

## Estimación de propiedades termodinámicas de los compuestos involucrados en la producción de biodiesel

M. G. Aca-Aca<sup>a</sup>, E. Campos González, O. Sánchez-Daza  
Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla  
Avenida San Claudio y 18 sur s/n CU, Edificio 149, Puebla 72570, México

M. T. López-Arenas, A. M. Sales-Cruz  
Departamento de Procesos y Tecnología, Universidad Autónoma Metropolitana-Cuajimalpa (UAMC)  
Artificios No. 40, 2° Piso, Col. Hidalgo, México, D. F. 01120, México  
(Recibido: 30 de abril de 2009; Aceptado: 17 de junio de 2009)

En el presente trabajo se estimaron las propiedades termodinámicas de los principales compuestos involucrados en la producción de biodiesel derivado del aceite de ricino (tales como ácidos grasos, triglicéridos y metil ésteres), mediante métodos predictivos basados en contribución de grupos. De los métodos de contribución de grupos reportados en literatura, tres métodos fueron seleccionados para estimar las propiedades: Joback-Reid (JR), Constantinou-Gani (CG) y Marrero-Gani (MG), los cuales se encuentran disponibles en simuladores comerciales (tales como Aspen Plus e ICAS). Para elegir el método más exacto se compararon los valores de las propiedades estimadas con valores experimentales reportados en literatura. El método de Constantinou-Gani resultó ser el más cercano a la realidad con 7.06% promedio de error relativo.

**Palabras clave:** Contribución de grupos; Estimación de propiedades termodinámicas; Compuestos del biodiesel

In the present work, the thermodynamic properties of main components involved in the biodiesel production derived from castor oil (such as fatty acids, triglycerols and methyl esters) were estimated, by means of predictive methods based on group contribution. Among the group contribution methods reported in literature, three of them were selected to estimate the properties: Joback-Reid (JR), Constantinou-Gani (CG) and Marrero-Gani (MG), which are available in commercial simulators (such as Aspen Plus and ICAS). To choose the most accurate method, the values of the estimated properties were compared with experimental values reported in literature. The Constantinou-Gani method was the closest method to reality with 7.06% average relative error.

**Keywords:** Group contribution; Thermodynamical

### 1. Introducción

Las energías renovables cuyo aprovechamiento en la actualidad se considera necesario promover mundialmente son: hidráulica, solar, eólica y energía de biomasa. En esta última categoría se encuentra al biodiesel, el cual es obtenido mediante una reacción química (catalizada o no) entre un aceite vegetal ó una grasa animal y un alcohol de cadena corta. Los componentes principales de los aceites vegetales y de las grasas animales son los triglicéridos, los cuales consisten en tres cadenas largas de ácidos grasos esterificados que están integradas a la estructura del glicerol. Cuando los triglicéridos reaccionan con el alcohol, las tres cadenas de ácidos grasos son liberadas de la estructura del glicerol y se combinan con el alcohol para formar ésteres alquílicos de ácidos grasos, obteniéndose glicerina como subproducto [1]. México, uno de los 10 mayores productores y exportadores de petróleo del mundo, está tratando de impulsar fuentes alternas de energía ante un declive en la producción de crudo de su principal y antiguo yacimiento de Cantarell. Desde el 2006 se presentó a la secretaria de energía en México (SENER) un estudio sobre las posibilidades y viabilidad del uso del bioetanol y

del biodiesel como combustibles para el transporte en México [2]. En dicho reporte se menciona que para llegar a sustituir un 5% del diesel de petróleo en el país será necesario instalar 10 plantas industriales con capacidad de 100,000 ton/año cada una o más de 140 plantas pequeñas con capacidad de 5,000 ton/año cada una. Pero además se reconoce que la producción a gran escala de biodiesel en México requiere de un esfuerzo importante en investigación y desarrollo. Además se recomienda que la producción y procesamiento de este combustible se haga con tecnología diseñada y construida localmente y evitar la importación directa de las plantas. Asimismo, se debe evitar la competencia por el uso de la tierra para fines de alimentación, o evitar la contaminación por el uso intensivo de fertilizantes químicos y pesticidas, enfatizar un enfoque agroecológico e impulsar los cultivos perennes – como la higuera o la jatropha – que permitan el uso de tierras de temporal y/o marginales y aseguren una mayor cobertura del suelo para control de erosión.

Debido a esto surge la necesidad e interés por parte del grupo de trabajo e investigación de “Proyectos y Procesos” de la Facultad de Ingeniería Química de la UAP, de conocer, estudiar, producir y promover la utilización de

<sup>a</sup>gloryaca@yahoo.com.mx

biodiesel a partir de materias primas regionales lo que contribuirá a mitigar la acumulación de CO<sub>2</sub> en la atmósfera terrestre.

Haciendo énfasis en la gran importancia que tiene desarrollar tecnologías propias para la obtención de dicho biocombustible, es fundamental conocer las propiedades termodinámicas y de transporte de nuestros compuestos involucrados, para realizar cálculos de simulación, y con estos establecer las condiciones de diseño, operación y optimización de un proceso químico, bioquímico o ambiental de interés. La forma tradicional de estimar estas propiedades es vía experimental, sin embargo no siempre es posible debido, entre otros problemas, a las enormes dificultades técnicas y los elevados costos en equipo experimental que esto implica. Lo que nos lleva a recurrir al uso de métodos predictivos que permitan estimar dichas propiedades.

Al diseñar o elegir un método predictivo se toma en cuenta rapidez, eficacia y exactitud al evaluar las propiedades de componentes puros y mezclas. Algunas de las técnicas con dichas características son reportadas para la estimación de propiedades a través de contribución de grupos, donde se intenta determinar la conducta de una molécula o una mezcla, a condiciones específicas a partir de su estructura molecular. En este trabajo se emplean tres métodos reportados por: (a) Joback y Reid (JR) [3], 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) [4], 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) [5], cuyo método incluye tres niveles. Al agregar el tercer nivel provee mayor información estructural acerca de fragmentos moleculares de compuestos que son descritos insuficientemente a través de grupos de primer y segundo nivel, lo que permite la estimación de compuestos complejos heterocíclicos y de cadena larga.

Cabe mencionar que el caso del biodiesel derivado del aceite de ricino es especial, ya que los triglicéridos están compuesto de un 85-90% de ácido ricinoleico (C18:1(OH)), lo que significa una alta presencia del metil ricinoleato en el biodiesel.

$$\% \text{Error} = \frac{|\text{experimental} - \text{estimado}|}{\text{experimental}} \times 100$$

Dichos compuestos han sido aún poco estudiados, de ahí que son escasos o nulos los reportes experimentales sobre las propiedades termodinámicas de dichos compuestos en la literatura internacional.

**Tabla 1.** Nomenclatura

Propiedad	Parámetro	Unidades
Temperatura de Fusión	T <sub>m</sub>	K
Temperatura de Ebullición	T <sub>b</sub>	K
Temperatura Crítica	T <sub>c</sub>	K
Presión Crítica	P <sub>c</sub>	bar
Volumen Crítico	V <sub>c</sub>	cm <sup>3</sup> /mol
Factor de Compresibilidad Crítico	Z <sub>c</sub>	
Energía Libre de Gibbs de Formación (298°K)	G <sub>f</sub> [298K]	kJ/mol
Entalpía de Formación (298°K)	H <sub>f</sub> [298K]	kJ/mol

El principal objetivo de este trabajo es estimar propiedades termodinámicas para nuestros componentes principales (ácidos grasos, triglicéridos y metil ésteres) involucrados en la producción de biodiesel a partir de aceite de ricino, así también la elección del método más exacto. Ya que el conocimiento previo de dichas propiedades es esencial para la investigación y desarrollo de tecnologías propias para la producción de biodiesel en la región poblana.

## 2. Metodología

La tarea de simulación puede ser considerada como aquella en la cual se proponen ciertos valores de entrada al simulador o programa de simulación para obtener ciertos resultados o valores de salida, tales que *estiman* el comportamiento del sistema real bajo esas condiciones de entrada. Los simuladores comerciales tienen la característica de contar con un sistema de estimación de propiedades generalizado, también tiene la aptitud para calcular las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas (viscosidad, densidad, capacidades caloríficas, entalpías, constantes de equilibrio, etc.) tanto para sustancias puras como para mezclas. Dentro de este contexto, resulta muy importante comprender esta problemática para lograr un conocimiento más profundo de la forma de operar de los principales simuladores comerciales comúnmente utilizados para la simulación de procesos químicos [6].

Aspen Plus [7] es un simulador comercial reconocido ampliamente en el área de ingeniería de procesos químicos y que cuenta con dos de los tres métodos de contribución de grupos arriba mencionados (JR y CG), sin embargo su uso es un tanto complejo, solo un número limitado de propiedades puede ser estimado con el mismo método, y además su costo es elevado. Por estas razones recurrimos a otro simulador académico relativamente reciente que es ICAS [8], dicho simulador contiene los tres métodos de contribución de grupos arriba mencionados; además que su distribución es gratuita para fines académicos. En este trabajo se pretende comparar y elegir el simulador que nos permita una mejor estimación de las propiedades termodinámicas.

Primero se estimaron las propiedades de los componentes del aceite y biodiesel de canola, maíz y soya, debido a que

**Tabla 2.** Estimación de propiedades del ácido palmítico (C16:0).

						% Error Relativo =  exp - calc /exp*100					
Valor											
	MG <sup>2</sup>	CG <sup>2</sup>	JR <sup>2</sup>	CG <sup>1</sup>	JR <sup>1</sup>	Exp.	MG <sup>2</sup>	CG <sup>2</sup>	JR <sup>2</sup>	CG <sup>1</sup>	JR <sup>1</sup>
Tf	361.6	329.5	430.1			334.9	7.97	1.60	28.43		
Tb	616.4	608.4	711	608.4	710.9	624.6	1.32	2.59	13.82	2.59	13.82
Tc	822.2	780.3	779.5	780.3	778.9	767.1	7.19	1.73	1.63	1.73	1.55
Pc	15.3	14.1	14.0	14.1	14.0	12.5	22.64	13.44	12.64	13.41	12.64
Vc	960.8	953.2	955.5	953.2	955.5	1013.5	5.20	5.95	5.72	5.95	5.72
Zc	0.22	0.21	0.21								
Gf	-	-	-			-					
[298K]	241.3	-257	-260	-257	260.0	-316.1	23.67	18.68	17.73	18.68	17.73
Hf	-	-	-			-					
[298K]	718.9	722.0	-723.8	-722.4	723.8	-891.5	19.36	19.01	18.81	19.01	18.81
omega	0.62	1.09	1.04								
Hfus	46.4		47.3			42.0	10.59		12.61		
Prom.							12.24	9.00	13.92	10.23	11.71

las propiedades de sus componentes se encuentran más reportadas en la literatura. Permitiendo verificar los resultados obtenidos con datos experimentales reportados y así validar la metodología. Posteriormente el mismo procedimiento fue utilizado para estimar las propiedades de los componentes involucrados en la producción de biodiesel de ricino (triglicéridos, ácidos grasos, esteres), haciendo la comparación con los datos experimentales disponibles en la literatura. Para examinar la capacidad predictiva de los métodos utilizado en el presente trabajo se calculó el valor absoluto del porcentaje de error relativo de la manera siguiente:

Finalmente, el error promedio global fue empleado como parte fundamental para la selección del método más exacto.

### 3. Resultados y Discusión

Las propiedades de cada componente (ácidos grasos, triglicéridos y metil esteres) fueron evaluados mediante los tres métodos. No obstante es importante tomar en cuenta que cada método cuenta con ciertas suposiciones. Por ejemplo, el método de JR asume no interacción entre grupos. Por lo cual la exactitud en la estimación de las propiedades de fusión ( $T_f$  y  $\Delta H_f$ ) es pobre, debido a la sensibilidad que tienen dichas propiedades con la conformación exacta de la molécula. Por otra parte, el

método de CG tiene una base teórica para la definición e identificación de los grupos de 2° orden que es el principio de Conjugación. En donde la estructura molecular es vista como un híbrido de un número de formas conjugadas. Lo que permite expresar las contribuciones en términos de su significado físico mejor que en términos de parámetros ajustables. En general, los métodos de contribución de grupos no proveen una estimación confiable para  $T_f$ , debido a que la temperatura de fusión está en función de la interacción intermolecular y simetría molecular; no obstante el método de CG posee mejoras en su estimación. En la Tabla 1 se muestra la nomenclatura general para las propiedades reportadas en el presente trabajo. Como ejemplo de aplicación de los métodos predictivos estudiados, en la Tabla 2 se presentan las propiedades estimadas para el ácido palmítico (C16:0), así como el porcentaje de error relativo que presenta cada método en los diferentes simuladores. Las propiedades que se reportan son las que en general se estiman por contribución de grupos, y corresponden a las propiedades básicas para comenzar una simulación. Pero no hay que perder de vista que otras propiedades, no reportadas en este trabajo, también son necesarias. Asimismo se puede observar en la Tabla 2 que el método reportado por CG nos da el porcentaje de error promedio menor (9%) para este componente en particular.

**Tabla 3.** Porcentaje de error relativo absoluto promedio por cada propiedad. De todos compuestos estudiados.

Parámetro	Ácidos					Triglicéridos					Metil esteres				
	ICAS			Aspen		ICAS			Aspen		ICAS			Aspen	
	MG	CG	JR	CG	JR	MG	CG	JR	CG	JR	MG	CG	JR	CG	JR
Tm	21.52	9.03	41.06			37.39	32.58	149.38			11.44	6.45	12.60		
Tb	5.45	4.99	17.69	5.09	17.24	40.03	35.57	132.67	35.57	132.67	3.78	4.11	5.35	5.05	5.25
Tc	6.83	1.21	4.99	1.27	3.91						0.77	6.93	1.45	6.93	0.39
Pc	10.97	4.12	5.71	5.74	6.42						0.00	2.71	52.66	2.71	2.39
Vc	3.64	3.82	4.10	16.05	16.64						3.49	3.22	3.95	3.22	4.09
Zc															
Gf[298K]	8.54	4.74	4.35	4.74	4.35						3.69	3.83	5.47	5.47	3.83
Hf[298K]	8.73	7.50	7.51	7.44	6.78	18.87	19.95	21.60	20.06	21.60	9.46	9.79	10.03	22.68	25.58
omega															
Hv[298K]															
Hv[Tb]	9.64	11.95	13.02								8.78	13.96	10.90		
Hfus	13.71		11.17								10.51		10.23		

Este procedimiento se realizó para todos los componentes involucrados en la producción de biodiesel derivado de aceite de canola, maíz y soya (esto es, cadenas de carbonos de C14:0 hasta C18:3). Por otro lado debido a que el manejo de ICAS es más práctico y que nos permite estimar con el mismo método un mayor número de propiedades, en comparación con Aspen Plus, por esta razón se presentan solo las propiedades estimadas con dicho simulador y para dicho método. Es importante tomar en cuenta que conforme aumenta el número de átomos de carbono y las insaturaciones, las propiedades reportadas en literatura escasean.

El promedio de error para cada propiedad se reporta en la Tabla 3, donde claramente se observa que en general el método que se acerca más a la realidad es el reportado por CG. Aunque la predicción para triglicéridos es más inexacta.

En la literatura se reporta un porcentaje aproximado de la composición en ácidos grasos del aceite de ricino como sigue: 1% de ácido palmítico (C16:0), 1% de ácido esteárico (C18:0), 3% de ácido oleico (C18:1), 4.2% de ácido linoleico (C18:2) y un 89.5% de ácido ricinoleico (C18:1(OH)) [11], por lo tanto quedan definidos sus triglicéridos y metil esteres. De ahí que en este trabajo se presentan las propiedades termodinámicas de estos componentes puros. Cabe señalar que por el momento solo se estimaron las propiedades de triglicéridos simples, pero que será necesario considerar las propiedades de triglicéridos mixtos. Sin embargo se sabe que para encontrar triglicéridos de un solo tipo de ácido graso se necesita la presencia de al menos un 70% de un ácido graso particular [12], y como ya se mencionó anteriormente nuestro caso de estudio si cumple la regla, así que nuestra suposición de tomar las propiedades de triglicéridos simples, no es errónea.

En la Tabla 4 se presentan las propiedades termodinámicas de todos los compuestos de interés, entre ellos encontramos a los ácidos grasos mencionados y los siguientes triglicéridos simples: Tripalmitina (PPP), Triestearina (SSS), Trioleina (OOO), Trilinoleina (LLL), Trilinolenina (LnLnLn), y Triricinoleina (RRR). Además de los metil esteres producidos: Metil Palmitato (C17:0), Metil Estereato (C19:0), Metil Oleato (C19:1), Metil Linoleato (C19:2), Metil linolenato (C19:3) y Metil Ricinoleato (C19:0 (OH)). Además en dicha tabla podemos apreciar que la magnitud de las propiedades incrementa conforme incrementa la longitud de la cadena, pero disminuye conforme aumenta el número de insaturaciones. También observamos que las propiedades de los compuestos de ricino distan notoriamente del resto de los componentes, ya que la presencia de un grupo hidroxilo en la molécula influye en algunas de las propiedades, entre ellas viscosidad, punto de fusión etc. Esto es lo que hace especial nuestro caso de estudio.

#### 4. Conclusiones

El método predictivo más exacto para nuestros compuestos fue el reportado por Constantinou-Gani. Sin embargo cabe señalar que para poder realizar la simulación sobre el proceso completo de producción de biodiesel derivado del aceite de ricino, es necesario conocer las propiedades de transporte como lo son las dependientes de temperatura como viscosidad y densidad entre otras, así también aplicar las reglas de mezclado para conocer las propiedades del aceite y biodiesel. El grupo de trabajo ya cuenta con datos experimentales de viscosidad y densidad pero a un rango limitado de temperaturas, el paso siguiente es estimar estas propiedades a partir de las ya estimadas en este trabajo y así comprobar la veracidad de los métodos predictivos en comparación con datos propios. Dicho trabajo solo es un

**Tabla 4.** Reporte de propiedades estimadas por el método de Constantinou-Gani de los principales componentes.

	Ácidos grasos							Triglicéridos					Metil esteres							
	C18:1										C19:1									
Parámetro	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3 (OH)	PPP	SSS	OOO	LLL	LnLnLn	RRR	C17:0	C19:0	C19:1	C19:2	C19:3	(OH)			
					325.7															
Tm	329.6	336.9	331.4		319.6	341.0	401.4	412.1	404.1	395.5	386.1	417.9	287.2	298.0	290.0	281.2	271.6	304.0		
					621.4															
Tb	608.5	626.8	624.1		618.6	645.7	804.6	825.6	822.5	819.4	816.2	846.8	581.0	601.9	598.8	595.7	592.5	623.0		
Tc	780.4	796.7	795.2	793.7	792.2	811.2	923.4	945.2	943.2	941.3	939.3	964.2	717.6	740.2	738.2	736.2	734.1	759.8		
Pc	14.2	12.4	12.2	11.9	11.6	12.8	3.7	3.3	3.2	3.2	3.1	3.4	12.6	11.1	10.9	10.7	10.5	11.4		
Vc	953.2	1064.7	1054.2	1043.8	1033.3	1061.2	2947.9	3282.5	3251.0	3219.6	3188.1	3271.9	1007.1	1118.6	1108.1	1097.6	1087.2	1115.1		
Zc	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.0	0.2	0.2	0.2		
Gf[298K]	-257.1	-240.6	-162.8	-84.9	-7.1	-316.5	-555.2	-505.8	-272.3	-38.8	194.8	-733.5	-215.1	-198.6	-120.8	-42.9	34.9	-274.5		
Hf[298K]	-722.0	-763.6	-649.2	-534.7	-420.3	-817.5	-2059.8	-2184.4	-1841.2	-1498.0	-1154.7	-2346.1	-710.2	-751.8	-637.4	-522.9	-408.5	-805.7		
omega	1.1	1.2	1151.0	1134.0	1118.0	1.5	2177.0	2333.0	2299.0	2265.0	2231.0	2934.0	0.9	1.0	1.0	0.9	0.9	1292.0		
Hv[298K]				123.1	120.4	147.0			285.8						99.9	97.2	94.6			
Hv[Tb]	64.3	71.0	54.5	60.6	51.6	25.3	9.0	171.3	36.0	34.7	33.5	40.6	58.5	85.4	55.8	54.3		62.7		

parte para comenzar con la construcción y generación de tecnología propia, pero aún falta mucho trabajo por desarrollar.

### Agradecimientos

Agradecemos al Profesor Rafiqul Gani (CAPEC, Technical University of Denmark) por proporcionarnos el software ICAS, el cual fue utilizado para generar parte de los resultados de este trabajo.

### Referencias

- [1]. L. D. Clements, Blending Rules formulating biodiesel fuel, University of Nebraska, Lincoln, Lincoln, (1996).
- [2]. SENER, Potenciales y Viabilidad del Uso de Bioetanol y Biodiesel para el Transporte en México, Noviembre (2006).
- [3]. K. Joback, and R. Reid, Chem. Eng. Comm. **57**, 233-243 (1987).
- [4]. L. Constantinou, R. Gani, AIChE Journal **40**(10), 1697-1709 (1994).
- [5]. J. Marrero, R. Gani, Fluid Phase Equilibria, **183**(0), 183-208 (2001).
- [6]. J.N. Scenna, Procesos Químicos Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos, Ed. Universidad Tecnológica Nacional (1999).
- [7]. Aspen Plus, www.aspentech.com (2009)for
- [8]. ICAS, www.capec.kt.dtu.dk/Software/ICAS-and-its-Tools, CAPEC - Technical University of Denmark (2009)
- [9]. J.A. Dean, Large's Handbook of Chemistry, Fifteenth Edition, McGraw-Hill (1999).
- [10]. W. Yuan, and Hansen, Fuel **84**, 943-950 (2005).
- [11]. G.R. O'Shea, Castor Oil and its Chemistry, CASCHEM a Cambrex Company, Consultada el 15 de Noviembre 2008 en www.groshea.com/caschem/beanbook/beanbookchemistry.pdf
- [12]. F.D. Gunstone, The Chemistry Of Oils And Fats Sources, Composition, Properties and Uses, Blackwell Publishing (2004).