

**ESTUDIO DE LA PREFACTIBILIDAD DE UN REACTOR PFR PARA PRODUCCIÓN
INDUSTRIAL DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA**

LILY JOHANA RODRÍGUEZ RAMOS

**Facultad de Ingeniería
Dirección de Ingeniería Química
Universidad ECCI
Bogotá D.C 2024**

**ESTUDIO DE LA PREFACTIBILIDAD DE UN REACTOR PFR PARA PRODUCCIÓN
INDUSTRIAL DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA**

LILY JOHANA RODRÍGUEZ RAMOS

DOCUMENTO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

**FRANCISCO JAVIER VÁSQUEZ VÁSQUEZ
DIRECTOR**

**JOSÉ MATEO MARTÍNEZ SAAVEDRA
CODIRECTOR**

Dedicatoria

Este logro es el resultado de esfuerzo, dedicación y aprendizaje. A mi familia, amigos y mentores, gracias por el apoyo constante.

Agradecimientos

Agradezco sinceramente a la Universidad ECCI por brindarme la oportunidad de cursar mi carrera de Ingeniería Química. Los conocimientos adquiridos y las experiencias vividas en esta institución han sido fundamentales para el desarrollo de esta tesis.

Estoy agradecida por la confianza que el Doctor Mateo Martínez depositó en mí durante este proceso. Este logro no habría sido posible sin su respaldo.

Gracias a todos aquellos que de una forma u otra contribuyeron a la realización de esta tesis.

Resumen

El biodiesel desempeña un papel crucial en el panorama energético actual al reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y disminuir la dependencia de los combustibles fósiles. Como una alternativa renovable y sostenible, contribuye significativamente a mitigar el cambio climático y fomentar la seguridad energética. El problema que lleva a considerar el reactor de película como alternativa es la ineficiencia en la transferencia de masa y calor en los reactores convencionales. En procesos industriales que involucran reacciones químicas, es crucial maximizar el contacto entre reactantes y optimizar el control de temperatura para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento del producto. Los reactores de película, con su diseño que permite una mayor superficie de contacto entre fases y un mejor control térmico, ofrecen una solución eficiente a estas limitaciones, facilitando reacciones más rápidas y selectivas. En este contexto, la implementación de un reactor tipo película líquido-líquido emerge como una estrategia prometedora para mejorar la eficiencia del proceso de transesterificación del aceite de palma en biodiesel.

En este trabajo se aborda el diseño y la evaluación de un reactor de flujo pistón (PFR) destinado a la transesterificación del aceite de palma. El proceso de diseño del PFR consideró aspectos que afectan la eficiencia y la efectividad de la transesterificación, tales como la cinética de reacción, la transferencia de calor y las propiedades del fluido empleado. Se realizaron comparaciones detalladas entre tres modelos termodinámicos distintos: el modelo de Joback, el modelo de Marrero y el modelo de Constantino; usados para la determinación de las propiedades del aceite de palma. Además, se exploraron dos enfoques de modelos de mezcla: uno detallado y otro basado en pseudocomponentes. Esta evaluación permitió comprender las propiedades termodinámicas y de mezcla que afectan el proceso de transesterificación.

Se introduce la implementación de un reactor tipo película líquido-líquido, diseñado estratégicamente para potenciar la transferencia de masa en el sistema. Este enfoque facilita una mayor área de contacto entre las fases reactivas, promoviendo una transferencia de masa más eficiente y, por ende, una mayor conversión del aceite de palma en biodiesel. Al mejorar la eficiencia del proceso de transesterificación, no solo se logra una producción más sostenible de biodiesel, sino que también se mejora la viabilidad económica y ambiental de esta importante alternativa energética.

Objetivos

Objetivo General

- Evaluar la viabilidad técnica de un reactor PFR convencional y un reactor PFR película líquido-líquido como alternativas en la etapa de transesterificación para la producción de biodiesel a escala industrial.

Objetivos específicos

- Evaluar los modelos termodinámicos reportados en la literatura al estimar la entalpía estándar de formación, la energía libre de Gibbs y la capacidad calorífica ($H^{\circ}_f, G^{\circ}_f, Cp$) del aceite de palma y el biodiesel.
- Simular un reactor PFR de transesterificación de aceite de palma, considerando modelos cinéticos convencionales, y las limitaciones de transferencia de masa entre las fases no homogéneas, bajo condiciones de flujo a escala industrial.
- Simular un reactor de película líquido-líquido tipo PFR que mejore las limitaciones de transferencia de masa.
- Estudiar la prefactibilidad entre un reactor PFR convencional y un PFR película líquido-líquido teniendo en cuenta el dimensionamiento, la conversión y las limitaciones de transferencia de masa

Contenido

Introducción	10
Capítulo 1: Panorama de los biocombustibles	11
1.1 Panorama ambiental	11
1.2 Panorama económico.....	11
1.3 Reactores de transesterificación de aceites vegetales	13
1.3 Modelos termodinámicos para el cálculo de las propiedades de aceite de palma ..	15
1.3.1 Descripción de los modelos termodinámicos empleados	15
Capítulo 2: Simulación de las propiedades termodinámicas del aceite de palma.....	18
2.1 Propiedades termodinámicas según los modelos Joback, Marreo y Constantino ...	19
2.1 Análisis de resultados.....	23
Capítulo 3: Modelamiento de un reactor para transesterificación de aceite de palma.	24
3.1 Efecto del modelo termodinámico en la simulación del reactor.....	24
3.1.1 Simulación reactor	24
3.1.2 Resultados reactor adiabático.....	25
3.2 Reactor no adiabático.....	28
3.3 Dimensionamiento del reactor	30
Capítulo 4: Simulación reactor PFR tipo película líquido-líquido.....	31
4.1 Simulación de un reactor PFR de transesterificación de aceite de palma considerando las limitaciones de transferencia de masa entre las fases no homogéneas	31
4.2 Simulación de un reactor PFR tipo película líquido-líquido.	32
Conclusiones	36
Bibliografía	37

Lista de tablas

Tabla 1. Modelo matemático descrito por Joback-Reid.....	15
Tabla 2 Modelo matemático descrito por Marrero-Gani. [22]	16
Tabla 3. Modelo matemático descrito por Constantino-Gani.....	17
Tabla 4. Composiciones detalladas de triglicéridos que conforman el aceite de palma	19
Tabla 5. Composición del aceite de palma según modelo pseudocomponentes.....	19
Tabla 6. Propiedades de los triglicéridos según los métodos de Joback, Marrero y Constantino método detallado.....	20
Tabla 7. Propiedades de los diglicéridos según los métodos de Joback, Marrero y Constantino modelo detallado.....	21
Tabla 8. Tabla de propiedades de los monoglicéridos según el métodos de Joback, Marrero y Constantino modelo detallado.....	21
Tabla 9. Propiedades de los ácidos grasos según los métodos Joback, Marrero y Constantino modelo detallado.....	21
Tabla 10. Propiedades triglicéridos según los modelos Joback, Marrero y Constantino modelo pseudocomponentes.....	22
Tabla 11. Propiedades diglicéridos según los modelos Joback, Marrero y Constantino modelo pseudocomponentes.....	22
Tabla 12. Propiedades monoglicéridos según los modelos Joback, Marrero y Constantino modelo pseudocomponentes.....	22
Tabla 13. Propiedades de los ácidos grasos modelo Joback, Marrero y Constantino modelo pseudocomponentes.....	22
Tabla 14 Entalpia estándar de reacción modelo detallado (Figura 1).....	23
Tabla 15 Entalpia estándar de reacción modelo pseudocomponentes (Figura 1)	23

Tabla de figuras

Figura 1. Precios Biodiesel [12] «Proyección Demanda Energía Eléctrica Gas Natural y Combustibles Líquidos,» 2022.	12
Figura 2 Flujos molares de triglicéridos (TG), diglicéridos (DG), monoglicéridos (MG), ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y glicerol (GL) respecto a la longitud axial del reactor PFR	26
Figura 3. Selectividad hacia esteres metílicos de ácidos grasos (FAME) de la reacción de transesterificación de triglicéridos respecto a la longitud axial del reactor para los modelos de mezcla detallado y pseudocomponentes	26
Figura 4. Conversión de triglicérido (TG) respecto a la longitud axial del reactor, modelo detallado (D) y modelo de pseudocomponentes (P).	27
Figura 5. Perfil de temperatura del reactor calculado usando una mezcla detallada (D)..	27
Figura 6. Perfil de temperatura del reactor calculado usando una mezcla de pseudocomponentes (P).	28
Figura 7 Perfil de temperatura del reactor no adiabático calculado para los tres modelos termodinámicos usando el modelo de mezcla detallado (D).....	29
Figura 8 Perfil de temperatura del reactor no adiabático calculado para los tres modelos termodinámicos usando el modelo de mezcla de pseudocomponentes	29
Figura 9 Conversión de TG respecto a la longitud del reactor utilizando el método de Constantino	30
Figura 10 Conversión triglicérido (TG) reactor PFR teniendo en cuenta las limitaciones de transferencia de masa	32
Figura 11 Conversión de triglicérido (TG) respecto la longitud del reactor	33
Figura 12 Conversión del TG en el reactor película liquido-liquido	34
Figura 13 Flujos molares de TG, DG, MG, FAME y GL respecto a la longitud del reactor película liquido-liquido	34

Introducción

El incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero, en su mayoría originado por la quema de combustibles fósiles, está generando un aumento sin precedentes en la temperatura promedio de la superficie terrestre [1]. Esto ha desencadenado una serie de consecuencias devastadoras, como sequías, inundaciones y el aumento del nivel del mar [1]. Una de las estrategias para poder mitigar este impacto es la transición energética que implica la adopción de fuentes de energía más limpias y sostenibles, como la energía solar, eólica y la energía nuclear, mientras se disminuye gradualmente la dependencia de los combustibles fósiles [2]. La transición hacia fuentes de energía renovable y tecnologías más limpias no solo conlleva la reducción de emisiones de carbono, sino que también promueve la independencia energética, disminuye los costos a largo plazo y estimula la innovación y el avance tecnológico [2]. A medida que el mundo avanza hacia fuentes de energía más sostenibles y limpias, estamos redefiniendo la manera en que producimos, distribuimos y consumimos energía [3].

Los biocombustibles se consideran una alternativa sostenible a los combustibles fósiles, porque su producción y uso pueden reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y ayudar a reducir la dependencia de los recursos no renovables [4]. Sin embargo, su producción y uso también presentan desafíos relacionados con la disponibilidad de tierras agrícolas, daño ambiental, competencia y producción de alimentos, y otros problemas sociales y económicos. Por ejemplo, la producción de bioetanol requiere generalmente emplear cultivos de maíz y caña de azúcar destinados al sector alimenticio [4], asimismo, la producción de biodiesel presenta competencia con el uso doméstico de aceites como el aceite de palma, aceite de coco, aceite de soja, entre otros [4].

El proceso de transesterificación es un proceso que permite transformar aceites vegetales en biocombustibles, que actualmente son empleados como combustibles para vehículos en mezcla del 5% con combustibles fósiles convencionales [5]. No obstante, el proceso de producción de biocombustibles aún está sujeto a mejoras que requieren el uso de tecnologías más intensivas. Por esta razón, el objetivo de esta tesis es diseñar un reactor tipo película-película que mejore la conversión mediante una mejora en la transferencia de masa entre las fases no homogéneas de la reacción. Mediante la simulación de las propiedades termodinámicas del aceite de palma, la cinética química de la reacción, y las limitaciones de transferencia de masa, se busca diseñar un reactor a escala industrial que contribuya con las necesidades de combustibles renovables en Colombia.

El primer capítulo aborda la situación económica actual de los biocombustibles a nivel global y en Colombia. Se examina la producción actual, la magnitud de la oferta y demanda en este sector. En el segundo capítulo se describen los procesos termodinámicos utilizados para predecir las propiedades del aceite de palma, comparando los enfoques del modelo detallado haciendo uso de 28 componentes y con el modelo por pseudocomponentes solo haciendo uso de 3. El tercer capítulo presenta la simulación de un reactor de transesterificación, destacando el impacto del modelo termodinámico, el balance de energía y las dimensiones del reactor. En el cuarto capítulo, se simuló un reactor PFR teniendo en cuenta las limitaciones de transferencia de masa y un reactor película líquido-líquido teniendo en cuenta la transferencia de masa para evaluar la opción más favorable para el proceso.

Capítulo 1: Panorama de los biocombustibles

1.1 Panorama ambiental

El mundo enfrenta una crisis energética debido al agotamiento de los combustibles fósiles, que son recursos no renovables. A pesar de ello, nuestra sociedad sigue dependiendo de estos combustibles para la generación de electricidad y el transporte. La explotación excesiva de estos recursos ha causado problemas ambientales, como el cambio climático debido a las emisiones de gases de efecto invernadero. El calentamiento global y eventos climáticos extremos son evidencia de este cambio. Por lo tanto, encontrar fuentes de energía renovable se ha convertido en un desafío crucial para proteger el medio ambiente y crear un mundo sostenible para las generaciones futuras [6]. El biodiésel es un combustible líquido ecológico que puede emplearse en motores diésel sin necesidad de modificaciones. Su creciente interés radica en su carácter más respetuoso con el medio ambiente y en su carácter renovable en comparación con el diésel convencional derivado del petróleo [7].

El biodiésel, puede ser un sustituto adecuado a los combustibles tradicionales. Además de su eficiencia, el biodiésel ofrece ventajas significativas en comparación con el diésel de petróleo convencional, como emisiones reducidas de gases de escape, biodegradabilidad, ausencia de toxicidad, carácter renovable y la ausencia de azufre. Dado su carácter renovable y su respeto por el medio ambiente, el uso del biodiésel representa un paso hacia una energía más sostenible. Se anticipa que el biodiésel continuará mejorando en los próximos años, impulsado por un aumento en la producción agrícola, la adopción de prácticas agrícolas más eficientes desde el punto de vista energético y el desarrollo constante de tecnologías de eficiencia energética [8] [9]. El uso de biodiésel puede reducir más efectivamente la emisión de CO₂, salvaguardar el entorno natural y preservar el equilibrio ecológico, en comparación con el uso de combustibles fósiles [10]. Colombia, enfrenta serios problemas de contaminación del aire, según las investigaciones más recientes del Índice de Calidad de Vida del Aire (AQLI). Estas investigaciones revelan que Colombia es el país con más contaminación en Sudamérica. El AQLI (Air Quality Life Index) es un indicador que traduce las concentraciones de contaminantes atmosféricos en términos de su impacto en la esperanza de vida. Este índice se basa en estudios recientes que establecen una relación causal entre la exposición prolongada a la contaminación del aire y la esperanza de vida. Según el informe más reciente, la contaminación atmosférica, particularmente en lo que respecta a partículas finas (PM_{2,5}) o material particulado, reduce la expectativa de vida promedio de los colombianos en aproximadamente 10 meses [11].

1.2 Panorama económico

Colombia es un país caracterizado por la diversidad de recursos naturales como reservas de carbón y petróleo, fuentes hídricas y zonas con abundante radiación solar. Según el informe "Proyección, Demanda Energía Eléctrica, Gas Natural y Combustibles Líquidos 2022-2036" de la Unidad de Planeación Minero Energética (UPME) [12] para el año 2021 el consumo de energía eléctrica en Colombia fue entre 74.117 GWh-año de los cuales el

77% se obtiene por medio de hidroeléctricas mientras que el cerca del 20% de la energía proviene de energía térmica (combustión fósil), se estima que el 3% restante corresponde a fuentes de energía renovables como fotovoltaica, eólica, solar entre otras. Para el año 2022, según la empresa inversionista CorfColombiana [13], la producción de energía eléctrica fue de 76,905 GWh/año distribuidas en aproximadamente 84% correspondiente a las hidroeléctricas, 14% referente a la energía térmica y apenas 2% en fuentes de energía renovable.

Para la producción de biodiésel, se necesita una materia prima económica y viable a gran escala. La palma se destaca como el cultivo más eficiente en términos de aprovechamiento del terreno y productividad. Además, este cultivo constituye la principal fuente de aceite vegetal a nivel mundial [14]. Las estadísticas publicadas por la Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia indican que la cantidad de biodiesel producido a partir de este aceite fue de 505,708 toneladas en 2013 [15].

La figura 1 presenta una comparación de los precios del biodiesel y el diésel convencional desde marzo de 2021 hasta octubre de 2023. Esta grafica revela una tendencia a la baja en el precio del biodiesel a lo largo del año 2023. Sin embargo, es importante destacar que, a pesar de esta disminución, el biodiesel sigue siendo sustancialmente más costoso que el diésel convencional.

Esta información sugiere que, aunque se están produciendo cambios en los precios del biodiesel que podrían hacerlo más competitivo en el mercado, aún enfrenta desafíos para alcanzar la paridad de costos con el diésel convencional. Esto puede tener implicaciones importantes para la adopción y el uso del biodiesel en sectores como el transporte y la energía, donde la economía juega un papel fundamental en la toma de decisiones.

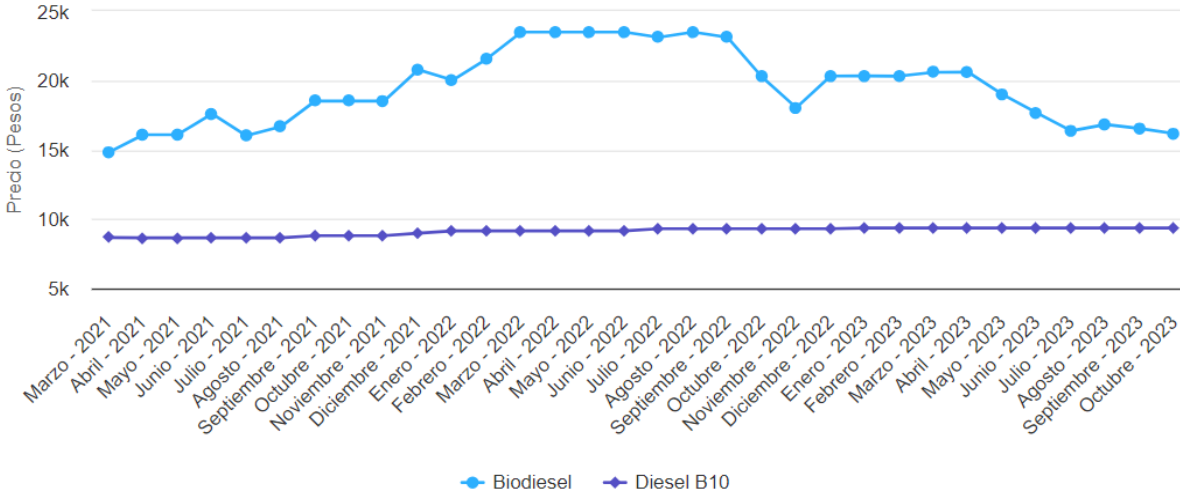


Figura 1. Precios Biodiesel [12] «Proyección Demanda Energía Eléctrica Gas Natural y Combustibles Líquidos,» 2022.

La figura 2 proporciona información sobre las ventas nacionales de biodiesel en Colombia durante un período de 12 años. Se destaca un aumento significativo en septiembre de 2023, culminando con un total de 59,269 toneladas vendidas. Este incremento en las

ventas es un indicativo importante del crecimiento y la demanda en el mercado de biodiesel en Colombia, lo que podría estar relacionado con factores como la conciencia ambiental y las políticas energéticas que fomentan el uso de fuentes de energía más sostenibles.

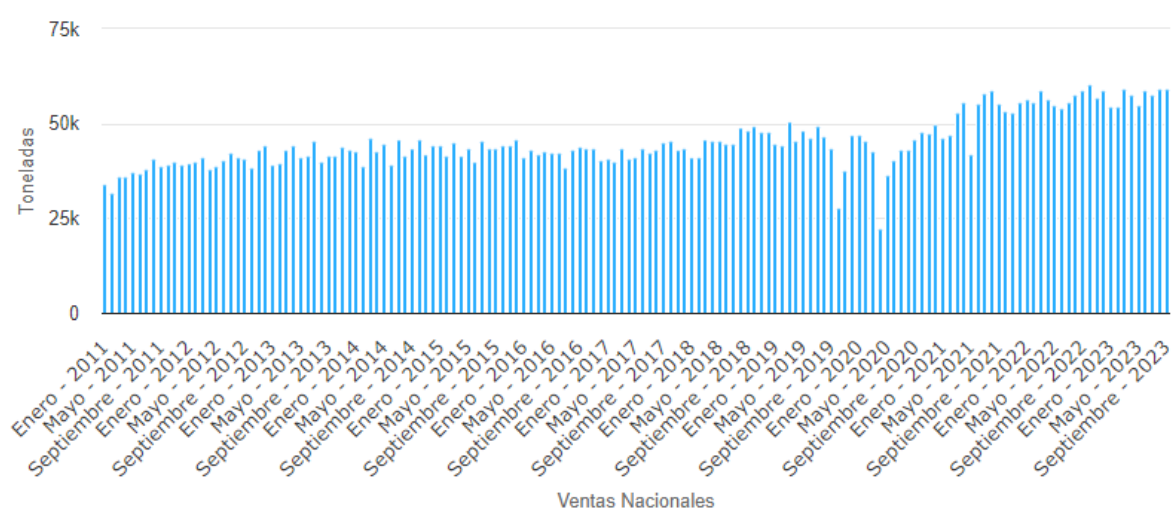


Figura 2. Ventas nacionales de biodiesel [12] «Proyección Demanda Energía Eléctrica Gas Natural y Combustibles Líquidos,» 2022.

1.3 Reactores de transesterificación de aceites vegetales

El biodiésel se ha producido por transesterificación de triglicéridos (aceites vegetales) a ésteres metílicos con metanol utilizando hidróxido sódico o hidróxido sódico o potásico disuelto en metanol como catalizador, según se representa en la figura 3 [7]:

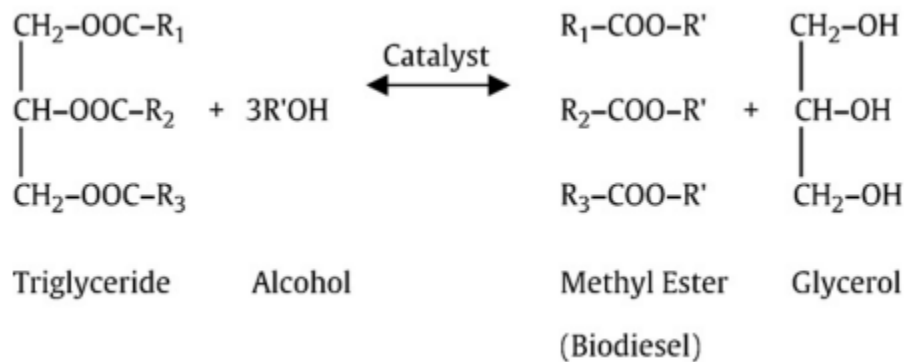


Figura 3. Reacción de transesterificación [12]

La reacción de transesterificación se realiza comúnmente en un reactor de tanque agitado de flujo continuo (CSTR), a una temperatura que oscila entre los 40°C y 60°C, generalmente puede producir algunos subproductos como glicerol, sales, agua o puede formarse jabón a través de la saponificación. En un reactor CSTR, los reactivos se mantienen en constante agitación para homogenizar la mezcla inmiscible de aceite y

metanol. Esto es crucial para la reacción de transesterificación, ya que garantiza que todos los reactivos estén en contacto y reaccionen eficientemente.

En un reactor CSTR, todos los componentes tienen el mismo tiempo de residencia, lo que significa que algunos reactantes pueden permanecer en el reactor durante más tiempo del necesario para completar la reacción. Esto puede provocar la formación de subproductos no deseados mencionados anteriormente o una menor selectividad en la formación del producto deseado [16].

Cómo alternativa surge los reactores de flujo pistón (PFR), que son poco comunes dado a que tienen una baja interacción entre las fases no homogéneas de la reacción, existen reactores tipo película líquido-líquido como alternativa al reactor PFR convencional que mejora varios aspectos clave del proceso de transesterificación. El reactor PFR de película líquido-líquido presenta varias ventajas sobre el reactor CSTR en términos de eficiencia de reacción y transferencia de masa. En un reactor PFR, la reacción ocurre a medida que los reactantes fluyen a través de una película delgada de líquido, lo que maximiza el contacto entre los reactantes. Esto conduce a una mayor eficiencia de reacción ya que se minimiza la difusión de los reactivos a través de la fase líquida, lo que puede ser una limitación en los reactores CSTR donde los reactivos no alcanzan a estar completamente mezclados, a pesar de la agitación forzada [17].

Otra ventaja importante del reactor de película líquido-líquido es su capacidad para mejorar la transferencia de masa entre las fases líquidas. Dado que la reacción de transesterificación implica la transferencia de masa entre el alcohol y el éster en fase líquida, un diseño de reactor que optimice esta transferencia puede mejorar significativamente la eficiencia global del proceso. El uso de reactores de película líquido-líquido para la reacción de transesterificación mejora la conversión de los reactantes, optimiza el tiempo de residencia y mejora la transferencia de masa entre las fases líquidas no homogéneas, lo que podría tener importantes implicaciones para la eficiencia y la economía del proceso de producción de biodiésel [17].

Los reactores de micro canales en zigzag para la producción continua de biodiésel catalizada por álcalis. Los estudios experimentales investigan cómo los parámetros geométricos afectan el rendimiento de estos reactores. Se ha observado que los micro canales más pequeños y con más vueltas generan gotas más pequeñas, lo que aumenta la eficiencia de síntesis de biodiésel. Comparados con los reactores convencionales, los micro canales en zigzag reducen el tiempo de conversión de ésteres metílicos, alcanzando un rendimiento del 99,5% en solo 28 segundos de tiempo de residencia. Además, el reactor optimizado también consume menos energía para producir la misma cantidad de biodiésel durante la síntesis [18].

La producción de biodiésel mediante transesterificación podría optimizarse mediante la implementación de reactores micro tubulares. Estos reactores ofrecen una operación continua que conlleva varias ventajas significativas. Por ejemplo, permiten el uso mínimo de reactivos y facilitan un control preciso de las condiciones, especialmente en reactores de dimensiones reducidas. Además, debido a su relación superficie/volumen altamente favorable, los reactores micro tubulares mejoran la transferencia de masa de manera considerable. Se ha observado que la circulación interna en los líquidos segmentados intensifica aún más la transferencia de masa a través de la interfaz entre las fases de

aceite y metanol en estos microtubos. [19]. Aunque se han llevado a cabo numerosos estudios sobre reactores de microtubo, la información sobre los reactores micro y mili canal sigue siendo limitada. Por lo tanto, sería beneficioso realizar investigaciones en ambos tipos de reactores, micro y mili canal, para su potencial aplicación a nivel industrial [20].

1.3 Modelos termodinámicos para el cálculo de las propiedades de aceite de palma

Los modelos termodinámicos de Joback, Marrero y Constantino fueron empleados para estimar las propiedades termodinámicas de una molécula a partir de sus grupos funcionales. La diferencia entre estos modelos está en su enfoque y las propiedades específicas que están diseñados para predecir.

El modelo termodinámico nos permite simular las propiedades del aceite vegetal en diversas condiciones de temperatura y presión, necesarias para replicar un proceso. Para la simulación de la reacción de transesterificación del aceite de palma y el proceso de separación, es esencial la elección de un modelo adecuado que pueda predecir las propiedades de manera precisa. Por esta razón, este estudio compara tres modelos termodinámicos distintos para la predicción de propiedades del aceite de palma.

1.3.1 Descripción de los modelos termodinámicos empleados

1.3.1.1 Grupos Joback-Reid

El método Joback-Reid fue desarrollado en 1987 por Kevin G. Joback y Robert Reid. Este método se emplea para la estimación de propiedades de una molécula a partir de los grupos funcionales y el número de átomos [21]. Este desarrollo matemático se emplea para predecir propiedades como la temperatura crítica, la entalpía de vaporización y de fusión, la presión crítica, la capacidad calorífica entre otras propiedades termodinámicas. Este modelo calcula propiedades al establecer valores constantes e incluir coeficientes, lo que contribuye a obtener una estimación más precisa [21]. El modelo matemático y las constantes empleadas se describen en la tabla 1:

Tabla 1. Modelo matemático descrito por Joback-Reid

Propiedad	Ecuación
T_b	$198,2 + \sum tb_i$
T_m	$122,5 + \sum tm_i$
T_c	$Tb (0,584 + 0,965\sum Tci - (\sum)2) - 1$
P_c	$(0,113 - \sum Pci + 0,0032nA) - 2$
V_c	$17,5 + \sum vci$
$\Delta H^{\circ}f$	$68,29 + \sum H^{\circ}f$
$\Delta G^{\circ}f$	$53,88 + \sum G^{\circ}f$
ΔH_{vap}	$15,30 + \sum Hhv$

ΔH_{fus}	$-0,88 + \Sigma h_{fus}$
nL	$MW * \exp((\Sigma(nA) - 597,82) / T + \Sigma(nB) - 11,202)$

T_b = Temperatura de ebullicion
 T_m = Temperatura de fusion
 T_c = Temperatura critica
 P_c = Presion critica
 V_c = Volumen critico
 $\Delta H^{\circ}f$ = Entalpia de formacion
 $\Delta G^{\circ}f$ = Energia libre de Gibb de formacion
 ΔH_{vap} = Entalpia de vaporizacion
 ΔH_{fus} = Entalpia de fusion
 nL = Viscosidad dinamica

Este método fue desarrollado por Jorge Marrero y Rafiqul Gani en 2001. El modelo emplea tres tipos de grupos para describir la estructura molecular de un compuesto, nombrados como de primer orden, segundo orden y tercer orden. Los grupos de primer orden se emplean para dar una aproximación inicial de una amplia variedad de estructuras, sin embargo, esta estimación preliminar puede no tener en cuenta algunas contribuciones de grupos funcionales presentes en la molécula [22].

En estos casos se ocupan los grupos de segundo orden los cuales proveen información de las propiedades de las secciones de la molécula que no han sido descritas por los grupos de primer orden [22]. Para moléculas complejas, cuya estructura no puede ser descrita por los grupos de primer y segundo orden, los grupos de tercer orden tienen como función mejorar la predicción de propiedades debido a la comprensión de grandes fragmentos en un único grupo [22]. El modelo matemático desarrollado por Marrero-Gani y los parámetros de ajuste para cada propiedad se describen en la tabla 2:

Tabla 2 Modelo matemático descrito por Marrero-Gani. [22]

Propiedad	Parámetro de ajuste	Ecuación
T_b (K)	222,543	$Tb0 * LN (\Sigma NiTb1i + \Sigma MjTb2j + \Sigma OkTb3k)$
T_m (K)	147,450	$Tm0 * LN (\Sigma NiTm1i + \Sigma MjTm2j + \Sigma OkTm3k)$
T_c (K)	231,239	$Tc0 * LN (\Sigma NiTc1i + \Sigma MjTc2j + \Sigma OkTc3k)$
P_c (bar)	$P_{c1}=5,9827$ P_{c2} $=0,108998$	$((\Sigma NiPc1i + \Sigma MjPc2j + \Sigma OkPc3k) + Pc1 + 2(Pc1)(Pc2) + (Pc1)(Pc2)^2) / (\Sigma NiPc1i + \Sigma MjPc2j + \Sigma OkPc3k) + 2(Pc2) + (Pc2)^2$
V_c (cm ³ /mol)	7,95	$(\Sigma NiVc1i + \Sigma MjVc2j + \Sigma OkVc3k) + Vc0$
$\Delta H^{\circ}f$ (kJ /mol)	-34,967	$(\Sigma NiHf1i + \Sigma MjHf2j + \Sigma OkHf3k) + Hf0$
$\Delta G^{\circ}f$ (kJ /mol)	5,549	$(\Sigma NiGf1i + \Sigma MjGf2j + \Sigma OkGf3k) + Gf0$
ΔH_{hv} (kJ /mol)	11,733	$(\Sigma NiHv1i + \Sigma MjHv2j + \Sigma OkHv3k) + Hv0$
ΔH_{fus} (kJ /mol)	-2,806	$(\Sigma NiHfus1i + \Sigma MjHfus2j + \Sigma OkHfus3k) + Hfus0$

T_b = Temperatura de ebullicion

T_m = Temperatura de fusion
 T_c = Temperatura critica
 P_c = Presion critica
 V_c = Volumen critico
 $\Delta H^{\circ}f$ = Entalpia de formacion
 $\Delta G^{\circ}f$ = Energia libre de Gibb de formacion
 ΔH_{vap} = Entalpia de vaporizacion
 ΔH_{fus} = Entalpia de fusion

1.3.1.3 Constantino-Gani

Este método desarrollado en 1994 por Leonidas Constantino y Rafiqul Gani establece que las propiedades termodinámicas de una sustancia se pueden predecir considerándola como una agrupación de dos tipos de grupos. Inicialmente, los grupos de primer orden son agrupaciones de elementos sencillos que no consideran la isomería o los efectos de proximidad entre moléculas [23]. Mientras que los grupos de segundo orden entregan información detallada de las interacciones moleculares que no alcanzan a ser descritas por los grupos de primer orden, esto con el fin de aumentar la exactitud de las predicciones y ampliar la aplicabilidad de este método [23]. El modelo de cálculo de propiedades emplea constantes universales para dar un punto de inicio a la estimación de cada atributo como se muestran en la tabla 3:

Tabla 3. Modelo matemático descrito por Constantino-Gani

Propiedad	Parámetro de ajuste	Ecuación
T_b (K)	204,359	$Tb0 * LN (\sum NiTb1i + \sum MjTb2j)$
T_m (K)	102,425	$Tm0 * LN (\sum NiTm1i + \sum MjTm2j)$
T_c (K)	181,128	$Tc0 * LN (\sum NiTc1i + \sum MjTc2j)$
P_c (bar)	$P_{c1}= 1,3705$ $P_{c2}= 0,100220$	$((\sum NiPc1i + \sum MjPc2j) + Pc1 + 2(Pc1)(Pc2) + (Pc1)(Pc2)^2) / (\sum NiPc1i + \sum MjPc2j) + 2(Pc2) + (Pc2)^2$
V_c (m ³ /Kmol)	-0,004350	$(\sum NiVc1i + \sum MjVc2j) + Vc0$
$\Delta H^{\circ}f$ (kJ /mol)	-14,828	$(\sum NiHf1i + \sum MjHf2j) + Hf0$
$\Delta G^{\circ}f$ (kJ /mol)	10,835	$(\sum NiGf1i + \sum MjGf2j) + Gf0$
ΔH_{hv} (kJ /mol)	6,829	$(\sum NiHv1i + \sum MjHv2j) + Hv0$

T_b = Temperatura de ebullicion
 T_m = Temperatura de fusion
 T_c = Temperatura critica
 P_c = Presion critica
 V_c = Volumen critico
 $\Delta H^{\circ}f$ = Entalpia de formacion

$\Delta G^{\circ}f$ = Energía libre de Gibb de formacion

ΔH_{vap} = Entalpia de vaporizacion

ΔH_{fus} = Entalpia de fusion

nL = Viscosidad dinamica

1.4 Aplicación de modelos termodinámicos en la estimación de propiedades de aceites vegetales

El método de Joback, Marrero y Constantino son métodos utilizados para estimar propiedades termodinámicas de compuestos químicos, lo que incluye propiedades como el punto de ebullición, el punto de fusión, la densidad, entre otros. Este método se basa en la teoría de grupos de contribución, donde las propiedades de un compuesto se calculan como una suma ponderada de las contribuciones de los diferentes grupos funcionales presentes en su estructura molecular.

En el estudio de Daison M. Et al. emplearon el método de Joback y Constantino en su trabajo para estimar las propiedades termodinámicas de los compuestos químicos y calcular el equilibrio químico y de fases de la reacción de transesterificación, usando el método de minimización de la energía de Gibbs. En su estudio calcularon la entalpía estándar de formación (H°_f) y la energía libre Gibbs estándar de formación (G°_f) del aceite de soja consiguiendo resultados similares a los conseguidos en este estudio.

Larissa P. Et al. en su trabajo compara el rendimiento de los métodos de predicción más utilizados como Joback, Marrero, Constantino y Fedors, para las propiedades físicas primarias de los ácidos grasos y los ésteres metílicos y etílicos [26].

Magín Lapuerta Et al. utilizaron el método de contribución de Joback para estimar las entalpías de formación de ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos. Compararon los resultados obtenidos mediante el método de Joback con los obtenidos a través de otros métodos como Gaussian y Benson. También emplearon estos métodos para estimar propiedades termodinámicas de triglicéridos, teniendo en cuenta la estructura molecular y diferentes efectos, como la separación entre dobles enlaces y los efectos de borde en la molécula [27]. El objetivo de esta comparación era determinar cuál de los métodos proporcionaba estimaciones más precisas de las entalpías de formación de los ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos.

Gisele Cristina Rabelo Silva et al, realizó un estudio soportado con datos experimentales comparándolos con el método de Joback y Gani. Este trabajo demostró que la modelación de las propiedades de TG, DG, MG y ácidos grasos está ligada a la estimación de parámetros base, como la temperatura normal de ebullición, la temperatura crítica, la presión y el volumen y el factor acéntrico [28].

2. Simulación de las propiedades termodinámicas del aceite de palma

La simulación de las propiedades termodinámicas del aceite de palma considero dos enfoques: un modelo detallado y un modelo de pseudocomponentes. El modelo detallado considero cada uno de los porcentajes de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos que conforman el aceite de palma según el trabajo de Ping Tou Gee [24]. La tabla 4 muestra

los porcentajes de los triglicéridos que componen el aceite de palma. Para el modelo por pseudocomponentes solo se empleó un triglicérido, diglicérido y monoglicérido con mayor porcentaje en el aceite de palma. A continuación, en la tabla 5 se muestran los porcentajes utilizados.

Tabla 4. Composiciones detalladas de triglicéridos que conforman el aceite de palma

Saturado		1 doble enlace		2 doble enlace		3 doble enlace		4 doble enlace	
TG	%	TG	%	TG	%	TG	%	TG	%
PPP	6,91	POP	20,02	PLP	6,36	PLO	6,59	PLL	1,08
PPS	1,21	PPO	7,16	POO	20,54	POL	3,39	OLO	1,71
		POS	3,50	OPO	1,86	OOO	5,38	OOL	1,76
				SOO	1,81				

* TG: triglicérido *PPP: tripalmitin * PPS: dipalmitoestearina *POP: dipalmitinoleico

*POS: palmitinoleicoestanol *PPL: dipalmitillinoleico *POO: palmitindioleico *SOO: esteroldioleina *PLO: dipalmitinlinoleicooleico * OOO: trioleina *PLL: palmitindilinoico *OLO: dilinoalinoico

Tabla 5. Composición del aceite de palma según modelo pseudocomponentes

TG	Composición de aceite de palma
PPP	40,90–47,50 (44,14)
EEE	3,80–4,80 (4,44)
OOO	36,40–41,20 (39,04)
LLL	9,20–11,60 (10,57)

* PPP: tripalmitico; EEE: triesteárico; OOO: trioleico; LLL: trinoico

2.1 Propiedades termodinámicas según los modelos Joback, Marreo y Constantino

Las propiedades termodinámicas se calcularon para cada triglicérido, diglicérido, monoglicérido y ácido graso participante en la reacción, usando las composiciones de la tabla 4 y la tabla 5 se calcularon las propiedades de mezcla para los dos casos propuestos: detallado y pseudocomponentes. La entalpía y la energía libre de Gibbs fueron las propiedades que se calcularon con los diferentes modelos.

Se compararon dos enfoques uno basado en pseudocomponentes y otro detallado. El modelo detallado abarca 28 componentes individuales que constituyen el aceite de palma, mientras que el modelo por pseudocomponentes se limita a tres componentes. Esta comparación se realizó con el fin de determinar la viabilidad y conveniencia de emplear ambos métodos. El enfoque por pseudocomponentes se consideraría más eficiente si demostrara ser igualmente efectivo, ya que eliminaría la necesidad de calcular las propiedades de todos los componentes individuales, lo que implicaría un ahorro significativo de tiempo y recursos.

Las Tablas 6, 7, 8 y 9 muestran las entalpías de formación calculadas para triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y ácidos grasos, según los diferentes modelos. Con el objetivo de evaluar la desviación de los diferentes métodos termodinámicos, el promedio de las entalpías fue calculado y se comparó con cada método individualmente. Los resultados revelan que algunos métodos presentan menor desviación con respecto al promedio, lo que sugiere una mayor regularidad en la predicción de las entalpías de formación. La siguiente información se realizó promediando las propiedades de cada modelo.

Al analizar las entalpías de formación de triglicéridos (ver tabla 6) se observa que el método de Marrero muestra la menor desviación con un 4,14%, seguido por el método de Constantino con un 5,86%, y el método de Joback con una desviación del 10,07%. Esto indica que, en el caso de triglicéridos, el método de Marrero ofrece la mejor concordancia con el promedio.

Para el caso de las entalpías estándar de formación de diglicéridos, el método de Constantino presenta la menor desviación con un 5,19%, seguido por Marrero con un 17,07%, y Joback con un 20%. Esta evaluación sugiere que, para diglicéridos, el método de Constantino es el que presenta menor desviación.

Al evaluar las entalpías de formación de monoglicéridos en la Tabla 8, el método de Joback muestra la menor desviación con un 10%, seguido por Constantino con un 27,61% y Marrero con un 39,84%. Este análisis resalta que el método de Joback es el que presenta menor desviación en la predicción de las entalpías de formación de monoglicéridos.

Finalmente, en la Tabla 9, enfocada en los ácidos grasos, evidencia que el método de Constantino presenta la menor desviación con un 6,52%, seguido por Marrero con un 7,23%, y Joback con un 13%. El método de Constantino es el más consistente para predecir las entalpías de formación en ácidos grasos.

El análisis comparativo revela que el método de Constantino presenta consistentemente la menor desviación en la mayoría de los tipos de moléculas, demostrando su mayor claridad en la estimación de las entalpías de formación. Por otro lado, el método de Joback tiende a mostrar una desviación relativamente mayor en varios casos. Estos resultados son significativos para la selección de métodos termodinámicos, priorizando la confiabilidad de los cálculos.

Tabla 6. Propiedades de los triglicéridos según los métodos de Joback, Marrero y Constantino método detallado

TG	Joback		Marrero		Constantino	
	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)
PPP	-2053,10	-555,01	-2069,12	-583,11	-2034,88	-537,24
OOO	-2061,40	-297,96	-1851,44	-299,11	-1816,23	-254,35
OOS	-2188,80	-387,68	-1965,66	-377,65	-1930,64	-332,18
PPS	-2507,05	-644,21	-2110,78	-566,98	-2076,41	-520,78
POP	-2372,39	-549,50	-1996,56	-488,44	-1962,00	-442,94

PPO	-2372,39	-549,50	-1996,56	-488,44	-1962,00	-442,94
POS	-2343,16	-512,08	-1968,55	-379,66	-2003,52	-426,48
PLP	-2237,37	-454,38	-1885,24	-411,92	-1847,59	-365,11
POO	-2212,25	-419,93	-1924,00	-393,78	-1889,11	-348,64
OPO	-2212,25	-419,93	-1924,00	-393,78	-1889,11	-348,64
PLO	-2080,69	-327,35	-1812,68	-317,25	-1774,70	-270,81
POL	-2080,69	-327,35	-1812,68	-317,25	-1774,70	-270,81
PLL	-1948,52	-234,33	-1885,24	-411,92	-1660,30	-192,97
OLO	-1933,49	-207,84	-1737,22	-220,57	-1701,82	-176,51
OOL	-1933,49	-207,84	-1737,22	-220,57	-1701,82	-176,51
Total	-2212,32	-446,01	-1925,91	-414,53	-1891,84	-371,00

Tabla 7. Propiedades de los diglicéridos según los métodos de Joback, Marrero y Constantino modelo detallado

DG	Joback		Marrero		Constantino	
	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)
PP	-1554.16	-570.06	-1200.19	-547.14	-1385	-528.30
OO	-1587.37	-375.94	-1055.07	-357.8	-1238.93	-339.71
PO	-1649.97	-417.25	-1127.63	-452.46	-1311.82	-434.00
PL	-1517.27	-326.44	-985.62	-385.38	-1197.41	-356.17
OL	-1353.35	-197.50	-917.48	-285.09	-1124.53	-261.87
TOTAL	-1601.79	-420.09	-1106.44	-456.83	-1295.11	-424

Tabla 8. Tabla de propiedades de los monoglicéridos según el métodos de Joback, Marrero y Constantino modelo detallado.

MG	Joback		Marrero		Constantino	
	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)
MG P	-204.4	-189.2	-336.612	-506.67	-688.45	-189.2
MG O	-1095.1	-536.93	-264.05	-412.01	-615.56	-536.93
MG S	-1212.32	-617.15	-149.83	-333.47	-386.75	-617.15
MG L	-1019.16	-439.87	-378.27	-490.55	-763.56	-439.87
Total	-575.36	-330.56	-308.13	-468.56	-654.07	-330.56

Tabla 9. Propiedades de los ácidos grasos según los métodos Joback, Marrero y Constantino modelo detallado

Joback			Marrero		Constantino	
Ácido graso	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)
P	-722,04	-257,06	-723,84	-260,07	-718,47	-260,07
O	-649,15	-162,77	-716,19	-216,89	-645,91	-216,89
S	-763,56	-240,60	-426,72	-387,87	-760,13	-387,87
L	-429,17	-84,93	-640,25	-119,83	-531,69	-119,83
Total	-556,14	-151,54	-691,33	-246,52	-686,76	-246,52

Adicionalmente, las tablas 10,11,12 y 13 muestran la entalpia de formación y la energía libre de Gibbs del triglicérido, diglicérido, monoglicérido y ácido graso calculada para el modelo de pseudocomponentes.

Tabla 10. Propiedades triglicéridos según los modelos Joback, Marrero y Constantino modelo pseudocomponentes

Joback			Marrero		Constantino	
TG	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)
PPP	-2053,09	-555,01	-2069,12	-583,11	-2034,88	-537,24

Tabla 11. Propiedades diglicéridos según los modelos Joback, Marrero y Constantino modelo pseudocomponentes

Joback			Marrero		Constantino	
DG	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)
PP	-1554,16	-570,06	-1200,197	-547,14	-1385	-528,30

Tabla 12. Propiedades monoglicéridos según los modelos Joback, Marrero y Constantino modelo pseudocomponentes

Joback			Marrero		Constantino	
MG	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)
MG P	-204,4	-189,2	-336,61	-506,67	-688,45	-499,10

Tabla 13. Propiedades de los ácidos grasos modelo Joback, Marrero y Constantino modelo pseudocomponentes

Joback			Marrero		Constantino	
Ácidos grasos	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)	$H^{\circ}f$ (kJ/mol)	$G^{\circ}f$ (kJ/mol)
P	-723,84	-260,07	-718,47	-256,28	-722,04	-257,06

Con los valores reportados en las tablas 6 a la 13 calculados por los diferentes modelos se calcularon las entalpías estándar de reacción según las reacciones mostradas en la figura 1 para el enfoque detallado y enfoque por pseudocomponentes. Los resultados se muestran en las tablas 14 y 15.

Tabla 14 Entalpia estándar de reacción modelo detallado (Figura 1)

	Joback	Marrero	Constantino
ΔH°_{rxn1}	159,10	372,44	289,49
ΔH°_{rxn2}	574,99	351,44	324,80
ΔH°_{rxn3}	-545,38	-808,03	-331,00

Tabla 15 Entalpia estándar de reacción modelo pseudocomponentes (Figura 1)

	Joback	Marrero	Constantino
ΔH°_{rxn1}	108,40	709,70	197,88
ΔH°_{rxn2}	-1691,57	-157,15	223,97
ΔH°_{rxn3}	-732,85	-552,60	-448,18

2.1 Análisis de resultados

En su estudio Daison M. Et al. calcularon la entalpía estándar de formación (H°_f) y la energía libre Gibbs estándar de formación (G°_f) del aceite de soja consiguiendo resultados similares a los conseguidos en este estudio. En su trabajo en el caso del triglicérido OPO reporta una H°_f de -1935,39 kJ/mol y de G°_f -413,23 kJ/mol y en este trabajo se reporta -2212,25 kJ/mol y -419,93 kJ/mol respectivamente [25].

Larissa P. et. al en su trabajo evidencio que el método de Marrero y Constantino son los más adecuados para predecir las propiedades termodinámicas de los componentes del aceite vegetal, concordando con los resultados de este trabajo [26].

Debido a que los resultados reportados por Larissa P. et al y el de Daison et al coinciden con los reportados en este trabajo se puede considerar que los modelos termodinámicos de propiedades fueron aplicados de forma correcta. A pesar de esto, existen trabajos en la literatura cuyos valores reportados de entalpia estándar de formación para aceites vegetales varia de manera considerable.

Magín Lapuerta et. al utilizaron el método de contribución de Joback para estimar las entalpías de formación de ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos. Las propiedades reportadas en el trabajo de Lapuerta varían mucho respecto a los datos obtenidos en este trabajo y en el de Daison M. siendo los valores reportados de dos órdenes de magnitud más altos. Además, el trabajo de Lapuerta es completamente teórico y no hay contraste con datos experimentales.

Teniendo en cuenta los trabajos ya reportados en la literatura y la similitud con los resultados expuestos en este trabajo, se logra validar que existe concordancia con los datos y con el modelo termodinámico que se escogió.

Capítulo 3: Modelamiento de un reactor para transesterificación de aceite de palma.

Se simularon dos reactores tipo PFR, un reactor adiabático y un reactor no adiabático. La simulación del reactor adiabático fue empleada para estudiar el efecto de los diferentes métodos termodinámicos en la selectividad, conversión y perfil de temperatura del proceso. Para el reactor no adiabático también se compararon los tres modelos termodinámicos, pero solo se observó su impacto en la temperatura. Los resultados de la simulación mostradas en este capítulo permitieron dimensionar un reactor capaz de procesar 4000 tn/año de aceite de palma, diseñar para 4000 toneladas al año proporciona un punto de partida sólido con espacio para futuras expansiones si la demanda aumenta. La temperatura inicial de reacción fue de 60°C, y la temperatura del fluido de control y la presión se mantuvo constante a 1 atm.

3.1 Efecto del modelo termodinámico en la simulación del reactor

3.1.1 Simulación reactor

La simulación del reactor de transesterificación de aceite de palma utilizó el modelo cinético propuesto Aldo A. Okullo et al [29]. Este modelo se basa en las reacciones de transesterificación mostradas anteriormente en la figura 4. La ley de velocidad para cada reacción se muestra en la tabla 16 y las constantes cinéticas se muestran en la tabla 17.

Tabla 16 Velocidades de reacción

$r_1 = k_1 * TG * MOH - k_{-1} * DG * FAME$
$r_2 = k_2 * DG * MOH - k_{-2} * MG * FAME$
$r_3 = k_3 * MG * MOH - k_{-3} * GL * FAME$

$r =$ velocidad de reacción

$k =$ constante cinética

MOH = metanol

FAME = éster metílico de ácidos grasos

Tabla 17 Constantes cinéticas

$k_1 = 0.057 * \exp\left(\frac{-54,86}{R*T}\right)$
$k_{-1} = 0.003 * \exp\left(\frac{-81,94}{R*T}\right)$

$k_2 = 0.009 * \exp\left(\frac{-90,26}{R*T}\right)$
$k_{-2} = 0.005 * \exp\left(\frac{-98,68}{R*T}\right)$
$k_3 = 0.025 * \exp\left(\frac{-64,54}{R*T}\right)$
$k_{-3} = 0.008 * \exp\left(\frac{-71,82}{R*T}\right)$

$K = \text{constante cinetica}$

$T: \text{temperatura}$

$R: \text{constante de los gases ideales}$

El balance de masa por componente se muestra en las ecuaciones 1 a la 6.

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -r_1 \quad (1)$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = r_1 - r_2 \quad (2)$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = r_2 - r_3 \quad (3)$$

$$\frac{dC_{MOH}}{dt} = -r_1 - r_2 - r_3 \quad (4)$$

$$\frac{dC_{FAME}}{dt} = r_1 + r_2 + r_3 \quad (5)$$

$$\frac{dC_{GL}}{dt} = r_3 \quad (6)$$

El balance de energía fue realizado considerando dos configuraciones de reactores: el reactor adiabático y el no adiabático. En el reactor adiabático, no hay intercambio de calor con el entorno, por lo tanto, $Q=0$. Por otro lado, en el reactor no adiabático, se implementó el calentamiento del sistema mediante un fluido de control, específicamente agua.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q + \sum(-r_i) * \Delta H_{rxni}}{\sum C p_i * C_i} \quad (8)$$

El balance del fluido de control se muestra en la ecuación 9, donde U es el coeficiente global de transferencia de calor, a es el área superficial de contacto entre el fluido de control y el reactor y m_c el flujo masico del fluido de control.

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{U * a * (T - T_c)}{m_c * C p_c} \quad (9)$$

3.1.2 Reactor adiabático

La Figura 2 muestra los flujos molares en relación con la longitud del reactor adiabático. Este ofrece una representación visual de la transformación de los materiales a lo largo del reactor.

El primer grafico revela una alimentación excesiva de metanol, indicando que este componente está lejos de agotarse en la reacción. La sección B del gráfico amplía con

más detalle, destacando los FAME son los productos más favorecidos. Los triglicéridos comienzan a agotarse a lo largo del reactor, evidenciando una transformación eficiente. Por otro lado, los diglicéridos se forman hasta cierto punto y empiezan a disminuir después de alcanzar el 80% de la longitud del reactor. Los monoglicéridos y el glicerol no se forman en grandes cantidades lo cual es favorable para el proceso ya que para separar el glicerol se requiere de un subproceso que aumentaría el costo de producción.

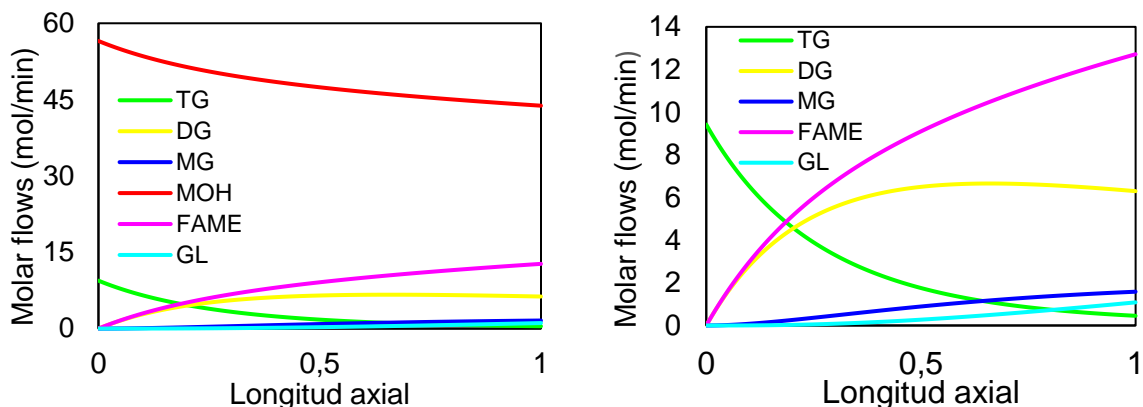


Figura 2 Flujos molares de triglicéridos (TG), diglicéridos (DG), monoglicéridos (MG), ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y glicerol (GL) respecto a la longitud axial del reactor PFR

La Figura 3 presenta la selectividad del FAME en relación con la longitud del reactor, considerando los tres modelos termodinámicos propuestos. En el marco del modelo detallado y por pseudocomponentes. Observamos que, a lo largo del reactor, los tres modelos no presentan ninguna diferencia, lo que significa que la selección del modelo termodinámico no afecta en la selectividad del FAME porque no depende en gran medida de los métodos termodinámicos. La selectividad del FAME tiene un aumento del 3% a lo largo del reactor.

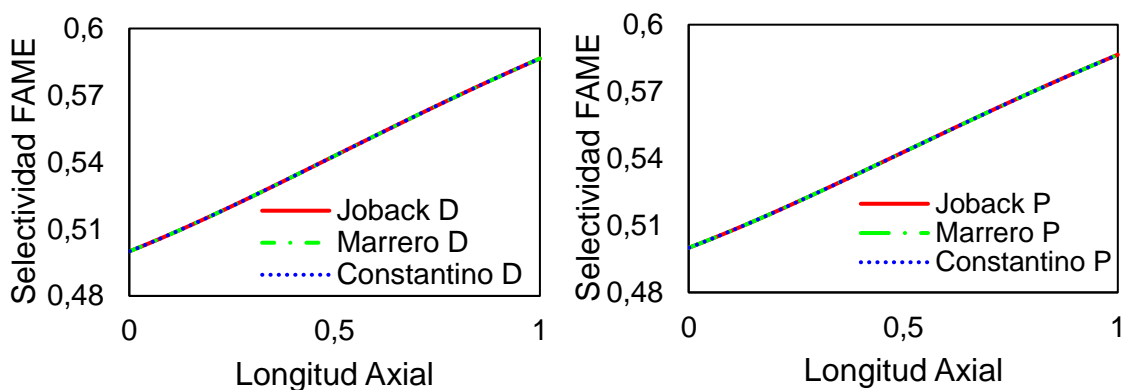


Figura 3. Selectividad hacia ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) de la reacción de transesterificación de triglicéridos respecto a la longitud axial del reactor para los modelos de mezcla detallado y pseudocomponentes

La Figura 4 muestra la conversión del triglicérido en relación con la longitud del reactor, considerando tres modelos termodinámicos dentro del marco de los modelos de mezcla

detallado y por pseudocomponentes. A lo largo del reactor, los tres modelos demuestran una similitud al converger hacia una conversión constante del 95%, la conversión no fluctúa porque no depende en gran medida de los métodos termodinámicos

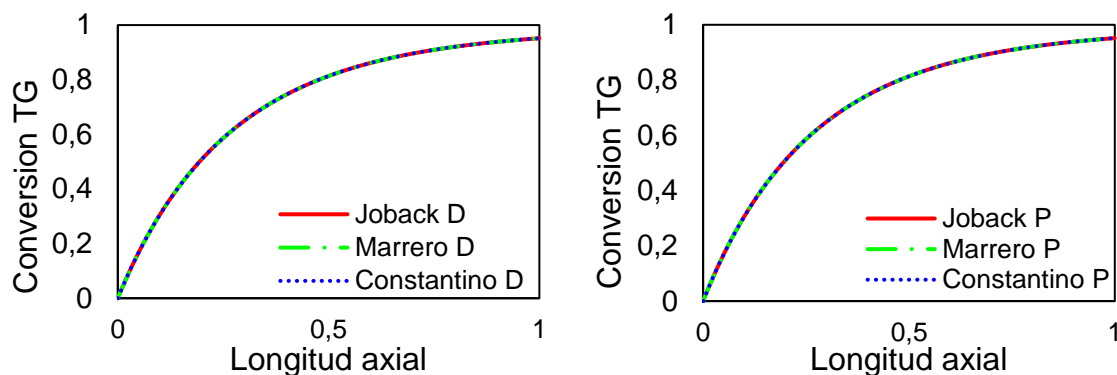


Figura 4. Conversión de triglicérido (TG) respecto a la longitud axial del reactor, modelo detallado (D) y modelo de pseudocomponentes (P).

La Figura 5 muestra la variación de la temperatura de la reacción a lo largo del reactor, evaluando el comportamiento de tres modelos termodinámicos: Joback, Marrero, y Constantino, para el modelo de mezcla detallado. La temperatura del proceso tiende a disminuir debido a que la reacción global es endotérmica. El modelo de Joback registra una disminución de temperatura de 60°C hasta los 58,16 °C mientras que los modelos de Marrero y Constantino muestran una ligera reducción de 60 °C hasta 57,38 °C. Esta diferencia de 2,65 °C entre estos modelos no se considera sustancial.

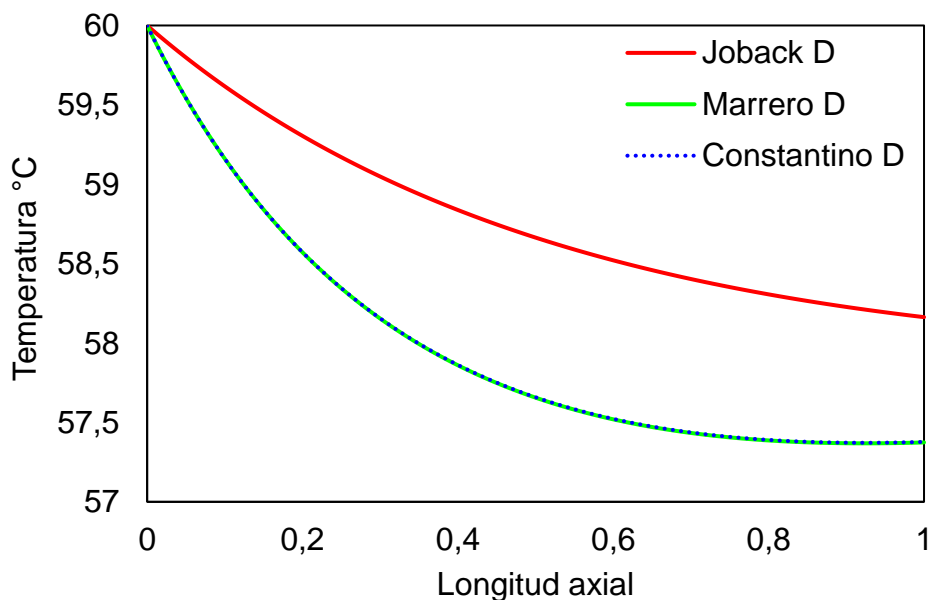


Figura 5. Perfil de temperatura del reactor calculado usando una mezcla detallada (D).

La Figura 7 muestra el cambio en las temperaturas en el modelo por pseudocomponentes. Según el modelo de Joback el proceso de transesterificación de

aceite de palma es exotérmico (ver tabla 15), mientras los modelos de Constantino y Marrero indican que el proceso es endotérmico. En estudios previos [30] [31], el proceso de transesterificación de aceites vegetales se muestra que el proceso es endotérmico, lo que indica que el modelo de Joback no describe correctamente las propiedades de la mezcla de pseudocomponentes del aceite de palma. Esto concuerda con los resultados de desviación de las entalpías de formación descritos en el capítulo 2.

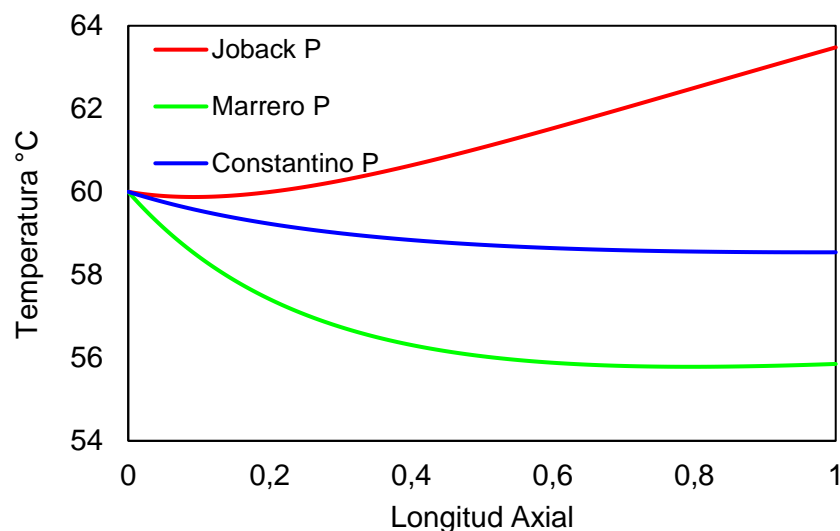


Figura 6. Perfil de temperatura del reactor calculado usando una mezcla de pseudocomponentes (P).

Cuando se simula el reactor usando el modelo de Marrero, la temperatura disminuye desde 60°C a 55°C y el modelo de Constantino disminuye 60°C a 58°C. En comparación con el modelo de mezcla detallado, el modelo de Marrero por pseudocomponentes es el que presenta mayor similitud. Esto indica que el modelo de Marreo y Constantino son los que describen mejor el proceso de transesterificación.

3.2 Reactor no adiabático

El reactor no adiabático considera un intercambio de calor a co-corriente con agua a 60°C para compensar el calor perdido por las reacciones endotérmicas. Para esto, se utilizó la ecuación (9) asumiendo un coeficiente de transferencia de calor (U) de 100 J/m² s K. Esto basándonos en la investigación de Noriega, mencionada anteriormente.

La figura 7 presenta el perfil de temperatura para un reactor no adiabático usando una mezcla detallada y los tres modelos termodinámicos estudiados en este trabajo. La figura 8 muestra que la temperatura del reactor no disminuye de forma significativa en ninguno de los tres modelos. Esto indica que el intercambio de calor con un U = 100 J/m² s K es suficiente para mantener la reacción a la temperatura constante de 60°C. Nótese que la temperatura más baja que alcanza el reactor en la figura 8 se encuentra entre 59°C y 60°C. Sin embargo, se puede observar que, dependiendo del modelo usado, la temperatura puede tardar en estabilizarse en 60°C.

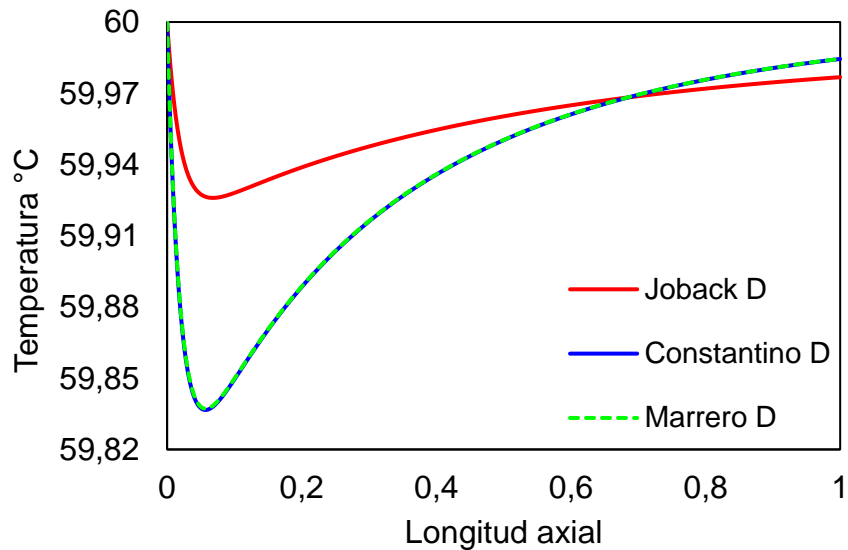


Figura 7 Perfil de temperatura del reactor no adiabático calculado para los tres modelos termodinámicos usando el modelo de mezcla detallado (D)

Según la tabla 14 el modelo que presenta la reacción 1 más endotérmica es el modelo de Marrero seguido por el de Constantino siendo las entalpías de reacción muy parecidas entre estos dos modelos. Esto se ve reflejado en la figura donde los modelos de Marrero y Constantino son los que presentan mayor disminución en la temperatura. Sin embargo, el reactor simulado usando el modelo de Joback es el que más tarda en estabilizar su temperatura debido a que la segunda reacción es por mucho más endotérmica ($\Delta H^{\circ}_{rxn2} = 574,99$ kJ/mol) que en los modelos de Constantino ($\Delta H^{\circ}_{rxn2} = 351,44$ kJ/mol) y Marrero ($\Delta H^{\circ}_{rxn2} = 324,80$ kJ/mol).

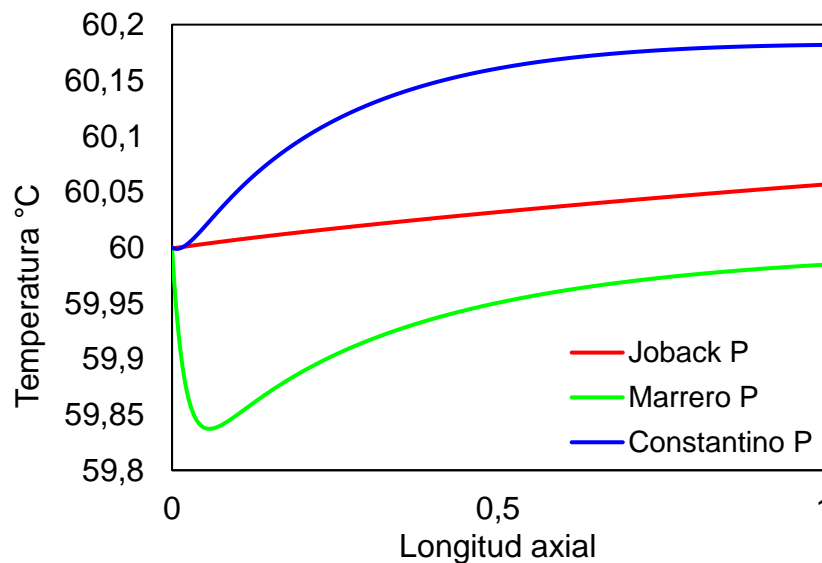


Figura 8 Perfil de temperatura del reactor no adiabático calculado para los tres modelos termodinámicos usando el modelo de mezcla de pseudocomponentes

La Figura 8 muestra el perfil de temperatura de un reactor no adiabático simulado usando una mezcla de pseudocomponentes. La figura 9 muestra el mismo comportamiento que el modelo de mezcla detallado, el reactor pierde temperatura al comienzo, pero las diferencias de los perfiles son más significativas entre los modelos. Según la tabla 15, el modelo de Marrero es el que presenta la reacción 1 más endotérmica ($\Delta H^{\circ}_{rxn2} = 709,70$ kJ/mol) seguido por Constantino ($\Delta H^{\circ}_{rxn2} = 197,70$). Por esta misma razón el modelo de Marrero es el que más se enfría al comienzo del reactor y el que tarda más en estabilizarse a una temperatura de 60°C.

3.3 Dimensionamiento del reactor

Para el dimensionamiento del reactor se consideró usar la mezcla detallada y el modelo de Constantino ya que la reacción de transesterificación es endotérmica es el modelo más cercano a este comportamiento. La mezcla detallada se escogió sobre la de pseudocomponentes ya que es la más precisa y la más cercana a la realidad, según Larissa P. et. al, el modelo de Joback es el menos adecuado para esta mezcla. Lo anterior se evidencio en las secciones anteriores de este capítulo donde el modelo de Joback predijo reacciones exotérmicas cuando el proceso es endotérmico.

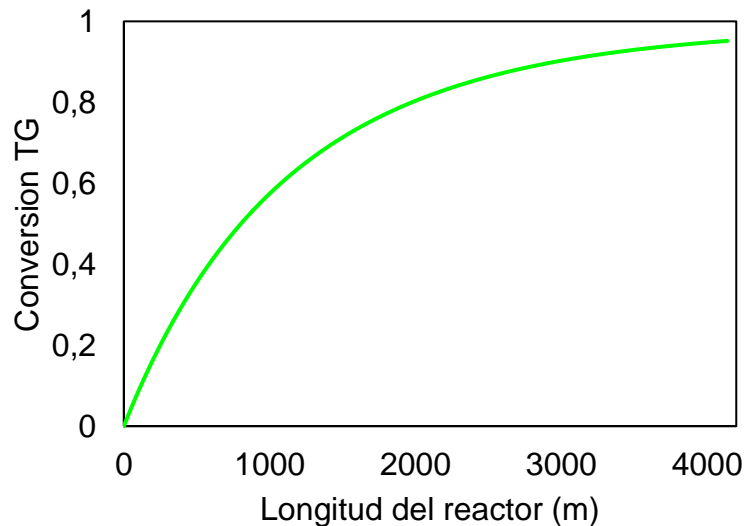


Figura 9 Conversión de TG respecto a la longitud del reactor utilizando el método de Constantino

La Figura 9 presenta la conversión del TG respecto a la longitud del reactor. En la figura 9 se muestra que se necesita un reactor de 4083 m para alcanzar una conversión del 95% del TG, esto si fuera un solo tubo. Según la metodología presentada por Synnot y Towler se divide en 200 tubos de dos pulgadas, lo cual equivale a una longitud de 20,69 m. Después se calculó el tamaño de la coraza del intercambiador de calor multiplicando el área transversal de cada tubo por el número de tubos y sumando un 20% del área resultante. Este 20% de área adicional representa el espacio que debe haber entre los tubos. [33]

El área de la coraza del intercambiador de calor para un reactor de 200 tubos es 0,12 m² cuyo diámetro es de 0,39 m y una longitud de 20 m. Si se utilizan 300 tubos para disminuir la longitud del reactor a 13,79 m el área del reactor sería 0,18 m² y un diámetro de 0,48 m. Este reactor es excesivamente grande y puede limitar la implementación del proceso.

4. Simulación reactor tipo película líquido-líquido.

En el capítulo anterior se simuló un reactor PFR para la transesterificación de aceite de palma con capacidad de procesamiento de 4000 tn/año. La simulación da como resultado un reactor muy grande, de 200 tubos de 20 m cada uno. También se debe tener en cuenta que la simulación se realizó sin considerar las limitaciones de transferencia de masa entre las fases no homogéneas dentro del sistema, lo cual probablemente aumente el tamaño del reactor para alcanzar la conversión de 95% o no se alcance la esa conversión en ningún momento. Por esta razón en este capítulo se modeló un reactor con limitación de transferencia de masa entre las fases no homogéneas que se asemeje más a la realidad. Después, se propone usar un reactor tipo película líquido-líquido que mejore la transferencia de masa entre las fases no homogéneas y disminuya el tamaño del reactor para producir la cantidad deseada.

4.1 Simulación de un reactor PFR de transesterificación de aceite de palma considerando las limitaciones de transferencia de masa entre las fases no homogéneas

La reacción de transesterificación de aceite de palma requiere mezclar metanol con aceite de palma lo cual forma una mezcla no homogénea. Cuando se mezclan estas dos fases se forman gotas de un líquido disperso en el otro y la velocidad de la reacción dependerá del tamaño de las gotas. El tamaño de las gotas depende de la velocidad de la mezcla, y para formar gotas más pequeñas se debe aumentar el tiempo de residencia y por lo tanto el tamaño del reactor. Para considerar los efectos de la transferencia de masa se va a utilizar un coeficiente de transferencia de masa. En el reactor PFR difícilmente se forman estas gotas debido a la falta de agitación por lo tanto siempre habrá limitaciones de masa entre las fases líquidas no homogéneas.

El coeficiente de transporte efectivo (k_{eff}), describe la relación entre la concentración interfacial y la concentración global de metanol, se calcula con la ecuación 7 [17]. Este coeficiente varía entre 0 y 1. Los valores cercanos a 0 muestran una alta resistencia a la transferencia de masa, y valores cercanos a 1 indican una baja resistencia a la transferencia de masa.

$$k_{eff}(z) = \frac{k_{cAc}}{k_{cAc} + k_1[TG] + k_2[DG] + k_3[MG]} \quad (7)$$

$$r_1 = k_{eff} * k_1 * C_{TG} * C_{MOH} - k_{-1} * C_{DG} * C_{FAME} \quad (8)$$

$$r_2 = k_{eff} * k_2 * C_{DG} * C_{MOH} - k_{-2} * C_{MG} * C_{FAME} \quad (9)$$

$$r_3 = k_{eff} * k_3 * C_{MG} * C_{MOH} - k_{-3} * C_{GL} * C_{FAME} \quad (10)$$

En el capítulo tres se simuló un reactor PFR para la reacción de transesterificación considerando únicamente la cinética de la reacción, y no las limitaciones de transferencia de masa entre las fases no homogéneas. La simulación dio como resultado un reactor de 4000 m capaz de procesar 4000 tn/año de aceite de palma y producir 3482 tn/año de biodiesel. Al considerar el coeficiente efectivo de transferencia de masa mostrado anteriormente en la simulación del reactor PFR que considera las limitaciones de transferencia de masa entre las fases no homogéneas se obtiene una predicción más cercana a la realidad. En la figura 11 se muestra el resultado de esta simulación que da como resultado que se precisa de un reactor de 80000 m para alcanzar una conversión de TG del 90%. Debido a que no existe ninguna clase de agitación, no hay dispersión entre las fases no homogéneas y no habrá transferencia de masa, por lo tanto, la velocidad de reacción será baja. Este reactor no es viable por eso se debe proponer un reactor más especializado que mejore la transferencia de masa entre las fases.

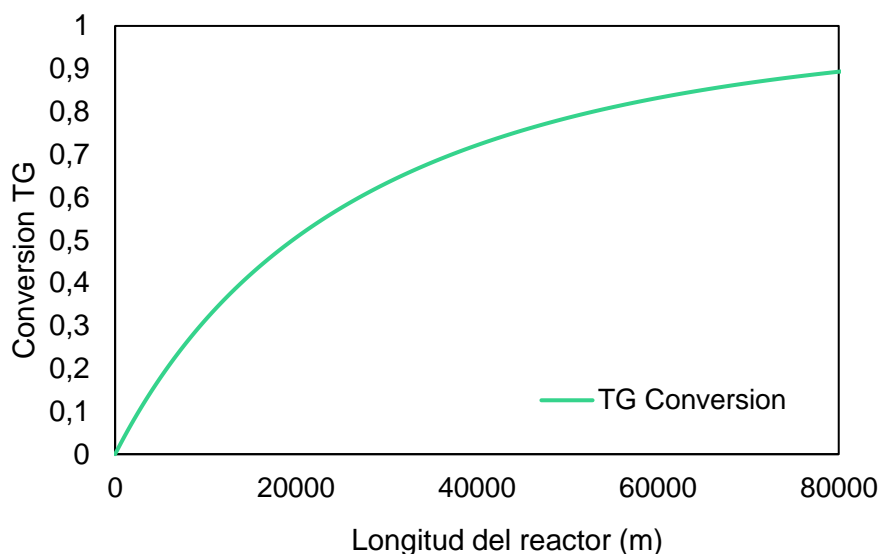


Figura 10 Conversión triglicérido (TG) reactor PFR teniendo en cuenta las limitaciones de transferencia de masa

4.2 Simulación de un reactor tipo película líquido-líquido.

El reactor película líquido-líquido es una propuesta realizada por P. Narváez et al [32], propone un reactor con alambres en su interior para mejorar la dispersión entre las fases no homogéneas. El reactor opera a co-corriente donde, el TG y el MOH son alimentados en la parte superior del reactor. La reacción química tiene lugar principalmente en las dos películas formadas sobre los alambres una película de éster y otra de metanol, pero ocurre principalmente en la fase rica en éster. La disposición de las películas formadas sobre los alambres de acero inoxidable facilita la reacción [17].

La figura 11 muestra la conversión de TG respecto a la longitud del reactor variando el área de contacto de la superficie de reacción por unidad de volumen (a_c). El área de contacto aumenta con el número de alambres dentro del reactor. En la figura 12 se muestra que al aumentar el a_c aumenta la conversión, y que con un a_c arriba de $2664 \text{ m}^2/\text{m}^3$ se consigue una conversión de 99% en menos de 100 m de longitud. Considerando que al aumentar el número de alambres aumenta el costo del reactor, y que arriba de $2664 \text{ m}^2/\text{m}^3$ la longitud del reactor no varía significativamente, se acoge este a_c como el más apropiado para el diseño del reactor final. El a_c se calculó usando la siguiente ecuación [17].

$$a_c = \frac{4n_{pack}D_{pack}}{D_{rxn}^2} \quad (11)$$

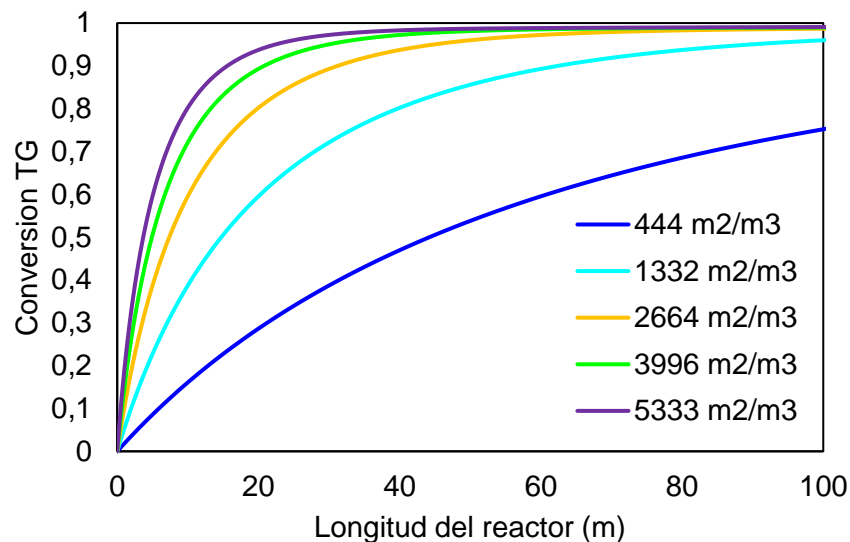


Figura 11 Conversión de triglicérido (TG) respecto la longitud del reactor

En la figura 12 se muestra el perfil de temperatura a lo largo del reactor PFR película líquido-líquido considerando la variación del a_c . Para simular este reactor se utilizaron las mismas condiciones del reactor PFR no adiabático de la sección 3.2. Con un a_c de $444 \text{ m}^2/\text{m}^3$ la temperatura disminuye de 60°C a $57,5^\circ\text{C}$ sin conseguir estabilizarse en los 500m del reactor. Esto indica que se necesita un reactor más grande para llegar a una temperatura constante o más fluido de control o un fluido de control más caliente. Con un a_c de $1332 \text{ m}^2/\text{m}^3$ la temperatura disminuye a $57,5^\circ\text{C}$ y empieza a aumentar en los 100m alcanzando una temperatura de $58,9^\circ\text{C}$ la cual todavía no es la deseada. Con un a_c superior a los $2664 \text{ m}^2/\text{m}^3$ la temperatura cae a $57,5^\circ\text{C}$ y pasados 50m la temperatura aumenta y se estabiliza a $59,5^\circ\text{C}$ en los 400m, estas diferencias entre el área y la temperatura puede deberse a que la presencia de los alambres en el interior del reactor mejora la transferencia de calor.

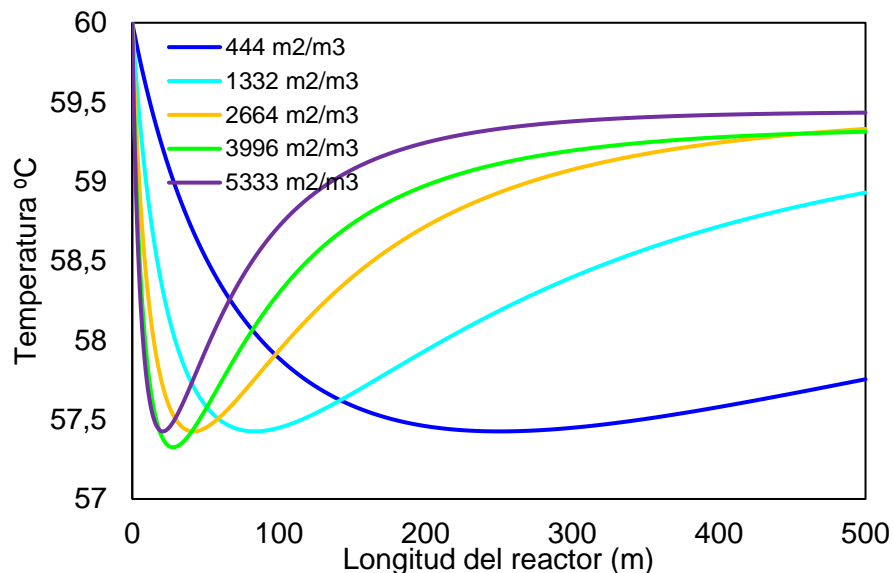


Figura 12 Conversión del TG en el reactor película liquido-liquido

En la Figura 13 se muestran los flujos molares en el reactor PFR película liquido-liquido. En la primera gráfica se observa que el metanol es alimentado en exceso. Sin embargo, en el reactor película liquido-liquido el metanol se consume con más rapidez que en el reactor PFR convencional. En la segunda gráfica se observa con más detalle que el triglicérido alcanza una mayor conversión, favoreciendo la producción de FAME. También, el diglicérido empieza a formarse, pero rápidamente se consume, mientras el monoglicérido se mantiene constante a lo largo del reactor. Debido a la alta producción de FAME, también se favorece la producción de glicerol, lo cual debe considerarse ya que este debe disponerse, y puede acarrear un costo adicional para el proceso.

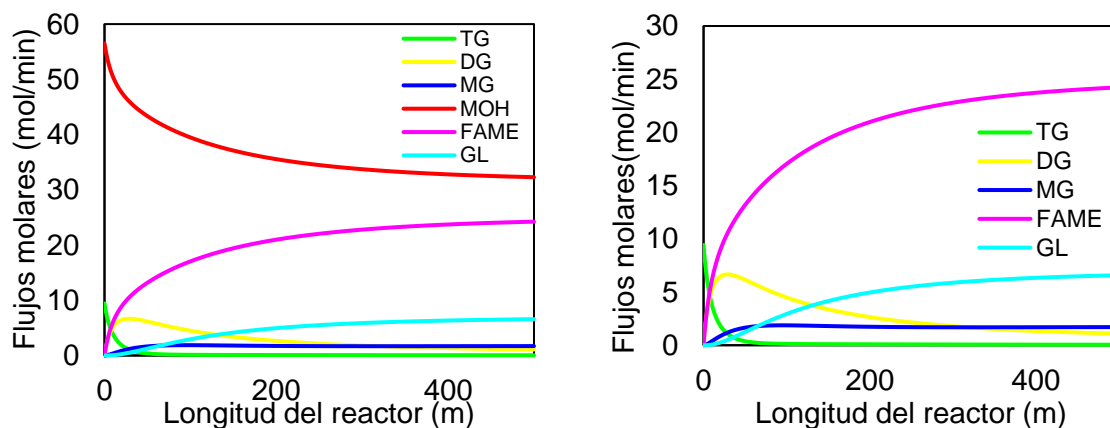


Figura 13 Flujos molares de TG, DG, MG, FAME y GL respecto a la longitud del reactor película liquido-liquido

En conclusión, el reactor tipo líquido - líquido es el más adecuado para el proceso de transesterificación de aceite de palma a escala industrial. El reactor tipo película líquido - líquido más adecuado debe tener un ac de 2664 m²/m³, 2148 alambres de 2mm, con 20 tubos de 4 pulgadas y 5 metros, mientras un reactor PFR convencional precisa de 300

tubos cada uno de 13,79 metros, para procesar la misma cantidad de aceite de palma (4000 tn/año de aceite de palma). Esto demuestra que el reactor PFR tipo líquido-líquido aumenta la conversión del TG sin necesidad de hacer un reactor muy grande en comparación con el reactor convencional PFR.

Conclusiones

En este trabajo se simuló un reactor tipo película líquido-líquido para escalar el proceso industrial de transesterificación de aceite de palma para la producción de biodiesel. Para ello se calcularon las propiedades termodinámicas del aceite de palma, asumiendo una mezcla detallada y una mezcla por pseudocomponentes. Los métodos termodinámicos de Joback, Marrero y Constantino fueron empleados para calcular las propiedades de monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y ácidos grasos, de las mezclas detalladas y por pseudocomponentes. Los resultados mostraron que el método de Constantino exhibe la menor desviación, especialmente en la estimación de las entalpías de formación, destacando su fiabilidad en los cálculos.

La simulación del reactor de transesterificación de aceite de palma consideró primero un reactor tipo PFR, y fue empleada para ver el efecto del método termodinámico en la simulación. Los resultados mostraron que los tres modelos termodinámicos no afectan significativamente la selectividad del FAME ni la conversión del triglicérido, aunque discrepan en la temperatura del proceso, sugiriendo que el modelo de Joback no representa adecuadamente el proceso endotérmico. El método de Marrero mostró que la temperatura experimenta un descenso de 60°C a 55°C, mientras que el modelo de Constantino muestra una reducción de 60°C a 58°C.

La simulación del reactor no adiabático revela que al considerar un intercambio de calor a co-corriente con agua a 60°C para compensar el calor perdido por las reacciones endotérmicas, se logra mantener constante la temperatura del reactor en 60°C, gracias a un coeficiente de transferencia de calor (U) de 100 J/m² s K. La simulación del reactor no adiabático depende del método termodinámico empleado.

Para el dimensionamiento de un reactor que procese 4000tn/año aceite de palma, se consideró utilizar la mezcla detallada y el modelo de Constantino, siendo este último el más apropiado según las simulaciones previas. Se determinó que se necesita un reactor de 4083 m para alcanzar una conversión del 95% del triglicérido, dividiéndolo en 200 tubos de 20 m cada uno. Sin embargo, esta simulación no contemplaba las limitaciones de transferencia de masa entre las fases líquidas no miscibles. Entonces se realiza la simulación incluyendo un coeficiente de transferencia de masa que corrija los valores cinéticos. La simulación de este nuevo reactor indica que se necesita un reactor de 80000 m para alcanzar una conversión del 90% del triglicérido, lo cual lo hace inviable y demuestra que las limitaciones de transferencia de masa influyen en el tamaño del reactor. Se sugiere entonces considerar la alternativa de usar un reactor tipo película líquido-líquido, que mejore la transferencia de masa y disminuya el tamaño del reactor para producir la cantidad deseada de biodiesel de manera más eficiente. La simulación del reactor película líquido-líquido con un ac de 2664 m²/m³, 2148 alambres de 2 mm, con 20 tubos de 4 pulgada y 5 metros. El reactor tipo película líquido-líquido es una opción técnicamente viable y ventajosa para la transesterificación de aceite de palma a escala industrial. Ofrece mejoras significativas en la eficiencia de la reacción, reducción de tamaño y costos operativos, y facilidad de operación y mantenimiento. Estas ventajas superan las limitaciones de los reactores PFR convencionales, demostrando que un diseño compacto y eficiente puede manejar la misma capacidad de producción con mayor efectividad.

Bibliografía

- [1] S. Cabrales y M. & Delgado, «Transición energética en Colombia: Política, costos de la carbono-neutralidad acelerada y papel del gas natural,» Fedesarrollo., Bogota, 2022.

- [2] P. Bertinat, «Transición energética justa: pensando en la democratización energética,» Friedrich-Ebert-Stiftung, Uruguay, 2016.
- [3] «Biofuel production: Challenges and opportunities,» *Tiwari; R.A. Voloshin; S.K. Zharmukhamedov; B.K. Zayadan; B.D. Bruce; H.J.M. Hou; S.I. Allakhverdiev*, pp. 1-12, 2016.
- [4] C. Alejos y E. & Calvo, «Biocombustibles de primera generación.,» *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química.*, pp. 19-30, 2015.
- [5] F. A. F. a y J. A. Vidal-Vieira, «Transesterification of vegetable oils: Simulating the replacement of batch,» *Bioresource Technology*, 2010.
- [6] M. K. Lam, N. A. Jamalluddin y K. T. Lee, «Chapter 23 - Production of Biodiesel Using Palm Oil,» *Academic Press*, pp. 539-579, 2019.
- [7] B. Hameed, L. Lai y L. Chin, «Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst: An optimized process,» *Fuel Processing Technology*, pp. 606-610, 2009.
- [8] T. Issariyakul y AjayK.Dalai, «Biodiesel from vegetable oils,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 446-471, 2014.
- [9] M. Kouzu, A. Fujimori, R.-t. Fukakusa, N. Satomi y S. Yahagi, «Continuous production of biodiesel by the CaO-catalyzed transesterification,» *Fuel Processing Technology*, pp. 311-317, 2018.
- [10] M. G. Kulkarni y A. K. & Dalai, «Waste cooking oil an economical source for biodiesel,» *Industrial & engineering chemistry research.*, pp. 2901-2913., 2006.
- [11] CAICEDO y EDWIN, «Casi ningún colombiano respira aire que no esté contaminado,» *El tiempo*, 4 Septiembre 2023.
- [12] W. Moreno, M. C. Huepe, J. Rojas, J. & Hernández y R. A. R., «Proyección Demanda Energía Eléctrica Gas Natural y Combustibles Líquidos,» 2022.
- [13] A. C. F. Figueroa y J. L. Mojica, «Informe de Perspectiva Sectorial,» Energía. Colombia: Corficolombiana., 2023.
- [14] Souza, G. M. Hirata y E. A. & Batista, «Evaluation of kinetics and thermodynamic parameters for simulation of palm oil biodiesel production,» *Fluid Phase Equilibria*, p. 525, 2020.
- [15] Fedebiocombustibles., «Sector de los biocombustibles fija su hoja de ruta para 2022, tras buenos resultados en el 2021,» 2022.
- [16] T. Leevijit1 y W. Wisutmethangoon, «Transesterification of Palm Oil in Seri; Gumpon Prateepchaikul; Charktir Tongurai; Michael Allen,» *Sustainable Energy and Environment (SEE)*, 2004.

- [17] b. M.A. Noriega*, P.C. Narváez, J. Cadavida y A. Habertb, «Modeling of biodiesel production in Liquid-Liquid Film Reactors including,» *Fuel Processing Technology*, pp. 524-534, 2017.
- [18] Z. Wen, X. Yu, S.-T. Tu, J. Yan y E. Dahlquist, «Intensification of biodiesel synthesis using zigzag micro-channel reactors,» *Bioresource Technology*, 2009.
- [19] A. Šalić y B. Zelić, «MICROREACTORS - PORTABLE FACTORIES,» *Core*, 2011.
- [20] N. A. M. Azama, Y. Uemuraa, K. Kusakabe y Mohamad, «Biodiesel Production from Palm Oil Using Micro tube Reactors,» *Elsevier*, pp. 354-360, 2016.
- [21] K. Joback y a. R. Reid, «Chem. Eng,» *Chem. Eng*, pp. 233-243, 1987.
- [22] J. Marrero y R. Gan, «Group-contribution based estimation of pure component properties,» *Elsevier*, p. 183–208, 2001.
- [23] L. Constantinou y R. Gani, «AIChE Journal,» 1697-1709, 1994.
- [24] Gee y P. Tou, «Analytical characteristics of crude and refined palm,» *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, nº 109, pp. 373-379, 2007.
- [25] D. M. Yancy-Caballero y R. Guirardello*, «Thermodynamic simulation of transesterification reaction by Gibbs energy,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 12-22, 2013.
- [26] L. P. Cunico, R. Ceriani y R. Guirardello, «Estimation of Physical Properties of Vegetable Oils and,» *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*, vol. 32, 2013.
- [27] M. Lapuerta, J. Rodríguez-Fernández y F. Oliva, «Determination of enthalpy of formation of methyl and ethyl esters of fatty acids,» *Chemistry and Physics of Lipids*, pp. 172-181, 2010.
- [28] G. C. R. Silva y M. H. C. d. Andrade, «ESTIMATION OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF VEGETABLE OILS FOR CREATION DATABASE TO ENGINEERING CALCULATIONS,» *Journal of Engineering and Technology for Industrial Applications*, vol. 06, 2020.
- [29] A. Aldo, Okullo1, A. K y Temu, «Modelling the Kinetics of Jatropha Oil,» *Scientific Research Publishing*, 2015.
- [30] D. M. Yancy-Caballero y R. Guirardello, «Thermodynamic simulation of transesterification reaction by Gibbs energy,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 12-22, 2013.
- [31] A. Kurhade y A. K. Dalai*, «Kinetic modeling, mechanistic, and thermodynamic studies of HPW-MAS-9,» *Fuel Processing Technology*, 2019.
- [32] P. C. Narváez, F. J. Sánchez y R. D. Godoy-Silva, «Continuous Methanolysis of Palm Oil Using a Liquid–Liquid,» *J Am Oil Chem Soc*, 2009.

