



FACULTAD DE INGENIERÍA

PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Análisis de factibilidad termodinámica de la reacción de producción de carbonato de glicerol.

TESIS

Para optar el título de Tecnología en Procesos Químicos Industriales

AUTOR

Velásquez Sáenz María Camila

Orjuela López Juan Esteban

ASESOR

Martínez Saavedra, José Mateo

Bogotá D.C. 14 de junio del 2023

Análisis de factibilidad termodinámica de la reacción de producción de carbonato de glicerol

María Camila Velásquez Sáenz

Juan Esteban Orjuela López

Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título:

Tecnólogo en procesos químicos industriales

Tutor:

José Mateo Martínez Saavedra

PhD. en ingeniería química

Escuela colombiana de carreras industriales

Facultad de ingeniería

Tecnología en procesos químicos industriales

Bogotá D.C

2023

Resumen

Hoy el mundo se encuentra en un proceso de transición energética, donde se busca migrar de las energías de origen fósil a energías de origen renovable [1]. Como consecuencia, varios países han desarrollado procesos a nivel industrial de producción de biocombustibles a partir de aceites vegetales por transesterificación [2]. Este proceso genera como residuo glicerol, el cual no tiene una aplicación que justifique su producción, generando costos adicionales a los productores de biocombustibles en almacenamiento, y disposición [3]. Una estrategia para mitigar el impacto del glicerol es transformarlo en carbonato de glicerol para darle valor agregado. El carbonato de glicerol es empleado como electrolito en las baterías de iones de litio, como disolvente orgánico de alto punto de ebullición y como producto intermedio valioso en diversas industrias. Este proceso tiene la ventaja adicional de que emplea CO_2 como reactivo lo cual contribuye a mitigar las emisiones de este gas de efecto invernadero en la atmósfera [4]. Este trabajo presenta el análisis termodinámico de la reacción de carbonato de glicerol, para estudiar su factibilidad y sus estrategias de producción. Para esto, se calculó la constante de equilibrio de la reacción a diferentes concentraciones de reactivos, y diferentes temperaturas. La constante de equilibrio se determinó por dos metodologías, por minimización de la energía libre de Gibbs, y por relación de las propiedades termodinámicas a condiciones estándar. Las propiedades termodinámicas a condiciones es Joback. El análisis termodinámico del método 1 permitió concluir que la reacción es solo factible a muy altas temperaturas debido a la concentración de agua en el equilibrio, se obtiene mayor conversión cuando hay las moles iniciales de CO_2 .

Palabras Clave: Carbonato de glicerol, Equilibrio termodinámico, Energía libre de Gibbs

Abstract

The world is currently undergoing a process of energy transition from fossil fuels to renewable energy sources [1]. Therefore, several countries have developed industrial processes for the production of biofuels from vegetable oils by transesterification [2]. This process generates glycerol as waste, which has no application that justifies its production, generating additional costs for biofuel producers in storage and disposal [3]. One strategy to mitigate the impact of glycerol is to transform it into glycerol carbonate to give it added value. Glycerol carbonate is used as an electrolyte in lithium-ion batteries, as a high-boiling organic solvent and as a valuable intermediate in various industries. This process has the additional advantage of using CO₂ as a reactant, which contributes to mitigating emissions of this greenhouse gas into the atmosphere [4]. This work presents the thermodynamic analysis of the glycerol carbonate reaction to study its feasibility and production strategies. For this, the equilibrium constant of the reaction was calculated at different concentrations of reactants, and different temperatures. The equilibrium constant was determined by two methodologies, by minimization of the Gibbs free energy, and by ratio of the thermodynamic properties at standard conditions. The thermodynamic properties at standard conditions of glycerol carbonate were determined by Joback's method. The thermodynamic analysis of method one allowed to conclude that the reaction is only feasible at extremely high temperatures due to the water concentration at equilibrium, higher conversion is obtained when we have variation in the initial moles of CO₂.

Keywords: Glycerol carbonate, Thermodynamic equilibrium, Gibbs free energy.

Tabla de contenido

| | |
|---|----|
| Resumen..... | 2 |
| Introducción..... | 7 |
| 1 Objetivos | 9 |
| 1.1 <i>Objetivos General</i> | 9 |
| 1.2 <i>Objetivos específicos</i> | 9 |
| Capítulo 1- Contexto de carbonato de glicerol | 10 |
| 1.3 <i>Estado del arte del carbonato de glicerol</i> | 10 |
| 1.3.1 Contexto ambiental y comercial | 10 |
| 1.4 <i>Referencias bibliográficas relacionadas a la producción de carbonato de glicerol a partir de glicerol y CO₂</i> | 11 |
| 1.4.1 Equilibrio químico de la síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol. (T. W. Jiabo Li,2011)..... | 11 |
| 1.4.2 Análisis técnico de 4 rutas de obtención de carbonato de glicerol por medio del software unisimtm a partir del glicerol obtenido de la producción de biodiésel. (Eduardo Reyes,2015)..... | 12 |
| 1.4.3 Avances recientes en la síntesis y aplicaciones del carbonato de glicerol (Christy.S, Noschese. A, et al, 2018)..... | 13 |
| 1.4.4 Síntesis del carbonato de glicerol asistido por dispersión de alta trasquilación. 13 | |
| 1.4.5 Síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol, CO ₂ y sus derivados | 14 |
| 1.5 <i>Análisis termodinámico</i> | 14 |
| 2 Capítulo 2.-Modelos termodinámicos para la simulación..... | 16 |
| 2.1 <i>Estimación de propiedades termodinámicas de carbonato de glicerol por el grupo de contribución Joback</i> | 16 |
| 2.2 <i>Estimación de la conversión en equilibrio de la reacción del carbonato de glicerol por medio de las propiedades termodinámicas: Método 1</i> | 18 |

| | | |
|-----|--|----|
| 2.3 | <i>Estimación de la conversión de equilibrio de la reacción de carbonato de glicerol por las propiedades termodinámicas: Método 2.</i> | 20 |
| 3 | Capítulo 3.- Resultados de los métodos termodinámicos | 22 |
| 3.1 | <i>Resultado del método 1.</i> | 22 |
| 3.2 | <i>Resultado del método 2.</i> | 25 |
| 3.3 | <i>Comparación de modelos.</i> | 26 |
| 3.4 | <i>Resultado de la simulación en DWSIM</i> | 28 |
| 4 | Capítulo 4.-Conclusiones del proyecto. | 32 |
| 4.1 | <i>Conclusiones.</i> | 32 |
| 5 | Referencias | 32 |

Índice de tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Propiedades del carbonato de glicerol. Fuente: Propia. | 17 |
| Tabla 2. Condiciones iniciales | 22 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Molécula de carbonato de glicerol. | 16 |
| Figura 2. Propiedades termodinámicas según el método Joback en el simulador DWSIM. Fuente: Propia. | 18 |
| Figura 3. Representación de la conversión de equilibrio respecto a la temperatura. Fuente: Propia. | 23 |
| Figura 4. Representación de la conversión de equilibrio respecto a la temperatura. Fuente: Propia. | 24 |
| Figura 5. Representación de la conversión de equilibrio respecto a la temperatura. Fuente: Propia. | 25 |
| Figura 6. Representación de la conversión de equilibrio respecto a la temperatura. Fuente: Propia. | 26 |
| Figura 7. Representación de la conversión de equilibrio respecto a la temperatura. Fuente: Propia. | 27 |
| Figura 8. Representación de la conversión de equilibrio respecto a la temperatura. Fuente: Propia. | 28 |
| Figura 9. Representación de la molécula en el simulador. Fuente: Propia. | 28 |
| Figura 10. Representación de las propiedades de la molécula en el simulador. Fuente: Propia. | 29 |
| Figura 12. Representación de la reacción en el simulador. Fuente: Propia. | 30 |
| Figura 13. Convergencia Fuente: Propia. | 31 |

Introducción

La preocupación por el aumento de los residuos de los biocombustibles como lo es el glicerol ha llevado a varios estudios para darle un valor añadido y un mejor uso, este proyecto explora la reacción de glicerol y dióxido de carbono desde la termodinámica para la producción de carbonato de glicerol [1].

La producción de biocombustible es una alternativa al combustible fósil, esto está en aumento para dar un cambio energético y ha hecho que varios países se enfoquen en una producción masiva de estos, por lo que hay gran cantidad del subproducto glicerol y con pocos usos en la industria donde su tratamiento es poco rentable para el fabricante [2].

Se analiza la opción de producción de carbonato de glicerol como mitigación del exceso de glicerol que hay sin uso alguno, este compuesto tiene distintas rutas de síntesis para su reacción, se evaluara solamente un método en específico y es la ruta catalítica, donde reacciona el glicerol con el dióxido de carbono (CO_2) para así llegar al compuesto deseado [3]. Una estrategia para mitigar el impacto del glicerol es transformarlo en carbonato de glicerol para darle un valor agregado. El carbonato de glicerol es empleado como electrolito en las baterías de iones de litio, como disolvente orgánico de alto punto de ebullición y como producto intermedio valioso en diversas industrias. Este proceso tiene la ventaja de que también emplea monóxido de carbono (CO) como reactivo, lo cual contribuye a mitigar las emisiones de este gas de efecto invernadero en la atmósfera [4]. La producción de carbonato de glicerol a partir de CO y glicerol por ruta catalítica es un proceso todavía en desarrollo científico, dado la estabilidad termodinámica de los dos reactivos [5].

Es por este motivo que el proyecto presenta dos métodos que ayudaran al análisis termodinámico de la reacción de producción de carbonato de glicerol, aplicando metodologías que permiten el cálculo de la conversión en el equilibrio a diferentes temperaturas y distintas concentraciones de entrada. Los resultados que se obtengan en este proyecto se corroborarán con datos que se han reportado en la literatura científica.

Este proyecto se divide en 4 capítulos la cuales son:

El capítulo 1 muestra una búsqueda para contextualizar y entender los componentes presentes en la reacción en el área comercial, ambiental y técnico, tal como las diversas rutas para la formación del carbonato de glicerol, en particular la formación por una ruta catalítica, las problemáticas que se tienen debido a las propiedades termodinámicas que tienen los reactivos glicerol y dióxido de

carbono, y cómo influye negativamente en la reacción haciendo que se tenga un bajo rendimiento y poca producción del carbonato de glicerol.

En el capítulo 2 demuestra el método de contribución de grupo por Joback teniendo en cuenta que el carbonato de glicerol es una molécula que no posee base de datos de propiedades termodinámicas. Adicionalmente, explica los dos métodos termodinámicos que se usaron en el proyecto con sus respectivas ecuaciones, el primero que se encuentra en función de la constante de equilibrio y el segundo respecto a la minimización de Gibbs.

En el capítulo 3 muestra los resultados obtenidos de las simulaciones de la reacción con ayuda de dos diferentes métodos como lo es Joback y la minimización de Gibbs, para una mejor comprensión de los resultados se construyeron gráficas de temperatura contra conversión de la reacción para ver el comportamiento de esta reacción en diferentes temperaturas y con distintas relaciones molares, los resultados obtenidos se compararon con resultados experimentales.

En el capítulo 4 presenta las conclusiones de los resultados obtenidos según el método, las relaciones molares de los reactivos y la variación de temperatura que permite determinar la conversión de la reacción respecto al tiempo. Luego, la comparación y evaluación de que método tiene mayor exactitud respecto a la conversión encontrada en la literatura y en el programa DWSIM.

Objetivos

1.1 Objetivos General

Realizar el análisis de factibilidad termodinámica de la reacción de obtención de carbonato de glicerol a partir de CO₂ y glicerol, simulando un reactor de equilibrio variando la temperatura, y la relación molar de reactivos.

1.2 Objetivos específicos

- Simular un reactor de equilibrio para la reacción de obtención de carbonato de glicerol variando temperatura, y relación molar, usando Excel y los modelos de gas ideal.
- Identificar a que condiciones teóricas de operación de la reacción de carboxilación de glicerol alcanza la conversión de equilibrio.

Capítulo 1- Contexto de carbonato de glicerol

1.3 Estado del arte del carbonato de glicerol

El carbonato de glicerol es un carbonato de anillos que posee 5 carbonos, tiene propiedades como lo son baja presión de vapor, estado líquido a temperatura ambiente, bajo índice de evaporación, además de bajo índice de inflamabilidad, baja toxicidad y es considerado biodegradable. En su estructura tiene un grupo hidroxilo el cual permite que sea soluble en agua; sin embargo, el grupo hidroxilo según con el compuesto con el que reaccione puede producir ésteres o uretanos [6].

El mundo ha estado experimentando cambios medioambientales, lo que ha provocado un aumento de la investigación de nuevas técnicas energéticas que reduzcan el consumo de productos derivados del petróleo. El glicerol, al ser un subproducto de la producción de biodiésel, se ha vuelto más abundante y su valor comercial ha disminuido en consecuencia. El carbonato de glicerol se sintetiza mediante el ciclo de condensación del glicerol, lo que lo convierte en un gran recurso en estos tiempos. [7].

La producción de carbonato de glicerol a partir de CO_2 y glicerol por ruta catalítica es un proceso todavía en desarrollo científico, dado la estabilidad termodinámica de los dos reactivos, puesto que el carbonato de glicerol y el agua son sustancias polares lo que implica que se hacen solubles entre ellas, por lo que es necesario un agente deshidratante, por lo anterior se debe realizar un análisis de factibilidad de esta ruta [8]. Varios investigadores han estudiado la reacción sin conseguir importantes rendimientos dado a la sensibilidad de la reacción cuando se forma agua y baja reactividad del CO_2 .

1.3.1 Contexto ambiental y comercial

En la actualidad, el mundo se enfrenta a una crisis energética global debido a la creciente demanda de energía, que aumenta a un ritmo del 2,47%. Esto se debe principalmente al crecimiento de la población, que provoca un aumento del consumo de energía. Esto conduce a un mayor uso de combustibles fósiles, por lo que es necesaria una transición a fuentes de energía renovables para reducir el uso de combustibles fósiles y aumentar la producción de energía renovable como son: biodiésel, eólica, solar, biomasa, entre otras. El objetivo es transformar el sistema energético

mundial para reducir los daños medioambientales, disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero y reducir los residuos de los procesos químicos [9] [10].

La industria del biodiésel ha florecido debido a la preocupación por el agotamiento del petróleo. La producción masiva de biodiésel para satisfacer la demanda mundial de energía ha dado lugar a la producción de una enorme cantidad de glicerol como subproducto, ya que constituye alrededor del 10% del peso de cada biodiésel fabricado [11] [12]. Este enorme aumento en la producción genera altos volúmenes de residuo, lo cuales ha despertado el interés de los investigadores, cuyo objetivo es investigar la síntesis del glicerol para obtener productos de alto valor añadido, como el carbonato de glicerol. [13] [14]

Por otro lado, el dióxido de carbono es un gas contaminante con altas emisiones las cuales son generadas por diversas industrias y algunos combustibles fósiles. En la reacción, se emplean un subproducto y un contaminante, con el fin de reducir las emisiones usando este gas en la reacción para la producción de carbonato de glicerol; lo que permite que la reacción encaje en el objetivo de la química verde, ya que convierte en subproducto y contaminante en materia prima de alto valor agregado [15].

El carbonato de glicerol es reconocido como uno de los productos bioderivados de procesos de biorrefinerías con mayor auge en las industrias, ya que tiene aplicaciones como: disolvente verde, emulsionante, disolvente de electrolitos para pilas de ion- litio, de igual manera es multifuncional, debido a que se puede usar como intermediario en diversas síntesis de polímeros. Este compuesto es difícil de producir, pero posee alto valor agregado en la industria ya que este compuesto tiene grupos funcionales (grupo OH y anillo 2-oxo-1,3 dioxolan-2-ona), su estructura química le permite ser apto para sus aplicaciones. [16].

1.4 Referencias bibliográficas relacionadas a la producción de carbonato de glicerol a partir de glicerol y CO₂

1.4.1 Equilibrio químico de la síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol. (T. W. Jiabo Li,2011)

En este trabajo se presenta una investigación del equilibrio químico para la producción de carbonato de glicerol a partir de glicerol. Se calcularon las constantes de equilibrio químico presentes en la reacción para obtener el carbonato de glicerol por las diferentes 4 rutas existentes.

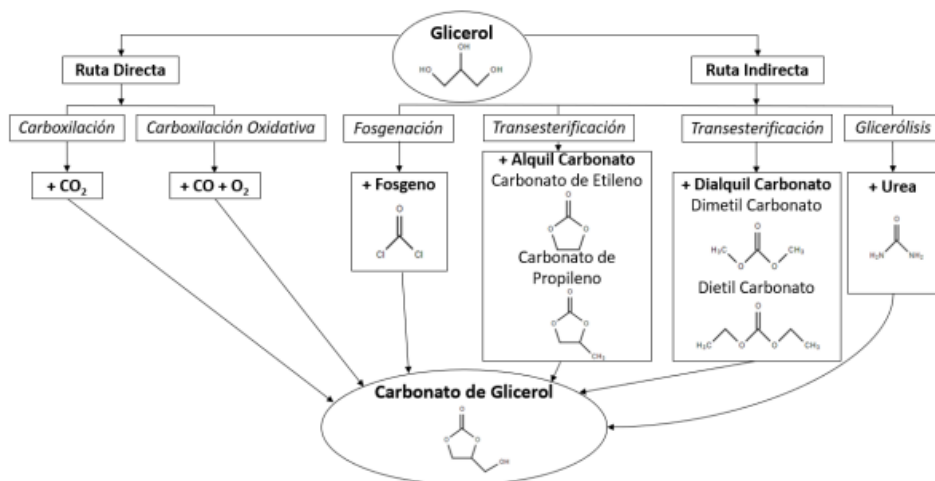


Figura. Ruta de síntesis Fuente: [17]

Los autores compararon los cálculos teóricos con los resultados experimentales de la reacción de transesterificación de glicerol con carbonato de dimetilo para dar veracidad de estos.

De acuerdo con los resultados de constante de equilibrio, para la ruta de la transesterificación de glicerol con carbonatos cíclicos se determinó que es termodinámicamente favorable. Para la reacción de glicerol con carbonato de dimetilo el aumento de la temperatura aumenta la constante de equilibrio químico; para la reacción de glicerol con carbonato de etileno es el efecto inverso, ya que el aumento de la temperatura puede reducir la constante de equilibrio químico. La reacción del glicerol con el dióxido de carbono está termodinámicamente limitada [18].

1.4.2 Análisis técnico de 4 rutas de obtención de carbonato de glicerol por medio del software unisimtm a partir del glicerol obtenido de la producción de biodiésel. (Eduardo Reyes,2015)

En este artículo se realiza una evaluación de cuatro rutas de producción de carbonato de glicerol con el objetivo de determinar cuál es la más factible. Para ello, se utilizó la simulación UnisimTM.

Los autores consideraron diversos temas de investigación al determinar la ruta más adecuada, y encontraron que la ruta de la urea fue la más eficiente en términos de rendimiento. En particular, los resultados de rendimiento en relación con el flujo molar de carbonato de glicerol obtenido sobre las diferencias de flujo molar de glicerol y carbonato de glicerol impuro fueron del 98,44% para la ruta de la urea, del 98,2% para la ruta del dióxido de carbono, del 99,1% para el DMC (dimetilcarbonato) y del 88% para el EC (dietilcarbonato).

En base a estos resultados, los autores concluyeron que la ruta más adecuada para la producción de carbonato de glicerol es la ruta de la urea, debido a los equipos utilizados y al alto rendimiento obtenido en la investigación. Además, se señala que la base para una planta que convierte el glicerol en carbonato de glicerol está disponible, lo que sugiere que esta ruta podría ser viable para su producción a gran escala [8].

1.4.3 Avances recientes en la síntesis y aplicaciones del carbonato de glicerol (Christy.S, Noschese. A, et al, 2018)

En el artículo de revisión se destaca la importancia del carbonato de glicerol, un compuesto de origen biológico cuya producción se realiza a partir del ciclo de condensación del glicerol. Se menciona que este compuesto es uno de los derivados de la biomasa mejor estudiados y más prometedores, debido a que la glicerina es un subproducto abundante y relativamente barato de la industria del biodiésel. Además, se menciona que existe la posibilidad de realizar una reacción directa del dióxido de carbono con el glicerol, lo que aumentaría el valor agregado de la molécula resultante.

El artículo destaca que el carbonato de glicerol tiene un alto valor en la industria, y que existen numerosas investigaciones relacionadas con su producción y aplicaciones. Sin embargo, se menciona que aún hay mucho margen para desarrollar mejores rutas de producción y nuevas aplicaciones para este compuesto. En resumen, el artículo examina la importancia del carbonato de glicerol y los avances recientes en su producción y aplicaciones [16].

1.4.4 Síntesis del carbonato de glicerol asistido por dispersión de alta trasquilación.

El carbonato de glicerol es un compuesto de alto valor agregado en la industria, con aplicaciones en cosméticos, revestimientos y pinturas debido a sus propiedades de no ser volátil ni inflamable, y ser biodegradable. Sin embargo, los métodos tradicionales de producción de carbonato de glicerol a través de una reacción de transesterificación entre la glicerina y el dimetil carbonato, se llevan a cabo a altas temperaturas y tiempos de reacción prolongados, lo que genera inconvenientes económicos por el alto consumo energético y reduce la rentabilidad del producto.

En este proyecto de investigación, se propone una nueva ruta para la producción de carbonato de glicerol en fase homogénea utilizando hidróxido de potasio (KOH) como catalizador, mediante la reacción de transesterificación de la glicerina y el carbonato de dimetilo asistida con la

dispersión de alta trasquilación. Este método permitiría reducir los tiempos de reacción y las temperaturas necesarias para la producción del compuesto, lo que podría mejorar la rentabilidad de la producción y reducir el impacto ambiental [19].

1.4.5 Síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol, CO₂ y sus derivados

En esta tesis doctoral se han estudiado diferentes rutas de síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol y CO₂, compuesto químico de creciente interés comercial y con gran potencial de uso en la industria química. El excedente de glicerol generado por la producción y consumo de biocombustibles, en particular de biodiésel, ha permitido que se multipliquen las posibilidades de su utilización como molécula plataforma en síntesis orgánica.

En la tesis se realizó un estudio comparativo de la viabilidad industrial de diferentes procesos de síntesis de carbonato de glicerol, basado en criterios tecnológicos y medioambientales. Se concluyó que el proceso más apropiado actualmente es la transesterificación de glicerol con carbonatos orgánicos como dimetil carbonato (DMC), carbonato de etilo o carbonato de etileno.

Además, se destacó que el proceso a partir de 3-cloro-1,2-propanodiol y CO₂ en condiciones subcríticas y en presencia de trietanolamina (TEA) tiene gran potencialidad debido al alto rendimiento obtenido (90%), facilidad de separación y al hecho de que aún no está optimizado. En resumen, la tesis doctoral analizó diferentes rutas de síntesis de carbonato de glicerol y concluyó que algunos procesos son más apropiados que otros en términos de viabilidad industrial y medioambiental [20].

1.5 Análisis termodinámico

El análisis termodinámico de las reacciones químicas es la aplicación de herramientas teóricas para predecir el comportamiento de las reacciones, considerando las propiedades termodinámicas de reactantes y productos. El análisis termodinámico puede dar información valiosa de cómo se comporta la reacción al variar: temperatura, presión y fracción molar, usando la energía libre de Gibbs como criterio de equilibrio químico.

El equilibrio químico de una reacción química define la conversión máxima que puede alcanzar dicha reacción a condiciones fijas de temperatura y presión. Cuando la energía de Gibbs de la reacción es igual a cero se dice que la reacción alcanzó el equilibrio químico. La energía libre de Gibbs estándar puede ser calculada usando la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde ΔG°_{rxn} , ΔH°_{rxn} , ΔS°_{rxn} son el cambio en la energía libre de Gibbs, la entalpía y la entropía de la reacción respectivamente.

La entalpía y la entropía estándar de la reacción pueden calcularse a partir de los valores de las entalpías estándar de formación de productos y reactantes usando las Ecuaciones 2 y 3.

$$\Delta H^\circ_{rxn} = (H^\circ_{f_{CG}} + H^\circ_{f_{H_2O}}) - (H^\circ_{f_{CO_2}} + H^\circ_{f_G}) \quad \text{Ecuación 2}$$

$$\Delta S^\circ_{rxn} = (S^\circ_{f_{CG}} + S^\circ_{f_{H_2O}}) - (S^\circ_{f_{CO_2}} + S^\circ_{f_G}) \quad \text{Ecuación 3}$$

El ΔG°_{rxn} , ΔH°_{rxn} , ΔS°_{rxn} , representan los cambios de energía de la reacción si esta se llevara a cabo a condiciones estándar. Si se desea conocer el valor de estas ecuaciones a condiciones de temperatura y presión diferentes a las condiciones estándar es necesario llevar a cabo una corrección de los valores. Por ejemplo, en el caso de la energía libre de Gibbs, esta puede calcularse usando la Ecuación 4.

$$\Delta G_{rxn} = \Delta G^\circ_{rxn} + RT \ln Q \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde K es la relación entre la multiplicadora de las concentraciones de los productos dividido en la multiplicadora de las concentraciones de los reactivos. Cuando la reacción alcanza el equilibrio químico, el cambio en la energía libre de Gibbs a condiciones diferentes del estándar se vuelve cero, y Q se convierte en la constante de equilibrio según la Ecuación 5.

$$\Delta G^\circ_{rxn} = RT \ln K^E \quad \text{Ecuación 5}$$

Capítulo 2.-Modelos termodinámicos para la simulación

2.1 Estimación de propiedades termodinámicas de carbonato de glicerol por el grupo de contribución Joback.

El carbonato de glicerol es una molécula nueva de la cual se han desarrollado estudios en las últimas 3 décadas. Por esta razón en este trabajo se usó la aproximación termodinámica de las propiedades del carbonato de glicerol. El método de Joback es un procedimiento que permite la estimación de propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de compuestos orgánicos, por lo cual, propone 38 grupos estructurales para moléculas orgánicas, sin embargo, este método maneja un margen de error cercano al 5,5% [21]

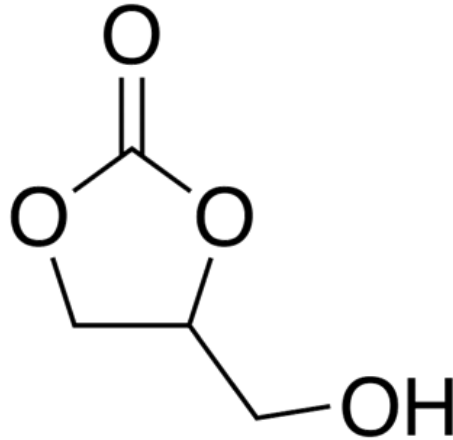


Figura 1. Molécula de carbonato de glicerol.

En este trabajo se utilizó el método de contribución de grupos planteado por Joback para calcular propiedades termodinámicas como: entalpía estándar de formación (ΔH_{rxn}°), energía libre de Gibbs estándar de formación (ΔG_{rxn}°) y capacidad calorífica estándar a presión constante (Cp°). Para el caso del carbonato de glicerol en estado estándar de gas ideal se estimaron propiedades fisicoquímicas como Temperatura Crítica (T_c), Presión Crítica (P_c), Volumen Crítico (V_c), Temperatura de Ebullición (T_b) y Temperatura de Fusión (T_f) utilizando varias relaciones termodinámicas.

Las propiedades físico química y termodinámicas permiten determinar el comportamiento de la molécula en el medio, además contribuye determinar sus aplicaciones y las medidas preventivas que se debe tener al manejar la molécula.

Para determinar las propiedades por el método de Joback es necesario conocer el número de átomos que componen la molécula, como se muestra en la Figura 1. El carbonato de glicerol cuenta con 4 átomos de carbono, 6 de hidrogeno y 4 de oxígeno, siendo su peso molecular de 118 g/mol. Luego, si el grupo funcional pertenece a un anillo alifático es representado con la letra A y si no hace parte de este anillo se representa con las letras NA. Teniendo en cuenta lo anterior se necesita saber cuántas veces el grupo funcional se repite en la molécula para efectuar las relaciones termodinámicas. Por lo anterior, los resultados obtenidos en este método se encuentran registrados en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del carbonato de glicerol. Fuente: Propia.

| Propiedades | Valor | Unidad |
|------------------------|--------------|----------------------|
| T_b | 520,3 | K |
| T_f | 327,92 | K |
| T_c | 727,84 | K |
| P_c | 58,00 | bar |
| V_c | 268,5 | cm ³ /mol |
| ΔH^{°f} | -619,34 | kJ/mol |
| ΔG | -412,3 | kJ/mol |
| C_p | -365,67 | J/mol*K |
| ΔH- Vaporación | -604,04 | kJ/mol |
| ΔH- Fusión | -620,22 | kJ/mol |

Se determinan que los resultados obtenidos por este método son válidos ya que se realizó una comparación con los resultados obtenidos por la simulación en DWSIM, en el cual que se utiliza

el método Joback para la estimación de propiedades termodinámicas, como se identifica en la Figura 2, Los valores obtenidos muestran una concordancia cercana en la temperatura crítica, presión crítica, entalpía de formación y energía libre de Gibbs.

| ID | Molecular Structure | Propiedades constantes | Temperature-Dependent Properties |
|--|---------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| ID 53269 | Nombre :G | | |
| Formation Properties | | | |
| Enthalpy of Formation (Ideal Gas, 25 C) | -5.244,73 | kJ/kg | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Gibbs Energy of Formation (Ideal Gas, 25 C) | -3.491,46 | kJ/kg | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Punto de ebullición normal | | | |
| Normal Boiling Point (1 atm) | 520,3 | K | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Parámetros del modelo | | | |
| Factor acéntrico Chao-Seader | 0,91 | | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Parámetro de solubilidad de Chao-Seader | 13,89 | (cal/mL) ^{0.5} | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Chao-Seader Volumen Molar Líquido | 74,04 | mL/mol | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Coefficiente de traducción de volumen de Peng-Robinson | 0 | [si = ci / bi] | |
| Coefficiente de traducción de volumen SRK | 0 | [si = ci / bi] | |
| Fusion data | | | |
| Temperature of fusion | 327,92 | K | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Enthalpy of fusion | 19,61 | kJ/mol | <input checked="" type="checkbox"/> |
| | 166,06 | kJ/kg | |
| Temperatura crítica | | | |
| Tc | 727,84 | K | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Presión crítica | | | |
| PC | 5800568,34 | Pa | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Critical Compressibility Factor | | | |
| Zc | 0,26 | | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Rackett Parameter | | | |
| ZRa | 0,26 | | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Factor acéntrico | | | |
| w | 0,91 | | <input checked="" type="checkbox"/> |
| UNIQUAC Parameters | | | |
| Q | 4,3246 | | |
| R | 3,4345 | | |

Figura 2. Propiedades termodinámicas según el método Joback en el simulador DWSIM.

Fuente: Propia.

Comparando los datos obtenidos en el método y en el simulador con los resultados expresado en la literatura como es la investigación de William Quiroga (2023) en el que se reporta temperatura de ebullición de 354 °C mientras que el método empleado reporta 247,15 °C, teniendo una diferencia significativa [17]. En la investigación de Jiabo Li, Tao Wang (2010) determinaron entalpia de formación de -785,15 kJ/ mol y entropía de formación de 237,45 J / K mol mientras en el método empleado reporta -619,34 kJ/mol [18] en lo que podemos concluir que la diferencia entre lo reportado en otras investigaciones y método Joback es más de 100.

2.2 Estimación de la conversión en equilibrio de la reacción del carbonato de glicerol por medio de las propiedades termodinámicas: Método 1.

Este método consiste en relacionar la energía libre de Gibbs estándar con la constante de equilibrio mediante la Ecuación 4 con el fin de realizar el análisis termodinámico de la reacción

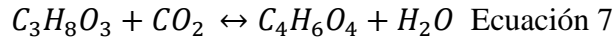
para la cual se varía las relaciones molares entre productos y reactivos además de la variación de la temperatura.

En la ecuación 4 donde Q es la relación entre la concentración del producto y el reactivo. Cuando el proceso alcanza el equilibrio químico, el cambio de energía libre de Gibbs es cero y Q se convierte en la constante de equilibrio K^E de acuerdo con la Ecuación 5.

Por lo tanto, la constante de equilibrio se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$K^E = \frac{C_{CG}C_{H_2O}}{C_G C_{CO_2}} \text{ Ecuación 6}$$

Donde $C_G, C_{CG}, C_{H_2O}, C_{CO_2}$ son las concentraciones en el equilibrio químico que se pueden relacionar con la conversión en el equilibrio químico según la estequiometría de la reacción. Las ecuaciones siguientes muestran como las concentraciones se pueden relacionar con la conversión en el equilibrio:



Entonces, la energía libre de Gibbs puede relacionarse con la conversión en el equilibrio al combinar las Ecuaciones 4 y 5, según como se muestra a continuación:

$$\frac{C_{CG}C_{H_2O}}{C_G C_{CO_2}} = EXP\left(\frac{\Delta G^\circ_{rxn}}{R*T}\right) \text{ Ecuación 8}$$

La conversión de equilibrio de la reacción se determinó por la Ecuación 8, para el cálculo de ΔG°_{rxn} , que relaciona la entalpía de la reacción menos la temperatura estándar que multiplica la entropía de la reacción como se identifica en Ecuación 9.

$$\Delta G_{rxn} = \Delta H_{rxn} - T\Delta S_{rxn} \text{ Ecuación 9}$$

Para calcular la entalpía estándar de la reacción, es la relación entre moles multiplicados por la entalpía de formación de productos menos los moles multiplicados por la entalpía estándar de formación de los reactivos véase en la Ecuación 10.

$$\Delta H_{rxn}^\circ = n_i \Delta H^\circ_{productos} - n_i \Delta H^\circ_{reactivos} \text{ Ecuación 10}$$

Para calcular la entropía estándar de la reacción, es la relación entre moles multiplicados por la entropía de formación de productos menos los moles multiplicados por la entropía estándar de formación de los reactivos véase en la Ecuación 11.

$$\Delta S_{rxn}^{\circ} = n_i \Delta S^{\circ}_{productos} - n_i \Delta S^{\circ}_{reactivos} \quad \text{Ecuación 11}$$

2.3 Estimación de la conversión de equilibrio de la reacción de carbonato de glicerol por las propiedades termodinámicas: Método 2.

Este método consiste en determinar la energía libre de Gibbs con el objetivo de realizar el análisis termodinámico de la reacción para la cual se varía las relaciones molares entre productos y reactivos además de la variación de la temperatura. Para comenzar este método, es necesario realizar una variación molar de los reactivos presentes en la reacción véase ecuación 7.

Para empezar, hay que exponer todas las ecuaciones y fórmulas que se emplearán para este método que nos permite determinar la Energía Libre de Gibbs en el equilibrio variando condiciones como la temperatura y la relación molar de los reactantes. Véase Ecuación 14.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ}_{rxn} + RT \ln Q \quad \text{Ecuación 12}$$

La conversión de equilibrio en la Ecuación 14 es Q, donde Q será la relación entre las moles de los componentes de la reacción. Véase Ecuación 15.

$$Q = \frac{n_{CG} * n_{H_2O}}{n_G * n_{CO_2}} \quad \text{Ecuación 13}$$

Para poder solucionar el ΔG mostrado en la Ecuación 13, con el fin de calcular la ΔG_{rxn} ecuación 4, esto con ayuda de las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H_i = \Delta H^{\circ}_f + \int C_p dt \quad \text{Ecuación 14}$$

La integral de la Ecuación 17 se evalúa entre la temperatura de referencia (298,15K) y la temperatura de la reacción que será variable.

$$\Delta S_i = \Delta S^{\circ}_f + \int \frac{C_p}{T} dt - \int \frac{R}{T} dp \quad \text{Ecuación 15}$$

A su vez se necesita del cálculo de la entalpía y entropía de reacción, que también será una variable, están dadas por:

$$\Delta H_{rxn} = \eta_{CG} * \Delta H_{CG} + \eta_{H_2O} * \Delta H_{H_2O} - \eta_{CO_2} * \Delta H_{CO_2} - \eta_G * \Delta H_G \quad \text{Ecuación 16}$$

$$\Delta S_{rxn} = \eta_{CG} * \Delta S_{CG} + \eta_{H_2O} * \Delta S_{H_2O} - \eta_{CO_2} * \Delta S_{CO_2} - \eta_G * \Delta S_G \quad \text{Ecuación 17}$$

Además, para evaluar la relación molar entre productos y reactivos, se debe calcular las moles de los reactivos y productos poniendo estas en función de la conversión de la reacción, dando como resultado:

$$\eta_G = \eta_{G0} * (1 - X) \quad \text{Ecuación 18}$$

$$\eta_{CO_2} = \eta_{G0} * (\theta_{CO_2} - X) \quad \text{Ecuación 19}$$

$$\eta_{H_2O} = \eta_{H_2O0} * (\theta_{H_2O} - X) \quad \text{Ecuación 20}$$

$$\eta_{CG} = \eta_{G0} * (\theta_{CG} - X) \quad \text{Ecuación 21}$$

Capítulo 3.- Resultados de los métodos termodinámicos

3.1 Resultado del método 1.

El método 1 tenía como objetivo determinar las condiciones termodinámicas para obtener el mayor rendimiento de carbonato de glicerol. Está basada en la constante de equilibrio, que está relacionada con la diferencia de moles de la reacción. Por lo tanto, se realiza una variación molar de los reactantes, y la temperatura se mantuvo variable para investigar cómo cambia la tasa de conversión junto con la temperatura y las proporciones molares.

| | Opc 1 | Opc 2 | Opc 3 |
|-------------------|-------|-------|-------|
| C_{G0} -mol/L | 1 | 1 | 1 |
| C_{CO20} -mol/L | 1 | 2 | 3 |
| C_{H2O0} -mol/L | 0 | 0 | 0 |
| $CCG0$ -mol/L | 0 | 0 | 0 |

Tabla 2. Condiciones iniciales

Se inició el desarrollo del método 1 con una variación molar de un mol de glicerol y un mol de dióxido de carbono, posteriormente se varió como un mol de glicerol y dos moles de dióxido de carbono y se finalizó un mol de glicerol y tres moles de dióxido de carbono; cabe resaltar que los productos tuvieron una relación molar de cero además la temperatura varía desde 298.15 K hasta 1173.15 K.

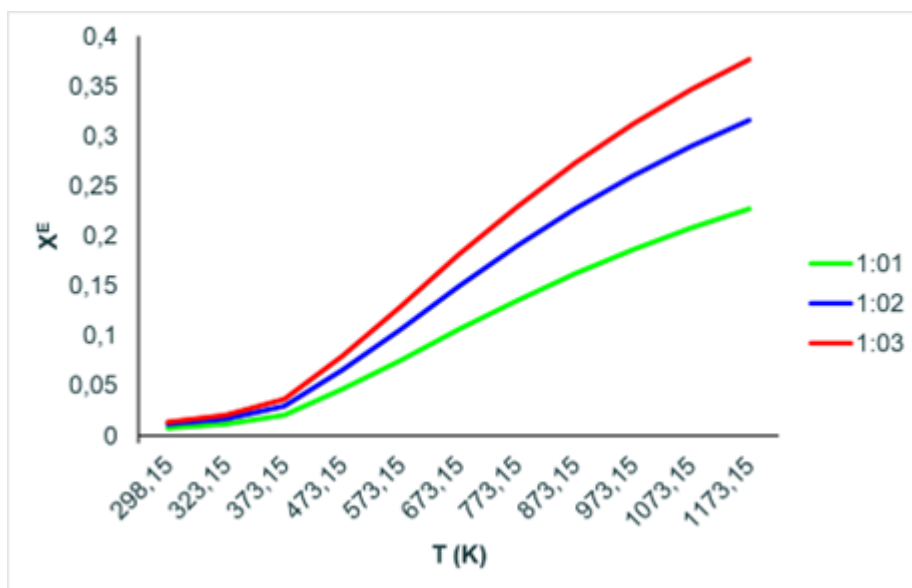


Figura 3. Representación de la conversión de equilibrio respecto a la temperatura. Fuente: Propia.

Manteniendo las variaciones de la relación molar entre reactivos, dejando a los productos sin variación molar inicial y con el cambio de temperatura durante la simulación, se puede determinar que los resultados obtenidos en la Figura 3 la conversión máxima de la primera variación molar y de temperatura es del 36% cuando la temperatura está en un rango de 1173.15K, con una relación molar de un mol de glicerol y tres moles de dióxido de carbono.

Mientras para la relación molar de un mol de glicerol y dos moles de dióxido de carbono tuvo una conversión máxima del 30% a una temperatura de 1173.15 K y para finalizar el desarrollo de método, la relación molar de un mol de glicerol y un mol de dióxido de carbono se obtuvo una conversión máxima del 25% a una temperatura de 1173.15 K, por lo tanto, se puede concluir que es necesario altas temperatura y que la relación molar favorece es de un mol de glicerol y tres moles de dióxido de carbono.

La segunda parte del desarrollo del método posee una variación molar de glicerol y queda constante las moles de dióxido de carbono, primero un mol de glicerol y un mol de dióxido de carbono, luego se varió como dos moles de glicerol con un mol de dióxido de carbono y se finalizó tres moles de glicerol con un mol de dióxido de carbono; cabe resaltar que los productos tuvieron una relación molar de cero, además la temperatura varía desde 298.15 K hasta 1173.15 K como se observa en la Figura 4.

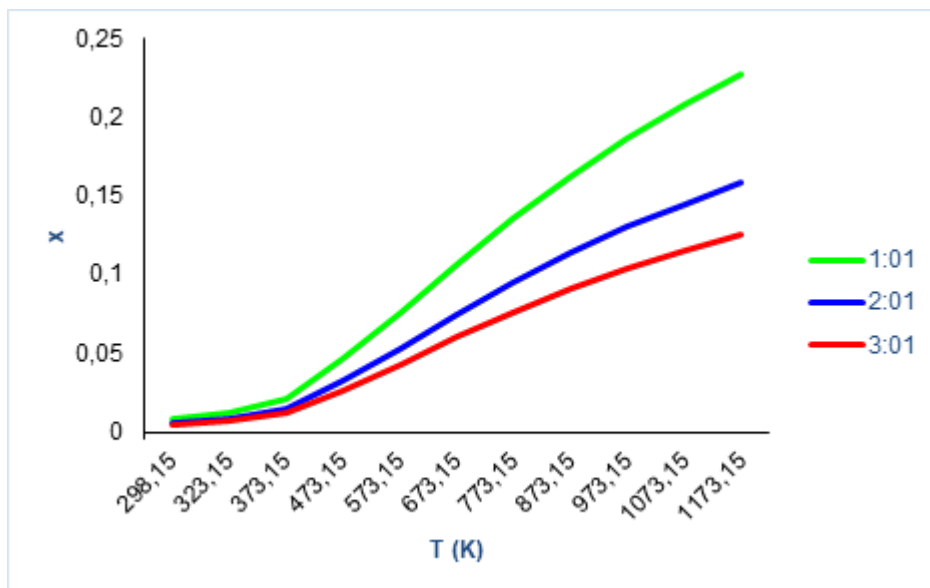


Figura 4. Representación de la conversión de equilibrio respecto a la temperatura. Fuente: Propia.

Determinando las variaciones de la relación molar entre reactivos dejando a los productos sin variación molar inicial y con el cambio de temperatura durante la simulación, se puede determinar que los resultados obtenidos en la Figura 4 la conversión máxima de la primera simulación es del 25% cuando la temperatura es cercana a 1173.15 K, con una relación molar de un mol de glicerol y un mol de dióxido de carbono.

A temperatura de 1173.15 K para el cambio molar de glicerol manteniendo constantes las moles de dióxido de carbono se obtuvo una conversión máxima del 15% cuando la reacción es de dos moles de glicerol y un mol de dióxido de carbono. Por otro lado, una conversión máxima del 10% a una temperatura con relación molar de tres moles de glicerol y un mol de dióxido de carbono a una temperatura de 1173.15 K.

Teniendo en cuenta el análisis de las Figuras 3 y 4, se puede concluir que la relación molar favorable de los reactivos es de tres moles de dióxido de carbono y uno de agua con una temperatura cercana a 1173,15 K, alcanzando una conversión cercana al 36%. Esto permite determinar que la máxima conversión se obtiene cuando la reacción se expone a altas temperaturas, en función de la relación molar.

3.2 Resultado del método 2.

El segundo modelo es la minimización de Gibbs, este método se empezó con la suposición de una cantidad de moles iniciales que van a estar presentes en la reacción, el primer resultado se obtendrá de solo tener moles de los reactivos, por lo tanto, los moles de los productos no se tendrán en cuenta, serán diferentes relaciones (véase tabla 2). La primera relación será de un mol de glicerol y un mol de dióxido de carbono, la segunda es de un mol de glicerol y dos moles de dióxido de carbono, la tercera relación se aumentó un mol más de dióxido de carbono para dejar como resultado tres moles de dióxido de carbono, por último, se desarrolló la reacción a una relación 2 a 2, usando dos moles de glicerol y dos moles de dióxido de carbono. En esta reacción el factor de temperatura se ha variado desde una temperatura ambiente que son 298,15 K hasta una temperatura máxima de 900 K.

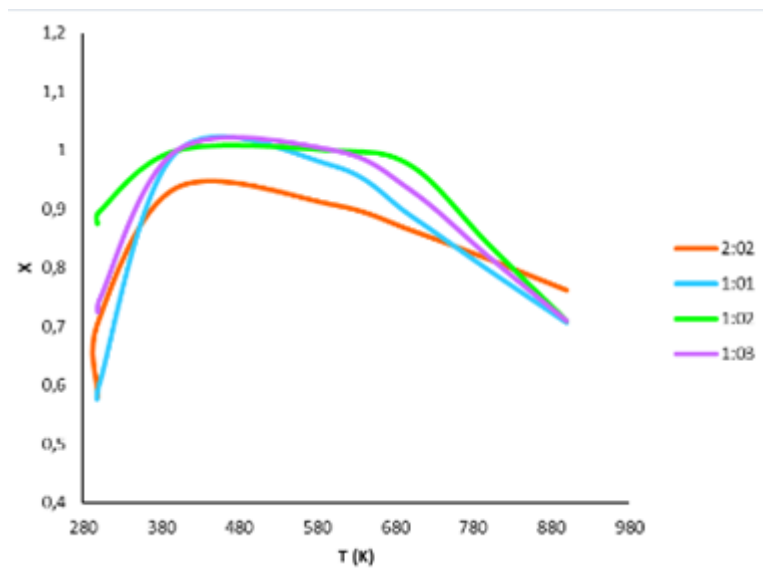


Figura 5. Representación de la conversión de equilibrio respecto a la temperatura. Fuente: Propia.

Se observa que en la Figura 5 la máxima conversión obtenida es 1 y esta se alcanza a una temperatura aproximada de 480 K, esta se logra en diferentes relaciones molares, como en la 1 a 1, 1 a 3, esta última manteniendo la conversión máxima en la mayoría de las temperaturas hasta 700 K donde decaen todas las conversiones hasta 0,7 a excepción de la conversión de la relación 2 a 2 que tiene un comportamiento totalmente diferente a las demás gráficas.

Después de obtener estos resultados, se comparó la misma reacción con las mismas suposiciones de moles de entrada de los reactivos, pero teniendo en cuenta una suposición que al comenzar la reacción hay moles iniciales de reactivos, en todas las relaciones se supuso 1 mol de carbonato de glicerol y de agua al inicio de la reacción, como resultado la siguiente gráfica.

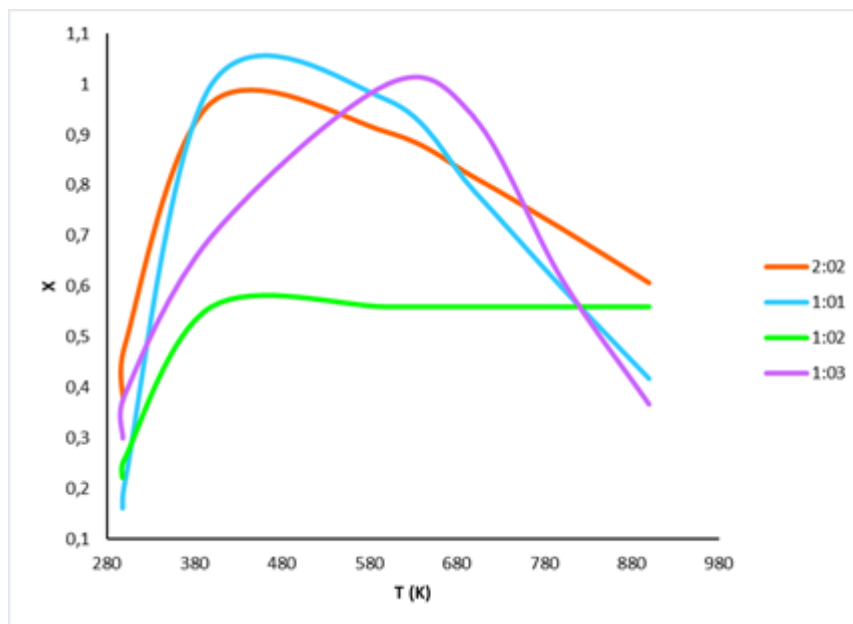


Figura 6. Representación de la conversión de equilibrio respecto a la temperatura. Fuente: Propia.

En la gráfica no se puede evidenciar bien un comportamiento en común de las líneas de la gráfica, esto se debe a que la reacción tiene relación molar de 1 a 1, esta información al compararla con los resultados experimentales de la literatura, no es muy verídica puesto a que la conversión máxima del 100% fue obtenida a 350 K aproximadamente y su pendiente esta extremadamente inclinada en el primer tramo de la gráfica, esta reacción se debe producir a temperaturas altas y para que haya un cambio en la conversión debe haber un gran cambio en la temperatura.

3.3 Comparación de modelos.

En la literatura fue encontrado que el rendimiento de la reacción de glicerol y dióxido de carbono a una temperatura de 453 K se obtiene una conversión de carbonato de glicerol de 5.72% [10]. Con respecto al método ejecutado realizada en el proyecto la conversión de carbonato de glicerol para el modelo 1 a la temperatura de 453 K es de cercana de 5% véase Figura 7. Mientras que en el modelo 2 la conversión de carbonato de glicerol para una temperatura 453 K es cercana

al 100% véase Figura 8. Por lo que se puede concluir que el método 1 tiene mayor aproximación a lo que se refleja la literatura en la conversión de carbonato de glicerol.

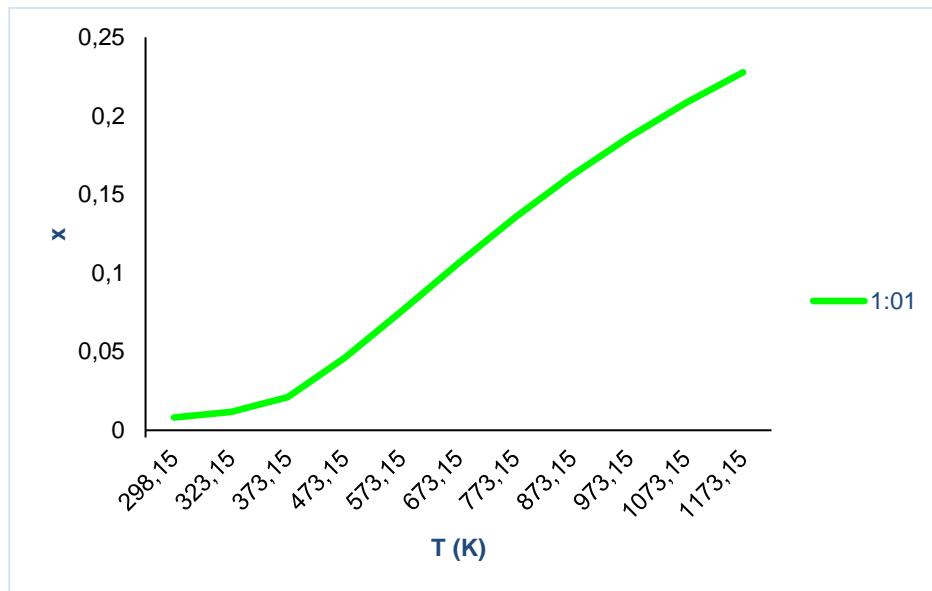


Figura 7. Representación de la conversión de equilibrio respecto a la temperatura. Fuente: Propia.

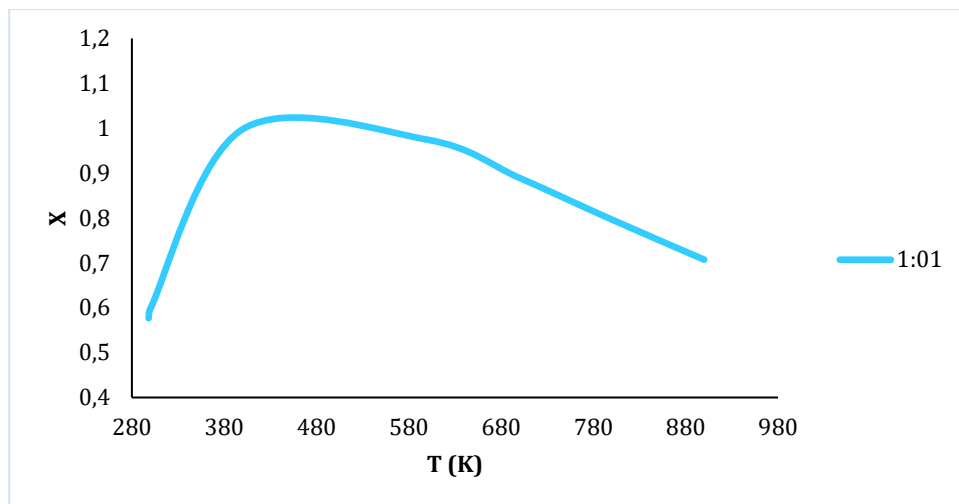


Figura 8. Representación de la conversión de equilibrio respecto a la temperatura. Fuente: Propia.

3.4 Resultado de la simulación en DWSIM

DWSIM es un simulador de procesos químicos de código abierto que funciona en plataformas Microsoft Windows. Es compatible con CAPE-OPEN y permite crear nuevas moléculas basadas en paquetes termodinámicos determinados. DWSIM tiene una interfaz gráfica fácil de usar con una amplia gama de herramientas y funciones para simular procesos complejos, además de que puede integrarse en otros programas o herramientas de simulación, lo que lo hace muy versátil para simulaciones de procesos químicos.

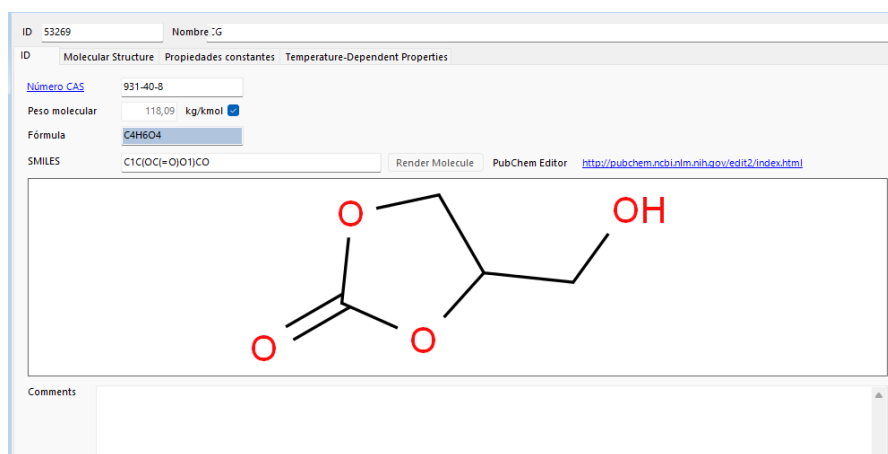


Figura 9. Representación de la molécula en el simulador. Fuente: Propia.

Si la molécula con la que se trabaja es nueva y no está presente en la base de datos de DWSIM, se puede crear para utilizarla en simulaciones de reacciones. Los parámetros termodinámicos y

cinéticos de esta molécula pueden determinarse utilizando la información disponible sobre la estructura química. En DWSIM, se utiliza el método Joback para simular sus propiedades termodinámicas. Una vez definidos estos parámetros, la molécula puede utilizarse en la simulación de procesos DWSIM.

| Property | Value | Unit | Checked |
|--|------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Formation Properties | | | |
| Enthalpy of Formation (Ideal Gas, 25 C) | -5,244,73 | kJ/kg | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Gibbs Energy of Formation (Ideal Gas, 25 C) | -3,491,46 | kJ/kg | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Punto de ebullición normal | | | |
| Normal Boiling Point (1 atm) | 520,3 | K | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Parámetros del modelo | | | |
| Factor acéntrico Chao-Seader | 0,91 | | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Parámetro de solubilidad de Chao-Seader | 13,89 | (cal/mL) ^{0.5} | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Chao-Seader Volumen Molar Líquido | 74,04 | mL/mol | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Coefficiente de traducción de volumen de Peng-Robinson | 0 | [si = ci / bi] | <input type="checkbox"/> |
| Coefficiente de traducción de volumen SRK | 0 | [si = ci / bi] | <input type="checkbox"/> |
| Fusion data | | | |
| Temperature of fusion | 327,92 | K | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Enthalpy of fusion | 19,61 | kJ/mol | <input checked="" type="checkbox"/> |
| | 166,06 | kJ/kg | <input type="checkbox"/> |
| Temperatura crítica | | | |
| Tc | 727,84 | K | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Presión crítica | | | |
| PC | 5800568,34 | Pa | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Critical Compressibility Factor | | | |
| Zc | 0,26 | | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Rackett Parameter | | | |
| ZRa | 0,26 | | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Factor acéntrico | | | |
| w | 0,91 | | <input checked="" type="checkbox"/> |
| UNIQUAC Parameters | | | |
| Q | 4,3246 | | <input type="checkbox"/> |
| R | 3,4345 | | <input type="checkbox"/> |

Figura 10. Representación de las propiedades de la molécula en el simulador. Fuente: Propia.

Se hicieron pruebas para identificar las propiedades del carbonato de glicerol y se estandarizó como paquete termodinámico UNIFAC. Los parámetros UNIQUAC requerían separar la molécula en subgrupos y sumarlos para una molécula entera. Los resultados del método Joback mostraron valores similares para la entalpía de reacción estándar y la energía libre de Gibbs Reacción estándar, en la simulación DWSIM se añadió carbonato de glicerol, glicerol, agua y dióxido de carbono.

Nomb

Descripción

Components/Stoichiometry

| Nombre | Peso molar | ΔH_f (kJ/kg) | Incluir | A.C | Stoich. Coeficientes. |
|----------------|------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| Water | 18,0153 | -13422,7 | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 1 |
| Glycerol | 92,0938 | -6328,33 | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | -1 |
| Carbon dioxide | 44,0095 | -8941,48 | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | -1 |
| CG | 118,09 | -5244,73 | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 1 |

Estequiometría Heat of Reaction (kJ/kmol_BC) (25°C) 115146

Ecuació HOCH2CH(OH)CH2OH + OCO <-> HOH + C4H6O4

Equilibrium Reaction Parameters

Base Fase Tmin (K) Tmax (K)

Unidades Aproximación de temperatura

Constante de equilibrio (Keq)

Calcular a partir de la energía de reacción de $\Delta H_{G,R}$ (kJ/kmol_BC) (25°C)

T-Function.: In Keq [f(T)] = T en K

Valor constante

Use '.' as the decimal separator on math expressions.

Figura 11. Representación de la reacción en el simulador. Fuente: Propia.

Se utilizó UNIFAC, un método de estimación de mezclas que tiene en cuenta la solución de subgrupos, en este caso el carbonato de glicerol. Los coeficientes de actividad dependen no sólo de las propiedades, sino también de las interacciones entre ellas. El carbonato de glicerol tiene CH₂ y OH como grupos principales, y el mismo grupo se considera idéntico en cuanto a la interacción entre ellos. Este modelo utiliza datos de equilibrio de fases evaluados críticamente, incluidos los equilibrios vapor-líquido, junto con un marco algorítmico para evaluar la calidad de dichos datos a fin de valorar la coherencia y descartar los erróneos.

Para simular el reactor de Gibbs, se utilizó el paquete termodinámico UNIFAC MODIFIED (NIST) para determinar las condiciones de equilibrio y el rendimiento máximo de la reacción. Para el cálculo de la entalpía se utilizó el método ideal, mientras que la densidad en la fase líquida se determinó mediante ecuaciones de estado. La viscosidad se calculó mediante el método de Letsou-Stiel, adecuado para la viscosidad en fase líquida. Además, la reacción se modeló como isotérmica.

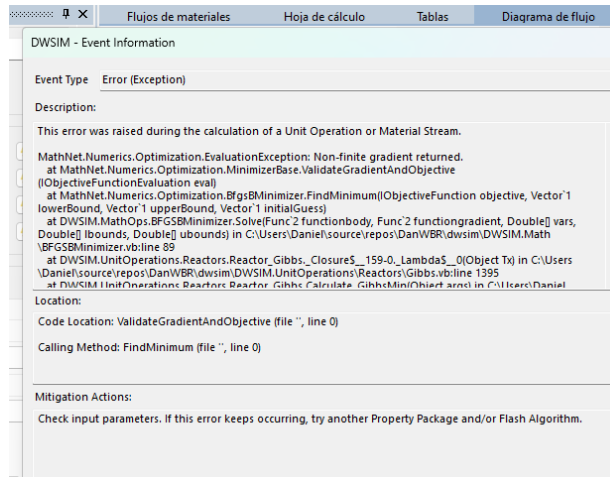


Figura 13. Convergencia Fuente: Propia.

En la Figura 15, Para identificar los errores de convergencia en la simulación, es necesario analizar la información del sistema y de los parámetros. En algunos casos, este error puede deberse a una selección incorrecta de los parámetros, como la velocidad de convergencia o el número máximo de iteraciones permitidas. También puede deberse a la falta de datos exactos o de precisión al medir las propiedades termodinámicas de los componentes de la reacción.

Capítulo 4.-Conclusiones del proyecto.

4.1 Conclusiones.

El presente trabajo permitió corroborar, que con respecto a la literatura y el desarrollo de la simulación que abordo la reacción para la producción de carbonato de glicerol. Se establece una conversión que comprende el 0,23 y el 0,32 y en comparación para los modelos termodinámicos empleados, se denoto que el método 1 es el que permitió obtener una mejor predicción para este resultado, ya que se evidencia una mayor confiabilidad en cuanto a la tendencia que refleja la modelación del comportamiento del equilibrio en la reacción.

Al establecer un aumento en la concentración inicial del CO₂ con respecto al glicerol, para el cual también se requieren de temperaturas mayores a 1000K para aseguran una conversión superior al 30%. Por el contrario, al establecer una comparación con el método 2 se observa que alrededor de los 400 K se refleja una conversión del 100% pero esto no aseguro la exactitud de los valores obtenidos y de igual manera dada la relación molar inicial no se evidenció que esta repercutiera en el equilibrio.

El método 1 es más confiable para la simulación ya que los resultados tienen tendencia a modelar el comportamiento de la reacción en la práctica mientras que el método 2 algunos valores no son nada exactos. Para aumentar la conversión del carbonato de glicerol se necesitan grandes aumentos de la temperatura de reacción y variar la cantidad de moles iniciales de CO₂ que vayan a estar presentes en la reacción.

Referencias

- [1] G. Corredor, «Colombia y la transición energética», Cienc. políti., Bogotá: vol. 13, n.º 25, pp. 107–125, ene. 2018..
- [2] H. Giron Rodriguez y Y. Valencia Garzon, s.f. [En línea]. Available: <https://bibliotecadigital.univalle.edu.co/bitstream/handle/10893/7867/CB-0478932.pdf?sequence=1>.
- [3] J. D. Usme Contreras, 2020. [En línea]. Available: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/78946>.

- [4] O. Gómez de Miranda Jiménez de Aberasturi, «Universidad de Pais Vasco,» 2012. [En línea]. Available: <http://hdl.handle.net/10810/12117>.
- [5] M. Righetti, G. Salvetti b y E. Tombari , ««science. Thermochemica Acta. Volume 316, Issue 2. Pages 193-195,»,» 1998. [En línea]. Available: [https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040603198003025#:~:text=Abstract,%E2%88%921\)%3D90.983%2B0.4335T](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040603198003025#:~:text=Abstract,%E2%88%921)%3D90.983%2B0.4335T).
- [6] J. D. CASTELLANOS ANGARITA, «Repositorio Unilibre-OBTENCION DEL CARBONATO DE GLICEROL A PARTIR DE GLICERINA Y UREA,» 30 11 2015. [En línea]. Available: <https://repository.unilibre.edu.co/bitstream/handle/10901/81113/proyecto%20de%20grado%20carbonato%20de%20glicerol%20final.pdf?sequence=1>.
- [7] O. Gomez de miranda Jiménez de Aberasturi, «Síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol, co2 y sus derivados,» 2012. [En línea]. Available: <https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/12117/Tesis%20Olga%20Gomez%20de%20Miranda.pdf?sequence=1>.
- [8] J. E. REYES GUARDO, «ANÁLISIS TÉCNICO DE 4 RUTAS DE OBTENCIÓN DE CARBONATO DE GLICEROL POR MEDIO DEL SOFTWARE,» 2015. [En línea]. Available: [https://bibliotecadigital.usb.edu.co/server/api/core/bitstreams/03bb74af-641e-4687-b6c7-23082dd65694/content#:~:text=El%20carbonato%20de%20glicerol%20\(C G,medio%20de%20carbonato%20de%20dimetilo..](https://bibliotecadigital.usb.edu.co/server/api/core/bitstreams/03bb74af-641e-4687-b6c7-23082dd65694/content#:~:text=El%20carbonato%20de%20glicerol%20(C G,medio%20de%20carbonato%20de%20dimetilo..)
- [9] C. Estrada Gasca, «Transicion energetica, energias renovables y energia solar de potencia,» 23 05 2013. [En línea]. Available: <https://www.redalyc.org/pdf/570/57030971010.pdf>.
- [10] A. Das, D. Shi , G. Halder y S. Lalthazuala Rokhum, «Microwave-assisted synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol using Mangifera indica peel calcined ash as catalyst,» 2022. [En línea]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236122023444>.

- [11] F. S. Hubertson Simanjuntak , J. S. Choi , Gunuk Lee, . H. J. Lee , S. D. Lee , M. Cheong, . H. Sik Kim y H. Lee , «Synthesis of glycerol carbonate from the transesterification of dimethyl carbonate with glycerol using DABCO and DABCO-anchored Merrifield resin,» 2015. [En línea]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337314006912>.
- [12] Pascale de Caro, M. Bandres, M. Urrutigoity, C. Cecutti y S. Thiebaud-Roux, «Recent Progress in Synthesis of Glycerol Carbonate and Evaluation of Its Plasticizing Properties,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2019.00308>.
- [13] J. Al-Kurdhani y H. Wang, «The Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and Carbon Dioxide over Supported CuO-Based Nanoparticle Catalyst. Molecules 2023, 28, 4164.,» 2023. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.3390/molecules28104164>.
- [14] M. Alvarez Serafini, D. Gonzalez-Miranda, G. Tonetto, F. Garcia-Ochoa y M. Ladero, «Synthesis of Glycerol Carbonate from Ethylene Carbonate Using Zinc Stearate as a Catalyst: Operating Conditions and Kinetic Modeling. Molecules 2023, 28, 1311,» 2023. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.3390/molecules28031311>.
- [15] N. P. Pájaro Castro y J. T. Olivero Verbel, «QUÍMICA VERDE: UN NUEVO RETO. Ciencia e Ingeniería Neogranadina, 21(2), 169-182.,» 2011. [En línea]. Available: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0124-81702011000200009&lng=en&tlng=es.
- [16] S. Christy, . A. Noschese, . M. Lomelí-Rodríguez, N. Greeves y J. A. Lopez-Sanchez, «Science -recent progress in the synthesis and applications of glycerol carbonate,current Opinion in Green and Sustainable Chemistry,» 2018. [En línea]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2452223618300683>.
- [17] . W. A. Quiroga Mateus, «repositorio unal,» 2023. [En línea]. Available: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/83943>.

- [18] J. Li y . T. Wang, «Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol,,» 2011,. [En línea]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961410003824>.
- [19] J. A. Espíndola Padrón, «SÍNTESIS DEL CARBONATO DE GLICEROL ASISTIDO POR DISPERSIÓN DE ALTA TRASQUILACIÓN,» 2020. [En línea]. Available: <https://repositorioinstitucional.buap.mx/bitstream/handle/20.500.12371/10297/20201204143412-9585-T.pdf?sequence=1>.
- [20] O. Gómez de Miranda Jiménez de Aberasturi, « Síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol, CO₂ y sus derivados (Doctoral dissertation, Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco).,» 2012. [En línea]. Available: <http://hdl.handle.net/10810/12117>.
- [21] E. N. Fierro, C. A. Faúndez y J. O. Valderrama, «Redalyc,» 2016. [En línea]. Available: <https://www.redalyc.org/pdf/3735/373546080011.pdf>.