iteración de los parámetros de interacción binaria por el modelo NRTL	88
	Apéndice C: Prueba de la recta tangente	89
	Apéndice D: Artículo generado	91
	REFERENCIAS	92

1 Introducción.

La economía mundial dependiente del petróleo ha ocasionado la acumulación de gases de invernadero en la atmosfera, generando contaminación, calentamiento global, perdida de flora y fauna. La civilización industrial derrochó en poco tiempo los recursos fósiles y creó un desequilibrio natural, que genera de forma gradual una escasez definitiva de energía.

1.1 Situación energética mundial

De acuerdo a la Secretaria Nacional de Energía, el consumo mundial de energía, fue de un 3% en 2022, frente al +5.2% en 2021, siendo el petróleo el principal recurso energético (>31 %) y el sector transporte uno de los principales consumidores (28.41 %) [1]. La producción de gran cantidad de hidrocarburos contaminantes, gases tóxicos y gases de invernadero (SO₂, CO, NO_x, CO₂) es el más serio problema ambiental, ya que produce el llamado calentamiento global, que implica cambio climático, cambio de flora, fauna y trastorno de las cadenas alimenticias [2].

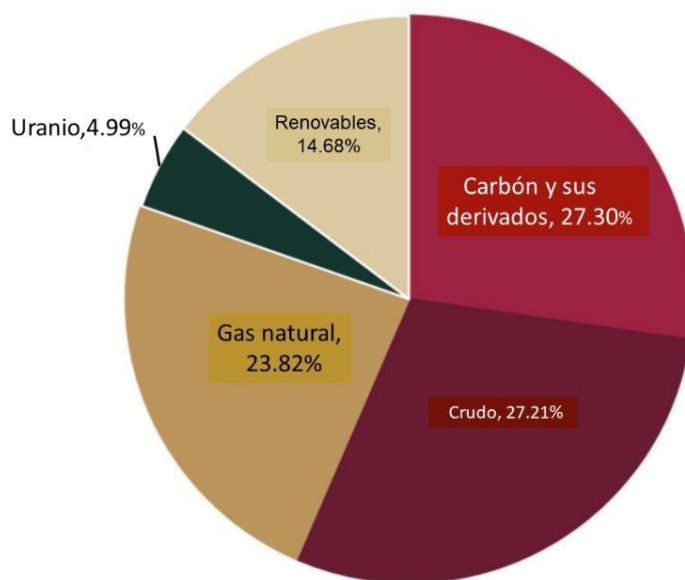


Figura 1. Producción de energía primaria en el mundo.

En la Unión Europea y en países como Estados Unidos, Brasil, Colombia, etc., la reestructuración energética implica la implementación de programas de uso eficiente de la energía; financiamiento a

la investigación y desarrollo de fuentes de energía renovables. La Figura 1 muestra la tendencia de producción de energía primaria en la Unión Europea [3]. Las energías renovables aprovechadas mundialmente son: energía hidráulica, energía solar, energía eólica, energía mareomotriz y energía de biomasa. En esta última categoría se encuentra el biodiesel, cuyo uso produce la disminución y reciclamiento de los gases de invernadero [4a].

1.2 Reacción de transesterificación para producción de biodiesel

El biodiesel es una mezcla de ésteres metílicos derivados de los triglicéridos de ácidos grasos que constituyen a aceites vegetales y grasas animales mediante el proceso de transesterificación con un alcohol de bajo peso molecular en presencia de un catalizador. La transesterificación consiste en la sustitución de la sección de cadena glicerídica de los triglicéridos que constituyen al insumo por grupos metoxi o etoxi provenientes de los alcoholes. En caso de emplearse metanol como agente de transesterificación los productos de reacción son una mezcla de ésteres metílicos; denominada como biodiesel, y glicerol (Figura 2). En la práctica, la relación molar más usada metanol-aceite es de 6:1, sobrepasar esta relación se traduce en dificultad para la separación de fases en los productos, no obstante que el biodiesel y la glicerina son inmiscibles el alcohol funciona como tensoactivo [5].

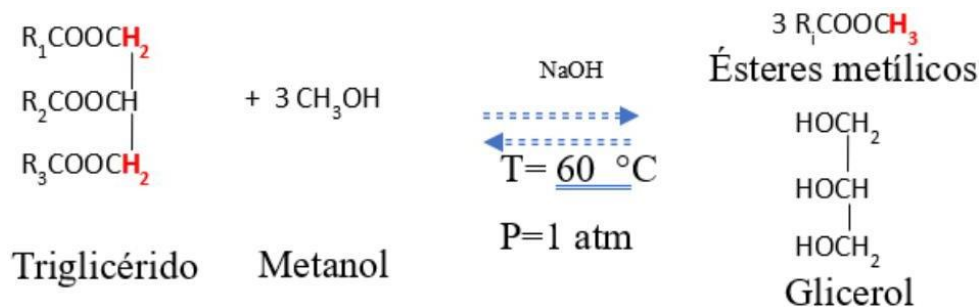


Figura 2. Reacción de transesterificación para producción de biodiesel.

La Figura 2 representa la reacción global de interés; que sucede en tres etapas, en la primera de ellas se produce la liberación de una de las tres cadenas del triglicérido, y luego sucesivamente para cada etapa, sucede la liberación de alguna de las otras dos cadenas. Debido a que es una reacción reversible, al alcanzarse el equilibrio, deberán existir además de los ésteres metílicos y del glicerol, triglicérido original, metanol, hidróxido de sodio, diglicéridos y monoglicéridos [6].

Un punto importante a cuidar durante la transesterificación es la presencia de agua en el medio de reacción, debido a la generación de una reacción competitiva conocida como saponificación, esta reacción produce jabones, que contribuyen a la emulsificación (Figura 3) [4].

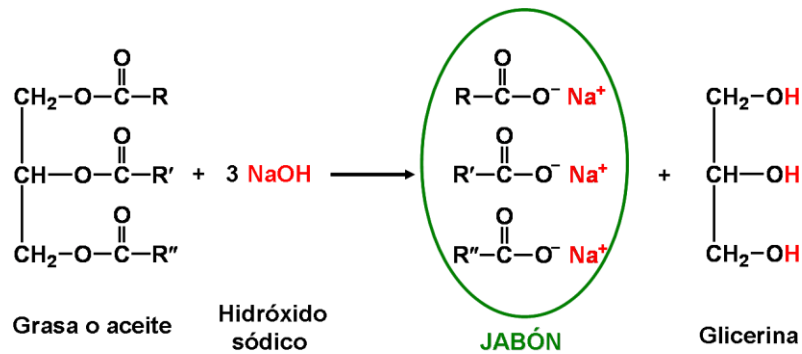
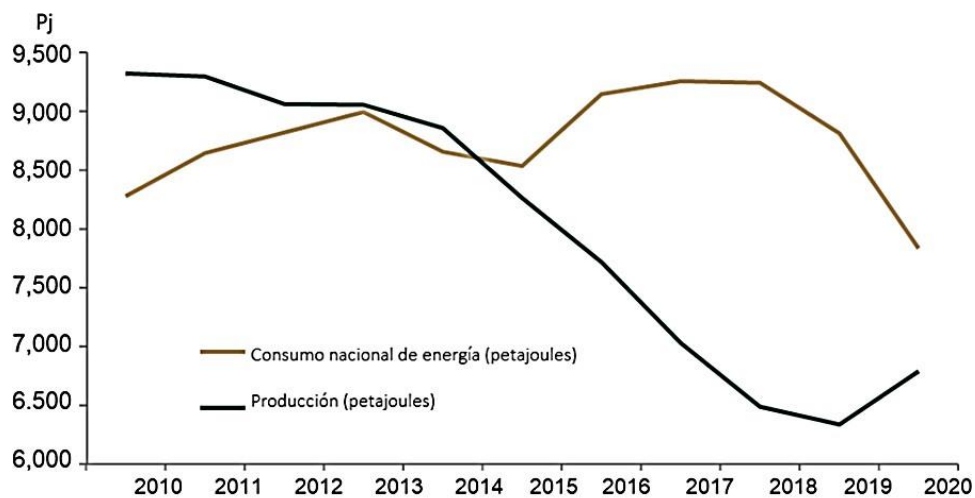


Figura 3. Reacción de saponificación.

1.3 Situación energética-ambiental en México

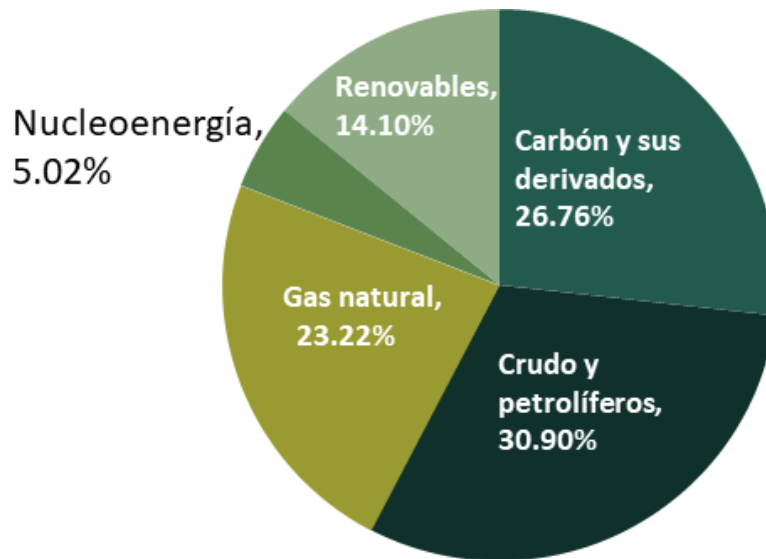
En México, a partir del año 2022 el consumo nacional de energía primaria excedió en un 33 % a su producción (Figura 4), siendo el sector transporte el mayor consumidor con un 42.2%, lo que colocó al país en el lugar 16 dentro del ranking internacional de los países con mas alto consumo de energía y en el lugar 14 en emisión de gases de invernadero, constituyendose como uno de los mas contaminantes del mundo [1, 2].



FUENTE: Sistema de Información Energética, SENER

Figura 4. Desfase entre la producción y consumo de energía primaria en México.

En la actualidad, el 30.9 % de la producción de energía primaria en México se realiza a partir de petróleo crudo. Mientras tanto el desarrollo de energías alternativas se manifiesta en una proporción insignificante. Actualmente, solo el 14.10 % de la energía primaria es renovable (Figura 5) [1]. En conclusión, la producción de biodiesel a gran escala debe ser instituida como estrategia nacional para mitigar la contaminación y la dependencia del petróleo.



FUENTE: World Energy Balances, IEA, edición 2021

Figura 5. Producción de energía primaria en México.

1.4 Producción de biodiesel como alternativa energética en México

A pesar de que la producción de biodiesel es una estrategia energética probada y efectiva para la reducción de la dependencia económica del petróleo y la contaminación, existen problemas para su implementación como estrategia energética nacional. Los costos de producción por litro de bioenergético no son competitivos a los del diesel de petróleo (Figura 6), esto se debe al costo del aceite utilizado como insumo, al uso de tecnologías de producción ineficientes y al alto gasto energético [7].

Conceptos	Cierre Ejercicio 2019	% sobre Ventas	Cierre Ejercicio 2020	% sobre Ventas	Variación respecto al ejercicio anterior
Ventas (Ingresos)	\$ 13,320,000	100.00%	\$ 13,986,000	100.00%	5.00%
Biodiésel	\$ 13,320,000	100.00%	\$ 13,986,000	100.00%	5.00%
Costo de Ventas (Costos Variables)	\$ 8,208,000	61.62%	\$ 8,618,400	61.62%	5.00%
Margen Bruto s/Ventas	\$ 5,112,000	38.38%	\$ 5,367,600	38.38%	5.00%
Sueldos y Salarios (Socios y Empleados)	\$ 109,000	0.82%	\$ 109,000	0.78%	0.00%
Cargas Sociales (Seguro Social)	\$ 22,080	0.17%	\$ 22,080	0.16%	0.00%
Suministros (Luz, Agua, Teléfono, Gas)	\$ 216,000	1.62%	\$ 222,480	1.59%	3.00%
Material de Oficina	\$ 36,000	0.27%	\$ 37,080	0.27%	3.00%
Reparaciones, Mantenimiento y Conservación	\$ 60,000	0.45%	\$ 61,800	0.44%	3.00%
Transportes y Mensajería	\$ 144,000	1.08%	\$ 148,320	1.06%	3.00%
Resultado Operativo (EBITDA)	\$ 4,524,920	33.97%	\$ 4,766,840	34.08%	5.35%
Dotación Amortizaciones	\$ 765,000	5.74%	\$ 815,000	5.83%	6.54%
Total Gastos de Explotación	\$ 1,352,080	10.15%	\$ 1,415,760	10.12%	4.71%
Beneficios Antes de Intereses e Impuestos (BAII)	\$ 3,759,920	28.23%	\$ 3,951,840	28.26%	5.10%
Gastos Financieros	\$ 246,672	1.85%	\$ 197,028	1.41%	-20.13%
Resultado Financiero	-\$ 246,672	-1.85%	-\$ 197,028	-1.41%	20.13%
Resultado Antes de Impuestos y Res. Excepcionales	\$ 3,513,248	26.38%	\$ 3,754,812	26.85%	6.88%
Beneficio Antes de Impuestos (BAI)	\$ 3,513,248	26.38%	\$ 3,754,812	26.85%	6.88%
Provisión Impuesto sobre Beneficios	\$ 1,053,974	7.91%	\$ 1,120,444	8.01%	6.31%
Beneficio Neto	\$ 2,459,274	18.46%	\$ 2,634,369	18.84%	7.12%

Fuente: Elaboración propia con información del CMPL y empresas dedicadas a la producción de biodiésel.

Figura 6. Estado de resultados del ejercicio 2019-2020 de Biodiesel [4b].

Por otra parte, la glicerina cruda obtenida como subproducto constituye un problema de contaminación, porque aunque el precio de venta del glicerol de alta pureza es muy atractivo en terminos económicos, los procesos de refinamiento implícitos para su obtención presentan múltiples

complicaciones técnicas y son de alto costo, por lo que las plantas de proceso han preferido desechar la glicerina cruda a purificarla [8-12]. Por ello, es deseable el uso de mejores técnicas de producción de biodiesel y de refinamiento de glicerina cruda, técnicas que resulten rentables y que ofrezcan productos de alta pureza, cuya venta ayude a balancear la relación costo beneficio en el proceso global de producción biodiesel y glicerol.

En el mundo existen distintas tecnologías para la producción de biodiesel; sin embargo, para cada país, es de primordial importancia desarrollar sus propias tecnologías, tecnologías que se adapten a su situación climática, disposición de cultivos, escalas de producción, etc. Con el paso de los años, otro problema nacional que se acentuó es la dependencia tecnológica, la compra de plantas de proceso y tecnologías de extracción no contempla el contexto económico, energético, ambiental o social del país, por lo que muchas veces, la aplicación o puesta en marcha de la adquisición, implica desempleo, complicaciones técnicas, falta de suministro de insumos, etc. [4b].

2 Antecedentes

La producción de biodiesel implica diversos métodos de transesterificación, equipos de producción, optimización de procesos y métodos de purificación de productos. Las más grandes y modernas plantas para la producción de biodiesel, que brindan una alternativa energética a los hidrocarburos fósiles se encuentran en Alemania, Francia y Estados Unidos de América. Este hecho se refleja en su capacidad de producción, ya que estos países son los líderes mundiales en este rubro (Tabla 1) [13 - 17].

Tabla 1. Producción mundial de biodiesel en el 2022 (miles de barriles equivalentes de petróleo por día).

Estados Unidos	728
Brasil	409
Indonesia	174
China	66
Alemania	62
Argentina	45

India	43
Países Bajos	39
Tailandia	36
Francia	35

2.1 Tecnologías de producción de biodiesel

La investigación ha abierto muchos caminos para la producción de biodiesel, así la reacción es conducida por catálisis ácida (HCl , H_2SO_4) o básica (NaOH , KOH , NaOCH_3) en medios homogéneos o heterogéneos [18, 19] empleando metanol como agente de transesterificación debido a su bajo costo [20 - 22]. Otros métodos de producción utilizan resinas de intercambio iónico, catálisis enzimática, tecnología de microondas o medios supercríticos [23 - 31], estos últimos incluso acoplados al uso de algún cosolvente como CO_2 . A pesar de que el uso de microondas ofrece productos de gran pureza, la principal desventaja de su uso es la poca penetración para el manejo de grandes volúmenes de producción (Figura 7).

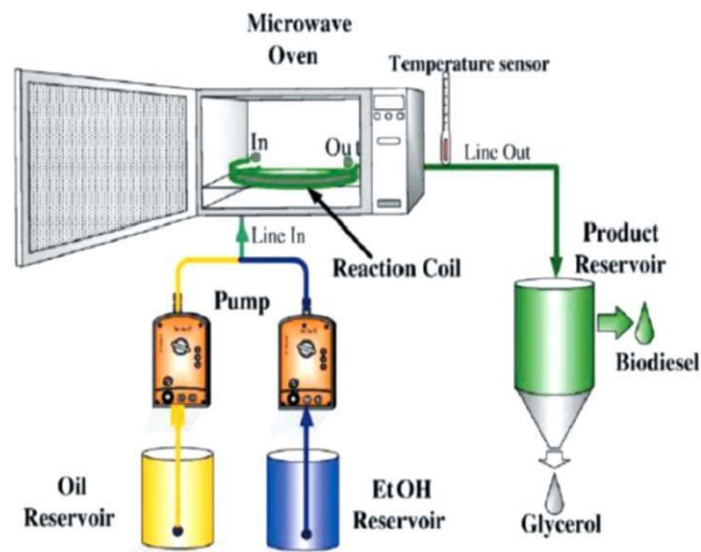


Figura 7. Producción de biodiesel asistida por microondas.

Por su parte, el proceso supercrítico genera productos que no requieren purificación adicional, la desventaja del proceso a escala industrial es la elevada temperatura y presión de operación en el

reactor; alrededor de 350 °C y 40 MPa [29 - 31] y el uso de cosolventes no ha sido capaz de desplazar al punto crítico de la mezcla de reacción hacia una temperatura y presión de operación que lleguen a ser rentables (Figura 8).



Figura 8. Producción de biodiesel en condiciones supercríticas.

Por otra parte, los catalizadores heterogéneos utilizados hasta ahora se basan en la sulfatación de aluminas (TiO_2 y SnO_2). Estos catalizadores se desactivan rápidamente y su reuso requiere calcinación a temperaturas de alrededor de 500 °C. A esta temperatura los residuos de aceite, éster y glicerol tienden a carbonarse y a formar gomas en la matriz de la fase activa, lo que reduce la vida del catalizador y con ello la sostenibilidad al proceso (Figura 9) [32, 33].

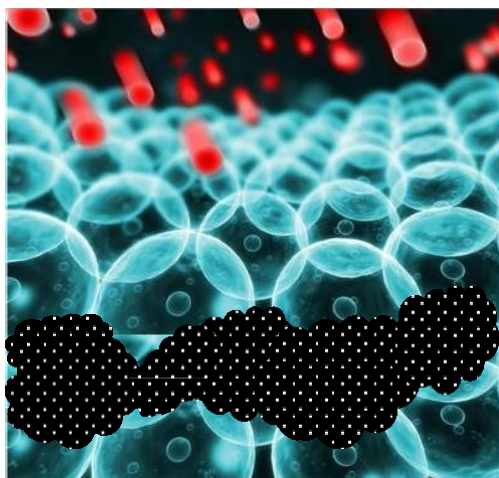


Figura 9. Envenenamiento de catalizador, producción de biodiesel en medio heterogéneo.

Por ultimo, los procesos enzimáticos (Figura 10) no han producido resultados plausibles debido a que las enzimas son desnaturalizadas por el metanol necesario para la reacción [26].



Figura 10. Producción de biodiesel por método enzimático.

Es evidente que aunque existen tecnologías que ofrecen productos de alta pureza, llevan implícitas grandes dificultades técnicas. Por lo anterior; a pesar de la gran variedad de tecnologías disponibles, la producción de biodiesel mediante metanólisis homogénea alcalina (Figura 11) sigue siendo utilizada a nivel industrial, esto se debe a su alta velocidad de reacción, factibilidad de proceso continuo y condiciones de operación moderadas [14].

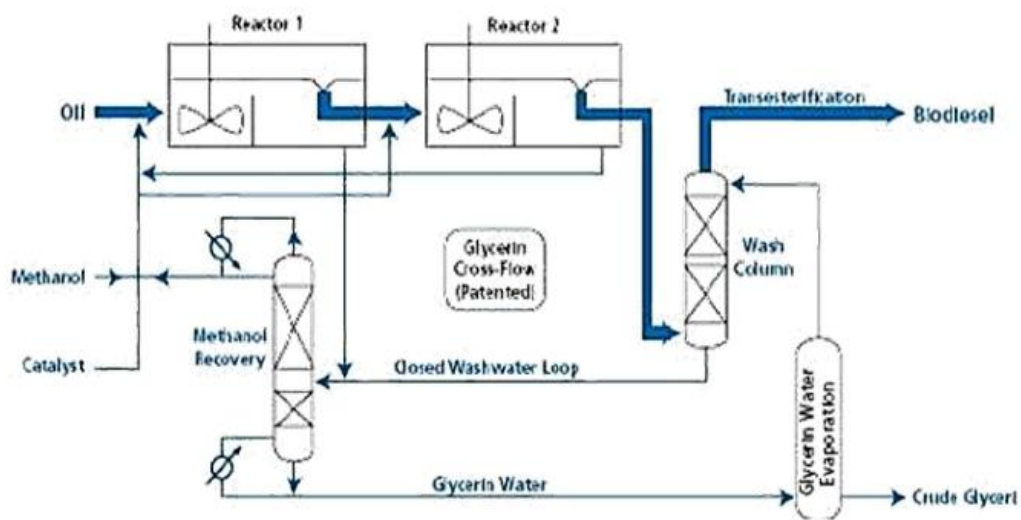


Figura 11. Producción de biodiesel por método alcalino homogéneo.

2.2 Tipos de reactores para producción de biodiesel

En cuanto a los reactores químicos utilizados para la producción de biodiesel, los más comunes son: el reactor discontinuo de tanque agitado (BSTR), el reactor continuo de tanque agitado (CSTR) y el reactor de flujo pistón (PFR). Para el caso del BSTR se utiliza un tanque con agitación constante, los reactivos se cargan al reactor y en cuanto se enciende el agitado inicia el tiempo de reacción, por lo que no se considera para el balance de masa un flujo de entrada o de salida, en este caso la variable de interés es el tiempo de residencia (τ) en el reactor para alcanzar determinada conversión, en la mayoría de los casos los reactivos son premezclados en pasos de producción por separado, lo que dificulta la obtención de un producto con propiedades fisicoquímicas uniformes, esto implica mayor uso de personal y mantenimiento, por lo que el BSTR sólo es apropiado para capacidades de procesamiento pequeñas con τ demasiado grandes (Figura 12) [34].

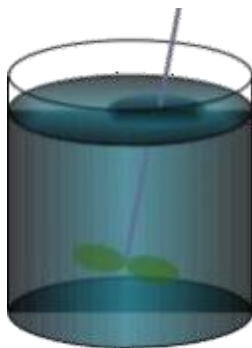


Figura 12. Balance de masa para un reactor BSTR.

El balance molar para la especie A en un BSTR viene dado por la ecuación 1 [35]:

$$-\frac{dN_A}{dt} = -r_A V \quad (1)$$

Ya que no existe flujo molar de entrada o salida, la acumulación del reactivo A en el tiempo t en el reactor ($-dN_A/dt$) depende sólo de la velocidad de reacción ($-r_A$) y del volumen del recipiente (V). En cualquier momento de reacción el número de moles de A (N_A) que existen en el reactor es igual al número de moles de alimentación al reactor (N_{A0}) menos el número de moles consumidos ($N_{A0}X_A$), reordenando se obtiene la ecuación 2:

$$N_A = N_{A0}(1 - X_A) \quad (2)$$

Donde, X_A es el porcentaje de conversión de A a productos alcanzado en determinado tiempo (t) dentro del reactor. Sustituyendo la ecuación 2 en la ecuación 1 se obtiene la ecuación de diseño del BSTR en su forma diferencial (ecuación 3):

$$N_{A0} \frac{dX_A}{dt} = -r_A V \quad (3)$$

Reordenando la ecuación 3 a su forma integral, el τ de la mezcla reaccionante en el reactor viene dado por [34 - 36]:

$$t = \tau = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A V} \quad (4)$$

Para el caso del CSTR (Figura 13), este tipo de reactor es implementado cuando se requieren grandes velocidades de producción. Este tipo de reactor consiste en un tanque con agitado constante, donde si existe un flujo molar estacionario de entrada (F_{A0}) y uno de salida (F_A). La principal desventaja de este tipo de reactor es que suele ser de gran tamaño y a menudo son necesarios 2 o 3 equipos en serie, esto se debe a que el reactivo A es constantemente diluido en la mezcla reaccionante por la agitación y, al disminuir su concentración, disminuye la velocidad de la reacción [34 - 36].

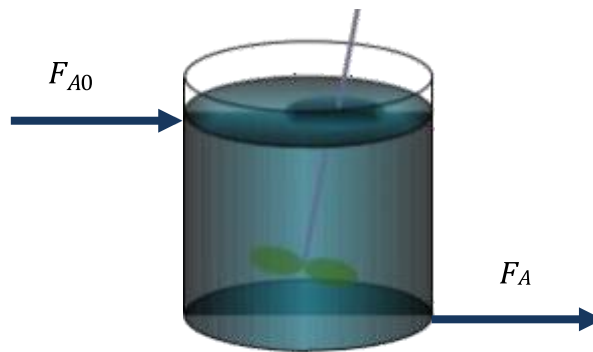


Figura 13. Balance de masa para un reactor CSTR en estado estacionario

El balance de masa para la especie A en un reactor tanque agitado viene dado por la ecuación 5:

$$F_{A0} - F_A = -r_A V \quad (5)$$

Para el reactor operando en estado estacionario, el flujo molar a la salida del reactor (F_A) es igual al flujo inicial (F_{A0}), menos el que ya se convirtió a productos ($F_{A0}X_A$), por lo que:

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad (6)$$

Sustituyendo la ecuación 6 en la ecuación 5, la ecuación de diseño para el cálculo de V viene dado por:

$$V = \frac{F_{A0}X_A}{-r_A} \quad (7)$$

La turbulencia producida por el efecto de un agitador tanto en el BSTR como en el CSTR viene dada por el número de Reynolds rotacional (Re_i) que es un número adimensional que relacionan las fuerzas dinámicas de la masa del fluido y los esfuerzos de deformación ocasionados por la viscosidad [37 - 39].

$$Re_i = \frac{\rho N d^2}{\mu} = \frac{N d^2}{\nu} \quad (8)$$

Donde, d es el diámetro de giro del agitador, N es la velocidad rotacional del agitador, ρ es la densidad del fluido, μ es la viscosidad del fluido y ν es la viscosidad cinemática del fluido.

Un PFR (Figura 14) es de menor tamaño que un CSTR. Esto se debe a que consiste en una estructura tubular en la que no existe mezclado axial (flujo pistón) por lo que el reactivo A no es diluido en los productos por el agitado, por lo tanto, no disminuye la velocidad de reacción [34 - 36]. No obstante, la principal desventaja es la ineficiencia del agitado, caracterizado en este caso por el número de Reynolds de flujo neto (Re_n). De acuerdo a la ecuación 9, altos valores de Re_n se logran sólo cuando se alcanza una velocidad de flujo neto de fluido (u) extremadamente elevada, para una estructura tubular con un volumen definido, esto sólo se logra utilizando un diámetro de tubo (D) extremadamente pequeño, lo que implica una relación longitud/diámetro (L/D) extremadamente grande. Se requieren tubos extremadamente largos para lograr el agitado a un nivel aceptable, por lo que este tipo de reactores se utiliza principalmente para reacciones en estado gaseoso, resulta poco práctico para fluidos viscosos con poca miscibilidad [34, 37].

$$Re_n = \frac{\rho u D}{\mu} \quad (9)$$

La ecuación 10 representa el balance de masa para el PFR de la Figura 14 [34, 35].

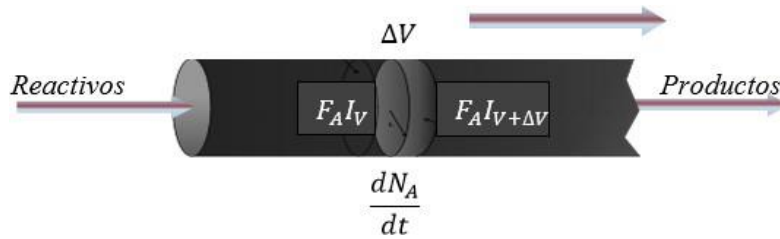


Figura 14. Balance de masa para un reactor tubular en estado estacionario

$$F_A I_V - F_A I_{V+\Delta V} + \int_0^{\Delta V} r_A dV = \frac{dN_A}{dt} \quad (10)$$

Donde $F_A I_V$ es el flujo molar del compuesto A a la entrada del elemento de volumen (ΔV), $F_A I_{V+\Delta V}$ es el flujo molar del compuesto A a la salida de ΔV , $\int_0^{\Delta V} r_A dV$ es la concentración molar de A en ΔV debida a la reacción química y $\frac{dN_A}{dt}$ es la acumulación de moles de A en ΔV . Del balance de masa y la definición de derivada, para cambios de volumen diferenciales infinitamente pequeños que tienden a cero, se obtiene la ecuación de diseño para el dimensionamiento del PFR que opera en estado estacionario (ecuación 11):

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A \quad (11)$$

En todo momento de la reacción la concentración molar de A (C_A) es igual a su concentración molar inicial (C_{A0}) menos el porcentaje de concentración consumido ($C_{A0}X_A$) y F_A es igual C_A multiplicada por el flujo volumétrico (\tilde{V}) en el reactor (ecuaciones 12 y 13).

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) \quad (12)$$

$$F_A = C_A \tilde{V} \quad (13)$$

Sustituyendo las ecuaciones 12 y 13 en la ecuación de diseño (ecuación 11):

$$V = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{\tilde{V} dX_A}{-r_A} \quad (14)$$

2.2.1 Reactor de Flujo Oscilatorio

El OFR constituye una tecnología de optimización de procesos propuesta en los últimos años para mejorar las condiciones de mezclado, así como la transferencia de calor y transporte de masa del PFR. En un OFR el movimiento oscilatorio se sobrepone al flujo neto, por lo que la turbulencia se caracteriza mediante el número de Reynolds oscilatorio (Re_o), detallado en la ecuación 15. Dentro del reactor los reactivos se hacen oscilar axialmente por medio de pistones a través de placas deflectoras espaciadas periódicamente, generando mezclado radial y axial (Figura 15); la intensidad se manipula mediante el ajuste de la amplitud (x_o) y frecuencia (f) de oscilación y es independiente del flujo neto. El número que relaciona el movimiento oscilatorio con la geometría del tubo es el número de Strouhal (St), que es inversamente proporcional a x_o y mide la propagación de los vórtices formados por el agitado, un valor pequeño de x_o produce un valor elevado de St , representativo de una pobre formación de vórtices y viceversa (ecuación 16) [40 - 43].

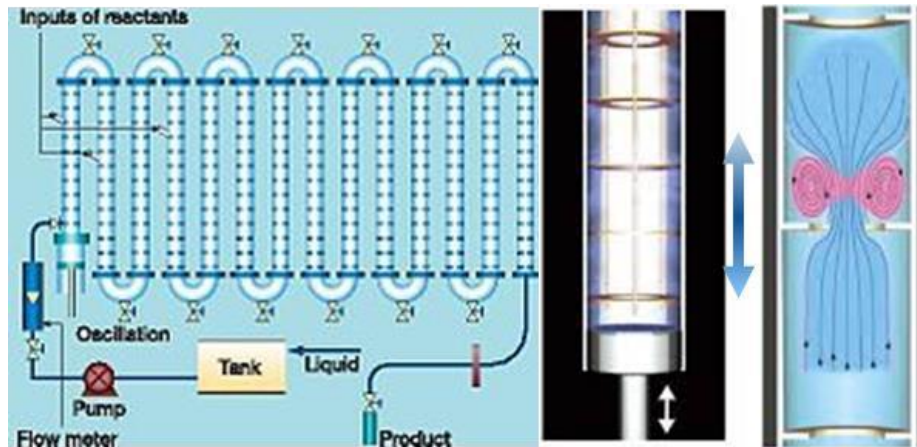


Figura 15. Reactor de Flujo Oscilatorio

En un OFR cada espacio entre placas deflectoras funciona como un CSTR en serie con el anterior, por lo que, para asegurar la disminución de V ofrecida por un PFR, en un OFR se debe asegurar la similitud del flujo oscilatorio al flujo pistón, esto se logra empleando la relación $\varphi = (Re_o/Re_n)$, algunos estudios afirman que el valor de φ debe localizarse entre 2 y 10 [40 - 43].

$$Re_o = \frac{2\pi f x_o \rho D}{\mu} \quad (15)$$

$$St = \frac{D}{4\pi x_o} \quad (16)$$

La cinética de la reacción de transesterificación del aceite determina el tamaño y las condiciones de operación de cualquier tipo de reactor, es por ello que es de gran importancia contar con métodos de caracterización que permitan vigilar en tiempo real el rumbo que toma la reacción, los métodos de monitoreo brindan un panorama amplio de lo que sucede durante la producción de biodiesel y son esenciales para el control de calidad del producto.

2.3 Métodos de monitoreo de la reacción de transesterificación

Para el monitoreo de la reacción de transesterificación se han utilizado diversas técnicas, entre ellas: cromatografía de capa fina con posterior detección a través de ionización a la flama (TLC-FID), cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), cromatografía de gases con detector de ionización a la flama (GC-FID), espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR), resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN) y medición de viscosidad. Una comparación entre ventajas y desventajas de dichas técnicas se presenta en la Tabla 2 [44 - 54].

Tabla 2. Comparación entre las técnicas de monitoreo para la transesterificación de aceite vegetal a biodiesel.

Técnica	Ventajas	Desventajas
TLC-FID	<ul style="list-style-type: none"> • Detección de ésteres, mono-, di- y triglicéridos • Tiempo de análisis corto (6 min-muestra) 	<ul style="list-style-type: none"> • Baja precisión • Sensibilidad a la humedad • Alto costo
HPLC	<ul style="list-style-type: none"> • Detección de ésteres, mono, di y triglicéridos • Tiempo de análisis corto • No requiere derivatización de la muestra 	<ul style="list-style-type: none"> • Se requieren solventes para determinar compuestos específicos de la mezcla
GC-FID	<ul style="list-style-type: none"> • Detección de ésteres, mono, di y triglicéridos • Tiempo de análisis: 12 min • Uso de columnas baratas 	<ul style="list-style-type: none"> • Derivatización de la muestra • Exactitud dependiente de la tendencia de la línea base y la superposición de señales

NIR	<ul style="list-style-type: none"> • Detección de aceite, ésteres y glicerina • Posee una precisión de 1-1.5% en la distinción de aceite y biodiesel • No se requiere de algún disolvente 	<ul style="list-style-type: none"> • No pueden detectarse niveles bajos de contaminantes según las normas ASTM D 6751 y EN 14214 • Se requieren curvas de calibración
¹ H-RMN	<ul style="list-style-type: none"> • Tiempo de análisis corto comparado con HPLC y GC • No requiere estándares de calibración 	<ul style="list-style-type: none"> • Se requiere algún disolvente deuterado • Costo elevado del equipo y mantenimiento
Medición de Viscosidad	<ul style="list-style-type: none"> • Es rápido y requiere de una sola medición de viscosidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere una curva de calibración y no son posibles mediciones de alta precisión

2.4 Purificación de productos en la producción de biodiesel

Los métodos generales de purificación de productos se basan en la inmiscibilidad del biodiesel y la glicerina, se reporta la formación de dos fases de manera inmediata al suspender la agitación en el reactor, por lo que la mezcla de reacción se hace pasar a un decantador donde se retira el biodiesel. Posteriormente, el biodiesel es sometido a un tratamiento de lavado con agua y finalmente secado [55]. El biodiesel debe cumplir normas internacionales para su mercadeo, como la norma norteamericana EN 14214, que establece que el contenido de esteres totales deberá ser mayor a 96.5 % en peso [46]. La purificación de biodiesel es bien conocida y de manejo público, no obstante, el reto mayor en esta industria ha sido la purificación de la glicerina cruda obtenida como subproducto.

La glicerina cruda, dependiendo del proceso de producción, puede contener alcohol, catalizador, sal, agua, ácidos grasos libres, triglicéridos y éster residuales; por lo que, aunque el glicerol tiene más de 1000 usos, el aprovechamiento de este subproducto requiere de un proceso de purificación especializado [9]. Industrialmente, la purificación comprende etapas de precipitado, filtrado, destilación a vacío e inyección de vapor. De esta manera se produce glicerina grado técnico al 98% en peso. Si se requiere más pureza, la glicerina pasa a una columna de intercambio iónico, que permite la adsorción de sales y colorantes, esto le brinda purzas superiores al 99,5% [8]. Sin embargo, la destilación a vacío resulta de un costo muy elevado porque el glicerol y algunas grasas residuales tienen puntos de ebullición de alrededor de 290 °C. Para la etapa de adsorción existen varios requisitos

que debe cumplir la disolución [8 - 12]; la viscosidad, turbidez y concentración de sal deben ser bajas para evitar altas caídas de presión, saturación inmediata de las resinas empacadas y el uso de columnas de gran diámetro. Una observación adicional importante es que la disolución debe estar libre de impurezas no iónicas como ésteres, aceites y poligliceroles; los cuales envenenan el lecho empacado. Por tanto, se han propuesto otros métodos para purificar el glicerol mediante tratamiento físico-químico, estos métodos se basan en ciclos repetidos de acidificación, neutralización y separación de fases. En estos procesos, la fase rica en glicerol se lava con algún disolvente orgánico con el que presente miscibilidad parcial como éter, tolueno, n-butanol, agua, ciclohexanol o anilina para extraer las trazas orgánicas (Figura 16) [56 - 59].



Figura 16. Extracción líquido-líquido para purificación de glicerina cruda.

2.5 Extracción Líquido-Líquido

La extracción líquido-líquido es la separación de los componentes de una solución líquida por contacto con otro líquido insoluble. Si las sustancias que componen a la solución original se distribuyen de manera distinta entre las dos fases líquidas, existe cierto grado de separación, que puede incrementarse mediante el uso de contactos múltiples. La solución de la cual se va a extraer el soluto se llama *alimentación* y el líquido con el cual se pone en contacto la alimentación se llama *disolvente*. El producto de la operación rico en disolvente se llama *extracto*; el líquido residual de donde se separó

el soluto es el *refinado*. El disolvente es normalmente separado del soluto mediante destilación para ser recirculado y reutilizado [60]. La extracción líquido-líquido se utiliza como método de separación cuando los componentes de la alimentación tienen puntos de ebullición muy cercanos o forman un azeotropo, el soluto presenta descomposición al exponerse al calor y cuando el gasto energético durante la separación por destilación es demasiado elevado [61].

2.5.1 Diseño de la columna de extracción

El diseño de la columna de extracción puede dividirse en los siguientes pasos [60 - 63]:

1. Especificar la composición de la alimentación y la pureza de producto requerida.
2. Seleccionar el tipo de disolvente para extracción. Idealmente el disolvente de alimentación y el de extracción deben ser inmiscibles, el disolvente de extracción debe tener gran afinidad por el soluto. El disolvente debe ser estable e inerte químicamente frente a los demás componentes del sistema, no debe ser tóxico o inflamable, su viscosidad, presión de vapor y punto de congelamiento deben ser bajos, para facilitar su manejo y almacenamiento. Finalmente, el costo del disolvente debe considerarse al proceso. Un disolvente caro debe ser una opción si es más efectivo y fácil de recuperar.
3. Seleccionar el tipo (por lotes o continua) y las condiciones (presión y temperatura) de operación. El equilibrio de fases y la acumulación de residuos es decisiva.
4. Seleccionar el tipo de extractor y de contacto. Es posible seleccionar extractores por etapas inteligentes o extractores diferenciales. Los extractores por etapas inteligentes consisten de tanques agitados y decantadores dispuestos en serie. Un mezclador y un separador constituyen una etapa. A mayor número de etapas se incrementa la efectividad de la separación. Los extractores diferenciales o de contacto continuo consisten en un armazón con provisión para introducir y separar los líquidos. En las torres empacadas, el empaque empuja y distorsiona las gotas de la fase dispersa. El espacio vacío en el empaque se llena con líquido pesado, que fluye en forma descendente y con gotas del líquido ligero formadas en el distribuidor inferior, que ascienden y coalescen para formar una interfase. La posición de la interfase se regula mediante una válvula de control de nivel que sirve para drenado de desechos. Para sistemas con alta tensión interfacial se utilizan extractores a contracorriente agitados mecánicamente, _

como los equipos de contacto Mixto Lightnin CM, los equipos de contacto de disco giratorio (RDC), las columnas de pulso y los extractores centrífugos (Figura 17).

5. Determinar el balance de masa, el número de etapas y condiciones de reflujo
6. Diseño de los aditamentos internos (platos, distribuidores y soportes para empaque).
7. Diseño mecánico: recipiente y piezas internas ajustables.

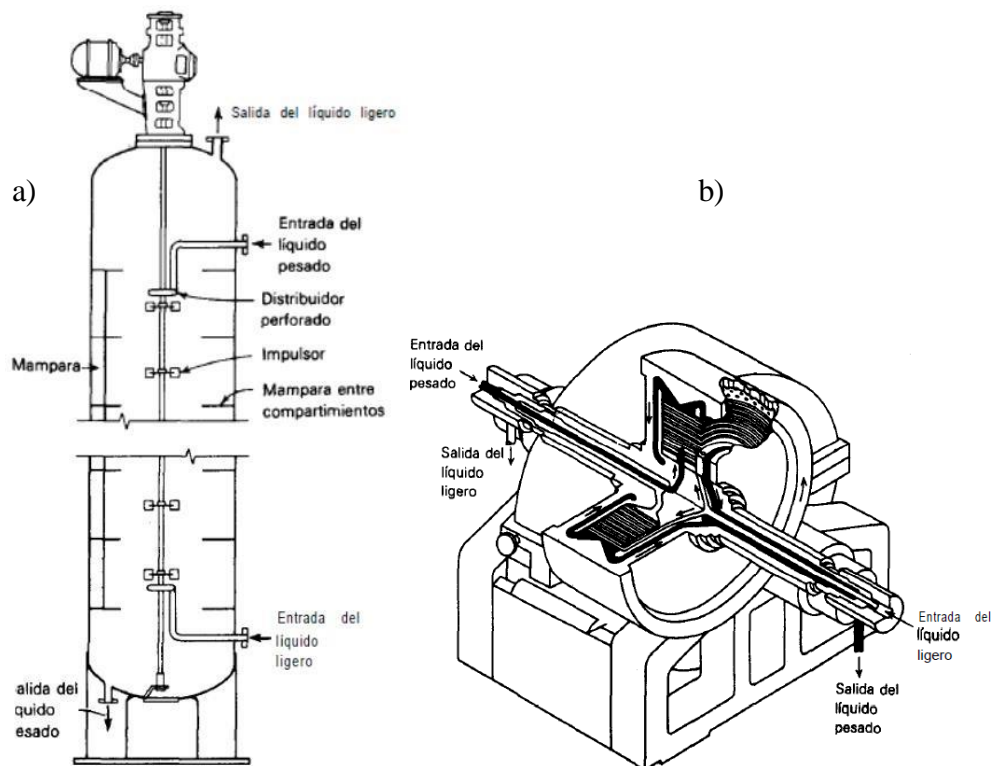


Figura 17. Extractor a) de contacto mixto b) centrífugo.

2.5.2 Balances de masa para extracción por etapas inteligentes

El siguiente análisis considera que cada etapa es una etapa teórica o ideal; por tanto, el extracto y las soluciones de refinado están en equilibrio líquido-líquido (ELL). Cada etapa debe incluir medios para facilitar el contacto de los líquidos insolubles y para separar fácilmente las corrientes de los productos. Por lo tanto, la combinación de un mezclador y un sedimentador puede constituir una etapa.

Extracción en una sola etapa

Puede ser una operación por lotes o continua (Figura 18). La alimentación de masa F (si es por lotes) o F masa/tiempo (si es continua), contiene a las sustancias A y C a X_F , fracción en peso de C . Ésta se pone en contacto con la masa S_1 (o masa/tiempo) de un disolvente, principalmente B , que contiene y_s fracción en peso de C , para dar el extracto en el equilibrio, E_1 y el refinado R_1 , en masa o masa/tiempo.

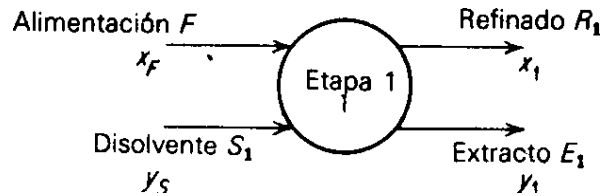


Figura 18. Balance de masa para un extractor de una sola etapa.

Se contempla la recuperación de disolvente a partir de cada corriente de productos. Si el disolvente de inicio es B puro ($y_s = 0$), se grafica en el vértice B (Figura 19), pero como algunas veces se ha recuperado de una extracción previa, contiene un poco de A y de C , como se muestra en la localización de S . Cuando S se agrega a F , se produce en la etapa de extracción una mezcla M_1 que, al asentarse, forma las fases en equilibrio E_1 y R_1 , unidas por la línea de unión a través de M_1 [61].

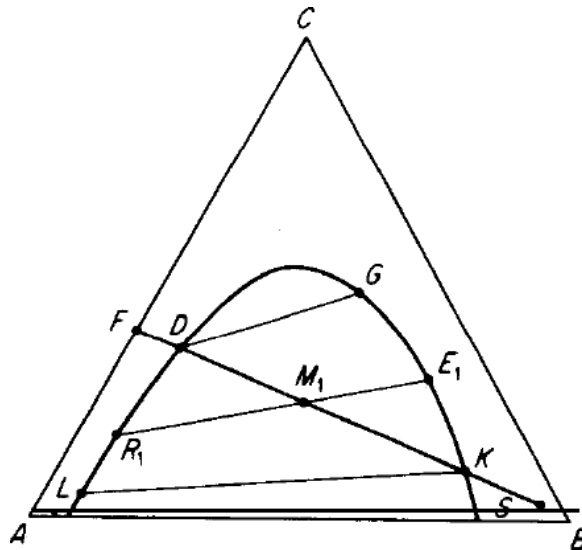


Figura 19. Diagrama ternario para un sistema de extracción en una sola etapa.

El balance de materia total es:

$$F + S = M = E + R \quad (17)$$

Así, el balance para el componente C viene dado por:

$$Fx_F + S_1y_S = M_1x_{M1} \quad (18)$$

Sustituyendo la ecuación 18 en la ecuación 17 se obtiene la regla de mezclado (ecuación 19). En forma alternativa, puede calcularse la cantidad de disolvente para proporcionar cierta ubicación de M_I sobre la línea FS (ecuación 20). Las cantidades de extracto y refinado se pueden calcular mediante la regla de mezclado o mediante el balance de material para C (ecuaciones 21 y 22).

$$\frac{R}{E} = \frac{x_E - x_{M1}}{x_{M1} - x_R} \quad (19)$$

$$\frac{S_1}{F} = \frac{x_F - x_{M1}}{x_{M1} - y_S} \quad (20)$$

$$E_1y_1 + R_1x_1 = M_1x_{M1} \quad (21)$$

$$E_1 = \frac{M_1(x_{M1} - x_1)}{y_1 - x_1} \quad (22)$$

R_I puede determinarse mediante el balance de material total. Puesto que se deben de formar dos fases insolubles en una operación de extracción, el punto M_I debe caer dentro de un área líquida heterogénea, como se muestra en la Figura 20. Así, la cantidad mínima de disolvente se encuentra ubicando M_I en D , que entonces proporcionará una cantidad infinitesimal de extracto en G ; la cantidad máxima de disolvente se encuentra ubicando M_I en K , la cual proporciona una cantidad infinitesimal de refinado en L . El punto L también representa el refinado con la concentración mínima posible de C ; si se requiere un valor menor, el disolvente recuperado S deberá tener una concentración más pequeña de C .

Extracción en varias etapas a corriente cruzada

En la extracción multietapa, el refinado se pone sucesivamente en contacto con disolvente fresco; puede hacerse continuamente o en lotes. La Figura 20; muestra el diagrama de flujo para una extracción en tres etapas.

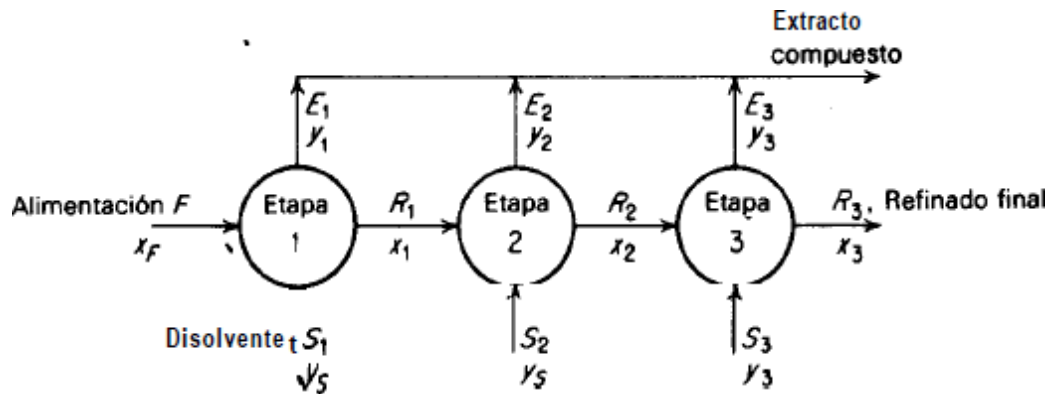


Figura 20. Balance de masa para un sistema de extracción a corriente cruzada

Se obtiene un único refinado final; los extractos se pueden combinar para obtener el extracto compuesto. Pueden utilizarse tantas etapas como se deseen. Los cálculos se muestran en coordenadas triangulares en la Figura 21.

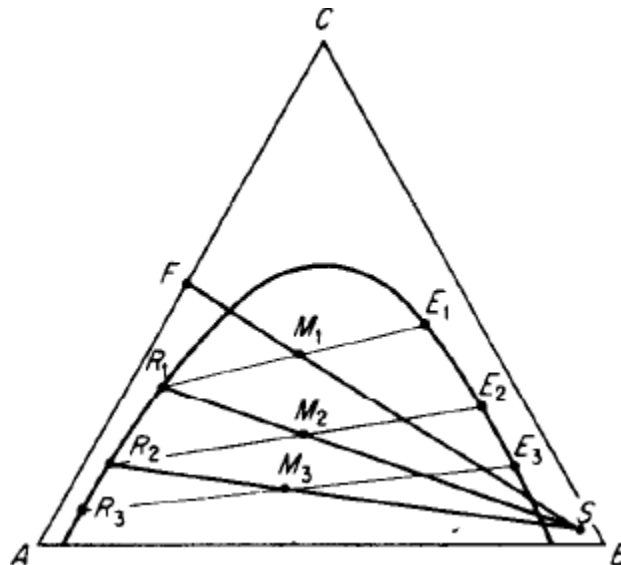


Figura 21. Extracción a corriente cruzada

Todos los balances de materia para una sola etapa se aplican para la primera etapa. Las etapas subsecuentes se trabajan en la misma forma, excepto que la “alimentación” en cualquier etapa es el refinado de la etapa anterior. Entonces, para cualquier etapa n , el balance de masa total y el balance para el componente C vienen dados por:

$$R_{n-1} + S_n = M_n = E_n + R_n \quad (23)$$

$$R_{n-1}x_{n-1} + S_n y_s = M_n x_{Mn} = E_n y_n + R_n x_n \quad (24)$$

Pueden utilizarse diversas cantidades de disolvente en las distintas etapas y aun diferentes temperaturas, en cuyo caso se debe calcular cada etapa con la ayuda de un diagrama de fases a la temperatura apropiada. Para una determinada concentración final del refinado, se utilizará tanto menor cantidad total de disolvente cuanto mayor sea el número de etapas.

Extracción en varias etapas a contracorriente continua

El diagrama de flujo para este tipo de operación se muestra en la Figura 22. Las corrientes de extracto y refinado fluyen de etapa en etapa a contracorriente y proporcionan dos productos finales, el refinado R_{Np} , y el extracto E_1 . Para cierto grado de separación, este tipo de operación requiere menos etapas para una cantidad dada de disolvente, o menos disolvente para un número fijo de etapas que los métodos a corriente cruzada.

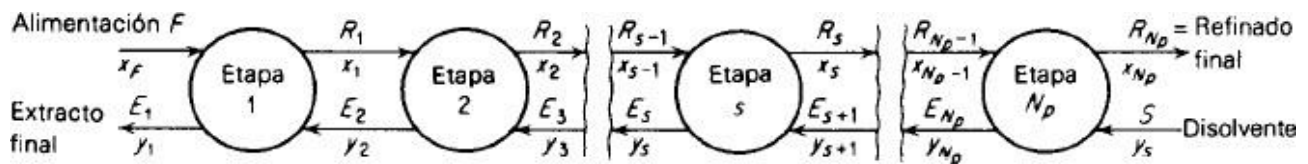


Figura 22. Extracción a contracorriente continua en varias etapas

El tratamiento gráfico se desarrolla en la Figura 23. El balance total de material es:

$$F + S = M = E_1 + R_{Np} \quad (25)$$

El punto M puede ubicarse sobre la línea FS a través de un balance para la sustancia C (ecuaciones 26 y 27):

$$Fx_F + Sy_S = Mx_M = E_1y_1 + R_{Np}x_{Np} \quad (26)$$

$$x_M = \frac{Ex_F + Sy_S}{F+S} \quad (27)$$

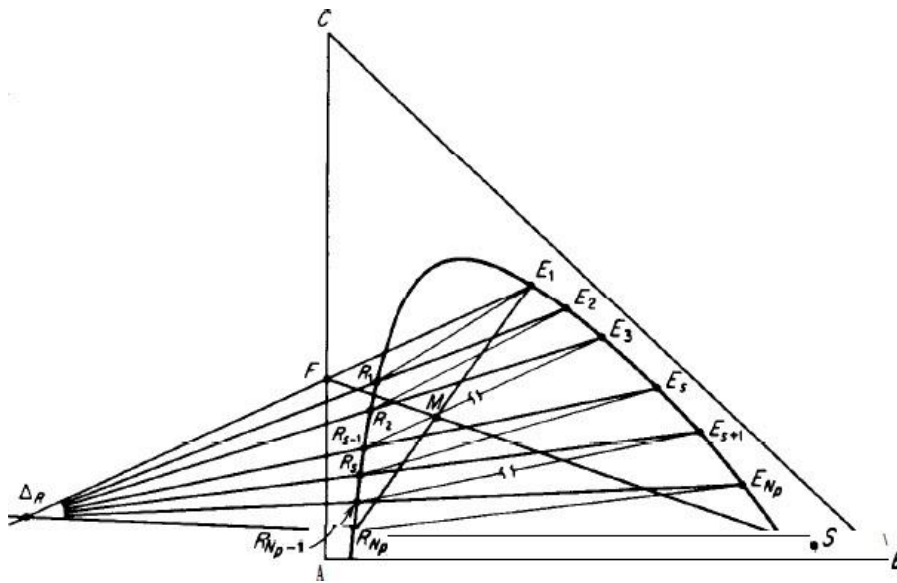


Figura 23. Extracción a contracorriente en varias etapas.

El balance de masa total indica que M debe caer sobre la línea $R_{Np}E_1$. Reordenando la ecuación (25):

$$R_{Np} - S = F - E_1 = \Delta_R \quad (28)$$

Donde Δ_R , un punto de diferencia, es el flujo neto saliente en la última etapa R_p . De acuerdo con la ecuación (26), las líneas extendidas E_1F y SR_{Np} deben de intersectarse en Δ_R , como se muestra en la Figura 24. En algunos casos esta intersección puede ubicarse a la derecha del triángulo. El balance de materia para las etapas S hasta N_p , es:

$$R_{S-1} + S = R_{Np} + E_S \quad (29)$$

$$R_{Np} - S = R_{S-1} - E_S = \Delta_R \quad (30)$$

De tal forma que la diferencia en el flujo entre dos etapas adyacentes cualesquiera (Δ_R) es constante. La línea extendida $E_S R_{S-1}$ debe, por lo tanto, pasar también a través de Δ_R (Figura 23). Entonces, la construcción gráfica, conocida como método gráfico de Hunter y Nash, para determinar el número de etapas de extracción, es como sigue [61 - 63]:

1. Dibujar los datos de equilibrio líquido-líquido en un diagrama triangular. Colocar suficientes líneas de reparto para construir las composiciones en el equilibrio a ser determinadas para cada etapa.
2. Marcar las composiciones de alimentación F y de disolvente S en el diagrama. Únelas con una línea.
3. Calcula la composición de la mezcla M , resultante del mezclado de la alimentación F con el disolvente S . Marca a M sobre la línea dibujada en el paso 2.
4. Marca la composición final del refinado como R_{Np} en la curva de equilibrio.
5. Dibuja una línea a partir del punto R_{Np} a través del punto M . Esto cortará la curva en la composición final del extracto, E_1 . Nota: Si la composición de E_1 es la especificada, dibuja la línea de E_1 a través de M para encontrar R_{Np} .
6. Dibuja una línea de la composición del disolvente, S a través de R_{Np} y extiéndela más allá de R_{Np} .
7. Dibuja una línea de E_1 a través de F y extiéndela para atravesar la línea dibujada en el paso 6, marca la intersección como Δ_R .
8. Encuentra la composición del refinado que abandona la primera etapa, R_1 juzgando la línea de reparto de E_1 . Dibuja una línea desde Δ_R a través de R_1 para cortar la curva en E_2 , el extracto que deja la etapa 2.
9. Repite este procedimiento hasta que suficientes etapas hayan sido dibujadas para alcanzar la composición del refinado final deseado, R_{Np} .

Al ir aumentando la cantidad de disolvente, el punto M que representa el balance global de la planta se mueve hacia S (Figura 24), y el punto Δ_R se aleja hacia la izquierda. A cierta cantidad de disolvente tal que las líneas E_1F y SR , sean paralelas, el punto Δ_R estará a una distancia infinita.

2.5.3 Balance de masa para extractores diferenciales

Puesto que es diferencial el cambio de concentración con la altura de cualquiera de los líquidos al pasar a través del extractor, esta vez la altura de la torre se expresa no en función de las etapas o pasos, sino en función de las unidades de transferencia.

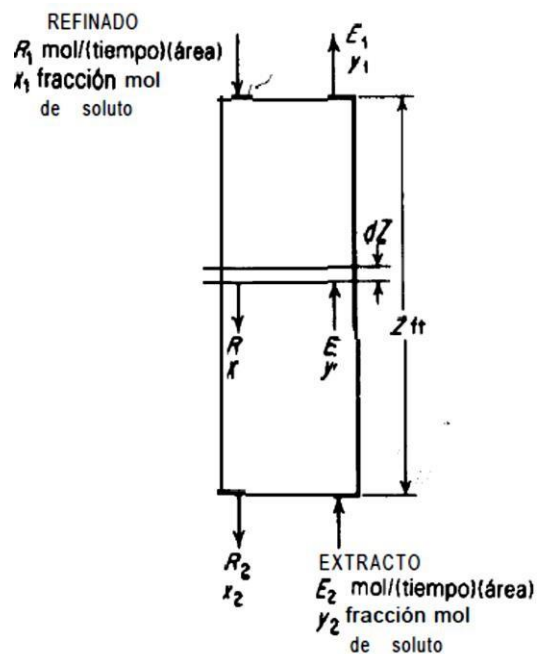


Figura 24. Extractor de contacto continuo.

Considérese el extractor de contacto continuo de la Figura 24. Aunque se muestra que el refinado fluye hacia abajo, como si fuese la fase más densa, se entiende que en algunos casos la fase rica en disolvente, o extracto, será la más densa y entrara en la parte superior. En cualquier caso, el subíndice 1 siempre representará a continuación el final de la torre por donde entra el refinado y sale el extracto; el subíndice 2 indicará en donde entra el extracto y sale el refinado. En este momento no importa qué fase está dispersa y cuál es continua. Si el extracto se alimenta lateralmente, la Figura 30 y las

relaciones que siguen se aplican por separado a cada sección arriba y abajo de la entrada de la alimentación. Durante todo este análisis, a menos que se especifique lo contrario, x y y se referirán a las concentraciones del soluto expresadas como fracciones mol en el refinado y el extracto, respectivamente; flujos del refinado R y del extracto E se expresarán como lb mol/(tiempo) (área de la sección transversal de la torre). Excepto en casos especiales, la transferencia de soluto produce el cambio de la solubilidad mutua de los líquidos en contacto, de forma que en general todos los componentes de los sistemas se transfieren de una fase a otra. Los coeficientes de transferencia de masa del tipo F son capaces de resolver este problema, pero en realidad los conocimientos sobre las rapidezces de transferencia de masa en los extractores son tan limitados que de ordinario puede considerarse solamente la transferencia de un único soluto. Por lo tanto, este análisis se concreta a los casos en que los líquidos son insolubles, en que sólo se transfiere soluto y la solubilidad mutua no cambia. Sin embargo, en la práctica las expresiones desarrolladas son útiles para todos los casos. Entonces, se tiene que son aplicables las ecuaciones de diseño para la absorción de gases. Por lo tanto, para el refinado (que corresponde al gas en la absorción de gases), tenemos las ecuaciones 31 a 33 [61 - 63]:

$$Z = H_{tR} \int_{x_2}^{x_1} \frac{(1-x)_{iM} dx}{(1-x)(x-x_i)} = H_{tR} N_{tR} \quad (31)$$

$$H_{tR} = \frac{R}{F_R a} = \frac{R}{k_R a (1-x)_{iM}} \quad (32)$$

$$N_{tR} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{(1-x)_{iM} dx}{(1-x)(x-x_i)} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{(x-x_i)} + \frac{1}{2} \ln \frac{x-x_2}{x-x_1} \quad (33)$$

Donde x_i es la concentración del soluto en la interfase, a es la superficie interfacial específica para la absorción-desorción en unidades de área/volumen, F_R y k_R son los coeficientes de transferencia de masa para la fase refinado; H_{tR} es la altura de la unidad de transferencia del refinado, N_{tR} es el número de unidades de transferencia del refinado y $(1-x)_{iM}$ es la media logarítmica de $(1-x)$ y $(1-x_i)$. Para el extracto las expresiones correspondientes son:

$$Z = H_{tOE} N_{tOE} \quad (34)$$

$$H_{tOE} = \frac{E}{F_{OEA}} = \frac{E}{K_E a (1-y)^* M} \quad (35)$$

$$N_{tOE} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{(1-y)^* M dy}{(1-y)(y^*-y)} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y^*-y} + \frac{1}{2} \ln \frac{1-y_1}{1-y_2} \quad (36)$$

Donde y^* es la concentración en equilibrio con x . En realidad, se sabe tan poco acerca de los coeficientes de transferencia de masa que las expresiones anteriores son de poca utilidad. Por razones prácticas, aunque no son estrictamente aplicables a menos que la pendiente de la curva en el equilibrio sea constante, generalmente es necesario trabajar con coeficientes globales y unidades de transferencia globales, en general se pueden tomar expresiones homólogas a las aplicables en absorción de gases.

2.6 Procesos de producción de biodiesel

En cuanto a tecnologías aplicadas, CROWN IRON WORKS COMPANY tiene implementado un proceso que consiste en dos etapas en serie de transesterificación, posteriormente el biodiesel es purificado mediante lavado, finalmente se somete a secado y filtrado (Figura 25) [14].

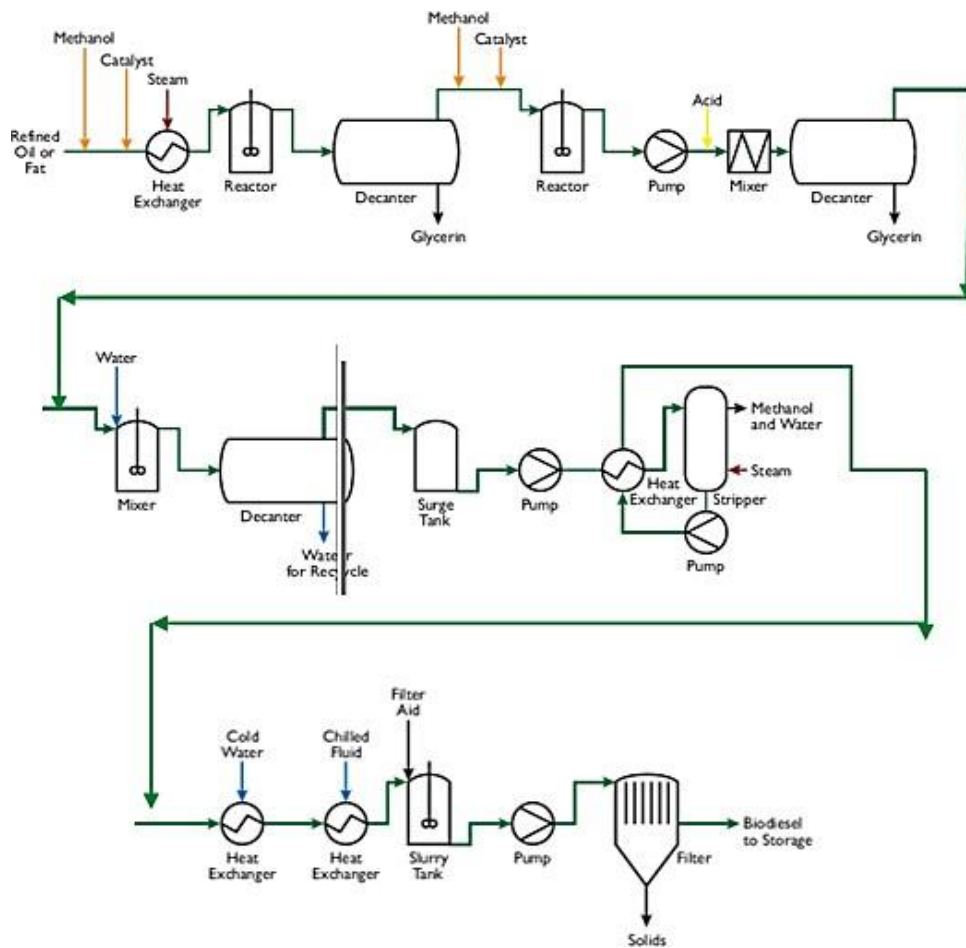


Figura 25. Proceso de producción de biodiesel de Crown Iron Company

Dado que la infraestructura para una nueva tecnología resulta muy costosa, hoy en día también están en pie procesos orientados al uso de instalaciones para refinación de petróleo de previa existencia por ejemplo el proceso UOP de Eni Ecofining TM y el proceso NExBTL de Petrolera Neste. En estos procesos, mediante transformaciones catalíticas de hidroxigenación, descarboxilación e hidroisomerización los triglicéridos son convertidos a una mezcla de isoparafinas con características semejantes a las del diésel de petróleo (green diesel) [13,15, 64 - 66], Figura 26.

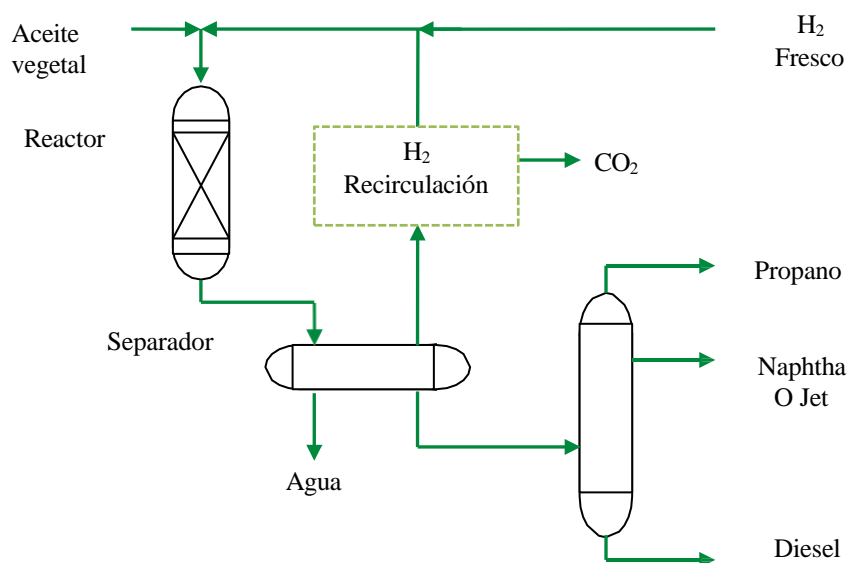


Figura 26. Proceso simplificado de Eno Ecofining TM.

2.7 Parámetros fisicoquímicos para el diseño de procesos de producción de biodiesel

Para el desarrollo de tecnologías de producción de biodiesel, es necesario conocer las propiedades termodinámicas de los compuestos involucrados. Estas propiedades se estiman por métodos experimentales; sin embargo, no siempre es posible tener disponibles los datos precisos del sistema en cuestión. Por otra parte, la experimentación implica tiempo y costo, por lo que es necesario recurrir a métodos predictivos que permiten estimar dichas propiedades con cierta aproximación. Al elegir un método predictivo se toma en cuenta el costo, rapidez, eficacia y exactitud al evaluar las propiedades de componentes puros y mezclas. La mayoría de los métodos reportados para la estimación de propiedades se basan en la contribución de grupos, en ellos se intenta determinar la conducta de una molécula o una mezcla, a condiciones específicas a partir de fragmentos de su estructura molecular. Los métodos más conocidos son: (a) Joback y Reid (JR) [67], donde la propiedad de un compuesto es estimada como la suma de la contribución de grupos simples de primer orden que ocurren en la estructura molecular. Este método provee una rápida estimación, sin embargo, la estructura molecular es sobre-simplificada evitando la distinción de isómeros; (b) Constantinou y Gani (CG) [67], el cual desarrolla la estimación a dos niveles: el nivel básico usa la contribución de grupos de primer orden, mientras el segundo nivel usa una serie de grupos de segundo orden teniendo a los grupos de primer orden como bloques de construcción, lo que hace posible la distinción de isómeros; y (c) Marrero y

Gani (MG) [67], cuyo método incluye tres niveles. El tercer nivel provee más información estructural acerca de fragmentos moleculares, lo que permite la estimación de compuestos complejos heterocíclicos y de cadena larga.

2.8 La Teoría de los Funcionales de la Densidad

Existe otro nivel de predicción de propiedades termodinámicas que se basa en la estructura electrónica de las moléculas denominado Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), que es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. El funcional contempla a la energía cinética de los electrones no interaccionantes, la interacción núcleo-electrón, la energía de repulsión electrón-electrón, una corrección a la energía cinética derivada de la naturaleza interaccionante de los electrones y todas las correcciones no clásicas para la energía de repulsión electrón-electrón [68].

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] \quad (37)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer permite considerar que la velocidad de los electrones es mucho mayor que la de los núcleos y permite sustituir los últimos dos términos de la ecuación 37 por el término E_{xc} conocido como energía de intercambio y correlación. Término que constituye un ajuste semi empírico para distintos sistemas moleculares y que permite la generación de diferentes funcionales con diferentes grados de aproximación. Este enfoque aún no ha sido estudiado ampliamente para la predicción propiedades termodinámicas y parámetros fisicoquímicos necesarios para el diseño de los equipos de producción de biodiesel y glicerol en la literatura internacional.

Mediante la DFT es posible estimar la energía de activación de una reacción, necesaria para el diseño de un reactor. Para ello se optimizan las estructuras de los compuestos utilizados en fase gas. Posteriormente se calcula la energía de solvatación de los compuestos en el disolvente empleado para la reacción. En este procedimiento, la superficie de los solutos se divide en pequeños segmentos y se escanea la carga correspondiente a estos segmentos en el disolvente, que se coloca como un continuo dieléctrico. Posteriormente se simula la reacción química y se mide la energía del sistema en función

de la distancia hasta formar el intermediario de la reacción. Se analiza la energía de todos los posibles intermediarios y el punto de energía más alto representa al estado de transición que corresponde a la energía de activación de la reacción global [69 - 72].

La Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) junto con el modelo de solvatación implícita de Cosmothermx constituyen una poderosa herramienta para la estimación de otros parámetros fisicoquímicos, tales como: energías libres de Gibbs, potenciales químicos, coeficientes de actividad equilibrios líquido-líquido y líquido-vapor. Parámetros necesarios para el diseño de los procesos de separación subsecuentes a la reacción. Esto implica, además de la optimización de la estructura molecular de cada compuesto y cálculos de energía de solvatación por DFT, del almacenamiento de los datos de las optimizaciones en un archivo llamado "archivo Cosmo". Este archivo contiene también el área de superficie del compuesto, inducida por su polarización en el disolvente. Entonces, Cosmothermx asigna cargas electrostáticas a la molécula y es tratada como un conductor eléctrico, cuyas interacciones por contacto con otros conductores optimizados pueden ser conocidas, por lo que cualquier mezcla puede investigarse sin ningún cálculo químico cuántico adicional permitiendo estimar las propiedades mencionadas [26, 73 - 76].

3 Hipótesis

3.1 Propuesta del presente trabajo

La hipótesis planteada al inicio de la presente investigación, es que era posible optimizar el proceso de producción de biodiesel a partir del aceite de ricino por catálisis alcalina homogénea, mediante la integración de un OFR como equipo de reacción y la integración de un extractor líquido-líquido como equipo de purificación para la glicerina cruda.

4 Objetivos

4.1 Objetivo general

El presente trabajo se propuso mejorar el proceso de producción de biodiesel por catálisis alcalina homogénea del aceite de *ricino* a biodiesel mediante la implementación de un OFR como equipo de reacción y la integración de un extractor líquido-líquido para purificación del glicerol producido.

4.2 Objetivos particulares

1. El primer objetivo al inicio de la investigación fue analizar la viabilidad de uso del aceite de *ricino* para la optimización de la producción de biodiesel propuesta.
2. Como segundo objetivo se propuso determinar el equilibrio de fases glicerol-ricinoleato de metilo-acetona de forma teórica y experimental
3. El último objetivo fue, con base en los resultados del primer y segundo objetivo, diseñar el reactor y la torre de extracción líquido-líquido propuestos.

5 Metodología

5.1 Transesterificación alcalina homogénea del aceite de ricino a biodiesel

Para la realización del presente estudio se utilizaron las siguientes sustancias, materiales y equipos en los procedimientos que a continuación se detallan:

Sustancias. Metanol, acetona, hexano y cloroformo se adquirieron de Chemicals Guilps S.A. de C.V., todos de grado industrial (99.9% de pureza), el aceite de ricino se compró de Aromas Sabores y Colores S.A. de C.V. (88% de ácido ricinoleico), carbón activado en polvo (malla-100) se adquirió de Sigma-Aldrich, sulfato de sodio anhidro, grado técnico, se adquirió de Alpha Reactivos, hidróxido de sodio de Fermont (98,9% de pureza), glicerol estándar se adquirió de Sigma-Aldrich (99.5 +% de grado espectrofotométrico), tanto agua-*d* (99.9% de pureza) como cloroformo-*d* (99.8% de pureza) se adquirieron de Sigma-Aldrich y HCl concentrado se compró de Meyer (37% de pureza). Todos los materiales se usaron sin purificación adicional, excepto el metanol, que se destiló antes de usarse para las reacciones.

Materiales. Dos parrillas eléctricas Cimarec, matraz de bola (125 mL), 1 embudo de separación, 1 condensador de reflujo con rotavapor R-3, 4 agitadores magnéticos y 5 tubos de $^1\text{H-RMN}$ -, 14 viales Fisher de 15 ml, papel filtro de fibra de vidrio, Kitasato con filtro de porcelana y bomba de vacío buchi V-700 $1,8 \text{ m}^3/\text{h} < 10 \text{ mbares}$

Equipos. Espectrómetro de resonancia magnética nuclear BRUKER de 500 MHz, espectrómetro de masas JEOL JMS AX505HA y espectrómetro UV-Vis Cary-5000.

La metanólisis del aceite de ricino se realizó conforme lo marca un estudio previo [36]. Para la reacción se utilizó una relación molar 1/6/0.2 de aceite de ricino, metanol e hidróxido de sodio; respectivamente. La reacción se llevó a cabo durante 1 hora a $59 \text{ }^\circ\text{C}$ y 700 rpm. En cuanto al procedimiento, el NaOH fue previamente mezclado con el metanol para formar metóxido de sodio; posteriormente, se agregó el aceite y la mezcla se calentó hasta fijar el sistema a la temperatura deseada. Acto seguido se encendió el agitador tomando este punto como el inicio de la reacción, la reacción finalmente se neutralizó con ácido clorhídrico concentrado, en este paso se conservó el agitador durante 15 min a 700 rpm y finalmente los productos de la reacción se colocaron en un embudo de separación para su decantación.

5.1.1 Determinación del estado de transición de la transesterificación del aceite de ricino a biodiesel

Primero se generaron los conformeros de la triacetina y del acetato de metilo con una búsqueda conformacional, usando MMFF implementado en MOE [77, 78]. Posteriormente se seleccionó a los conformeros, de acuerdo a su distribución de Boltzmann [79], para representar al triglicérido de ácido ricinoleico. Posteriormente se simuló el ataque nucleofílico de la triacetina, de la reacción de transesterificación, utilizando al grupo metóxido como grupo entrante. La energía en TS fue evaluada con base en la distancia entre los reactivos hasta formar el intermediario activo. Para considerar el efecto del disolvente, se simuló también el ataque nucleofílico a la molécula de acetato de metilo, agregando de forma gradual moléculas de metanol implícitas al medio de reacción, para determinar

el cambio de energía en TS. También, los estados de transición fueron optimizados. Para este estudio se utilizó la DFT a un nivel de cálculo M06 con 6-311+G(d,p) mediante Gaussian 09 [69 - 72].

5.2 Procedimiento de purificación de productos de reacción

El ácido clorhídrico utilizado para el neutralizado de la reacción indujo la separación de los productos en dos fases. Una fase ligera, rica en biodiesel y una fase pesada, rica en glicerol. El procedimiento para refinar el biodiesel es bien conocido y se encuentra reportado en la literatura [36, 55] por lo que en el presente apartado se describe únicamente el proceso de purificación realizado para la fase pesada.

La glicerina cruda separada mediante el embudo de separación, fue filtrada y colocada en el rotavapor, operando con vacío 15 min a 65 °C para retirar el metanol residual. A la glicerina, libre de alcohol se le agregó 200% en volumen de acetona y se lavó durante 15 minutos a 700 rpm [80]. Posteriormente, la mezcla se dejó a decantar durante 7 hr y se separó la fase pesada que corresponde al glicerol. El glicerol obtenido fue filtrado para retirar la sal precipitada. Este proceso se repitió 5 veces para retirar el mayor contenido de sal posible. Después de los lavados, la acetona fue retirada con el rota vapor a 55 °C operando con vacío durante 15 min.

Para la decoloración del glicerol, en el presente trabajo se utilizaron relaciones que van desde el 20% hasta el 60% en peso de carbón activado. Para realizar la adsorción también se evaluaron dos sistemas, uno utilizando el Kitasato y otro utilizando un tubo de 5 mm de diámetro interno (Figura 27).



Figura 27. Decoloración de glicerol en sistema de columna a vacío.

Para el proceso final de secado del glicerol se realizaron varias pruebas. En la primera se utilizó el rota vapor trabajando a sus máximas condiciones de operación (95 °C, rotación nivel 10 y vacío) durante una hora. En una segunda prueba se fabricó un secador rotatorio (Figura 28), se utilizó malla molecular, hidróxido de sodio y sulfato de sodio como desecantes en una trampa de vapor que formó un sistema cerrado con la bomba de vacío. La bomba de vacío operó durante 1 hora, suministrando 1.8 m³/h de aire, que fue calentado en el medio circundante de la muestra a 70 °C. En una tercera prueba se utilizó 20% en peso de alumbre para cristalizar el agua residual. Finalmente, en otra prueba, a las muestras ya secadas con el rota vapor se les agregó 20% en peso de sulfato de sodio, se filtraron y se conservaron dentro de una estufa con aire caliente a 100 °C durante 2 días. El análisis de las muestras purificadas se realizó mediante ¹H-RMN, UV-vis y EM. Para medir el contenido de éster en el glicerol se utilizó agua-*d* como disolvente (534 mM). Para la decoloración de la muestra y medición en el equipo de UV-vis se empleó etanol como blanco, en una relación en volumen glicerol/etanol 1/2. Para el análisis de la muestra por EM se utilizó la técnica de impacto electrónico.



Figura 28. Secador rotatorio de glicerol.

5.2.1 Determinación del equilibrio de fases glicerol-acetona-biodiesel

Para esta etapa, se prepararon mezclas con el glicerol purificado, acetona y biodiesel de acuerdo al diseño de experimentos de la Tabla 3. Las mezclas se agitaron a 700 rpm durante 15 min. Posteriormente las mezclas se dejaron decantar durante 24 h. en jeringas de plástico hasta que la separación de fases fue completa. Todas las mezclas presentaron separación en dos fases, excepto la mezcla 5, la cual permaneció como monofásica. Posteriormente, muestras de 0.03 g fueron tomadas de cada fase para su análisis por $^1\text{H-RMN}$ utilizando agua-*d* como disolvente para la fase pesada y cloroformo-*d* para la fase ligera. Las mezclas de la Tabla 3 se realizaron a 8, 17 y 26 °C y se realizaron tres réplicas de cada temperatura. El promedio de las mediciones fue utilizado para calcular las fracciones en mol de los componentes en cada fase.

Tabla 3. Pesos en gramos de biodiesel, acetona y glicerol.

Mezcla	Biodiesel	Acetona	Glicerol
1	1	1	1
2	0.5	1	0.5
3	1	0.5	0.5
4	0.5	0.5	1
5	1	1	0
6	0	1	1
7	1	0	1

5.2.2 Determinación teórica del equilibrio de fases glicerol-acetona-biodiesel

Esta metodología consistió de varios pasos. Como primer paso se generaron los confórmeros correspondientes al ricinoleato de metilo con una búsqueda conformacional, usando MMFF implementado en MOE [77, 78]. Posteriormente se seleccionó a los confórmeros más representativos y se les relajó con DFT a un nivel de cálculo BP86/TZVP y el modelo de solvatación implícita de COSMO-RS (Figura 29) [73 - 76]. En este modelo, se genera una distribución de cargas en el ricinoleato de metilo que lo polariza y se coloca en un continuo dieléctrico adyacente que simula al disolvente. De este proceso, se obtiene una distribución de cargas en la superficie del disolvente, correspondiente a las cargas del soluto. Esta distribución de cargas, junto con el área de la superficie y el volumen de la cavidad formada por el soluto son almacenadas en un archivo llamado *cosmo*. La información almacenada en el archivo *cosmo* es usada para determinar los coeficientes de actividad del soluto y el disolvente con el programa Cosmothermx. Una vez que el archivo para algún componente en particular está listo, cualquier mezcla de componentes puede ser investigada.

Adicionalmente, para cuantificar el efecto de las diferentes conformaciones moleculares del soluto, este estudio también incluye la correspondiente distribución de Boltzmann para el ricinoleato de metilo, de acuerdo a la ecuación 38 [79].

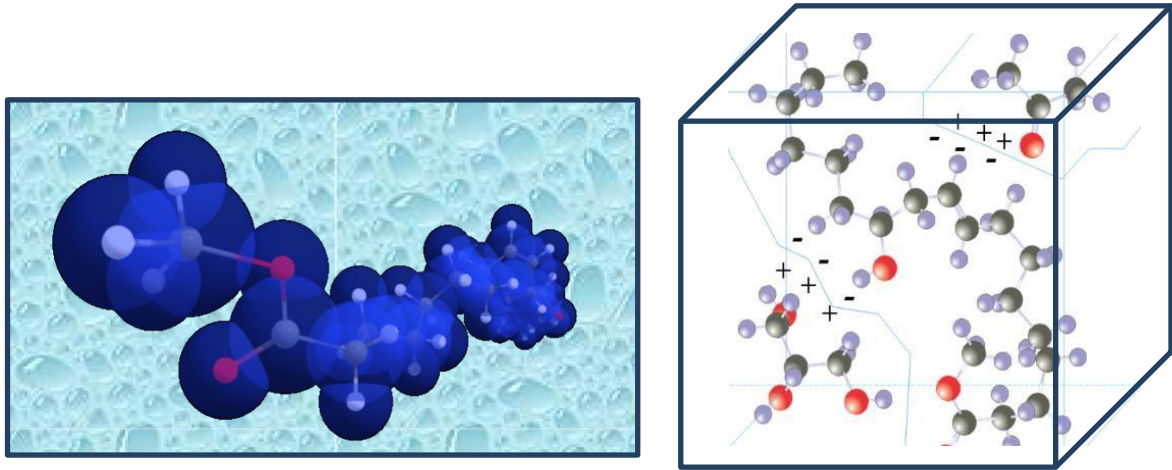


Figura 29. Modelo de solvatación implícita de COSMO-RS.

$$P_{ci} = \frac{e^{\left(\frac{-E_i}{kT}\right)}}{\sum_i^N e^{\left(\frac{-E_i}{kT}\right)}} \quad (38)$$

Donde T es la temperatura, k es la constante de Boltzmann, E_i es la energía libre de Gibbs relativa del conformero “ i ” en el disolvente y P_{ci} es la probabilidad del conformero.

Finalmente, se calcularon los coeficientes de actividad de la acetona en diversos disolventes para el lavado de glicerol, esto con el fin de clarificar las ventajas ofrecidas por el sistema de lavado reportado en este trabajo respecto a otros reportados en la literatura [56 - 59].

5.3 Diseño del sistema de reacción

Con base en las condiciones de operación de la cinética y la velocidad de producción reportada en un estudio previo [36] se evaluó el balance de masa en el reactor y los números adimensionales Re_o , Re_n , Re_i y St . Las ecuaciones de diseño de los equipos se tomaron de la literatura de acuerdo a lo detallado en el apartado 2.2. El dimensionamiento del OFR se realizó con base en la semejanza estructural y de flujo con las ecuaciones de diseño de un PFR [34, 35]. Los datos obtenidos para el diseño del reactor fueron comprobados en el simulador de procesos comercial ASPEN HYSYS V.11^(R). Para modelar al

aceite y al éster, se creó un grupo hipotético, cuyas propiedades termodinámicas fueron ya estimadas por el método de contribución de grupo de Marrero y Gani en la literatura [67].

5.4 Diseño del sistema de extracción

Para el caso de diseño del extractor líquido-líquido, se realizó la regresión de los datos de ELL, obtenidos durante el desarrollo del objetivo 2, para obtener los parámetros de interacción binaria característicos del equilibrio de fases. Para esta tarea se utilizó el paquete de estimación de propiedades del simulador de procesos comercial ASPEN PLUS y el modelo de actividad NRTL [81]. Los datos de ELL se graficaron en un diagrama ternario y el número de etapas de extracción fue determinado por el método gráfico de Hunter y Nash, descrito en el apartado 2.5.2 [60 - 63]. Con base en la producción requerida reportada para un estudio previo [36], se determinó el balance de masa, la capacidad de procesamiento requerida por el extractor y su dimensionamiento.

6 Resultados y discusión

6.1 Reacción de transesterificación del aceite de ricino a biodiesel

La reacción de transesterificación de aceite de ricino a biodiesel se realizó 20 veces, por lotes de 50 gramos de aceite, por cada lote se obtuvo un promedio de 7 gramos de glicerina cruda. Para la purificación de la glicerina cruda se almacenaron 5 lotes continuos, que correspondieron a un intervalo de producto de entre 25 y 30 gramos de glicerina cruda, la variación en el peso se debió a la pérdida de metanol por los días de acumulación de los 5 lotes. Las condiciones de reacción fueron descritas en el apartado 5.1. Para obtener la máxima pureza de biodiesel para el posterior estudio de ELL, a un solo lote, se le aplicó un segundo paso de reacción-purificación tal como se describe en un trabajo previo [36]. De la revisión en la literatura, se determinó que el aceite de ricino fue la elección adecuada para los objetivos planteados en el presente proyecto. De las altas velocidades de reacción alcanzadas en los procesos de producción de biodiesel, se concluyó que podría ser diseñado un sistema de reacción con gran capacidad de conversión (90%), que empleara poco tiempo de residencia (13 min) en un volumen de reactor mínimo. La baja energía de activación y la baja temperatura de reacción brindaron posibilidad de realizar el proceso a una temperatura ambiente (26 °C), a nivel local, lo que

hizo más atractiva la elección del insumo, debido a la simplificación del diseño del reactor, por no tener la necesidad de proveer una chaqueta de enfriamiento-calentamiento. La alta solubilidad del aceite en metanol, indicó que era posible obtener condiciones de mezclado optimas mediante un OFR. Finalmente, la composición característica del aceite de ricino, que consta en su mayoría por ácido ricinoleico (90%) propiciaron el uso de métodos de estructura electrónica, como la DFT y el método de solvatación implícita de COSMO-RS. La composición del aceite facilito el uso de pocos componentes para las simulaciones [5, 26, 29, 36, 74, 75].

6.1.1 Estado de transición de la reacción de transesterificación del aceite de ricino a biodiesel

Para modelar a la molécula de triricinoleina se utilizó triacetina (Figura 30), porque de acuerdo a la literatura el aumento en la longitud de cadena no genera cambios significativos en el estado de transición [69].

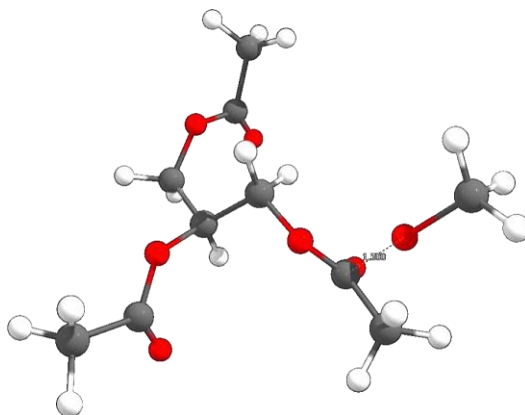


Figura 30. Ataque nucleofílico de la triacetina.

La altura de barrera energética obtenida (Tabla 4) para el TS correspondiente al ataque nucleofílico de la triacetina por parte del grupo metóxido corresponde a 4.4 Kcal/mol (18409 kJ/mol) a una distancia de 1.34 angstroms.

Tabla 4. Altura de barrera energética para el ataque nucleofílico de la triacetina

Distancia (angstroms)	Energía (Kcal/mol)
1.5	0.125
1.46	0.209
1.42	0.822
1.38	2.146
1.34	4.400
1.3	0.000

Los valores para la energía de solvatación y energía electrónica a distintos niveles de cálculo se presentan en la Tabla 5 junto con su correspondiente distribución de Boltzmann. Los resultados muestran que las energías electrónicas obtenidas con los funcionales M06 y PBE son consistentes y que los conformeros 2 y 5 tienen la mayor contribución en las propiedades fisicoquímicas de la triacetina.

Tabla 5. Distribución de Boltzmann para los conformeros de la triacetina

Funcional	E_i (Kcal)			P_{ci} (%)		
	PBE	B3LYP	M06	PBE	B3LYP	M06
Confórmero 1	1.78	1.93		16.43	14.00	
Confórmero 2	1.78	1.93	1.16	16.43	14.00	40.19
Confórmero 3	2.81	2.97	2.56	2.90	2.43	3.79
Confórmero 4	2.81	2.97	2.60	2.90	2.43	3.52
Confórmero 5	1.00	1.00	1.00	61.33	67.15	52.51

Aunque el valor obtenido para la energía en el estado de transición del ataque nucleofílico de la triacetina de 18409 J/mol se encuentra dentro del orden de magnitud para la energía de activación de diversos aceites; la energía de activación para el aceite de *jatropha curcas* es de 20116 J/mol y para el aceite linaza es de 26652 J/mol [82], una característica especial de la tricinoleína es que contiene un grupo hidroxilo en el carbono 9 de su cadena alquílica (Figura 31), esta característica le brinda la capacidad de generar puentes de hidrógeno o momentos dipolares que alteran su estado de transición. El valor reportado para la energía de activación del aceite de ricino es de 304 J/mol, este valor es

alrededor de 66 veces inferior que el reportado para otros aceites [83], no obstante, no se ha reportado una explicación basada en métodos de estructura electrónica de este hecho.

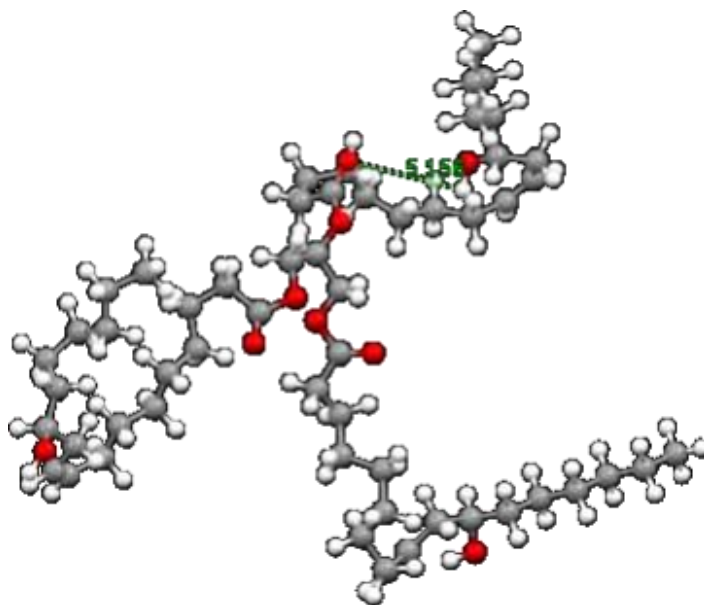


Figura 31. Estructura molecular de la triricinoleina.

Al modelar a la molécula de triricinoleina mediante la molécula de acetato de metilo en un medio de solvatación implícita se encontró que la barrera energética en el TS (1.07 kcal a 2.16 angstroms) del ataque nucleofílico se incrementa en proporción directa al número de moléculas de metanol presentes en el medio de reacción (Figura 32), es decir, conforme existe mayor cantidad de alcohol en el medio circundante, la energía necesaria para el ataque nucleofílico por parte del grupo metoxi se incrementa. Una conclusión que se puede deducir de este hecho es que la energía de activación tan baja del aceite de ricino se debe a la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo hidroxilo de la cadena alquílica del triglicérido y el grupo carbonilo de su cadena glicerídica (Figura 31), lo que genera un impedimento estérico que inhibe la presencia de metanol en el estado de transición.

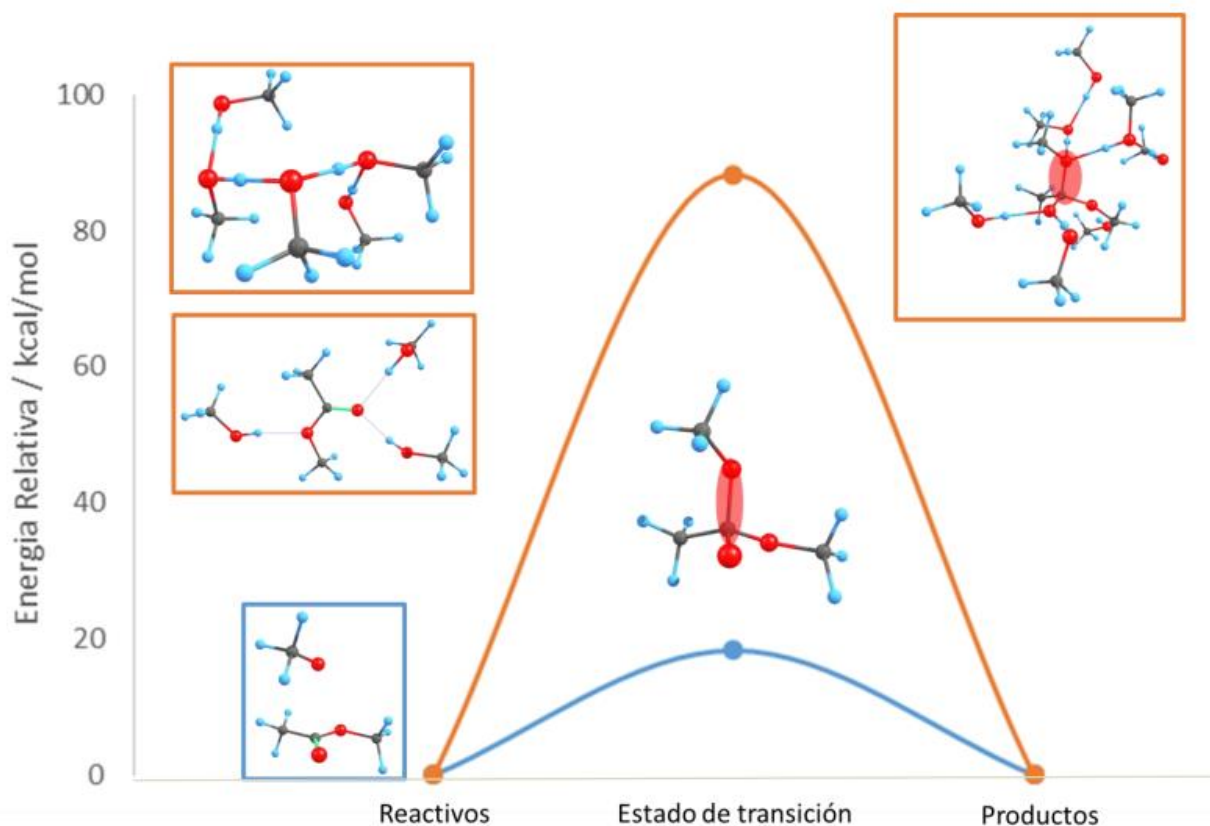


Figura 32. Estado de transición del acetato de metilo, solvatación implícita.

6.2 Caracterización de la glicerina cruda obtenida

La glicerina cruda obtenida después de la reacción es un líquido naranja oscuro y viscoso. La Figura 33a muestra una comparación entre los espectros UV-Vis para el biodiesel, la glicerina cruda y la glicerina comercial. La Figura 33a muestra que la glicerina cruda exhibe transiciones $n \rightarrow \sigma^*$, $n1 \rightarrow \sigma^*$, $n2 \rightarrow \sigma^*$, $n1 \rightarrow \pi^*$ y $n2 \rightarrow \pi^*$ debido al agua residual, metanol, ácidos grasos libres y éster en la muestra. Como resultado hay una alta absorbancia para la glicerina cruda en la región visible (Figura 33b), comparada a la glicerina comercial, esto es debido a su color. Debido a la ligera diferencia entre las absorbancias de la glicerina comercial y la glicerina cruda a bajas concentraciones (0.03 g/ml) en la región visible, fue necesario elevar la concentración de la muestra usada para la medición a 0.3 g/ml para propósitos de colorimetría. Por esta razón, la Figura 33a muestra absorbancias fuera de la ley de Beer-Lambert [84].

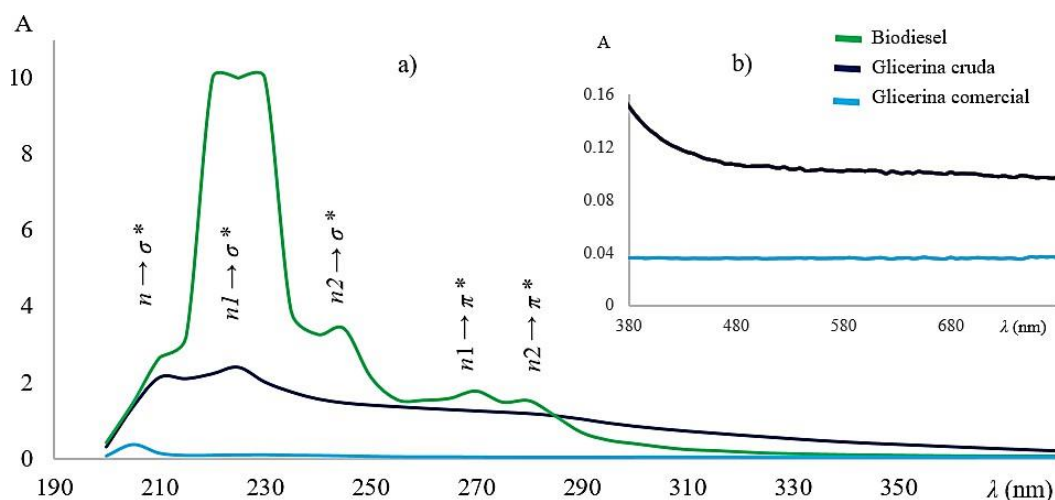


Figura 33. UV-Vis del biodiesel, glicerina cruda y glicerina comercial a) región UV b) región visible

El espectro de masas para la glicerina cruda (Figura 34) muestra una relación masa/carga (m/z) igual a 93 correspondiente al ion molecular del glicerol. Las relaciones m/z 15, 31, 43, 61 y 75 corresponden a su patrón preferencial de fragmentación debido a la ionización del electrón (IE). Las relaciones por arriba de 93 indican la presencia de iones contaminantes producidos por hidrocarburos más pesados que el glicerol como ésteres residuales, glicéridos o jabones. La relación m/z de 28 pertenece a nitrógeno en el equipo. La relación m/z de 18 pertenece a agua, principalmente proveniente de la neutralización del catalizador de la reacción.

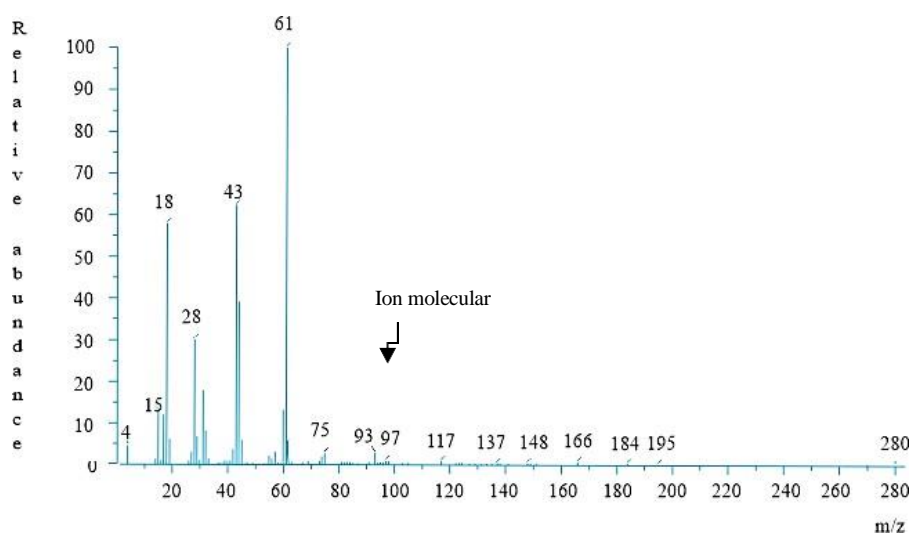


Figura 34. EM de la glicerina cruda

El contenido de agua en la muestra puede ser estimado mediante la comparación de la intensidad de las relaciones m/z 61 y 18, que corresponden a las líneas base de los patrones de fragmentación del glicerol y agua, respectivamente (Figura 34 y Figura 35). Así, por cada 100 moléculas de glicerol, existen 58 de agua [85].

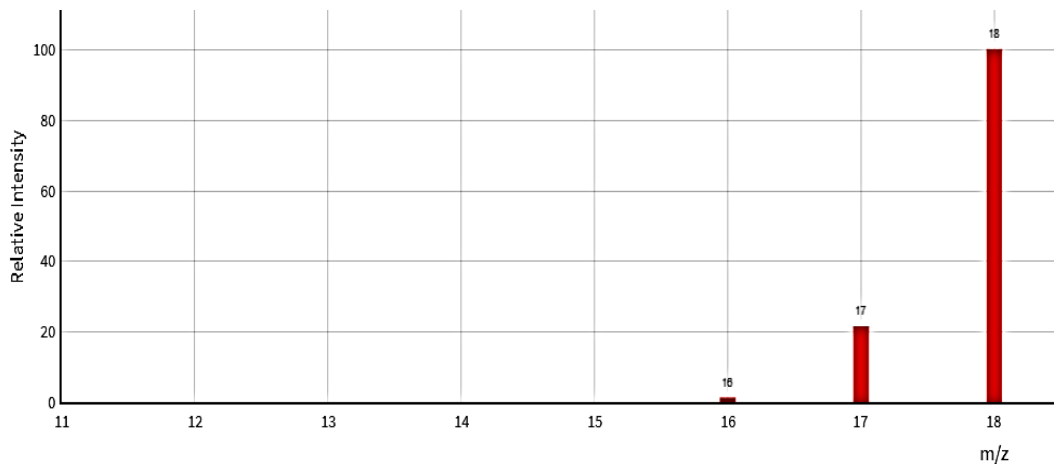


Figura 35. Espectro de masas del agua.

La Figura 36 muestra el espectro de ^1H -RMN de la glicerina cruda obtenido. Se determinó que la señal en 3.6 ppm corresponde al protón metino del glicerol y su cuantificación por cada molécula corresponde un valor de uno (Figura 37c). Las señales en el intervalo de desplazamiento químico de 1.8 a 2.2 ppm corresponden a los protones del éster etiquetados como 5,7 y 10 tanto de la Figura 37a como de la Figura 37b, su cuantificación total por cada molécula de biodiesel corresponde a un valor de 6. La señal en 3.2 ppm en la Figura 36 indica la presencia de metanol, que debe poseer un valor de 3 por cada molécula de alcohol presente en la mezcla. De acuerdo con la Figura 37a, la ausencia de la señal de protones glicéricos en 4.2 ppm indica la ausencia de aceite (tri, di o mono glicéridos) en la glicerina cruda [36].

La relación entre la integración de las señales de la Figura 36 y el valor de sus protones P_i indica que por cada mol de glicerol existen 0.04 moles de metanol ($0.12/3$) y 0.083 moles de éster (suma de 0.15, 0.18 y 0.17 entre 6). El resultado de las réplicas de las integraciones se presenta en la Tabla 6.

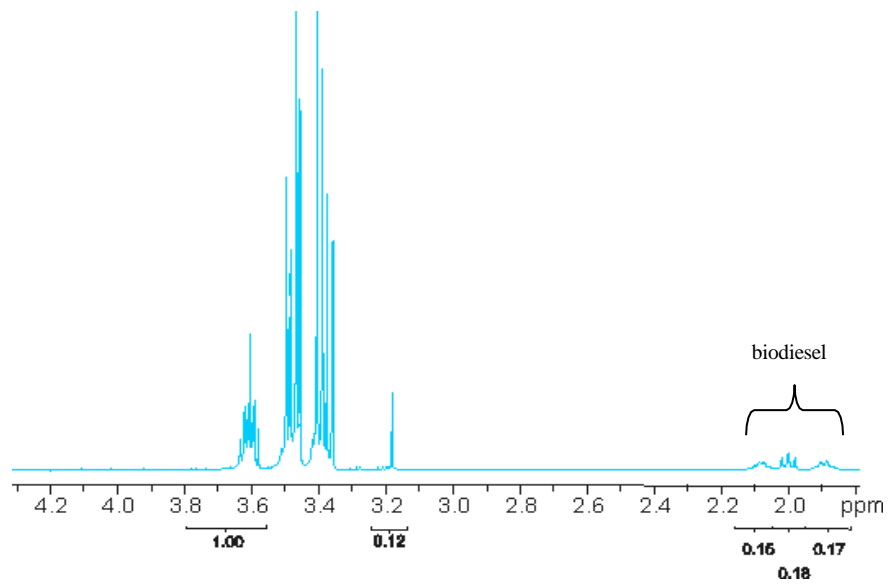


Figura 36. Espectro de ^1H -RMN de la glicerina cruda.

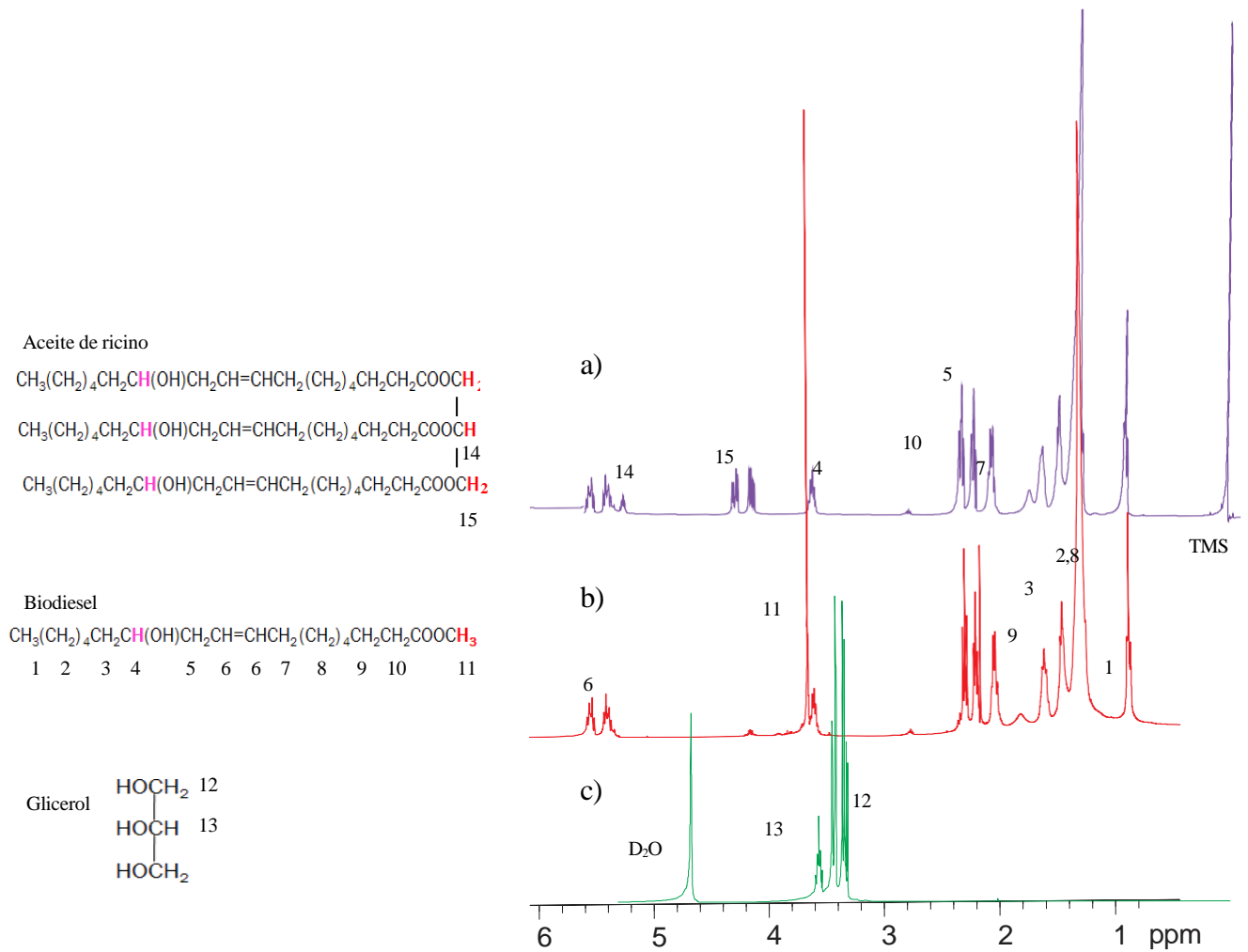


Figura 37. Espectro de ^1H -RMN del a) aceite de ricino, b) biodiesel y c) glicerol.

Tabla 6. Réplicas de medición de la glicerina cruda por ¹H-RMN

	GLICEROL	METANOL				BIODIESEL
	1	0.12	0.15	0.18	0.17	0.5
	1	0.13	0.14	0.18	0.18	0.5
	1	0.13	0.13	0.18	0.18	0.49
Promedio	1	0.12	0.14	0.18	0.17	0.49
Moléculas	1	0.04				0.08

Mediante los espectros de ¹H-RMN no es posible medir el contenido de agua en las muestras debido a la interacción con el agua-*d* usada como disolvente. La Tabla 7 resume la composición obtenida tanto por MS como por ¹H-RMN para la glicerina cruda. El contenido de cloruro de sodio, que no es detectable por MS o por ¹H-RMN se calculó con base al contenido de agua y la máxima solubilidad de sal en la misma, que es de 0.36 g/ml [10].

Tabla 7. Resumen de la composición de la glicerina cruda

	Moles	%
Glicerol	1.00	66.69
Éster	0.08	17.91
Agua	0.58	7.56
Metanol	0.04	0.93
Cloruro de sodio	0.16	6.91

6.3 Caracterización de la glicerina purificada

La Figura 38 muestra los espectros de UV-Vis para la muestra mejor purificada de glicerina cruda y la glicerina comercial. Es notable que, aunque una decoloración aun superior que la de la glicerina comercial ha sido lograda (Figura 38b), la absorbancia de la transición $n \rightarrow \sigma^*$ se encuentra aún en un valor muy alto (Figure 38a). Este efecto se atribuye a trazas de agua en equilibrio con sal no precipitada. En efecto durante la preparación de la muestra para medición se presenta precipitación de sal, la cual se encuentra en equilibrio con el agua dentro de la muestra y con la humedad del medio

circundante, esto debido a la higroscopicidad del glicerol. Por lo que se concluye que es necesario mejorar la técnica de secado y almacenado.

Por otra parte, en la Figura 38b se demuestra que la remoción de color es una función tanto del porcentaje en peso de carbón empleado para la decoloración, el procedimiento y el sistema físico utilizado. En estos experimentos se utilizó un Kitasato y metanol como disolvente para disminuir la viscosidad de la glicerina durante la etapa de adsorción, el disolvente disminuye la caída de presión durante el filtrado para remoción del carbón, pero como puede notarse, también disminuye la eficiencia de la decoloración, ya que al realizar el experimento sin diluir al glicerol en metanol; empleando solo 20% en peso de carbón activado, la decoloración lograda es semejante a la producida por emplear 60% en peso de carbón activado. Lo que significa que el metanol funciona como eluyente de los pigmentos. Por lo tanto, se propuso realizar la adsorción sin disolventes en una columna formada por carbón activado, esto para incrementar el tiempo de residencia y las etapas teóricas de adsorción respecto al uso del Kitasato, la Figura 38b demuestra que con esto se mejora la eficiencia de la decoloración.

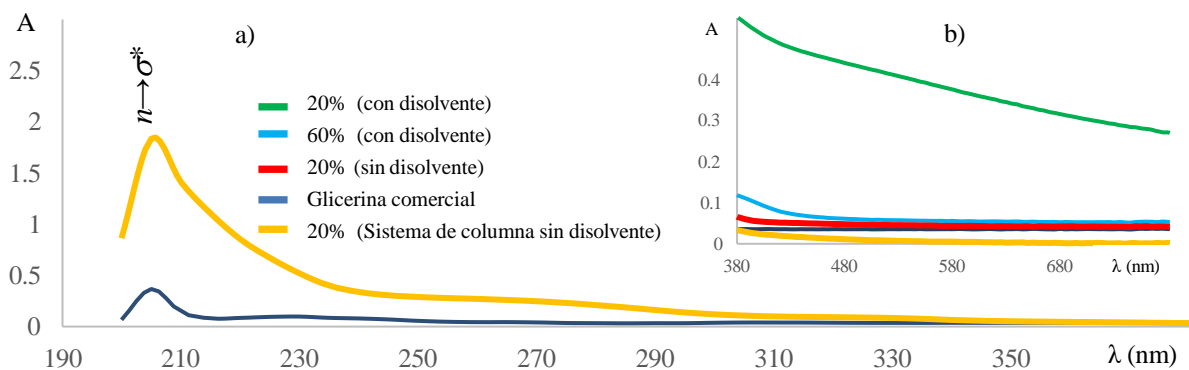


Figura 38. Glicerol purificado a) región UV, b) región visible

La Figura 39 muestra el espectro de masas del glicerol purificado. No existe relación m/z por arriba de 93, lo que indica que los restos de éster fueron totalmente removidos. La relación m/z de 18 indica que el agua no fue completamente removida. El agua es muy difícil de remover de la muestra, esto es porque su presión de vapor disminuye hasta hacerse muy baja conforme la composición de la mezcla

se aproxima al glicerol puro [86, 87]. De acuerdo a la intensidad de los picos base del agua y del glicerol, por cada 100 moléculas de glicerol, aún permanecen 14 moléculas de agua.

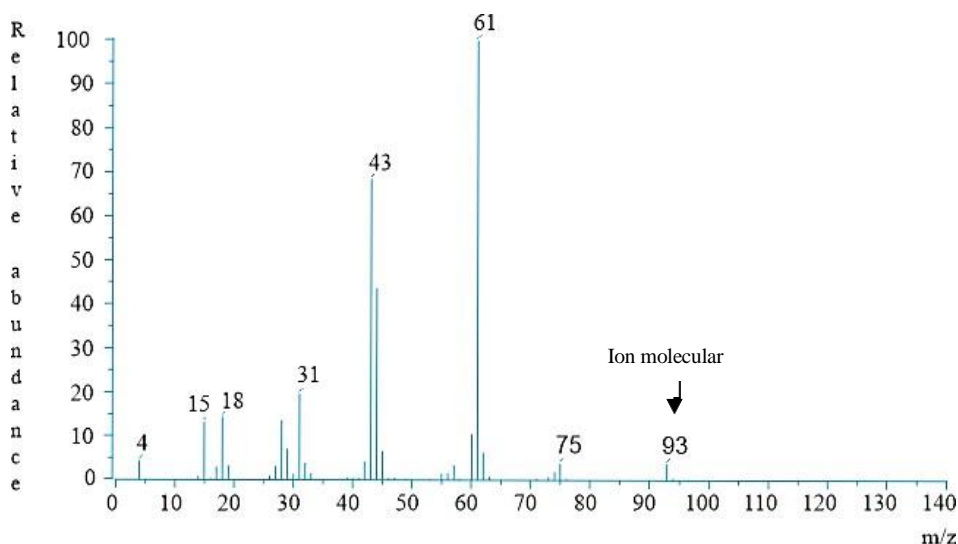


Figura 39. Espectro de masas del glicerol purificado.

La Figura 40 muestra el espectro de ^1H -RMN para el glicerol purificado. Las señales localizadas en 2.05 y 3.2 ppm pertenecen a impurezas presentes en el agua- d (4.7 ppm) utilizada para preparar las muestras. Tanto los estudios de MS y de ^1H -RMN indican que el glicerol purificado no contiene restos de éster por lo que se asegura que el lavado del glicerol con acetona al 200% en volumen es capaz de remover el 100% de biodiesel residual. Como resultado del análisis de los espectros, la composición del glicerol obtenido fue de 97.33% de glicerol y 2.66 % de agua. Este porcentaje óptimo de agua, se obtuvo sólo hasta que el glicerol fue sometido a dos pasos de secado, secado en el rotavapor y secado con 20% en peso de sulfato de sodio. Este procedimiento fue complementado con su almacenamiento en una estufa a 100 °C durante dos días, el aire caliente del medio circundante disminuyó la humedad relativa del glicerol a un valor mínimo. La propuesta del secador rotatorio no funcionó, el contenido de agua ascendió a 27%, la falla del sistema se demuestra en la acumulación de agua en exceso en el filtro de humedad, debida a la falta de aislamiento, los ciclos de compresión-expansión de aire y la incorporación de aire adicional del medio circundante generaron la condensación de una masa de agua en la trampa de vapor, que incluso excedió el contenido de la muestra. El secado con 20% en peso de

alumbre tampoco proporcionó buenos resultados, ya que el porcentaje final de agua fue del 29%. Con el uso exclusivo del rotavapor el porcentaje final de agua en la muestra fue del 19%.

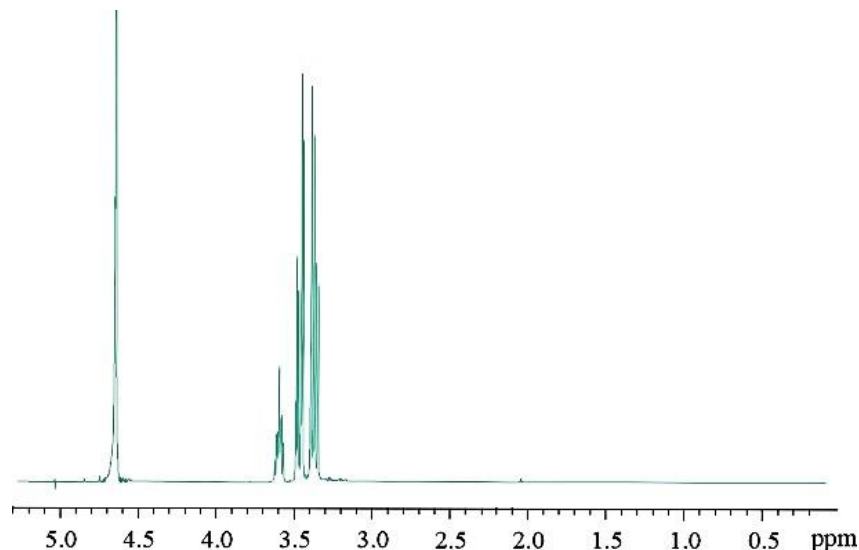


Figura 40. Espectro de ^1H -RMN del glicerol purificado.

El porcentaje de ceniza no es detectable por ^1H -RMN o MS. No obstante, de acuerdo a la máxima solubilidad del cloruro de sodio en agua (0.36 g/cm^3) por cada 97.33 gramos de glicerol y 2.66 gramos de agua, la muestra no puede contener más de 0.95 gramos de cloruro de sodio. Por lo tanto, la composición de la glicerina purificada es de 96.42% de glicerol, 2.63% de agua y 0.95% de cloruro de sodio. El objetivo de la purificación en esta parte del estudio fue limitar el equilibrio de fases a un sistema bifásico. Si esta purificación no se llevara a cabo, el sistema se volvería en un sistema multicomponente con cuatro fases: la fase vapor compuesta primordialmente por acetona, las dos fases líquidas y una fase sólida, compuesta por el cloruro de sodio precipitado. Como se mencionó en la metodología, el lavado con acetona induce la precipitación del contenido de cloruro de sodio (Figura 41). El estudio de un sistema con estas características está fuera del alcance del presente trabajo. La pureza de los componentes utilizados en el presente estudio de equilibrio de fases asegura que el comportamiento de las fases refleje estrictamente al sistema acetona-glicerol-biodiesel. Es necesario aclarar que antes de realizar el lavado con acetona, es necesario remover del glicerol la mayor cantidad posible de metanol y agua debido a que estos componentes funcionan como tensoactivos y modifican el equilibrio de fases y por lo tanto la extracción del éster contaminante de la muestra de glicerol.



Figura 41. Precipitación de sal durante la extracción del éster.

6.4 Composición en el equilibrio de fases

Composición de la fase del éster (fase ligera). La Figura 42 presenta las áreas de integración en el espectro ($S1$, $S2$, $S3$ y $S4$) y muestra al tipo de protones “ i ” (P_i) presentes en cada componente. Para la mezcla éster-acetona-glicerol, debido al traslape de señales:

$$S1 = P_6 \quad (39)$$

$$S2 = P_4 + P_{11} + P_{13} + P_{12} \quad (40)$$

$$S3 = P_5 + P_{16} \quad (41)$$

$$S4 = P_8 + P_2 + P_3 \quad (42)$$

De acuerdo a la estructura molecular de los componentes, y para una mezcla sin mono, di o triglicéridos, se obtienen las relaciones 43-49. M_B , M_A y M_G son los moles de biodiesel, acetona y glicerol, respectivamente. La ecuación 49 corresponde a una corrección debida al contenido de ácido ricinoleico en el aceite de ricino [36]:

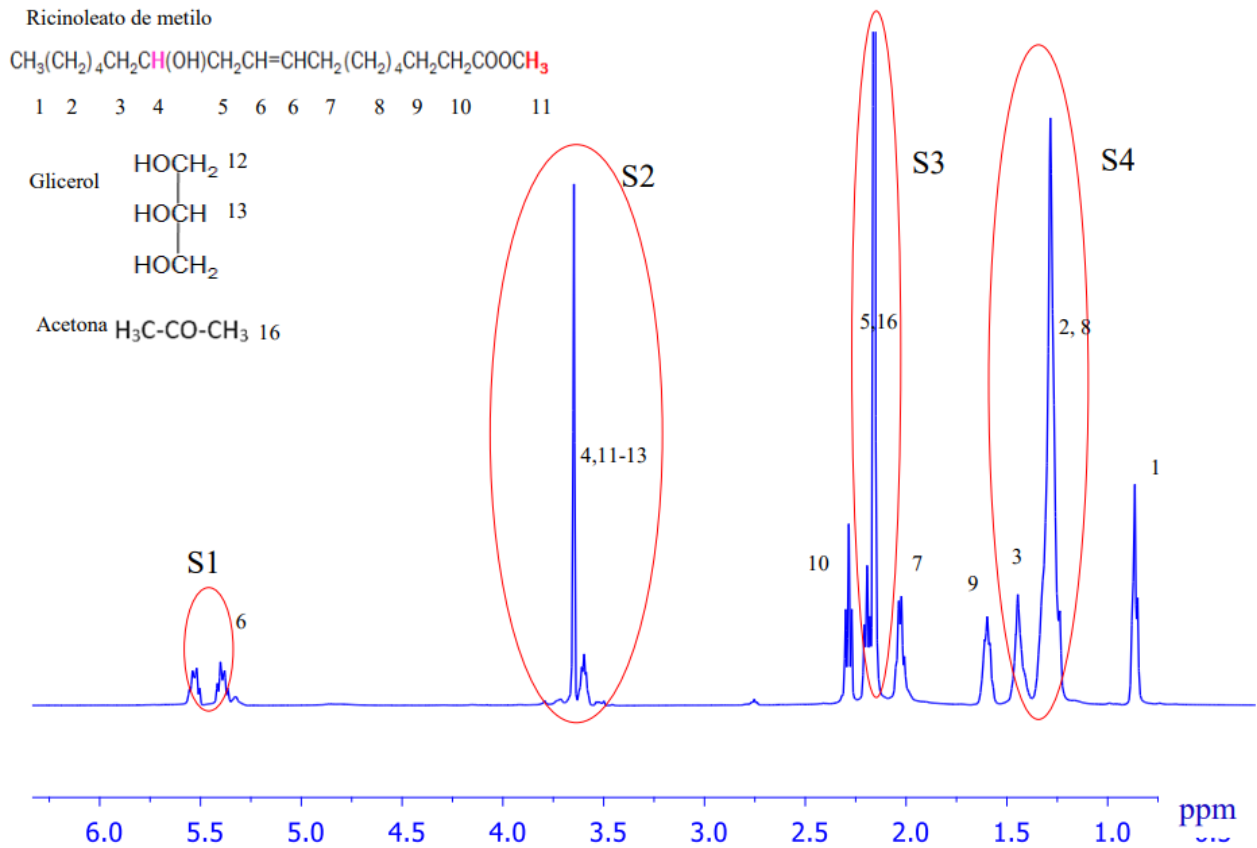


Figure 42. ^1H -RMN para la fase ligera, experimentos 1-4, 6 y 7

$$M_B = \frac{P_6}{2} \quad (43)$$

$$M_B = \frac{P_8 + P_2 + P_3}{18} \quad (44)$$

$$M_A = \frac{P_{16}}{6} \quad (45)$$

$$M_G = \frac{P_{12}+P_{13}}{5} \quad (46)$$

$$P_5 = P_6 \quad (47)$$

$$P_{11} = \frac{3}{2} P_6 \quad (48)$$

$$P_4 = \frac{2.39}{9} P_{11} \quad (49)$$

Resolviendo las ecuaciones 39 a 41, 43, 45, y 46 a 49; M_B , M_A y M_G pueden ser re escritas para la fase ligera como:

$$M_{BL} = \frac{S_1}{2} \quad (50)$$

$$M_{AL} = \frac{S_3-S_1}{6} \quad (51)$$

$$M_{GL} = \frac{6S_2-11.39S_1}{30} \quad (52)$$

La Figura 43 presenta las áreas de integración en el espectro para la composición de la fase del glicerol (fase pesada) y muestra los tipos de protones P_i presentes en la mezcla. En este caso, fue necesario elegir las áreas de integración S_2 a S_4 para la cuantificación, debido a la pobre definición de S_1 , enmascarada por los contaminantes del agua- d , usada como disolvente. Resolviendo las ecuaciones 40 a 42 y 44 a 49; M_B , M_A y M_G pueden ser reescritas para la fase pesada como:

$$M_{BH} = \frac{S_4}{18} \quad (53)$$

$$M_{AH} = \frac{9S_3-S_4}{54} \quad (54)$$

$$M_{GH} = \frac{S_2-11.39S_4}{5} \quad (55)$$

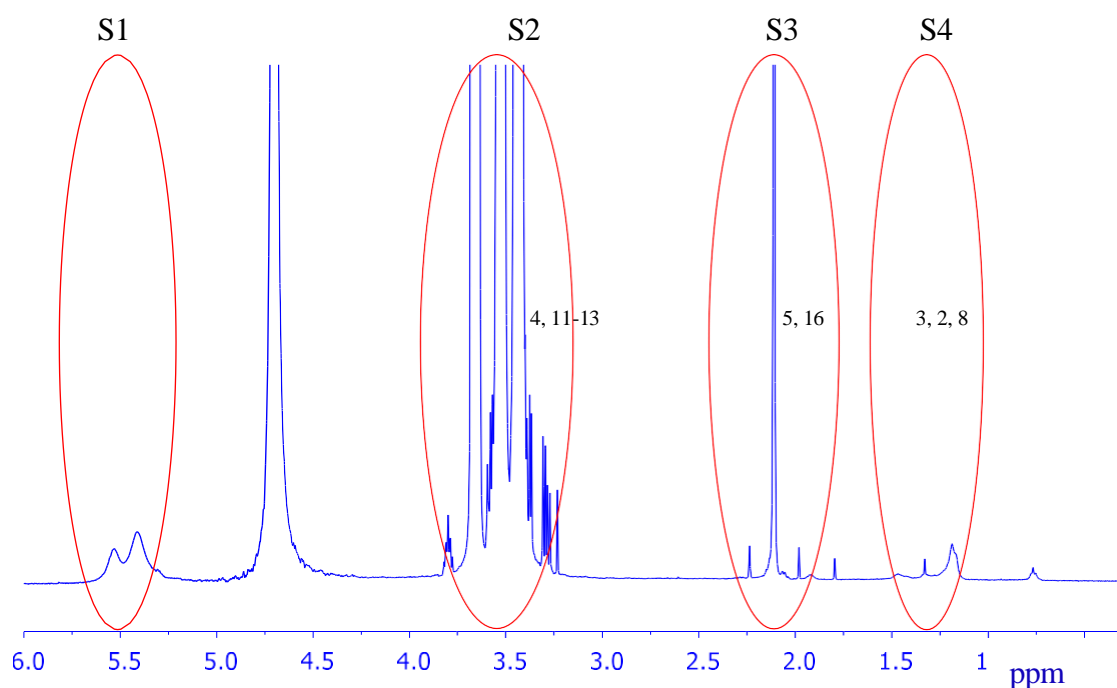


Figure 43. ^1H -RMN para la fase pesada de los experimentos 1-4, 6 y 7

6.5 Equilibrio de fases líquido-líquido experimental

La Tabla 8 resume los datos experimentales obtenidos para el ELL a 8, 17 y 26 °C para las siete mezclas. La desviación estándar media de las composiciones en peso que presentan los datos es de 3.15, de tal manera que se puede asegurar una buena reproducibilidad en la experimentación.

Tabla 8. Composición en porcentaje para el ELL del sistema ternario glicerol-acetona-biodiesel.

Temperatura		8 °C		17°C		26 °C	
Fase		Ligera	Pesada	Ligera	Pesada	Ligera	Pesada
	Biodiesel	68.17	0.26	70.85	0.08	73.73	0.23
Mezcla 1	Glicerol	0.44	92.65	0.07	93.47	0.62	93.11
	Acetona	31.39	7.09	29.08	6.45	25.63	6.66
	Biodiesel	58.75	0.12	51.00	0.05	56.95	0.14
Mezcla 2	Glicerol	0.35	91.88	1.00	89.74	0.79	86.36
	Acetona	40.90	8.00	48.00	10.20	42.25	13.5
	Biodiesel	67.23	0.68	80.00	0.17	81.36	0.12
Mezcla 3	Glicerol	0.17	91.26	0.00	92.38	0.04	92.87

	Acetona	32.60	8.06	20.00	7.45	18.6	7.01
	Biodiesel	67.47	0.30	71.00	0.09	77.47	0.26
Mezcla 4	Glicerol	0.42	91.29	1.00	93.81	0.38	93.29
	Acetona	32.11	8.41	28.00	6.10	22.15	6.45
Mezcla 5	Biodiesel	57.57		62.57		68.92	
	Acetona	42.42		37.42		31.07	
Mezcla 6	Glicerol	5.32	88.60	4.30	81.51	7.25	86.39
	Acetona	94.68	11.40	95.70	18.49	92.75	13.61
Mezcla 7	Biodiesel	100.00	0.61	100.00	2.30	99.93	0.28
	Glicerol	0.00	99.39	0.00	97.70	0.07	99.72

La Figura 44 muestra el diagrama ternario para los datos experimentales obtenidos a 26 °C, este es un diagrama del tipo II, que muestra dos pares de líquidos parcialmente miscibles acetona-glicerol y biodiesel-glicerol. Este contiene 5 líneas de reparto, cuya tendencia indica la alta solubilidad entre el biodiesel y la acetona y la baja solubilidad entre el glicerol y la acetona. Esta característica hace de la acetona un disolvente conveniente para un sistema de extracción de biodiesel en un amplio rango de composiciones. El punto rojo corresponde a la mezcla homogénea biodiesel-acetona. En este punto, existe una pérdida de 18.93% de acetona debido al tiempo de decantación y a la alta presión de vapor de la acetona.

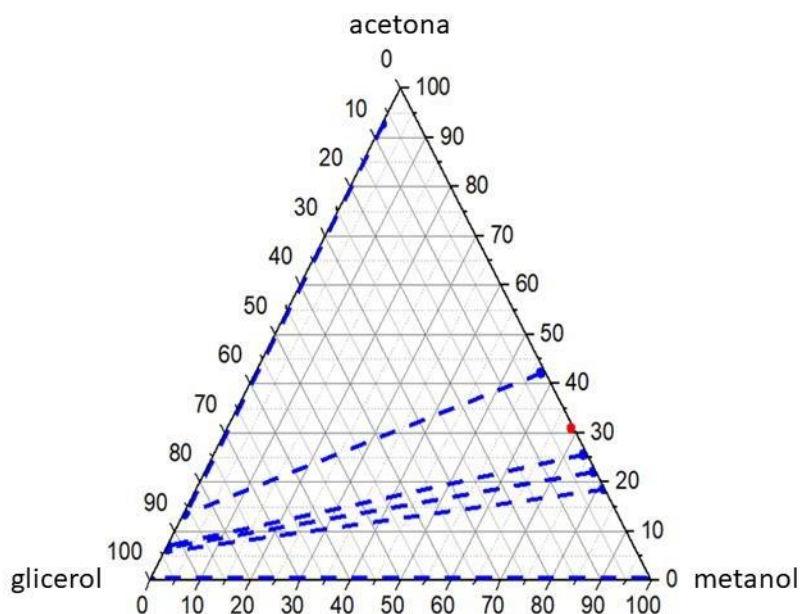


Figura 44. Diagrama ternario para el ELL experimental glicerol-acetona-biodiesel.

Las Figuras 45a y 45b muestran los diagramas ternarios para el ELL experimental obtenido a 17 °C y 8 °C, respectivamente. Estos diagramas son del tipo II también. Los diagramas confirman que, conforme la temperatura decrece, hay una menor pérdida de acetona, generada durante el tiempo de decantación.

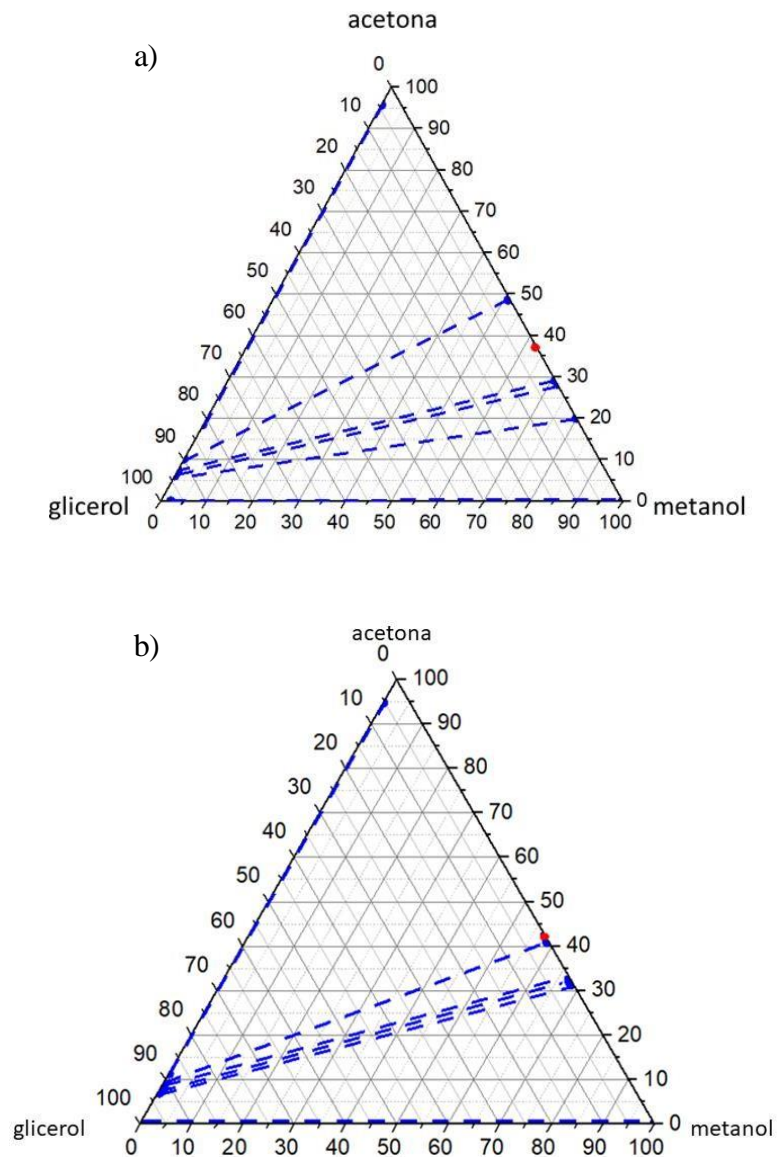


Figura 45. ELL glicerol-acetona-biodiesel a: a) 17 y b) 8 °C

6.6 Equilibrio de fases líquido-líquido teórico

La Tabla 9 muestra la distribución de Boltzmann para el ricinoleato de metilo en acetona estimada con DFT. En este estudio, se encontraron más de 800 confórmeros para el ricinoleato de metilo. Debido a que la mayoría de ellos son equivalentes, se consideró la interacción molecular más importante: la formación de puente de hidrógeno entre los grupos hidroxilo y carbonilo. Esta interacción genera el enroscamiento de la cadena, presentada en la Figura 46. Por lo tanto, la longitud de la cadena producida fue dividida en diez grupos y los confórmeros con la menor energía fueron seleccionados. Después de esto, las moléculas fueron relajadas con DFT. La Tabla 9 muestra también el factor de peso normalizado (*NWF*) de los confórmeros en acetona y glicerol, obtenido por el software (Cosmothermx). La presencia de glicerol genera un significativo cambio en la abundancia de los confórmeros debido al cambio en la polarización del disolvente.

Tabla 9. Distribución de Boltzmann para el ricinoleato de metilo en acetona y *NWF* en acetona y glicerol.

	E_i (kcal)	P_{ci} % (acetona)	<i>NWF</i> % (acetona)	<i>NWF</i> % (glicerol)
Confórmero 1	1.0	50.92	43.82	30.54
Confórmero 2	6.6	0.00	1.95	1.31
Confórmero 3	11.0	0.00	0.05	0.10
Confórmero 4	9.8	0.00	0.08	0.10
Confórmero 5	6.3	0.01	0.06	0.13
Confórmero 6	2.0	10.04	2.71	2.30
Confórmero 7	1.4	28.15	28.51	31.07
Confórmero 8	3.3	1.12	3.84	7.99
Confórmero 9	3.9	0.36	1.34	1.18
Confórmero 10	2.2	6.18	2.32	3.27
Confórmero 11	2.6	3.22	15.26	21.95

Los cálculos de solubilidad realizados en Cosmothermx, soportados por los estudios experimentales presentados aquí, muestran que existe una excelente solubilidad entre el éster y la acetona (Tabla 10).

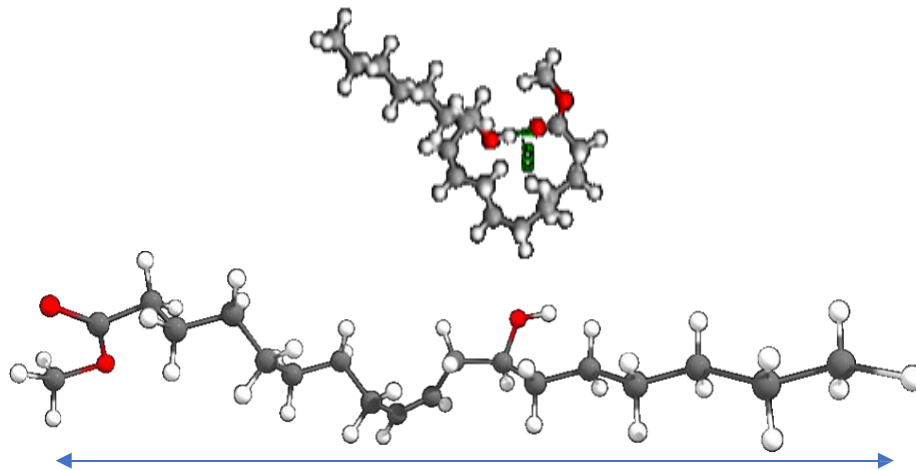


Figura 46. Puente de hidrógeno formado en el ricinoleato de metilo.

Tabla 10. Solubilidad del éster en diferentes disolventes

	Solubilidad (mol/L)
Hexano	1322.891908
Cloroformo	169410.7168
Acetona	6232.641685
Tolueno	3803.588626
Dietil eter	11297.51535
n-butanol	2771.999005
Anilina	2061.310094
Ciclohexanol	2667.372197
Agua	0.000204545

La Figura 47 muestra los diagramas de ELL generados por Cosmothermx para el sistema ternario seleccionado. La Figura 47a muestra el resultado obtenido cuando todos los confórmeros de la base de datos TZVP son empleados y todos los confórmeros del éster obtenidos son empleados también. No obstante que el software predice solubilidades acetona-disolvente correctas de forma cualitativa para el sistema ternario glicerol-acetona-biodiesel predice solamente un par de líquidos parcialmente

miscibles, glicerol-ricinoleato de metilo y no la solubilidad parcial glicerol-acetona.

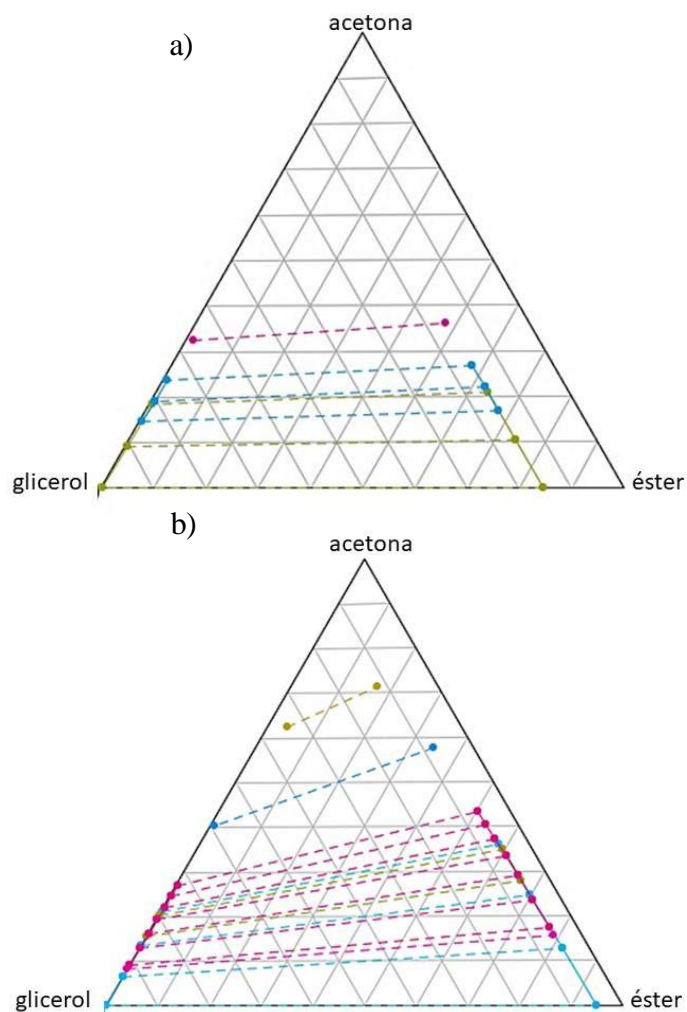


Figura 47. ELL teórico a) tratamiento por conformeros b) mejor aproximación.

Puesto que los resultados obtenidos usando el número total de conformeros como un solo componente no coincide con los resultados experimentales, se realizó un tratamiento conformero a conformero. En esta forma fue posible obtener 110 combinaciones de sistemas ternarios de los conformeros disponibles del éster y el glicerol, 11 elegidos para el éster y 10 que corresponden a la base de datos TZVP de Cosmothermx. Con respecto a los conformeros del éster, los conformeros 9, 2 y 1 son los que aproximan mejor el diagrama de fases al comportamiento experimental, con mínimas variaciones en la solubilidad éster-glicerol. Respecto a los conformeros del glicerol, el conformero 7 de la base de

datos TZVP de Cosmothermx es la mejor opción. La Figura 47b muestra el mejor resultado obtenido de estas combinaciones. Sin embargo, el software continúa prediciendo únicamente al par de líquidos parcialmente miscible glicerol-ricinoleato de metilo, sobre estimando la solubilidad glicerol-acetona, debido a esto no es conveniente generar datos predictivos para el sistema de extracción del presente estudio. Debe considerarse que Cosmothermx realiza iteraciones de composiciones que se encuentran fuera de los límites de dilución infinita. En algún punto, alguno de los tres componentes: glicerol, éster o acetona pueden considerarse como el disolvente. Por lo tanto, es normal esperar variaciones en las poblaciones predichas en la Tabla 8 con respecto al NWF o la distribución de Boltzmann, recordando que esta última utiliza únicamente a acetona como disolvente.

6.6.1 Limitaciones de Cosmothermx

Aclarar las limitaciones de Cosmothermx para predecir datos de ELL es tan importante como explorar sus ventajas. En este estudio, la más remarcable de sus limitaciones es la imprevisibilidad de la insolubilidad entre el glicerol y la acetona. Los resultados experimentales del presente trabajo demuestran que el sistema ternario glicerol-acetona-éster es un sistema de dos líquidos parcialmente miscibles. Este efecto es diferente de las predicciones de Cosmothermx, el cual sugiere una total solubilidad entre el glicerol y la acetona. Además del sistema del presente trabajo, otros sistemas de la literatura fueron analizados, en los cuales se encuentra implícita acetona y glicerol dentro de un sistema ternario [88 - 90], en todos ellos el software falla en predecir los datos de ELL. Por lo tanto, después del análisis de los resultados predichos, los datos de ELL deben ser verificados experimentalmente. Finalmente, debe notarse que las predicciones de Cosmothermx se encuentran en buena concordancia cualitativa con los datos experimentales, especialmente en el caso del confórmero de la base de datos TZVP denominado glycerol_c7. La Figura 48 muestra una población de confórmeros seleccionados para análisis, dentro de esta población se encuentran confórmeros optimizados a nivel de cálculo M06 y BP86, así como los correspondientes a la base de datos de Cosmothermx. En la Figura 48, la precisión de cálculo, en comparación con el diagrama de fases obtenido experimentalmente se incrementa de derecha a izquierda y de arriba hacia abajo.

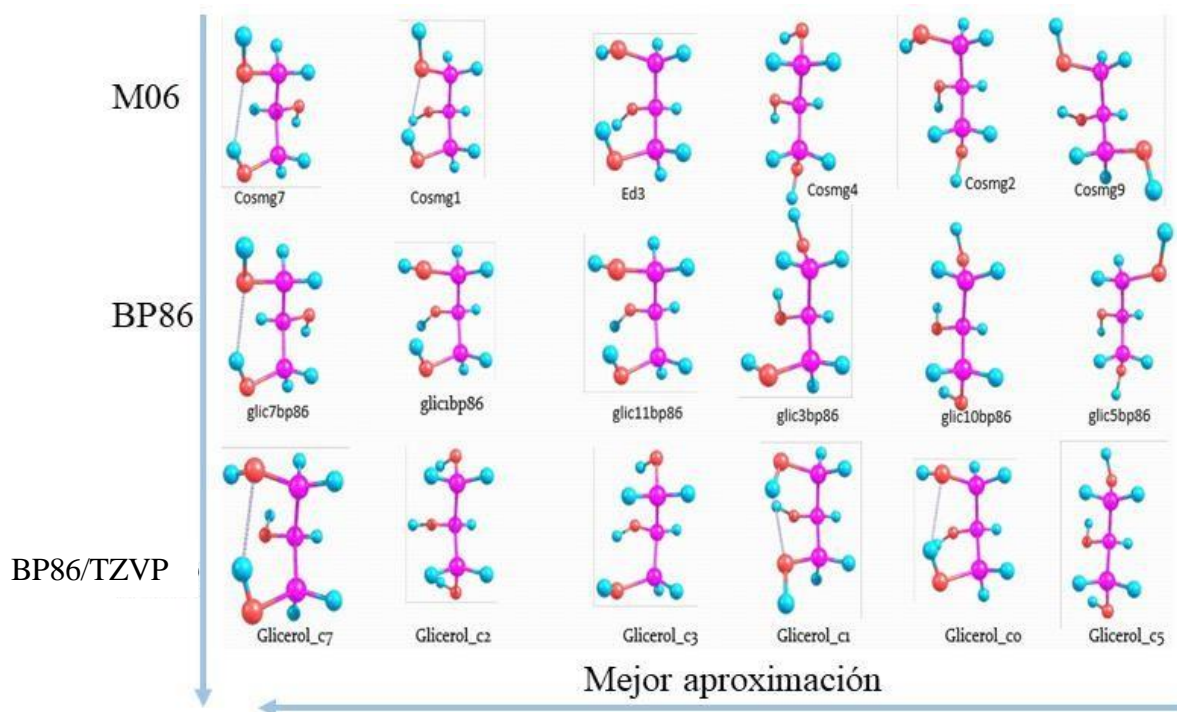


Figura 48. Influencia de la estructura molecular del glicerol en la solubilidad glicerina-acetona.

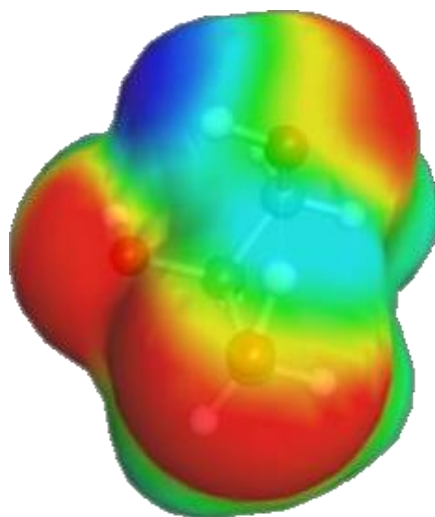


Figura 49. Superficie de energía potencial del conformero glycerol_c7.

La especial característica del conformero glycerol_c7 es su baja polaridad y la formación de un puente de hidrogeno intramolecular. Su polarización no es suficiente para generar insolubilidad con la molécula de acetona (Figure 49). Los resultados cuantitativos deben ser considerados con precaución,

porque en el presente trabajo se ha encontrado una sobreestimación de la solubilidad glicerol-acetona. La modificación manual del confórmero *glycerol_c7* para el cambio de su polaridad o la inserción de la energía electrónica del confórmero en fase gas (Figura 50) constituyen una posible mejora al modelo generado para el cálculo del equilibrio de fases líquido-líquido.

```

cosmb1.energy
58
ENERGY=-970.981510908;METHOD=M06;BASIS=def-TZVP;
C      -10.61591  -1.88222   0.28006
C       4.21326   1.40824   0.11464
C       0.87922   2.70465  -0.52789
H       0.50439   3.68915  -0.81368
C       2.04493   2.65758   0.10637
C      -0.02878   1.57637  -0.87849
H      -0.11973   1.50257  -1.9727
H       0.37917   0.61558  -0.54326
C       2.77001   1.44595   0.58193
H       2.79437   1.42787   1.68196
H       2.27227   0.52566   0.25964
H       2.5599    3.59643   0.30302

```

Figura 50. Archivo energy para refinamiento de cálculos de solubilidad.

Otra posibilidad para la mejora del modelo generado es la inserción de datos experimentales a Cosmothermx. Cabe la aclarar que la adición de datos experimentales a Cosmothermx, elimina completamente el carácter predictivo del software ya que los valores de las propiedades, posteriormente calculados, se basan en iteraciones que toman como base justamente esos valores experimentales. No obstante, estas posibles correcciones a los modelos del diagrama de fases abren la posibilidad a trabajo futuro.

6.7 Regresión de datos de equilibrio

La Tabla 11 muestra los coeficientes NRTL [81] obtenidos de la regresión, el valor del coeficiente e_{ij} de la ecuación 7A se estableció con valor de cero, los detalles de la regresión se presentan en los Apéndices A y B. La Figura 51 representa los resultados experimentales junto con los resultados correlacionados para el sistema usado a 26 °C. La correlación de datos utilizando el modelo NRTL exhibe aceptable concordancia con una RMSD de 0.349 (ecuación 2B).

Tabla 11. Parámetros de interacción binaria para el ELL experimental glicerol (1)-acetona (2)-biodiesel (3).

Componente i		2	3	3
Componente j		1	2	1
	a_{ij}	-1.88	0	0
	b_{ij}	1773.45	-715.40	1616.98
	b_{ji}	140.02	620.36	1912.11
	c_{ij}	0.2	0.3	0.3

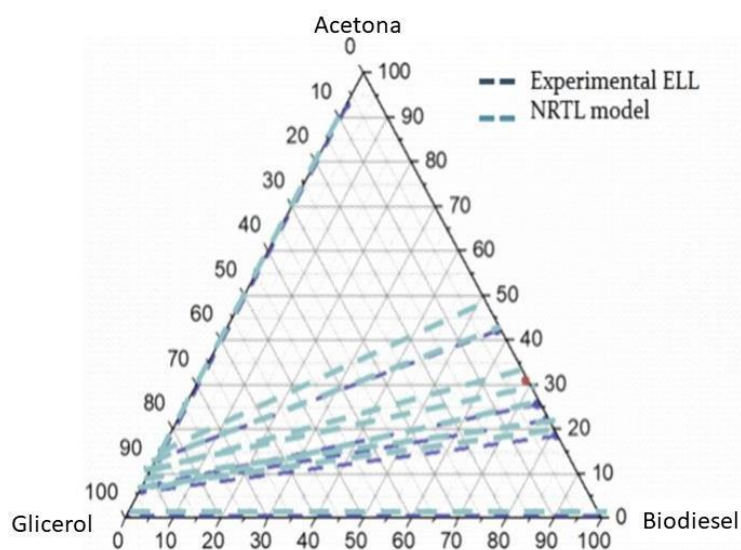


Figura 51. Correlación de datos para el sistema glicerol-acetona-biodiesel a 26 °C

6.8 Consistencia termodinámica de la regresión de los datos de equilibrio

La consistencia termodinámica de la regresión fue probada en el presente estudio con la evaluación de la Energía de Gibbs de mezclado del sistema (Apéndice C) utilizando el modelo NRTL y los parámetros binarios obtenidos [91, 92]. La Figura 52 representa la energía de mezclado de Gibbs adimensional para la mezcla binaria glicerol-acetona a 26°C. De esta forma se comprueba el criterio

de estabilidad para la energía de Gibbs de mezclado para las condiciones descritas en el estudio experimental. Aunque únicamente se presenta el par de líquidos parcialmente miscible glicerol-acetona, también se obtiene la consistencia termodinámica para el par biodiesel-glicerol.

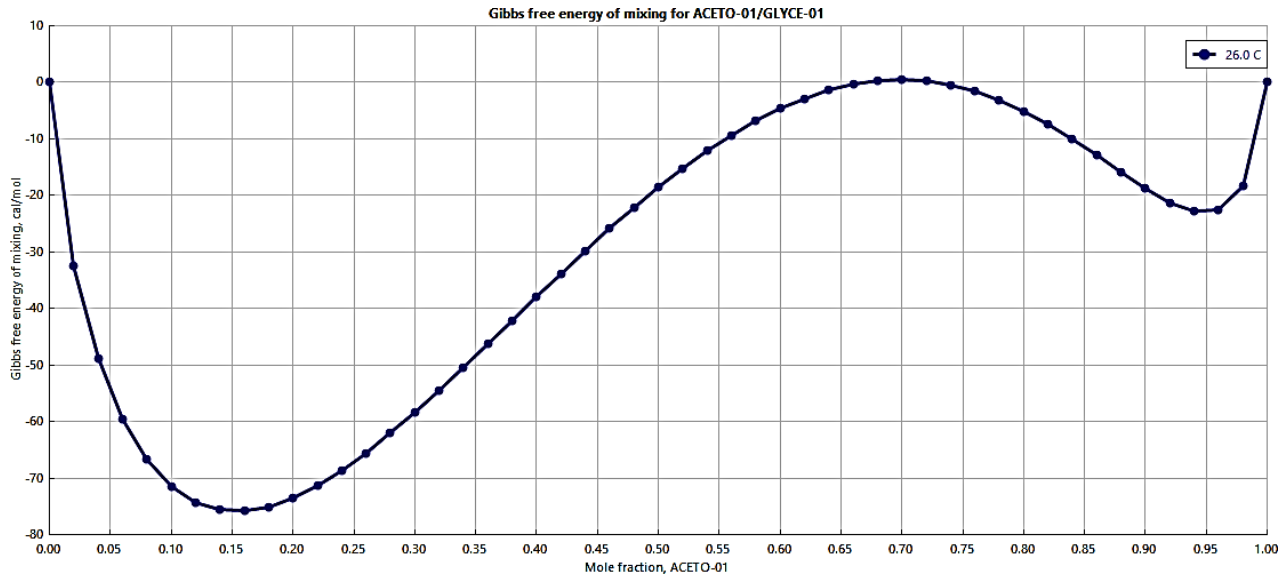


Figura 52. Energía de Gibbs de mezclado obtenida para la mezcla glicerol-acetona

6.9 Diseño del reactor

Para el diseño del reactor se tomó como base de cálculo la tasa de producción reportada en un estudio previo (3935 kg/mes) [36]. El fin de tomar esta base de cálculo fue el de encontrar el diseño del OFR que ofreciera condiciones de agitado similares a las trabajadas en el estudio cinético a nivel laboratorio, realizado en un BSTR. En el estudio de laboratorio, se obtuvo una cinética de segundo orden, irreversible para los primeros 13 min de reacción ($-r_A = kC_A^2$), con una constante de velocidad de $k=776.714 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, alcanzando una conversión objetivo de $X_A=0.90$ a $26 \text{ }^\circ\text{C}$. Para la reacción se utilizó una relación molar de alimentación de aceite de ricino/metanol/hidróxido de sodio de 1/6/0.20, respectivamente, en estas condiciones la concentración inicial o de alimentación de aceite es de $C_{A0}=8.0338 \times 10^{-4} \text{ mol ml}^{-1}$ y la densidad de la mezcla es de $\rho=0.8944 \text{ g/ml}$. En cuanto al medio físico, se utilizó un matraz de bola de 125 ml con un nivel de agitado de $N=700 \text{ rpm}$ empleando una bala magnética de longitud $d=2 \text{ cm}$ como agitador.

Las propiedades de los compuestos involucrados se resumen en la Tabla 12 [93 - 96]:

Tabla 12. Densidad y viscosidad para los compuestos involucrados en la reacción.

Componente	Densidad	Viscosidad	Viscosidad cinemática
Aceite de ricino	0.9537 g/ml (25°C)	283.2489 cP *	297 cSt (38°C)
Metanol	0.785 g/ml (26°C)	0.5371 cP (26°C)	0.6842 cSt (26°C)
Hidróxido de sodio	1.476 g/ml (26°C)	0.1493 cP (26°C)	0.1011 cSt (26°C)
Biodiesel	0.900 g/ml (15°C)	18.558 cP *	20.62 cSt (40°C)
Glicerol	1.26 g/ml (20°C)	400 cP (25°C)	340 cSt (25°C)
Agua	0.998 g/ml (20°C)	0.9 cP (25°C)	0.9 cSt (25°C)

De acuerdo a la literatura, existe una relación entre el tiempo de residencia (τ) que los reactivos pasan dentro de un BSTR y de un PFR, porque en ambos reactores los reactivos se acompañan todo el tiempo hasta llegar a productos. Por otra parte, para cualquier reactor tubular, la conversión de salida es únicamente dependiente del volumen del reactor y de su agitado [34]. Considerando que un OFR es también un reactor tubular, como punto de partida para el diseño se dimensionó al reactor como un PFR.

Retomando la ecuación 14, considerando a \tilde{V} constante, la ley de velocidad de segundo orden y resolviendo junto con la ecuación 12 se obtiene:

$$V = \left(\frac{X_A}{1-X_A} \right) \left(\frac{V}{kC_{A0}} \right) \quad (56)$$

Tomando en cuenta solo 24 días de producción por mes y 6 de mantenimiento del reactor. Para los 3935kg de biodiesel requeridos y la conversión objetivo (90%). Obtenemos el flujo másico de alimentación de aceite:

$$\left(\frac{3935 \text{ kg biodiesel}}{34560 \text{ min}} \right) \left(\frac{\text{mol biodiesel}}{0.30919 \text{ kg biodiesel}} \right) \left(\frac{\text{mol aceite}}{2.7 \text{ mol biodiesel}} \right) \left(\frac{923.54 \text{ g aceite}}{\text{mol aceite}} \right) = \frac{125.9 \text{ g aceite}}{\text{min}}$$

De la relación molar empleada para la reacción, se obtiene el flujo másico total de alimentación (\tilde{m}), que incluye al metanol y al hidróxido de sodio (153.219 g/min). Empleando la densidad de la mezcla (ρ_{mix}) se obtiene el flujo volumétrico con la ecuación 57:

$$\tilde{V} = \frac{\tilde{m}}{\rho_{mix}} \quad (57)$$

Sustituyendo:

$$\tilde{V} = \left(\frac{153.219g}{min} \right) \left(\frac{m}{0.8944g} \right) = \frac{171.309ml}{min}$$

Sustituyendo \tilde{V} en la ecuación 65. El volumen del PFR es entonces:

$$V = \left(\frac{0.90}{1 - 0.90} \right) \left(\frac{171.309ml}{min} \right) \left(\frac{mol \cdot min}{776.714ml} \right) \left(\frac{0.0001L}{8.0338 \times 10^{-4} mol} \right) = 2.47L$$

El tiempo de residencia (τ) dentro del reactor viene dado por:

$$\tau = \frac{V}{\tilde{V}} \quad (58)$$

Sustituyendo:

$$\tau = \frac{2470ml - \dot{m}}{171.309ml} = 14.418min$$

El τ obtenido es el mismo que el obtenido en el BSTR [36] y debe ser el mismo en el OFR. No obstante, para el diseño del OFR, es necesario asegurar que el mezclado garantice la conversión de salida del estudio cinético previo. Debido a que para el estudio experimental se utilizó un BSTR para determinar la cinética, se considera tanto al inicio de la reacción como al final de la reacción que:

$$sRe_o = Re_i \quad (59)$$

Este número adimensional (Re_o) debe ser constante al inicio y al final de la reacción, ya que la velocidad del agitador en el BSTR no cambia ni al inicio ni al final de la reacción, a excepción de un breve momento que se considera como tiempo de mezclado [36], para cuyo caso en los OFR se adiciona un mezclador, previo al reactor. Para obtener el valor de Re_i es necesario evaluar las propiedades de la mezcla con las ecuaciones 60 y 61 [92].

$$\ln\mu_{mix} = w_a \ln\mu_a + w_b \ln\mu_b + \dots + w_n \ln\mu_n \quad (60)$$

$$\frac{1}{\rho_{mix}} = \frac{w_a}{\rho_a} + \frac{w_b}{\rho_b} + \dots + \frac{w_i}{\rho_n} \quad (61)$$

Sustituyendo los valores de la Tabla 11, a la entrada del reactor las propiedades de la mezcla son:

$$\mu_{mix} = \exp^{(0.8219 \ln 283.2489 + 0.1709 \ln 0.5371 + 0.0071 \ln 0.1493)} = 91.9351 \text{ cP}$$

$$\rho_{mix} = \frac{1}{\frac{0.8219}{0.9537} + \frac{0.1709}{0.785} + \frac{0.0071}{1.476}} = 0.9221 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

De la ecuación 8:

$$v_{mix} = \frac{\mu_{mix}}{\rho_{mix}} \quad (62)$$

Entonces:

$$v_{mix} = \left(\frac{0.919351 \text{ g}}{\text{cm} \cdot \text{s}} \right) \left(\frac{\text{cm}^3}{0.9221 \text{ g}} \right) \left(\frac{60 \text{ s}}{\text{min}} \right) = 59.8211 \frac{\text{cm}^2}{\text{min}}$$

Sustituyendo en la ecuación 8 y 59:

$$Re_o = Re_i = \frac{\rho Nd^2}{\mu} = \frac{Nd^2}{v} = \frac{(700)(4cm^2)(min)}{(min)(59.8211cm^2)} = 46.8062$$

Sustituyendo los valores correspondientes a la salida del reactor las propiedades de la mezcla de salida son:

$$\mu_{mix} = \exp^{(0.0821 \ln 283.2489 + 0.0939 \ln 0.5371 + 0.0071 \ln 0.1493 + 0.7429 \ln 18.558 + 0.0737 \ln 400)} = 20.1669 cP$$

$$\rho_{mix} = \frac{1}{\frac{0.0821}{0.9537} + \frac{0.0939}{0.785} + \frac{0.0071}{1.476} + \frac{0.7429}{0.9} + \frac{0.0737}{1.26}} = 0.9134 \frac{g}{ml}$$

$$v_{mix} = \left(\frac{0.201669g}{cm-s} \right) \left(\frac{cm^3}{0.9134g} \right) \left(\frac{60s}{min} \right) = 13.2473 \frac{cm^2}{min}$$

$$Re_o = Re_i = \frac{\rho Nd^2}{\mu} = \frac{Nd^2}{v} = \frac{(700)(4cm^2)(min)}{(min)(13.2473cm^2)} = 211.3638$$

Para una tubería de sección transversal A circular:

$$V = AL \quad (63)$$

$$A = \pi \frac{D^2}{4} \quad (64)$$

$$u = \frac{V}{A} = \frac{4V}{\pi D^2} \quad (65)$$

Sustituyendo la ecuación 65 en la ecuación 9 se obtiene para φ :

$$\varphi = \frac{Re_o}{Re_n} = \frac{Re_o}{\frac{4\tilde{V}}{\pi Dv}} = \frac{Re_o \pi Dv}{4\tilde{V}}$$

Reordenando:

$$D = \frac{4\tilde{V}\varphi}{Re_o\pi v} \quad (66)$$

En un reactor tubular, la conversión lograda es independiente de la forma del reactor y solo depende del mezclado y el volumen. Aunque algunos estudios afirman que φ debe localizarse entre 2 y 10, algunos otros estudios afirman que para lograr un τ adecuado los valores deben oscilar entre 2 y 6. Un valor elevado de φ , de acuerdo a la ecuación 75, en general implica tubos menos largos ya que el flujo oscilatorio es superior al flujo neto, cuanto mayor sea φ el tamaño de D también se incrementará, lo que para una V fija implica la disminución de L (ecuaciones 72 y 73). Se consideran constantes entonces para el diseño a τ , Re_o , V y φ .

Sustituyendo para $\varphi = 6$ en la ecuación 75, empleando las condiciones tanto de entrada como d salida del reactor:

$$D = \frac{4\tilde{V}\varphi}{Re_o\pi v} = \frac{4(6)}{3.1416(46.8062)} \left(\frac{171.309\text{cm}^3}{\text{min}} \right) \left(\frac{\text{min}}{59.8211\text{cm}^2} \right) = 0.4673 \text{ cm}$$

$$D = \frac{4\tilde{V}\varphi}{Re_o\pi v} = \frac{4(6)}{3.1416(211.3638)} \left(\frac{171.309\text{cm}^3}{\text{min}} \right) \left(\frac{\text{min}}{13.2473\text{cm}^2} \right) = 0.4673 \text{ cm}$$

Tabla 13. Diámetro y producto $\tilde{V}x_o$ como funciones de φ .

φ	D (cm)	$\tilde{V}x_o$
2	0.155797864	2860.325084
3	0.233696796	1906.883389
4	0.311595729	1430.162542
5	0.389494661	1144.130034
6	0.467393593	953.4416946
7	0.545292525	817.2357382
8	0.623191457	715.081271

9	0.701090389	635.6277964
10	0.778989322	572.0650168

Debido a que Re_o es una función de v , se demuestra una compensación en el producto $Re_o v$, que genera que el cambio entre la viscosidad cinemática de la mezcla de reactivos y productos, no afecte el valor del diámetro, por lo que $D=cte$. Es posible elegir entonces a D como una función de φ (Tabla 13). Adicionalmente, los parámetros de ajuste de un OFR son la frecuencia (f) y amplitud de la oscilación (x_o). Reordenando la ecuación 15 es posible establecer también el producto $f x_o$ como una función del diámetro del tubo ($f x_o = v Re_o / 2\pi D$). Ahora es posible elegir la f o la x_o para obtener un adecuado St . De acuerdo a la literatura, existen rangos de bombas que operan entre rangos de frecuencias de oscilación que van desde 0 a 20 Hz y mediante las cuales también es posible manipular amplitudes de oscilación que van desde 0 a 17 mm. En la literatura el rango más usado para valores de St es de 0.15-4. Se ha demostrado también en la literatura que valores de $Re_o > 107$ y $St < 0.20$ han proporcionado altas conversiones, que proporcionan purezas de éster permitidas por la norma EN14214 con tiempos de residencia de alrededor de 40 min. En estas condiciones los vórtices generados por la interacción entre el flujo oscilatorio y los baffles se encuentran totalmente desarrollados, generando condiciones óptimas de mezclado [37, 40 – 43, 97].

Tabla 14. Número de Strouhal en función de D y x_o .

	D (cm)								
x_o (cm)	0.16	0.23	0.31	0.39	0.47	0.55	0.62	0.70	0.78
0.10	0.12	0.19	0.25	0.31	0.37	0.43	0.50	0.56	0.62
0.20	0.06	0.09	0.12	0.15	0.19	0.22	0.25	0.28	0.31
0.30	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.17	0.19	0.21
0.40	0.03	0.05	0.06	0.08	0.09	0.11	0.12	0.14	0.15
0.50	0.02	0.04	0.05	0.06	0.07	0.09	0.10	0.11	0.12
0.60	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10
0.70	0.02	0.03	0.04	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.80	0.02	0.02	0.03	0.04	0.05	0.05	0.06	0.07	0.08
0.90	0.01	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.06	0.07
1.00	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04	0.04	0.05	0.06	0.06
1.10	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.05	0.06
1.20	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05
1.30	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05

1.40	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04
1.50	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04
1.60	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04
1.70	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04

Por otra parte, es posible generar diversas condiciones de diseño, para que el OFR cumpla con las conversiones de salida requeridas. Es común encontrar diseños de equipo con $D \geq 0.5\text{cm}$ por lo que, basados en los valores de la Tabla 13, para valores de D en el intervalo 0.54 a 0.77 cm se cumple que los valores de φ se encuentran en el intervalo de 7 a 10. Para estas condiciones, de acuerdo a la Tabla 14, es necesario utilizar un rango de amplitud de oscilación (x_o) de 0.3 a 1.7 cm, con lo que también se cumple que $St < 0.20$.

Tabla 15. Frecuencias y amplitudes de oscilación mínimas para $D = 0.77\text{cm}$

	f (Hz)															
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
x_o	f (ciclo/min)															
cm	300	360	420	480	540	600	660	720	780	840	900	960	1020	1080	1140	1200
0.4	120	144	168	192	216	240	264	288	312	336	360	384	408	432	456	480
0.5	150	180	210	240	270	300	330	360	390	420	450	480	510	540	570	600
0.6	180	216	252	288	324	360	396	432	468	504	540	576	612	648	684	720
0.7	210	252	294	336	378	420	462	504	546	588	630	672	714	756	798	840
0.8	240	288	336	384	432	480	528	576	624	672	720	768	816	864	912	960
0.9	270	324	378	432	486	540	594	648	702	756	810	864	918	972	1026	1080
1	300	360	420	480	540	600	660	720	780	840	900	960	1020	1080	1140	1200
1.1	330	396	462	528	594	660	726	792	858	924	990	1056	1122	1188	1254	1320
1.2	360	432	504	576	648	720	792	864	936	1008	1080	1152	1224	1296	1368	1440
1.3	390	468	546	624	702	780	858	936	1014	1092	1170	1248	1326	1404	1482	1560
1.4	420	504	588	672	756	840	924	1008	1092	1176	1260	1344	1428	1512	1596	1680
1.5	450	540	630	720	810	900	990	1080	1170	1260	1350	1440	1530	1620	1710	1800
1.6	480	576	672	768	864	960	1056	1152	1248	1344	1440	1536	1632	1728	1824	1920
1.7	510	612	714	816	918	1020	1122	1224	1326	1428	1530	1632	1734	1836	1938	2040

Para la elección de las frecuencias a manejar es necesario analizar la Tabla 13 y la Tabla 15. Para un valor de $D=0.77\text{cm}$ el valor del producto fx_o debe alcanzar un valor mínimo de 572, por lo que el valor de f debe ser igual o superior a 6 Hz y el valor de x_o debe ser superior a 0.5 cm. Para que las condiciones sigan garantizando las propiedades adecuadas para φ , conforme el diámetro del reactor disminuye, la

frecuencia y amplitud de oscilación deben aumentar. Así, para un valor de $D=0.54\text{cm}$ el valor del producto fx_o debe alcanzar un valor mínimo de 817.23, por lo que el valor de f debe ser igual o superior a 9 Hz y el valor de x_o debe ser superior a 0.7 cm.

Uno de los últimos pasos para definir el diseño del OFR es definir la distancia entre las placas deflectoras de orificio o baffles, de acuerdo a la literatura el espacio entre placa y placa debe de ser de alrededor de $1.5 D$. El diámetro del orificio de la placa debe ser $0.5 D$ y el espesor óptimo de placa entre 2 y 3 mm [97]. Se presenta en la Tabla 16 el resumen de las condiciones de operación y dimensiones del OFR diseñado.

Tabla 16. Características de diseño del OFR.

Volumen	2.47 dm ³
Diámetro	7 mm
Longitud	64 m
Tiempo de residencia	14.418 min
Separación entre baffles	10.5 mm
Diámetro interno de baffles	3.5 mm
Espesor de baffles	2.5 mm
Número de baffles	6095
Reynolds oscilatorio	47.7-215.4
Reynolds de flujo neto	5.20-23.48
φ	9.17
Strouhal	0.046
Frecuencia de oscilación	9 Hz
Amplitud de oscilación	1.2 cm

El diseño de los equipos proporciona flexibilidad en las condiciones de operación. Para este caso, basados en los resultados de la Tablas 13, 14 y 15; para las características físicas del OFR (V , L y D), es posible elegir diferentes frecuencias y amplitudes de oscilación que mantienen estable a φ de la Tabla 16. La Tabla 17 presenta dichos ejemplos. Exceder la frecuencia mínima de operación supone un incremento en el Re_o y por lo tanto en φ , por lo que supone mayor intensidad en el mezclado, de

acuerdo a la literatura, exceder valores de $\varphi=10$, suponen cambios en el tiempo de residencia, conversión obtenida y volumen de reactor requerido (por no cumplir con la semejanza al flujo pistón). La Figura 53 muestra un esquema del diseño obtenido para el OFR.

Tabla 17. Frecuencias mínimas de operación basadas en x_o y φ .

x_o (cm)	f (Hz)
0.6	18
0.7	16
0.8	14
0.9	12
1	11
1.1	10
1.2	9
1.3	9
1.4	8
1.5	8
1.6	7
1.7	7

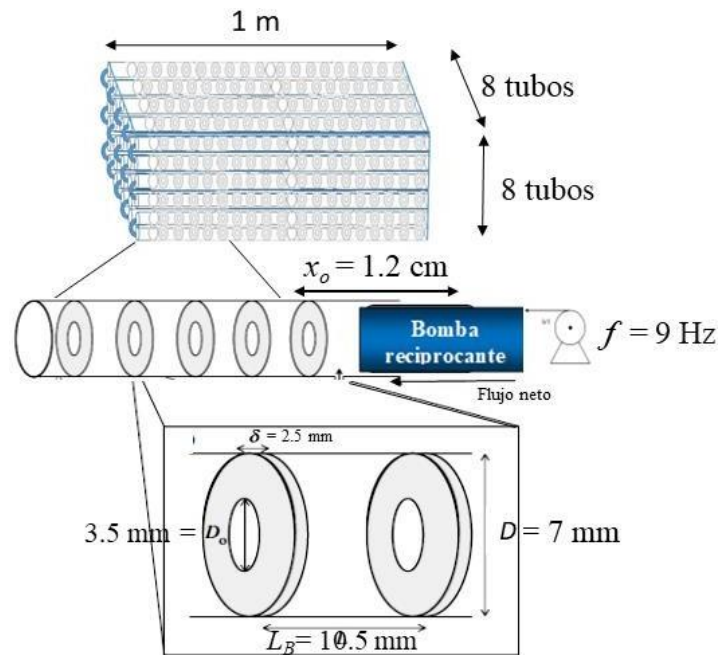


Figura 53. Diseño obtenido para el OFR.

6.10 Diseño del extractor

Para el diseño del extractor líquido-líquido, se tomó como base del flujo de alimentación, la composición de la glicerina cruda, detallada en la Tabla 7. De acuerdo a la metodología descrita anteriormente, el metanol es completamente removido.

Por otra parte, de acuerdo a los resultados obtenidos, el uso exclusivo del rotavapor para secar el glicerol es ineficiente, por lo que conserva 19% de humedad. Para fines de uso del diagrama ternario de ELL obtenido, las composiciones de la Tabla 7 se normalizaron eliminando de su composición al contenido de agua, sal y metanol (Tabla 18).

Tabla 18. Contenido de éster en la glicerina cruda

	Moles	% mol	Masa (gr)	% masa
Glicerol	1.00	0.92	92.09	0.79
Éster	0.08	0.08	24.73	0.21
Suma	1.08	1	116.82	1

En cuanto a las especificaciones del producto, retomando la composición de salida para la glicerina purificada, se presenta únicamente un pequeño contenido de agua (2.66%), al normalizar la composición se obtiene glicerol al 100% de pureza, esto se debe a que durante la extracción se remueve el 100% de contenido de éster. No obstante, esta composición contempla pasos adicionales de secado en los que se remueve el contenido de disolvente utilizado para la extracción.

El disolvente seleccionado para la extracción es acetona, esto se debe primordialmente a que, de acuerdo a los estudios experimentales (Figura 44), es totalmente soluble en biodiesel y presenta poca solubilidad en glicerol (14%). Con esta premisa, la composición objetivo de salida del glicerol se fija en una pureza mínima de 86% de glicerol, 14% de acetona y 0% de éster (refinado final R_{Nd}). Bondades adicionales del disolvente son su bajo punto de ebullición (56 °C) y toxicidad. La baja presión de vapor de la acetona la hace un disolvente conveniente para recuperación y recirculación con un bajo gasto energético y su baja toxicidad ofrece la posibilidad de obtener glicerol de alta pureza utilizable en la industria alimentaria o farmacéutica.

En cuanto a las condiciones de operación, el estudio experimental obtenido se realizó a 1 atm de presión, se realizaron pruebas a 8, 17 y 26 °C; no obstante, un análisis de las Figuras 44, 45a y 45b demuestran que, en todos los casos, la mayoría de las líneas de reparto para el ELL convergen en una pureza máxima de 95% de glicerol con 5% de acetona, por lo que, en cuanto a pureza no hay mejoría por seleccionar una temperatura de operación baja. Se nota en cambio una disminución en la precisión de las mediciones. El punto de fusión del glicerol es de 8 °C, trabajar con mezclas a esa temperatura genera dificultad en el transporte, mezclado y separación de fases por lo que las composiciones de salida pueden generar variación por la acumulación de glicerol en los equipos. La ventaja de trabajo a bajas temperaturas consiste en la disminución de riesgo de explosión por la alta volatilidad de la acetona, la disminución de su presión de vapor desplaza su equilibrio líquido-vapor hacia la fase acuosa, esto se comprueba con el desplazamiento del punto de mezcla 5 de la Tabla 3, al comparar la Figura 44 con la 45b es notorio que en esta última disminuye la cantidad de acetona perdida de la fase líquida (19 a 7% en peso).

Por otra parte, manejar temperaturas de operación bajas para el extractor, implica a nivel local (Estado de Puebla, México) gastos de refrigeración por disminución de la temperatura, con un posterior igualmente costoso gasto energético, por incrementar la temperatura al punto de ebullición del disolvente para su recuperación y reutilización. Las condiciones de operación por lo tanto se fijan en 1 atm de presión a 26 °C.

Aunque el estudio experimental aquí reportado se basa en el ELL glicerol-acetona-biodiesel, se ha indicado en la metodología y en los resultados una precipitación de 10% de sal estequiométrica, debida a la neutralización del catalizador, que es inducida por el lavado con acetona. Operar el extractor en forma continua propiciaría la acumulación de sal en el equipo con el consecuente riesgo de corrosión, incremento de humedad y, por lo tanto, desplazamiento del ELL. El equipo debe operar por lotes.

En cuanto al tipo de extractor, el tiempo de contacto no es una prioridad debido a que la producción obtenida de glicerol es a mesoescala, se presenta gran diferencia en la densidad entre la alimentación y el disolvente, en el estudio experimental, la separación de fases líquidas fue casi inmediata a la agitación, no obstante, la precipitación del contenido de ceniza posterior ocupó el mayor tiempo de decantación (7 horas). Como se demuestra en la Figura 54 el número de etapas requerido para alcanzar

la pureza objetivo es el mínimo (una etapa), con base en todos estos antecedentes el extractor apropiado debe ser del tipo mezclador-sedimentador. El uso de un extractor diferencial provocaría altas caídas de presión con grandes velocidades de inundación, por la precipitación y acumulación de sal, ya sea en el empaque en los platos o en los aditamentos internos del extractor, un sobredimensionamiento del extractor únicamente retrasaría en tiempo el costoso mantenimiento y purga del equipo.

6.10.1 Número de etapas del extractor

Para la purificación de la glicerina cruda se realizaron cinco pasos de lavado, utilizando acetona como disolvente de extracción, el volumen de disolvente ocupado en relación al volumen de glicerina cruda fue del 200%. Con los datos de densidad de la Tabla 12 y la composición de mezcla de alimentación (F) tabulada en la Tabla 18, se determinó la densidad media de la glicerina de alimentación al sistema de lavado (1.16 g/ml). La densidad de la acetona (0.7 g/ml) indica que por cada 2 ml de disolvente se agregan 1.4 g de su masa a 1.16 g de mezcla. La composición del punto de mezcla “ M ” es de 36% de glicerol, 10% de biodiesel y 54% de acetona. La Figura 55 muestra al punto de mezcla “ M ” “desplazado”. Es necesario recordar que las condiciones de equilibrio de fases se establecen a 26 °C y 1 atm de presión, solo hasta después de un día de decantación, por lo que en el ELL se pierde el 19 % en peso de acetona (línea de operación $S-F$), componente que constituye el 100% de la fase vapor, por lo que, el punto de mezcla corresponde a 51% de glicerol, 14 de biodiesel y 35% de acetona.

De acuerdo al procedimiento gráfico de Hunter y Nash descrito en la sección 2.5.2, la línea $R_{Np}-M$ marca la ubicación de E_1 en 3% de glicerol 32% de biodiesel y 65% de acetona. No se encuentran disponibles datos de equilibrio para una línea de reparto que coincida con la ubicación de E_1 para determinar R_1 , no obstante, cualquier punto de mezcla “ M ” que contenga en su composición un porcentaje de acetona que exceda la solubilidad máxima del disolvente en glicerol (14%) debe de coincidir con el punto R_{Np} por lo que se deduce que $R_{Np}=R_1=R_2$ y que, por lo tanto, solo es necesaria una etapa de extracción para reducir el contenido de éster a 0%.

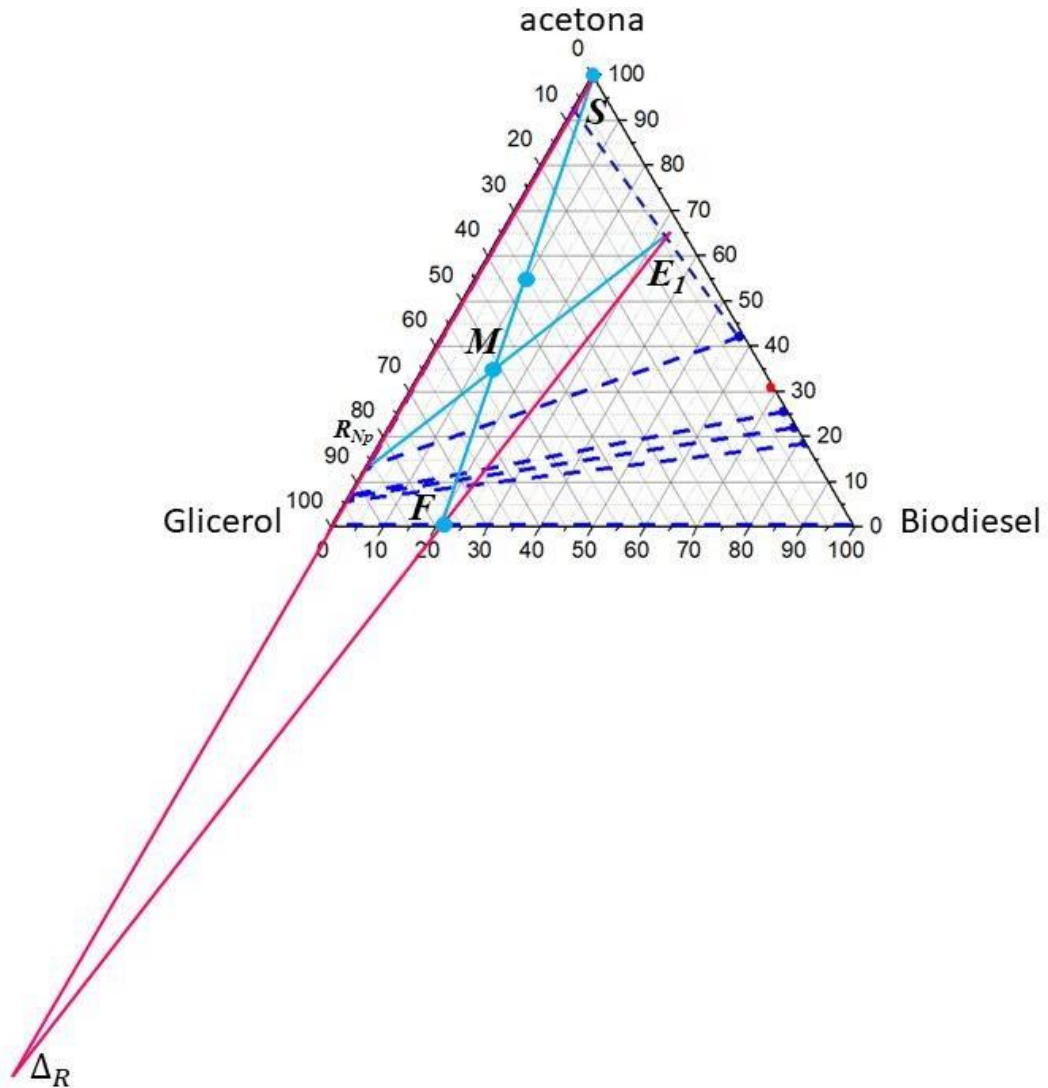


Figura 54. Número de etapas de diseño del extractor para purificar glicerina cruda.

Es posible obtener condiciones de pureza semejantes a las obtenidas en el proceso de purificación (96.42% de pureza) empleando una relación en volumen disolvente/glicerol que sea mínima. Como lo demuestra el diagrama experimental de ELL obtenido, es posible elegir al punto de mezcla “M” que implica una alimentación de disolvente mucho menor.

Al elegir la composición 9% de acetona, 72% de glicerol y 19% de éster como punto de mezcla “M” (Figura 55). Nuevamente se requiere de una sola etapa de extracción y se alcanza la misma pureza indicada de glicerol. Tomando en cuenta el porcentaje de la fase vapor la composición corresponde a

28% de acetona (sumado el 19%), 57% de glicerol y 15% de éster. Los porcentajes en masa corresponden a tan solo 65% en volumen de acetona respecto al volumen de glicerol.

Una bondad adicional es que, al tratarse de un menor volumen de disolvente a destilar, condensar y reutilizar; el gasto energético se minimiza. En la Figura 56 resulta más obvio que al utilizar una segunda etapa de lavado se obtiene la misma pureza con un gasto innecesario de disolvente, la unión de Δ_R con R_1 genera a E_2 , que se encuentra en equilibrio con R_2 , punto que alcanza la solubilidad máxima de acetona en glicerol e incrementa la cantidad de disolvente a recuperar.

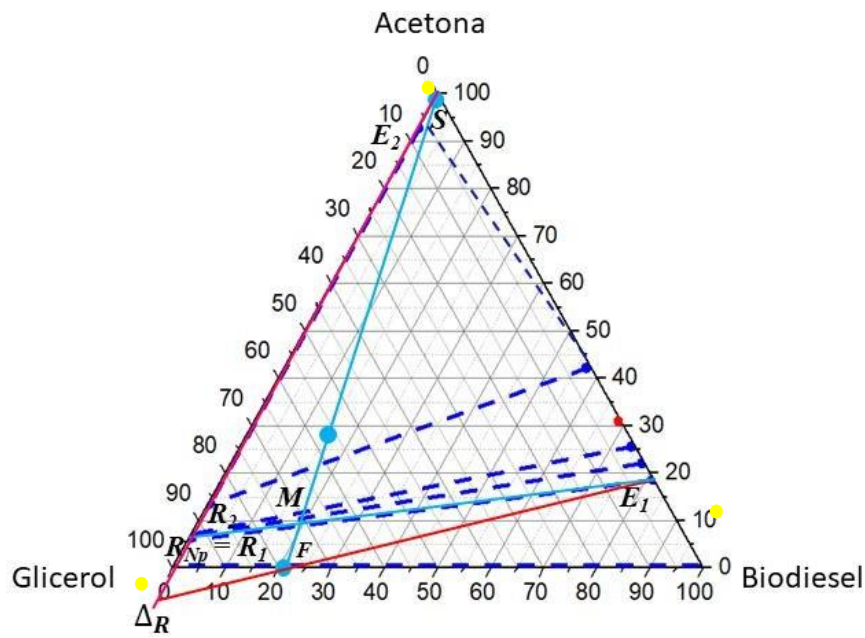


Figura 55. Número de etapas de diseño del extractor para purificar glicerina cruda.

Para el balance de masa, 3935 Kg de producción de biodiesel por cada 24 días de operación de la planta implica:

$$\left(\frac{3935 \text{ Kg biodiesel}}{24 \text{ días}}\right) \left(\frac{\text{mol biodiesel}}{0.30919 \text{ Kg biodiesel}}\right) \left(\frac{\text{mol glicerol}}{3 \text{ mol biodiesel}}\right) \left(\frac{92.09 \text{ g - glicerol}}{\text{mol glicerol}}\right)$$

$$= 16277.93 \frac{\text{g - glicerol}}{\text{día}}$$

De acuerdo a la composición de la alimentación de glicerina cruda (79% de glicerol y 21% de éster), esto corresponde a un flujo másico total de 20604.97 g/día. Empleando la densidad de la mezcla a esta composición:

$$\left(16277.93 \frac{g - glicerina}{día}\right) \left(\frac{ml}{1.16g}\right) = \frac{17762.9122ml - glicerina cruda}{día}$$

El 65% en volumen de acetona corresponde a 11545.892 ml. Por lo que el volumen total de líquido dentro del mezclador es de 29308.805 ml.

Para fines de mezclado se considera como parte de la heurística que el recipiente debe de ocupar solo el 50% de su volumen total por lo que, el volumen del tanque corresponde a 58.6 litros. La Tabla 19 muestra un resumen de las condiciones de operación en el extractor.

La Tabla 19. Resumen de propiedades del extractor diseñado

Tipo de extractor	Mezclador-sedimentador
Número de etapas de extracción	1
Disolvente de extracción y relación en volumen	Acetona al 65%
Temperatura de operación	26 °C
Presión de operación	1 atm
Agitado en el tanque de mezclado	20 min
Volumen del mezclador y del sedimentador	58.6 L
Nivel de agitación	700 rpm
Tiempo de residencia en el sedimentador	8 horas

7 Conclusiones

El diseño del OFR para producción de biodiesel y el extractor para refinamiento de glicerol, propuestos en el presente trabajo, aseguran la optimización del proceso convencional de metanólisis alcalina homogénea del aceite de ricino. El empleo de un OFR para producción de biodiesel constituye una mejora tecnológica, que minimiza el requerimiento de personal para control de calidad requerido por un BATCH y propicia la obtención de un producto con propiedades fisicoquímicas uniformes,

disminuye el requerimiento de volumen de un CSTR a la vez que ofrece altas velocidades de reacción y mejora la calidad de agitado de un PFR.

La semejanza en el proceso de mezclado entre un PFR y un BATCH propicia la obtención de un τ de igual magnitud para ambos tipos de reactores y el valor de ϕ manejado para el diseño OFR, asegura la semejanza entre el flujo pistón y el flujo neto, por lo que se puede asegurar el mismo τ para este último reactor. La igualdad planteada entre los números adimensionales Re_o y Re_i , así como el manejo de un St bajo, aseguran condiciones de entrada al OFR, en cuanto agitado, semejantes a las producidas en el BATCH del estudio experimental. Ambos condicionamientos, agitado y τ , hicieron factible el diseño de un OFR empleando la cinética obtenida en un BATCH.

El diseño estructural del OFR; realizado para las condiciones mínimas de operación, de frecuencia y amplitud de oscilación, aseguran la posibilidad del manejo de flujos más turbulentos, capaces de mejorar aún más la eficiencia del agitado, en función del sistema de bombeo de alimentación elegido.

En cuanto al proceso de purificación propuesto para la glicerina cruda, el sistema de lavado con acetona constituye una innovación tecnológica, económica y menos peligrosa sobre otros sistemas de lavado para el productor de biodiesel. Este paso ayuda a disminuir el persistente contenido de ceniza y elimina el total contenido de residuos orgánicos contaminantes, residuos que constituyen un serio problema para el uso de resinas de intercambio iónico o destilación fraccionada. La acetona como disolvente de extracción, es conveniente para recuperación y recirculación en un proceso continuo, debido a su bajo punto de ebullición, también es más estable a la luz y al aire que el éter, por lo que presenta menor riesgo a la salud por explosión. Una de las principales ventajas del sistema de lavado aquí propuesto, es que, en comparación con otros disolventes, la acetona presenta una relativa baja toxicidad que, junto con la pureza de producto obtenida, hacen del proceso de purificación reportado en el presente trabajo, la opción más apropiada para la obtención de un producto aplicable a la industria alimenticia o farmacéutica.

En cuanto al diseño del extractor, los resultados experimentales obtenidos para el equilibrio de fases, indican que es posible obtener glicerol de alta pureza empleando una relación en volumen mínima de disolvente para una sola etapa de extracción. Por otra parte, la precipitación de sal durante el lavado,

impide el uso de un extractor diferencial, por lo que la elección del tipo de extractor se reduce a un mezclador-sedimentador. Finalmente, las semejanzas entre el tipo de extractor seleccionado y las condiciones físicas de obtención del ELL en laboratorio, facilitaron el dimensionamiento del equipo, mediante el balance de masa, realizado con base a los requerimientos de producción seleccionados con base en la literatura.

Méritos científicos y tecnológicos del presente estudio son que: el ELL del sistema ternario glicerol-acetona biodiesel y su correspondiente uso no se encuentran previamente reportados en la literatura. La implementación de ^1H -RMN como técnica analítica para este tipo de estudios de equilibrio de fases tampoco ha sido reportado. La validación del modelo de solvatación implícita de COSMO-RS para el par de líquidos parcialmente miscibles glicerol-acetona tampoco ha sido previamente reportada en la literatura.

7.1 Proyección del trabajo

Estudios como el presente son de gran valía para el subsecuente paso de diseño de proceso y abren las puertas a otras ramas de la investigación. La puesta en marcha del reactor, así como la aplicación de variaciones en su diseño y aplicación a otros insumos es posible. Durante el estudio experimental de equilibrio líquido-líquido, se comprobó que la acetona es un disolvente capaz de ser aplicado para el refinamiento del glicerol obtenido de la transesterificación de *jatropha curcas*. La incapacidad de Cosmotherx para predecir datos de equilibrio para mezclas acetona-glicerol es una potencial rama de estudio, para la mejora en la aplicación del software. Se concluye entonces que la continuación en el estudio de las ramas científicas y tecnológicas relacionadas al presente estudio, contribuirán a la implementación de de la producción de biodiesel y glicerol como parte de la imperiosa reestructuración energética nacional, que ayudará a reducir la dependencia económica del petróleo.

8 Apéndices

Apéndice A: Modelo de actividad NRTL

Para un sistema de dos fases en ELL, la fugacidad del componente “ i ” en la fase I (f_i^I) debe ser igual a la fugacidad del componente “ i ” en la fase II (f_i^{II}). Es decir:

$$f_i^I = f_i^{II} \quad (1A)$$

Que es igual a:

$$x_i^I \gamma_i^I f_i^{oI} = x_i^{II} \gamma_i^{II} f_i^{oII} \quad (2A)$$

Donde: $x_i^I, x_i^{II}, \gamma_i^I$ y γ_i^{II} son las fracciones mol y los coeficientes de actividad del componente “i” en las fases I y II; respectivamente, f_i^o es la fugacidad estándar, que es igual para ambas fases, por lo que, para un sistema de dos fases líquidas que coexisten en el equilibrio se cumple que:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (3A)$$

$$\sum_i^N x_i^I = 1 \quad (4A)$$

$$\sum_i^N x_i^{II} = 1 \quad (5A)$$

El modelo NRTL para un sistema multicomponente es [81]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} X_k} + \sum_{j=1}^N \frac{X_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} X_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N X_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{k=i}^N G_{kj} X_k} \right] \quad (6A)$$

Donde τ y G son los parámetros binarios para el modelo NRTL. Las letras i, j, k y l son índices para los N componentes. Los parámetros de interacción binaria son calculados utilizando las ecuaciones:

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T \quad (7A)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = C_{ij} \quad (8A)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (9A)$$

Desarrollo del coeficiente de actividad (ecuación 6A) para el componente “i” en un sistema ternario:

$$\ln\gamma_i = \frac{\tau_{1i}G_{1i}X_1 + \tau_{2i}G_{2i}X_2 + \tau_{3i}G_{3i}X_3}{G_{1i}X_1 + G_{2i}X_2 + G_{3i}X_3} + \sum_{j=1}^N \frac{X_j G_{ij}}{G_{1j}X_1 + G_{2j}X_2 + G_{3j}X_3} \left[\tau_{ij} - \frac{X_1\tau_{1j}G_{1j} + X_2\tau_{2j}G_{2j} + X_3\tau_{3j}G_{3j}}{G_{1j}X_1 + G_{2j}X_2 + G_{3j}X_3} \right]$$

$$\begin{aligned} \ln\gamma_i &= \frac{\tau_{1i}G_{1i}X_1 + \tau_{2i}G_{2i}X_2 + \tau_{3i}G_{3i}X_3}{G_{1i}X_1 + G_{2i}X_2 + G_{3i}X_3} \\ &+ \frac{X_1 G_{i1}}{G_{11}X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} \left[\tau_{i1} - \frac{X_1\tau_{11}G_{11} + X_2\tau_{21}G_{21} + X_3\tau_{31}G_{31}}{G_{11}X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} \right] \\ &+ \frac{X_2 G_{i2}}{G_{12}X_1 + G_{22}X_2 + G_{32}X_3} \left[\tau_{i2} - \frac{X_1\tau_{12}G_{12} + X_2\tau_{22}G_{22} + X_3\tau_{32}G_{32}}{G_{12}X_1 + G_{22}X_2 + G_{32}X_3} \right] \\ &+ \frac{X_3 G_{i3}}{G_{13}X_1 + G_{23}X_2 + G_{33}X_3} \left[\tau_{i3} - \frac{X_1\tau_{13}G_{13} + X_2\tau_{23}G_{23} + X_3\tau_{33}G_{33}}{G_{13}X_1 + G_{23}X_2 + G_{33}X_3} \right] \end{aligned}$$

Sustituyendo el coeficiente de actividad para el componente 1:

$$\begin{aligned} \ln\gamma_1 &= \frac{\tau_{11}G_{11}X_1 + \tau_{21}G_{21}X_2 + \tau_{31}G_{31}X_3}{G_{11}X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} \\ &+ \frac{X_1 G_{11}}{G_{11}X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} \left(\tau_{11} - \frac{X_1\tau_{11}G_{11} + X_2\tau_{21}G_{21} + X_3\tau_{31}G_{31}}{G_{11}X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} \right) \\ &+ \frac{X_2 G_{12}}{G_{12}X_1 + G_{22}X_2 + G_{32}X_3} \left(\tau_{12} - \frac{X_1\tau_{12}G_{12} + X_2\tau_{22}G_{22} + X_3\tau_{32}G_{32}}{G_{12}X_1 + G_{22}X_2 + G_{32}X_3} \right) \\ &+ \frac{X_3 G_{13}}{G_{13}X_1 + G_{23}X_2 + G_{33}X_3} \left(\tau_{13} - \frac{X_1\tau_{13}G_{13} + X_2\tau_{23}G_{23} + X_3\tau_{33}G_{33}}{G_{13}X_1 + G_{23}X_2 + G_{33}X_3} \right) \end{aligned}$$

Debido a que:

$$\tau_{ii} = 0 \quad (10A)$$

Así como:

$$G_{ii} = 1 \quad (11A)$$

Entonces:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \frac{\tau_{21}G_{21}X_2 + \tau_{31}G_{31}X_3}{X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} + \frac{X_1}{X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} \left(-\frac{X_2\tau_{21}G_{21} + X_3\tau_{31}G_{31}}{X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} \right) \\ &+ \frac{X_2G_{12}}{G_{12}X_1 + X_2 + G_{32}X_3} \left(\tau_{12} - \frac{X_1\tau_{12}G_{12} + X_3\tau_{32}G_{32}}{G_{12}X_1 + X_2 + G_{32}X_3} \right) \\ &+ \frac{X_3G_{13}}{G_{13}X_1 + G_{23}X_2 + X_3} \left(\tau_{13} - \frac{X_1\tau_{13}G_{13} + X_2\tau_{23}G_{23}}{G_{13}X_1 + G_{23}X_2 + X_3} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \frac{\tau_{21}G_{21}X_2 + \tau_{31}G_{31}X_3}{X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} - \frac{X_1X_2\tau_{21}G_{21} + X_1X_3\tau_{31}G_{31}}{(X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3)^2} \\ &+ \frac{X_2G_{12}(\tau_{12}G_{12}X_1 + \tau_{12}X_2 + \tau_{12}G_{32}X_3 - X_1\tau_{12}G_{12} - X_3\tau_{32}G_{32})}{(G_{12}X_1 + X_2 + G_{32}X_3)^2} \\ &+ \frac{X_3G_{13}(\tau_{13}G_{23}X_2 + \tau_{13}X_3 - X_1\tau_{13}G_{13} - X_2\tau_{23}G_{23})}{(G_{13}X_1 + G_{23}X_2 + X_3)^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \frac{\tau_{21}G_{21}X_2 + \tau_{31}G_{31}X_3}{X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} - X_1 \left[\frac{\tau_{21}G_{21}X_2 + \tau_{31}G_{31}X_3}{(X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3)^2} \right] \\ &+ \frac{X_2G_{12}(\tau_{12}X_2 + \tau_{12}G_{32}X_3 - X_3\tau_{32}G_{32})}{(G_{12}X_1 + X_2 + G_{32}X_3)^2} + \frac{X_3G_{13}(\tau_{13}G_{23}X_2 + \tau_{13}X_3 - X_2\tau_{23}G_{23})}{(G_{13}X_1 + G_{23}X_2 + X_3)^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \frac{\tau_{21}G_{21}X_2 + \tau_{31}G_{31}X_3}{X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} - X_1 \left[\frac{\tau_{21}G_{21}X_2 + \tau_{31}G_{31}X_3}{X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} \right] \left[\frac{1}{X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} \right] \\ &+ \frac{X_2G_{12}[\tau_{12}X_2 + X_3G_{32}(\tau_{12} - \tau_{32})]}{(G_{12}X_1 + X_2 + G_{32}X_3)^2} + \frac{X_3G_{13}[\tau_{13}X_3 + X_2G_{23}(\tau_{13} - \tau_{23})]}{(G_{13}X_1 + G_{23}X_2 + X_3)^2} \end{aligned}$$

$$\ln\gamma_1 = \frac{\tau_{21}G_{21}X_2 + \tau_{31}G_{31}X_3}{X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} \left[1 - \frac{X_1}{X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} \right] + \frac{X_2G_{12}[\tau_{12}X_2 + X_3G_{32}(\tau_{12} - \tau_{32})]}{(G_{12}X_1 + X_2 + G_{32}X_3)^2} \\ + \frac{X_3G_{13}[\tau_{13}X_3 + X_2G_{23}(\tau_{13} - \tau_{23})]}{(G_{13}X_1 + G_{23}X_2 + X_3)^2}$$

$$\ln\gamma_1 = \frac{(\tau_{21}G_{21}X_2 + \tau_{31}G_{31}X_3)(G_{21}X_2 + G_{31}X_3)}{(X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3)^2} + \frac{X_2G_{12}[\tau_{12}X_2 + X_3G_{32}(\tau_{12} - \tau_{32})]}{(G_{12}X_1 + X_2 + G_{32}X_3)^2} \\ + \frac{X_3G_{13}[\tau_{13}X_3 + X_2G_{23}(\tau_{13} - \tau_{23})]}{(G_{13}X_1 + G_{23}X_2 + X_3)^2} \quad (12A)$$

Coefficiente de actividad para el componente 2:

$$\ln\gamma_2 = \frac{\tau_{12}G_{12}X_1 + \tau_{22}G_{22}X_2 + \tau_{32}G_{32}X_3}{G_{12}X_1 + G_{22}X_2 + G_{32}X_3} \\ + \frac{X_1G_{21}}{G_{11}X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} \left(\tau_{21} - \frac{X_1\tau_{11}G_{11} + X_2\tau_{21}G_{21} + X_3\tau_{31}G_{31}}{G_{11}X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} \right) \\ + \frac{X_2G_{22}}{G_{12}X_1 + G_{22}X_2 + G_{32}X_3} \left(\tau_{22} - \frac{X_1\tau_{12}G_{12} + X_2\tau_{22}G_{22} + X_3\tau_{32}G_{32}}{G_{12}X_1 + G_{22}X_2 + G_{32}X_3} \right) \\ + \frac{X_3G_{23}}{G_{13}X_1 + G_{23}X_2 + G_{33}X_3} \left(\tau_{23} - \frac{X_1\tau_{13}G_{13} + X_2\tau_{23}G_{23} + X_3\tau_{33}G_{33}}{G_{13}X_1 + G_{23}X_2 + G_{33}X_3} \right)$$

$$\ln\gamma_2 = \frac{\tau_{12}G_{12}X_1 + \tau_{32}G_{32}X_3}{G_{12}X_1 + X_2 + G_{32}X_3} + \frac{X_1G_{21}}{X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} \left(\tau_{21} - \frac{X_2\tau_{21}G_{21} + X_3\tau_{31}G_{31}}{X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3} \right) \\ + \frac{X_2}{G_{12}X_1 + X_2 + G_{32}X_3} \left(-\frac{X_1\tau_{12}G_{12} + X_3\tau_{32}G_{32}}{G_{12}X_1 + X_2 + G_{32}X_3} \right) \\ + \frac{X_3G_{23}}{G_{13}X_1 + G_{23}X_2 + X_3} \left(\tau_{23} - \frac{X_1\tau_{13}G_{13} + X_2\tau_{23}G_{23}}{G_{13}X_1 + G_{23}X_2 + X_3} \right)$$

$$\ln\gamma_2 = \frac{\tau_{12}G_{12}X_1 + \tau_{32}G_{32}X_3}{G_{12}X_1 + X_2 + G_{32}X_3} + \frac{X_1G_{21}(\tau_{21}X_1 + \tau_{21}X_2G_{21} + \tau_{21}G_{31}X_3 - X_2\tau_{21}G_{21} - X_3\tau_{31}G_{31})}{(X_1 + G_{21}X_2 + G_{31}X_3)^2} \\ - \frac{X_2(X_1\tau_{12}G_{12} + X_3\tau_{32}G_{32})}{(G_{12}X_1 + X_2 + G_{32}X_3)^2} \\ + \frac{X_3G_{23}(\tau_{23}G_{13}X_1 + \tau_{23}G_{23}X_2 + \tau_{23}X_3 - X_1\tau_{13}G_{13} - X_2\tau_{23}G_{23})}{(G_{13}X_1 + G_{23}X_2 + X_3)^2}$$

$$\begin{aligned}
\ln\gamma_2 &= \frac{X_1 G_{21} [\tau_{21} X_1 + X_3 G_{31} (\tau_{21} - \tau_{31})]}{(X_1 + G_{21} X_2 + G_{31} X_3)^2} + \left(\frac{X_1 \tau_{12} G_{12} + X_3 \tau_{32} G_{32}}{G_{12} X_1 + X_2 + G_{32} X_3} \right) \left(1 - \frac{X_2}{G_{12} X_1 + X_2 + G_{32} X_3} \right) \\
&\quad + \frac{X_3 G_{23} [\tau_{23} X_3 + X_1 G_{13} (\tau_{23} - \tau_{13})]}{(G_{13} X_1 + G_{23} X_2 + X_3)^2} \\
\ln\gamma_2 &= \frac{X_1 G_{21} [\tau_{21} X_1 + X_3 G_{31} (\tau_{21} - \tau_{31})]}{(X_1 + G_{21} X_2 + G_{31} X_3)^2} + \frac{(X_1 \tau_{12} G_{12} + X_3 \tau_{32} G_{32})(G_{12} X_1 + G_{32} X_3)}{(G_{12} X_1 + X_2 + G_{32} X_3)^2} \\
&\quad + \frac{X_3 G_{23} [\tau_{23} X_3 + X_1 G_{13} (\tau_{23} - \tau_{13})]}{(G_{13} X_1 + G_{23} X_2 + X_3)^2} \tag{13A}
\end{aligned}$$

Coeficiente de actividad para el componente 3:

$$\begin{aligned}
\ln\gamma_3 &= \frac{\tau_{13} G_{13} X_1 + \tau_{23} G_{23} X_2}{G_{13} X_1 + G_{23} X_2 + X_3} + \frac{X_1 G_{31}}{X_1 + G_{21} X_2 + G_{31} X_3} \left(\tau_{31} - \frac{X_2 \tau_{21} G_{21} + X_3 \tau_{31} G_{31}}{X_1 + G_{21} X_2 + G_{31} X_3} \right) \\
&\quad + \frac{X_2 G_{32}}{G_{12} X_1 + X_2 + G_{32} X_3} \left(\tau_{32} - \frac{X_1 \tau_{12} G_{12} + X_3 \tau_{32} G_{32}}{G_{12} X_1 + X_2 + G_{32} X_3} \right) \\
&\quad + \frac{X_3}{G_{13} X_1 + G_{23} X_2 + X_3} \left(- \frac{X_1 \tau_{13} G_{13} + X_2 \tau_{23} G_{23}}{G_{13} X_1 + G_{23} X_2 + X_3} \right) \\
\ln\gamma_3 &= \frac{X_1 G_{31} (\tau_{31} X_1 + \tau_{31} G_{21} X_2 - X_2 \tau_{21} G_{21})}{(X_1 + G_{21} X_2 + G_{31} X_3)^2} + \frac{X_2 G_{32} (\tau_{32} X_2 + \tau_{32} G_{12} X_1 - X_1 \tau_{12} G_{12})}{(G_{12} X_1 + X_2 + G_{32} X_3)^2} \\
&\quad + \frac{\tau_{13} G_{13} X_1 + \tau_{23} G_{23} X_2}{G_{13} X_1 + G_{23} X_2 + X_3} \left[1 - \frac{X_3}{G_{13} X_1 + G_{23} X_2 + X_3} \right] \\
\ln\gamma_3 &= \frac{X_1 G_{31} [\tau_{31} X_1 + X_2 G_{21} (\tau_{31} - \tau_{21})]}{(X_1 + G_{21} X_2 + G_{31} X_3)^2} + \frac{X_2 G_{32} [\tau_{32} X_2 + X_1 G_{12} (\tau_{32} - \tau_{12})]}{(G_{12} X_1 + X_2 + G_{32} X_3)^2} \\
&\quad + \frac{(\tau_{13} G_{13} X_1 + \tau_{23} G_{23} X_2)(G_{13} X_1 + G_{23} X_2)}{(G_{13} X_1 + G_{23} X_2 + X_3)^2} \tag{14A}
\end{aligned}$$

Apéndice B: Iteración de los parámetros de interacción binaria por el modelo NRTL

1.- Establecer las composiciones molares experimentales para los tres componentes en las fases I y

II

- 2.-Fijar los valores para C_{ij} . Para una pareja de líquidos inmiscibles $C_{ij} = 0.2$, para una pareja de líquidos miscibles $C_{ij} = 0.3$
- 3.-Fijar valores para b_{ij}
- 4.- Calcular τ_{ij} con la expresión: $\tau_{ij} = \frac{b_{ij}}{T}$
- 5.-Calcular G_{ij}
- 6.-Calcular γ_i
- 7.- Establecer dos composiciones experimentales en alguna de las fases (de acuerdo a la regla de las fases de Gibbs $F = C - P - R + 2$) y recalculer las restantes con las ecuaciones 19-21
- 8.- Calcular:

$$F = \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 (\hat{x}_{ijk} - x_{ijk})^2 \quad (1B)$$

(Donde $\hat{x}_{ijk} - x_{ijk}$ es la diferencia entre las composiciones en masa calculadas y las experimentales.)

- 9.- ¿ $F \leq$ Criterio de convergencia? (si = continua al paso 10; no = regresa al paso 3)
- 10.- Calcular la desviación estándar cuadrática media (RMSD):

$$RMSD = \left(\frac{\sum_k \sum_j \sum_i (w_{ijk}^{exp} - w_{ijk}^{cal})^2}{6N} \right)^{1/2} \quad (2B)$$

Donde $w_{ijk}^{exp} - w_{ijk}^{cal}$ es la diferencia entre las composiciones en masa calculadas y las experimentales.

N es el número de líneas de reparto). Finalmente se obtienen b_{ij} y α_{ij} .

Apéndice C: Prueba de la recta tangente

Fuertes desviaciones positivas de la ley de Raoult indican la separación de una mezcla en dos fases líquidas. Es decir, para un sistema binario [92]:

$$g_{ideal} = x_1 g_1 + x_2 g_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (1C)$$

Cuando una sustancia es pura, es decir en $x_1 = 1$ y en $x_2 = 1$ se obtiene que:

$$(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = 0 \quad (2C)$$

Por otra parte, para una mezcla binaria siempre se cumple que x_1 y $x_2 < 1$, se obtiene entonces que:

$$(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) < 0 \quad (3C)$$

Por lo que la energía de Gibbs presenta un “mínimo”. Para un sistema real:

$$g_{real} = g_{ideal} + g^E \quad (4C)$$

Donde g^E es la energía libre de Gibbs en exceso, por lo que:

$$g_{real} = g_{ideal} + RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (5C)$$

Cuando hay una desviación más positiva de la ley de Raoult g^E se incrementa, por lo tanto también g_{real} se incrementa, utilizando la ecuación de Porter para la energía libre de Gibbs en exceso se obtiene que g^E como función de x_1 y x_2 :

$$\frac{g^E}{RT} = A x_1 x_2 \quad (6C)$$

Reemplazando las fracciones molares por los números de moles se obtiene:

$$\frac{(n_1 + n_2)g^E}{RT} = \frac{G^E}{RT} = \frac{An_1n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial G^E/RT}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{An_2(n_1 + n_2) - An_1n_2}{(n_1 + n_2)^2}$$

$$\ln\gamma_1 = Ax_2^2 \quad (7C)$$

De forma similar se obtiene que:

$$\ln\gamma_2 = Ax_1^2 \quad (8C)$$

Por lo que el coeficiente A puede ser obtenido de las fracciones molares experimentales. De acuerdo al criterio de mínima energía o también conocido como criterio de la recta tangente, si hay una brecha de miscibilidad en una mezcla binaria, existen dos puntos con una tangente común en los cuales la energía de Gibbs es más baja que para la mezcla homogénea y que para los componentes puros. En la Figura 1C, la existencia de estas dos fases líquidas, con menor energía, están representadas por los puntos x_1^I y x_1^{II} .

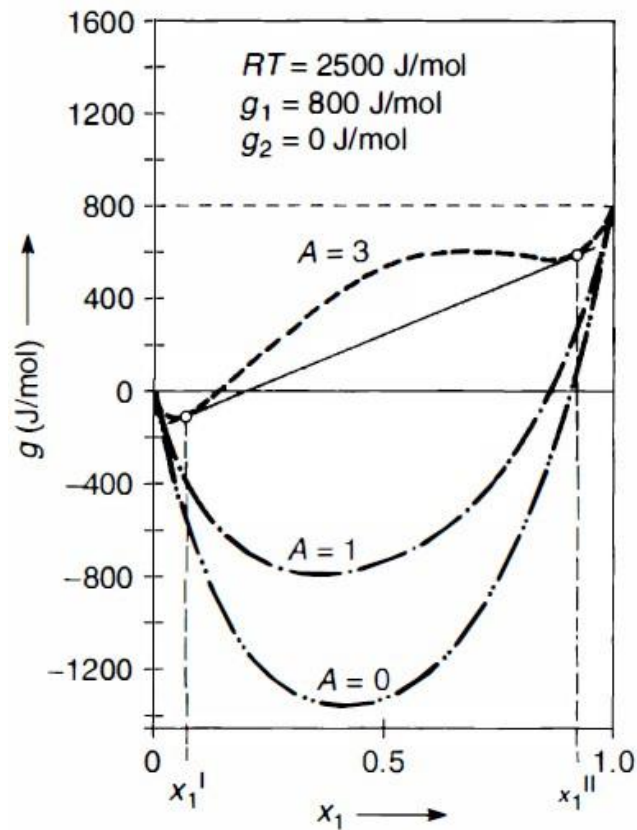


Figura 1C. Prueba de la recta tangente para una mezcla líquida binaria

En la Figura 1AC la energía de Gibbs presenta un punto de inflexión, es decir:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{T,P} < 0 \quad (9C)$$

Este criterio aplica para la energía de Gibbs de mezclado, por lo que la receta suficiente para la elaboración de la recta tangente y comprobación de la consistencia termodinámica en una separación de fases es:

$$\frac{\Delta g}{RT} = x_1 \ln(x_1 \gamma_1) + x_2 \ln(x_2 \gamma_2) \quad (10C)$$

Apéndice D: Artículo generado

Mendieta López J., Pérez Flores F.J., Castillo Rosales E., Ortiz Muñoz E., Hernández-Anzaldo S., Vázquez Lima H., Reyes Ortega Y. (2022). A theoretical and experimental study of liquid-liquid equilibrium to refine raw glycerol obtained as a byproduct on the biodiesel production. *Chemical Engineering Journal Advances* 10; 100257 (Figura 1D).

Chemical Engineering Journal Advances 10 (2022) 100257



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal Advances

journal homepage: www.sciencedirect.com/journal/chemical-engineering-journal-advances



A theoretical and experimental study of liquid-liquid equilibrium to refine raw glycerol obtained as a byproduct on the biodiesel production

J.Mendieta López^a, F.J.Pérez Flores^b, E.Castillo Rosales^c, E.Ortiz Muñoz^d,
S. Hernández-Anzaldo^a, H.Vázquez Lima^{a,*}, Y.Reyes Ortega^{a,**}

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Centro de Química, Instituto de Ciencias, Edif. IC09, C. U., Col. Jardines de San Manuel, Puebla, Pue. 72570, Mexico

^b Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Circuito Exterior, C. U., Coyoacán, Ciudad de México, D. F. 04510, Mexico

^c Instituto de Biotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 2001, Chamilpa, 62210 Cuernavaca, Mor., Mexico

^d Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química, Edif. FIQ 9, C. U., Col. Jardines de San Manuel, Puebla, Pue. 72570, Mexico

Figura 1D. Artículo publicado durante el desarrollo de la tesis

REFERENCIAS

- [1] SENER, Balance Nacional de Energía 2017. Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/414843/Balance_Nacional_de_Energ_a_2017.pdf. Acceso: 25 de febrero de 2019.
- [2] Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero. Disponible en: <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero>. Acceso: 18 de marzo de 2019.
- [3] Tribunal de cuentas europeo, Informe especial 2018. Disponible en: <http://publications.europa.eu/webpub/eca/special-reports/renewable-energy-5-2018/es/>. Acceso: 1 de mayo de 2019.
- [4] CONACYT-Gobierno del Estado de Puebla. (2009-10). (a) Estudio Tecnológico y Diseño de una Planta Piloto para la Elaboración de Aceite y Biodiesel a Partir de Semilla de *Jatropha*. Convocatoria del Fondo Mixto Solicitud 000000000108622. (b) Mercado de Biodiesel en México, Universidad Metropolitana, Maestría en Economía, marzo de 2020.
- [5] Plentz Meneghetti S., Meneghetti M., Wolf C., Silva G., De Lira Silva L., Serra T., Cauduro F., De Oliveira L. (2006). Biodiesel from Castor Oil: A comparison of Ethanolysis versus Methanolysis. *Energy & Fuels* 20; 2262-2265.
- [6] Conde Cotes A., Wenzel L. (1974). Cinética de la Transesterificación del Aceite de Higuera. *Revista Latinoamericana de Ingeniería Química y Química Aplicada* 4; 125-141.
- [7] Riegelhaupt E., Odenthal J., Janeiro L. (2016). Diagnóstico de la situación actual del biodiesel en México y escenarios para su aprovechamiento. *Ecofys* 1; 1-129.

- [8] Stromquist D.M., Reents A.C. (1951). Glycerol by Ion Exchange. *Ind. Eng.Chem. Res* 5; 1065-1070.
- [9] Bansod Y., Crabbe B., D'Agostino C. (2024) Evaluating the environmental impact of crude glycerol purification derived from biodiesel production: A comparative life cycle assessment study. *J. Cleaner Production*, **437**, 140485- 140499.
- [10] Xiao Y., Xiao G., Varma A. (2013). A Universal Procedure for Crude Glycerol Purification from Different Feedstocks in Biodiesel Production: Experimental and Simulation Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52; 14291–14296.
- [11] Chol C. G., Dhabhai R., Dalai A. K., Reaney M. (2018). Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses. *Fuel Process. Technol.* 178; 78–87.
- [12] Contreras-Andrade I., Avella-Moreno E., Sierra-Cantor J. F., Guerrero-Fajardo C. A., Sodr  J. R. (2015). Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by ¹H-NMR. *Fuel Process. Technol.* 132; 99–104.
- [13] Kalnes T., Marker T., Shonnard D. (2007). Green Diesel: A Second Generation Biofuel. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 5; 1-9.
- [14] CROWN IRON WORKS COMPANY Biodiesel Production Equipment. Disponible en: http://www.crowniron.com/technologies/biodiesel_parent.cfm. Acceso: 20 de febrero de 2020.
- [15] BiodiSol. Petrolera Neste Construir  una Planta de Biodiesel en Holanda. Disponible en: <http://www.google.com.mx/imgres?imgurl=http://www.biodisol.com/wp-content/uploads/2009/11/grandes-plantas-para-producir-etanol-o-biodiese-inversiones1.jpg&imgrefurl=http://www.biodisol.com/page/70/&usq=jlzKmKK39R78fA2Ex6E8H8ArT-w=&h=264&w=500&sz=26&hl=es&start=60&zoom=1&um=1&itbs=1&tbnid=yZTLjQz9uHi3nM:&tbnh=69&tbnw=130&prev=/images%3Fq%3Dplantas%2Bde%2Bproceso%2Bpara%2Bla%2Bpro>

[duccion%2Bde%2Bbiodiesel%26start%3D40%26um%3D1%26hl%3Des%26sa%3DN%26ndsp%3D20%26tbs%3Disch:1](#). Acceso: 25 de noviembre 2020.

[16] SEMARNAT Análisis Integrado de las Tecnologías, el Ciclo de Vida y la Sustentabilidad de las Opciones y Escenarios para el Aprovechamiento de la Bioenergía en México. Disponible en: http://www.ine.gob.mx/cclimatico/estudios_cclimatico.html#2008. Acceso: 15 de febrero de 2021.

[17] Los Biocombustibles en Colombia a Debate. Memorias del Foro Biocombustibles en Colombia a Debate. (2008). *Congreso de la República de Colombia* 2; 43.

[18] Hak-Joo K., Bo-Seung K., Min-Ju K., Young Moo P., Deu-Keun K., Jin-Suk L., Kwan-Young L. (2004). Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst. *Science Direct* 93-95; 315-320.

[19] Centinkaya M., Karaosmanoglu F. (2004). Optimization of Base-Catalyzed Transesterification Reaction of Used Cooking Oil. *Energy & Fuels* 18; 1888-1895.

[20] De Pilippis P., Giavarini C., Scarsella M., Sorrentino M. (1995). Transesterification Processes for Vegetable Oils: A Simple Control Method of Methyl Ester Content. *JAACS* 72; 1399-1404.

[21] Lucena I. L., Silva G. F., Fernandes F. A. N. (2008). Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid with Methanol Using a Water Adsorption Apparatus. *Ind. Eng. Chem. Res* 47; 6885-6889.

[22] Vicente G., Martinez M., Aracil J., Esteban A. (2005). Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44; 5447-5454.

[23] Yin J. Z., Ma Z., Hu D. P., Xiu Z. L., Wang T. H. (2010). Biodiesel production from subcritical methanol transesterification of soybean oil with sodium silicate. *Energy Fuels* 24; 3179–3182.

[24] Lukić I., Krstić J., Glišić S., Jovanović D., Skala D. (2010). Biodiesel synthesis using K₂CO₃/Al–O–Si aerogel catalysts. *J. Serb. Chem. Soc.* 75; 789–801.

- [25] López D. E., Goodwin J. G., Bruce D. A., Furuta S. (2008). Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts. *Appl. Catal. A* 339; 76–83.
- [26] Güzel G., Xu X. (2012). Phase Equilibria (LLE and VLE) of Refining Operations for Enzymatic Biodiesel Production via Quantum Mechanical COSMO-RS Method. *Wiley Online Library behalf of the AIChE* 58; 3504-3516.
- [27] Khedri B., Mostafaei M., Safieddin Ardebili S. M. (2018). A review on microwave-assisted biodiesel production, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, DOI: 10.1080/15567036.2018.1563246
- [28] El Sherbiny S. A., Refaat A. A., El Sheltawy S. T. (2010). Production of biodiesel using the microwave technique. *J. Adv. Res.* 1; 309–314.
- [29] Varma M., Madras G. (2007). Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res* 46; 1-6.
- [30] Bunyakiat K., Makmee S., Sawangkeaw R., Ngamprasertsith S. (2006). Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol. *Energy & Fuels* 20; 812-817.
- [31] Yin J. Z., Xiao, M., Song J. B. (2008). Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. *Energy Conversion and Management* 49; 908–912.
- [32] Helwani Z., Othman M.R., Aziz N., Kim J., Fernando W.J.N. (2009) Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General* 363; 1–10.
- [33] Yan S., Salley S. O., Simon K.Y. (2009). Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. A* 353; 203–212.

- [34] Fogler H. S. (2008). Elements of Chemical Reaction Engineering. Massachusetts. Pearson Education. 4th Ed.
- [35] Levenspiel, O. (1986). Chemical Reaction Engineering, John Wiley and Sons, New York, 2nd Ed.
- [36] Mendieta Lopez J., Garcia Cota T. del N. J., Galindo Monterrosas E. E., Nájera Martínez R., De la Cruz González V. M., Alcántara Flores J. L., Reyes Ortega Y. (2011). Kinetic study by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy for biodiesel production from castor oil. *Chem. Eng. J.* 178; 391–397.
- [37] Zheng M., Skelton R. L., Mackley M. R. (2007). Biodiesel Reaction Screening Using Oscillatory Flow Meso Reactors. *Process Safety and Environmental Protection.* 85(B5); 365–371.
- [38] Rajavathsavai D., Khapre A., Munshi B. (2014). Study of mixing behavior of CSTR using CFD. *Brazilian Journal of Chemical Engineering.* 31; 119 – 129.
- [39] Liovic P., Sutalo I. D., Stewart R., Glattauer V., Meagher L. (2012). Fluid flow and stresses on microcarriers in spinner flask bioreactors. *Ninth International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries, CSIRO.* Melbourne, Australia 1; 1-6.
- [40] Reis N., Harvey A., Mackley M., Vicente A., Teixeira J. (2005). Fluid Mechanics and Aspects of a Novel Oscillatory Flow Screening Mesoreactor. *Institution of Chemical Engineers.* 83; 357-371.
- [41] Mohd Ghazi A. T. I., Gunam Resul M. F. M., Yunus R., Shean Yaw T. C. (2008). Preliminary Design of Oscillatory Flow Biodiesel Reactor for Continuous Biodiesel Production from Jatropha Triglycerides. *Journal of Engineering Science and Technology.* 3; 138 – 145.
- [42] Harvey A. P., Mackley M. R., Seliger T. (2003). Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78; 338–341.

- [43] Phan A. N., Harvey A. P., Eze V. (2012). Rapid Production of Biodiesel in Mesoscale Oscillatory Baffled Reactors. *Chem. Eng. Technol.* 35; 1214–1220.
- [44] De Pilippis P, Giavarini C., Scarsella M., Sorrentino M. (1995). Transesterification Processes for Vegetable Oils: A Simple Control Method of Methyl Ester Content. *JAOCS* 72; 1399-1404.
- [45] Morgenstern M., Cline J., Meyer S., Cataldo S. (2006). Determination of the Kinetics of Biodiesel Production Using Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$). *Energy & Fuels* 20; 1350-1353.
- [46] Knothe G. (2000). Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *JAOCS* 77; 5.
- [47] Monteiro M., Ambrosin A., Morais L., Ferreira A. (2008) Critical Review on Analytical Methods for Biodiesel Characterization. *Talanta* 77; 593-605.
- [48] Gelbard G., Brès O., Vargas R., Vielfaure F. and Schuchardt U. (1995) ^1H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the Yield of the Transesterification of Rapessed Oil with Methanol. *JAOCS* 72; 1239-1241.
- [49] Guillén M., Ruiz A. (2001) High Resolution ^1H Nuclear Resonance in the Study of Edible Oils and Fats. *Trends in Food Science & Technology* 12; 328-338
- [50] Vicente G., Martinez M., Aracil J. (2006) Kinetics of Brassica Carinata Oil Methanolysis. *Energy & Fuels.* 20; 1722-1726.
- [51] Komers K., Skopal F., Stloukal R., Machek J. (2002) Kinetics and Mechanism of the KOH Catalyzed Methanolysis of Rapessed Oil for Biodiesel Production. *Eur. J. Lipid Sci. Technol* 104; 728-737.

- [52] Olivera S., Zoran B., Miodrag L., Vlada B., Dejan U. (2008) Kinetics of Sunflower oil Methanolysis at Low Temperatures. *Science Direct*. 99; 1131-1140.
- [53] Darnoko D., Cheryan M. (2000) Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *JAACS* 77; 1263-1267.
- [54] Tesser R., Di Serio M., Guida M., Nastasi M., Santacesaria E. (2005) Kinetics of Oleic Acid Esterification with Methanol in the Presence of Triglycerides. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44; 7978-7982.
- [55] Berrios M, Skelton R. L. (2008). Comparison of Purification Methods for Biodiesel. *Chemical Engineering Journal*. 144; 459-465.
- [56] Dhabhai R., Ahmadifeijani E., Dalai A. K., Reaney M. (2016). Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. *Sep. Purif. Technol.* 168; 101–106.
- [57] Contreras-Andrade I., Martínez-González M., Figueroa-Casallas L., Parra-Santiago J., Guerrero-Fajardo C. A. (2014). Modeling of Liquid-Liquid Extraction Process for Glycerol Purification from Biodiesel Production. *J. Chem. Chem. Eng.* 8; 971-977.
- [58] Mousavi H. S., Rahimi M., Mohadesi M. (2020). Purification of glycerol using organic solvent extraction in a microreactor. *Biomass Convers. Biorefin.* 1; 1-9.
- [59] Clifton Elgin J. (1949) Glycerine extraction process. United States Patent Office N. 2479041.
- [60] Coulson J. M., Richardson J. F. (2005). Chemical Engineering Design, Butterworth-Heinemann, Oxford, 4th Ed.
- [61] Treybal R. E. (2000). Operaciones de transferencia de masa, Mc Graw Hill, México, 2a Ed.

[62] Walas S. M. (1990). Chemical Process Equipment, Butterworth-Heinemann, Washington, 1st Ed.

[63] Henley E. J., Seader J. D. (2000). Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química, Editorial Reverte S. A. México, 1st Ed.

[64] Inter Empresas. Net. La Plataforma Multimedia de la Industria. Disponible en: <http://www.interempresas.net/Quimica/Articulos/18673-En-busqueda-de-fuentes-de-energia-no-tradicionales.html>. Acceso: 6 de noviembre de 2020.

[65] Longoria Treviño P., Martínez Ramos R. (2009). Energías Alternativas. Génesis. México 1^a. Ed.

[66] UOP A Honeywell Company. UOP/Eni Ecofinin Solutions for Green Diesel Fuel. Disponible en <http://www.uop.com/renewables/10010.html>. Acceso: 15 de octubre de 2021.

[67] Aca-Aca M. G., Campos González E., Sánchez-Daza O. (2009). Estimación de propiedades termodinámicas de los compuestos involucrados en la producción de biodiesel. *Superficies y Vacío* 22(3); 15-19,

[68] Cramer C. J. (2004). Essentials of computational chemistry, theories and models. John Wiley and Sons, England 2nd Ed.

[69] Limpanuparb T., Punyain K., Tantirungrotechai Y. (2010). A DFT investigation of methanolysis and hydrolysis of triacetin. *Journal of Molecular Structure. THEOCHEM* 955; 23–32.

[70] Huppes da Silva A. C., Claudino da Silva S., Dall'Oglio E. L., De Sousa P. T., Kuhnen C. A. (2013). The alkaline-catalyzed transesterification of monoglycerides of butyric and pentylic acids: Gas-phase and solvent effects. *Fuel* 104; 379–385.

[71] Om Tapanes N. C., Gomes Aranda D. A., De Mesquita Carneiro J. W., Ceva Antunes O. A. (2008). Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel* 87; 2286–2295.

- [72] Huppes da Silva A. C., Kuhnen C. A., Claudino da Silva S., Dall'Oglio E. L., De Sousa P. T. (2013). DFT study of alkaline-catalyzed methanolysis of pentylic acid triglyceride: Gas phase and solvent effects. *Fuel* 107; 387–393.
- [73] Li J., Paricaud P. (2012). Application of the Conduct-like Screening Models for Real Solvent and Segment Activity Coefficient for the Predictions of Partition Coefficients and Vapor–Liquid and Liquid–Liquid Equilibria of Bio-oil-Related Mixtures. *Energy Fuels*. 26; 3756–3768.
- [74] Freire M. G., Santos LMNBF., Marrucho I.M., Coutinho J.A.P. (2007). Evaluation of COSMO-RS for the prediction of LLE and VLE of alcohols + ionic liquids. *Fluid Ph. Equilibria*. 255; 167–178.
- [75] Domańska U., Pobudkowska A., Eckert F. (2006). Liquid–liquid equilibria in the binary systems (1,3-dimethylimidazolium, or 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate + hydrocarbons). *Green Chem*. 8; 268–276.
- [76] Shah M.R., Yadav G.D. (2011). Prediction of Liquid–Liquid Equilibria for Biofuel Applications by Quantum Chemical Calculations Using the Cosmo-SAC Method. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50; 13066–13075.
- [77] Elhady S. S., Abdelhameed R. F. A., Malatani R. T., Alahdal A. M., Bogari H. A., Almalki A. J., Mohammad K. A., Ahmed S. A., Khedr A. I. M., Darwish K. M. (2021). Molecular Docking and Dynamics Simulation Study of Hyrtios erectus Isolated Scalarane Sesterterpenes as Potential SARS-CoV-2 Dual Target Inhibitors. *Biology* 10; 389.
- [78] Tosco P., Stiefl N., Landrum G. (2014). Bringing the MMFF force field to the RDKit: implementation and validation. *J. Cheminformatics* 6; 37.

- [79] Salari R., Kimchi-Sarfaty C., Gottesman M. M., Przytycka T. M. (2013). Sensitive measurement of single-nucleotide polymorphism-induced changes of RNA conformation: application to disease studies. *Nucleic Acids Res.* 41; 44–53.
- [80] Mendieta López J. (2012). Diseño de Proceso para Producción de Biodiesel de Aceite de Ricino: Produzca glicerol USP con la menor inversión económica. Editorial Académica Española 1ª. Ed.
- [81] Renon H., Prausnitz J. M. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 14; 135-144.
- [82] Tiwari P., Kumar R., Garg S. (2015). Transesterification, Modeling and Simulation of Batch Kinetics of Non- Edible Vegetable Oils for Biodiesel Production. *Research Gate.* 1; 1-20.
- [83] Okullo Apita A., Temu A. K. (2013). Investigation of the Parameters Affecting Castor Oil Transesterification Reaction Kinetics for Biodiesel Production. *International Journal of Scientific & Engineering Research* 4; 1-5.
- [84] Drago R. S. (1992). Physical methods for chemists. Surfside Scientific Publishers, Gainesville, FL. 2nd Ed.
- [85] Wallace W. E. (2021). NIS MS number 7, *NIST Mass Spectrometry Data Center, U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. Disponible en: [https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Mask=200#Mass-Spec.](https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Mask=200#Mass-Spec)* Acceso: 20 de agosto de 2022.
- [86] Chasoy Rojas W. A. (2012). Determinación experimental del equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua-glicerina. *Universidad Nacional de Colombia.* 1; 1-124.
- [87] Takamura K., Fischer H., Morrow N. R. (2012). Physical properties of aqueous glycerol solutions. *Journal of Petroleum Science and Engineering.* 98–99; 50–60.

- [88] Katayama H., Hayakawa T., Kobayashi T. (1998). Liquid-liquid equilibria of three ternary systems: 2-propanone-glycerol-methanol, 2-butanone-glycerol-ethanol, and 2-butanone-glycerol-2-propanol in the range of 283.15 to 303.15 K. *Fluid Ph. Equilibria*. 144; 157-167.
- [89] Murakami M., Matsumoto A., Watanabe C., Kurumado Y., Takama M. (2015). Fabrication of porous ethyl cellulose microspheres based on the acetone-glycerol-water ternary system: Controlling porosity via the solvent removal mode. *Drug Discov. Ther.* 9; 303-309.
- [90] Katayama H., Satoh T. (2015). Liquid-liquid equilibria of the three ternary systems: glycerol+acetone+water, glycerol+1,4 Dioxane+water, and glycerol+acetonitrile+water. *Solvent Extr. Res. Dev.* 22; 1-15.
- [91] Fan W., Yan H., Huang H., Ma Y., Gao J., Xu D., Wang Y. (2021). Measurement and Thermodynamic Modeling of Ternary Liquid-Liquid Equilibrium for Extraction of 2,6-Xylenol from Aromatic Hydrocarbon Mixtures with Different Solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data* 66(1); 330-337.
- [92] Gmehling J., Kleiber M., Kolbe B., Rarey J. (2012). Chemical thermodynamics for process simulation. John Wiley & Sons. Germany 1st Ed.
- [93] Nakarmi A., Joshi S. (2014) A Study on Castor Oil and Its Conversion into Biodiesel by Transesterification Method. *Nepal Journal of Science and Technology* 15; 45-52.
- [94] Loaiza Romero F. E. (2003) Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de higuerilla en la obtención de biodiesel. Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Tesis de Ingeniería Química.
- [95] Wilkes J. O. (2006). Fluid mechanics for chemical engineers, Prentice Hall, Massachusetts 2nd Ed.
- [96] Aspen Properties Estimation Package, Aspen Plus 7.0^(R). Chemical Process Simulator.

[97] Abbott MSR, Harvey AP, Valente Perez G, Theodorou MK. (2013). Biological processing in oscillatory baffled reactors: operation, advantages and potential. *Interface Focus* 3; 20120036.