

**MODELAMIENTO TERMODINÁMICO DE LA OBTENCIÓN DE CARBONATO DE
GLICEROL A PARTIR DEL GLICEROL.**

NICOLAS CAMILO CALVO ACOSTA

**Proyecto integral de grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

Orientador

JUAN CARLOS OJEDA TORO

PhD., M.Sc., Ingeniero Químico

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA

FACULTAD DE INGENIERÍAS

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BOGOTÁ D.C.

2024

NOTA DE ACEPTACIÓN

Firma de director

Firma Jurado 1

Firma Jurado 2

Bogotá, D.C. Agosto de 2024.

DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA

Consejero Institucional

Dr. JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora de Académica

Dra. MARIA FERNANDA VEGA DE MENDOZA

Vicerrectora de Investigación y Extensión

Dra. SUSAN MARGARITA BENAVIDES TRUJILLO

Vicerrector Administrativo y Financiero

Dr. RAMIRO AUGUSTO FORERO CORZO

Secretario General

Dra. JOSÉ LUIS MACÍAS RODRÍGUEZ

Decana Facultad de Ingenierías

Ing. NALINY GUERRA PRIETO

Directora del Programa de Ingeniería de Petróleos

Ing. NUBIA LILIANA BECERRA OSPINA

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

DEDICATORIA

Gracias Dios por todo, pero sabes que voy por más ...

Nicolas Camilo Calvo Acosta.

AGRADECIMIENTOS

Muchas gracias a los docentes, directivos y empleados de la Universidad de América quienes fueron parte de este proceso de formación integral como Ingeniero Químico. Por brindarnos su orientación, tiempo y herramientas necesarias para el éxito de este proyecto.

Se agradece al director de tesis **Juan Carlos Ojeda Toro** por la oportunidad brindada de su parte, la atención, el tiempo, dedicación y la orientación profesional para el desarrollo y terminación del proyecto de grado.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. MARCO TEÓRICO	16
1.1. Generalidades del glicerol	16
1.2. Derivados del glicerol	17
1.2.1. Carbonato de glicerol	17
1.2.2. Monoacetina	17
1.2.3. Gliceraldehido	18
1.2.4. Éter glicerilo	18
1.2.5. Propano	19
1.2.6. Acetol	19
1.3. Métodos de obtención de carbonato de glicerol	20
1.3.1. Carbonilación	20
1.3.2. Transesterificación	20
1.3.3. Carbonatación	20
1.4. Termodinámica química	20
1.4.1. Energía de gibbs (G)	21
1.4.2. Entalpia (H)	21
1.4.3. Entropía (S)	27
1.4.4. Constante de equilibrio químico (K)	27
1.5. Condiciones estándar	33
1.5.1. Entalpia, entropía y energía de gibbs para sólido y líquido	33
1.5.2. Entalpia, entropía y energía de gibbs para un gas	33
2. METODOLOGÍA	35
2.1. Selección del método de obtención	35
2.2. Propiedades termodinámicas	37
2.3. Planificación de los escenarios a simular	38
2.4. Simulación numérica de los escenarios	38
2.5. Selección del mejor escenario	43

3. RESULTADOS	44
3.1. Selección del método de obtención	44
3.1.1. <i>Recolección de información</i>	46
3.1.2. <i>Cálculos y análisis</i>	47
4. CONCLUSIONES	88
5. RECOMENDACIONES	90
REFERENCIAS	91

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. <i>Glicerol.</i>	16
Figura 2. <i>Carbonato de glicerol.</i>	17
Figura 3. <i>Monoacetina.</i>	18
Figura 4. <i>Gliceraldehido.</i>	18
Figura 5. <i>Propano.</i>	19
Figura 6. <i>Acetol.</i>	19
Figura 7. <i>Diagrama de flujo de la matriz de decisión.</i>	36
Figura 8. <i>Diagrama de flujo para elegir modelo termodinámico.</i>	39
Figura 9. <i>Diagrama de flujo para el cálculo del efecto de temperatura.</i>	40
Figura 10. <i>Diagrama de flujo para el cálculo del efecto de temperatura.</i>	41
Figura 11. <i>Diagrama de flujo para el cálculo de la constante de equilibrio.</i>	42
Figura 12. <i>Comportamiento del calor específico a diferentes temperaturas.</i>	50
Figura 13. <i>Comportamiento de la entalpía a diferentes temperaturas.</i>	52
Figura 14. <i>Comportamiento de la entropía a diferentes temperaturas.</i>	55
Figura 15. <i>Comportamiento de la energía de gibbs a diferentes temperaturas.</i>	57
Figura 16. <i>Comportamiento del volumen específico.</i>	69
Figura 17. <i>Comportamiento de la entalpía.</i>	69
Figura 18. <i>Comportamiento de la entropía.</i>	70
Figura 19. <i>Comportamiento de la energía de gibbs a diferentes presiones.</i>	70
Figura 20. <i>Energía de gibbs del catalizador.</i>	74
Figura 21. <i>Entalpía del catalizador.</i>	74
Figura 22. <i>Constante de equilibrio.</i>	81
Figura 23. <i>Avance de la reacción.</i>	82

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. <i>Tabla de actividad de la especie.</i>	30
Tabla 2. <i>Tabla del principio Le Chatelier.</i>	31
Tabla 3. <i>Resultados de la matriz de decisión.</i>	46
Tabla 4. <i>Entalpia y entropía de formación.</i>	47
Tabla 5. <i>Constantes de cada sustancia involucrada.</i>	47
Tabla 6. <i>Constantes de cada sustancia involucrada.</i>	49
Tabla 7. <i>Calor específico y entalpia a diferentes temperaturas.</i>	51
Tabla 8. <i>Constantes de cada sustancia involucrada.</i>	53
Tabla 9. <i>Calor específico y entropía a diferentes temperaturas.</i>	55
Tabla 10. <i>Entalpia, entropía y energía de gibbs a diferentes temperaturas.</i>	56
Tabla 11. <i>Propiedades del dióxido de carbono.</i>	60
Tabla 12. <i>Resultados para el dióxido de carbono.</i>	62
Tabla 13. <i>Resultados para el glicerol.</i>	64
Tabla 14. <i>Resultados para el agua.</i>	65
Tabla 15. <i>Resultados para el carbonato de glicerol.</i>	66
Tabla 16. <i>Condiciones para la reacción ser espontanea.</i>	71
Tabla 17. <i>Catalizadores.</i>	73
Tabla 18. <i>Tabla estequiométrica.</i>	75
Tabla 19. <i>Tabla estequiométrica.</i>	76
Tabla 20. <i>Tabla de actividad de la especie.</i>	78
Tabla 21. <i>Tabla de actividad de la especie.</i>	85
Tabla 22. <i>Tabla del principio Le Chatelier.</i>	87

NOMENCLATURA

Símbolo

Símbolo	Término	Unidades
C_P	Calor específico	J/(mol·K)
i	Especie i	
j	Especie j	
P	Presión	bar
T	Temperatura	K
V	Volumen	m ³
ΔH_{Rxn}	Entalpía de reacción	J/mol
ΔG_{Rxn}	Energía de gibbs de la reacción	J/mol
ΔS_{Rxn}	Entropía de la reacción	J/(mol·K)
ΔH_f	Entalpía de formación	J/mol
ΔG_f	Energía de gibbs de formación	J/mol
ΔS_f	Entropía de formación	J/(mol·K)
ν	Coefficiente estequiométrico	
ω	Facto acéntrico	
P_c	Presión Critica	bar
T_c	Temperatura Critica	K
°	Condiciones estándar	

RESUMEN

Debido a que la producción de glicerol supera la demanda, es de gran utilidad e interés investigar la factibilidad para su uso como materia prima en la obtención de diferentes sustancias, proporcionando nuevas oportunidades de valorización. Dentro de los productos que se pueden obtener con el glicerol está el carbonato de glicerol, gliceraldehido, éter de glicerilo, acetol, propano, 1,2-propanediol, monoacetina, entre otros. De estos se destaca al carbonato de glicerol (GC) debido a que se puede usar como insumo en una amplia gama de aplicaciones, a pesar de esto, su valor comercial sigue siendo alto \$8/kg en 2014 [1] ya que su producción ha sido limitada.

En la actualidad, existen varias tesis, artículos y documentos científicos de la síntesis del carbonato de glicerol a partir de urea, dióxido de carbono, carbonato de etileno o carbonato de dimetil. Desde el punto de vista del medio ambiente y la sostenibilidad, la reacción más atractiva es la que emplea dióxido de carbono, en la cual se da la carbonatación de glicerol para producir carbonato de glicerol (GC). Sin embargo, no se cuentan con estudios termodinámicos que respalden esta reacción, de ahí el valor del presente proyecto el cual tiene como propósito un entendimiento profundo del comportamiento termodinámico de la reacción de producción de carbonato de glicerol.

Este trabajo de grado llevo a cabo un modelamiento termodinámico de la obtención de carbonato de glicerol a partir del glicerol con Peng-Robinson. Al realizar el modelamiento se estimó la entalpia, entropía y la energía de Gibbs a diferentes condiciones, donde se observó que es una reacción exotérmica, espontánea y factible. Este proyecto de investigación no analiza el equilibrio químico, avance de la reacción, conversión y exergía.

PALABRAS CLAVES: Entalpia, entropía, espontaneidad química, energía de Gibbs, propiedades termodinámicas, modelamiento termodinámico, glicerol, dióxido de carbono, carbonato de glicerol y agua.

INTRODUCCIÓN

La preocupación por el calentamiento global permitió a los biocombustibles surgir como una fuente sostenible de combustibles en la búsqueda de nuevos recursos energéticos. Estos, se consideran una forma importante de avance tecnológico en las emisiones de gases de efecto invernadero disminuyendo la contaminación y mejorando la calidad del aire [1]. Los biocombustibles son considerados una fuente de energía renovable ya que; se producen a partir de productos naturales (base biológica). El biodiesel se destaca al ser superior al gasóleo por su rendimiento (mejor lubricación, combustión más completa, un alto punto de inflamación, mejor viscosidad y poder calórico similar a los combustibles fósiles) generando un menor daño a la salud y al medio ambiente (es bajo en azufre, emite un bajo nivel de partículas nocivas como hidrocarburos y monóxido de carbono) [2]. Adicionalmente, por cada 10 toneladas de biodiesel se obtiene 1 tonelada de glicerol crudo [3].

Dicho esto, si hacemos un análisis del proceso del biodiesel podemos observar si aumentamos la producción también incrementa la del glicerol esto conlleva a que el 67% del glicerol fabricado a nivel mundial provenga de la producción de biodiesel [1].

En la actualidad, existen doce plantas de biodiesel con capacidad de producción de 900 millones de litros de biodiesel [2]. En 2019, la producción de biodiesel y glicerol en Colombia alcanzó 524,600 y 52,460 toneladas equivalentes a 610 millones y 42 millones de litros respectivamente [3]. Debido a la gran cantidad de producción de glicerol se generan dos problemáticas: primero, éste viene acompañado por impurezas que deben ser sometidas a procesos de purificación que requieren un mayor gasto y segundo, la gran oferta de glicerol ha superado la demanda de este compuesto para usos comunes lo que afecta directamente su valorización en el mercado.

Siendo así, el glicerol tiene varios usos alternativos como lo son la obtención de carbonato de glicerol, monoacetina, gliceraldehido, éter de glicerilo, acetol, propano y 1,2 – propanodiol [4]. De los compuestos mencionados anteriormente se destaca el carbonato de glicerol por sus propiedades fisicoquímicas, su valor en el mercado y su producción.

Se han investigado diferentes rutas de síntesis para el carbonato de glicerol, entre ellas la carbonatación, carbonilación con urea, transesterificación y carbonilación con dióxido de carbono, de las cuales la más atractiva es la última ya que con esta técnica se pueden aprovechar dos subproductos abundantes como lo son el glicerol y el dióxido de carbono el cual contribuye con más del 60% al calentamiento global obteniendo así un producto sostenible como lo es el carbonato de glicerol, razón por la cual se justifica este proyecto [5].

Adicionalmente, este proyecto está aportando al cumplimiento de dos objetivos del desarrollo sostenible (ODS). El primero es el objetivo 12.2 “eficiencia en el uso y la gestión de los recursos naturales”, ya que a partir de dos subproductos se puede llegar a un producto de alto valor reduciendo el uso de recursos naturales, generando un consumo responsable y una producción sostenible. Segundo, es el objetivo 13.b “Promover mecanismos para aumentar la capacidad para la planificación y gestión eficaces en relación con el cambio climático”, al adoptar un proceso en que uno de sus reactivos es dióxido de carbono se estaría reduciendo las emisiones de gas invernadero generando una acción para mitigar el cambio climático.

Para tener un mayor entendimiento de la carbonilación del glicerol con dióxido de carbono es necesario realizar un estudio termodinámico a diferentes condiciones para poder determinar la viabilidad de la reacción, la energía que requiere y el alcance de está. Esto permitirá determinar si la reacción está limitada termodinámicamente o si se requiere catalizadores heterogéneos o homogéneos para llevar a cabo la reacción.

Finalmente, se modelará termodinámicamente la obtención de carbonato de glicerol a partir del glicerol y dióxido de carbono. Para dar resultado al anterior objetivo se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Seleccionar la síntesis de mayor interés en la producción de carbonato de glicerol según las disponibles en la literatura teniendo en cuenta la sostenibilidad de los subproductos.
- Realizar un análisis termodinámico del sistema reactivo seleccionado usando diferentes condiciones de operación.

- Determinar las condiciones de factibilidad operativa del sistema reactivo seleccionado.

1. MARCO TEÓRICO

Para poder tener una buena interpretación de la actual investigación es clave entender los conceptos que se encuentran en éste, dicho esto el siguiente capítulo se explicaran los conceptos que se deben tener en cuenta para la comprensión y desarrollo del proyecto. Primero se comenzará explicando las generalidades del glicerol y sus derivados. Después se explicará los diferentes métodos de obtención del carbonato de glicerol. Finalmente, se abordará la termodinámica química y su terminología utilizada en este trabajo de grado.

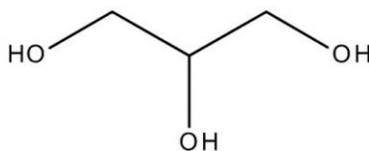
1.1. Generalidades del glicerol

El glicerol es el principal subproducto en la producción de biodiesel, éste es un alcohol que contiene tres grupos hidroxilo hidrofílicos enlazados con carbón. Es claro, polar, incoloro, inodoro, no tóxico, higroscópica, entre otras propiedades físicas que se muestran a continuación [6]:

Al ser un alcohol este permite la oxidación de los grupos aldehídos, deshidratación. eterificación, esterificación, acilación entre otras. Con estos mecanismos de reacción se obtienen derivados del glicerol como carbonato de glicerol, monoacetina, gliceraldehido, éter de glicerilo, propano, acetol y 1,2 – Propanodiol [6].

Figura 1.

Glicerol.



Nota. Esquema químico.

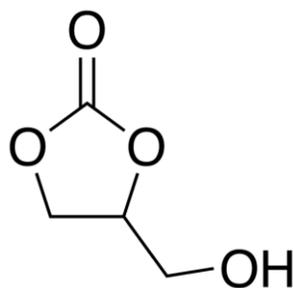
1.2. Derivados del glicerol

1.2.1. Carbonato de glicerol

Es una molécula no inflamable, con baja velocidad de evaporación, soluble en agua, biodegradable y no tóxica, que puede utilizarse como disolvente verde, emulsionante, para fabricar productos farmacéuticos y cosméticos o como disolvente de electrolitos en pilas de ion-litio. Además, el carbonato de glicerol es una molécula que ofrece muchas posibilidades como intermedio en síntesis de polímeros y compuestos intermedios (glicidol entre otros), ya que es un compuesto multifuncional [7].

Figura 2.

Carbonato de glicerol.



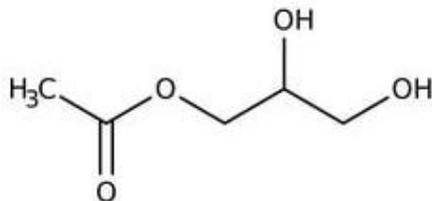
Nota. Esquema químico.

1.2.2. Monoacetina

La monoacetina es un líquido viscoso transparente, de incoloro a amarillo pálido, con un olor característico. Es muy higroscópico y soluble en agua. La monoacetina puede hidrolizarse en soluciones acuosas ácidas o alcalinas. Los gases inflamables y/o tóxicos se generan por la combinación de alcoholes con metales alcalinos, nitruros y agentes reductores fuertes. Reaccionan con oxoácidos y ácidos carboxílicos para formar ésteres más agua. Los agentes oxidantes los convierten en aldehídos o cetonas. Exhiben un comportamiento tanto de ácido débil como de base débil. Pueden iniciar la polimerización de isocianatos y epóxidos. Los ésteres reaccionan con los ácidos para liberar calor junto con los alcoholes y los ácidos.

Figura 3.

Monoacetina.



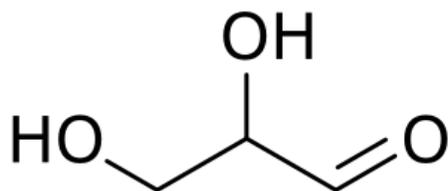
Nota. Esquema químico.

1.2.3. Gliceraldehido

El gliceraldehído es un monosacárido triosa con fórmula química $C_3H_6O_3$. Es la más simple de todas las aldosas comunes. Es un sólido cristalino dulce e incoloro que es un compuesto intermedio en el metabolismo de los carbohidratos. La palabra proviene de la combinación de glicerina y aldehído, ya que el gliceraldehído es simplemente glicerina con un hidróxido convertido en aldehído [8].

Figura 4.

Gliceraldehido.



Nota. Esquema químico.

1.2.4. Éter glicerilo

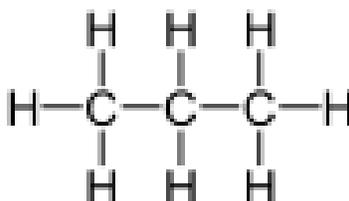
Es una sustancia química no iónica en la que un grupo alquilo ramificado tiene 8 o 10 átomos de carbono están unidos con éter a glicerina. Es ampliamente utilizado como productos de consumo. Contenidos en detergentes de cocina, jabones corporales, jabones faciales, champús y otros [9].

1.2.5. Propano

El propano es un gas incoloro e inodoro en estado puro, o puede tener un ligero olor similar al del petróleo. Por lo general, se transporta como gas licuado al cual se le agrega un agente odorante fétido, y se utiliza como combustible, refrigerante, disolvente y propelente de aerosoles [10].

Figura 5.

Propano.



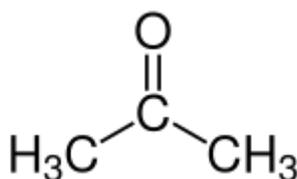
Nota. Esquema químico.

1.2.6. Acetol

También se le llama etanoato de metilo o acetato de metilo o éster metílico del ácido acético. Es un éster de acetato que resulta de la condensación de ácido acético y metanol. Es un líquido transparente que no tiene color y tiene un olor afrutado fragante. Es moderadamente tóxico y los vapores son más pesados que el aire. Se encuentra comúnmente en la manzana y en otras frutas como plátanos, uvas, etc. Como es un éster, puede sintetizarse en una reacción de esterificación haciendo reaccionar ácido acético con metanol en presencia de ácido sulfúrico [11].

Figura 6.

Acetol.



Nota. Esquema químico.

1.3. Métodos de obtención de carbonato de glicerol

1.3.1. Carbonilación

La carbonilación (carboxilación) es la combinación de un compuesto orgánico con monóxido de carbono y carbonilación se refiere a reacciones que introducen carbono monóxido en compuestos orgánicos e inorgánicos. La reacción de carbonilación se utiliza para fabricar aldehídos y alcoholes que contienen un átomo de carbono adicional: el producto principal implica la introducción del grupo carbonilo en los materiales de partida para producir aldehídos, ácidos carboxílicos, y ésteres. Las reacciones de carbonilación son la base de dos tipos principales de reacciones, hidroformilación y Reppe Chemistry [12].

1.3.2. Transesterificación

La transesterificación es el proceso en el que los ácidos grasos libres/TAG reaccionan con el alcohol en presencia de un catalizador para la producción de biodiésel. Según la literatura, para este proceso se utilizan muchos catalizadores como ácidos (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ y ácido sulfónico), álcalis (KOH, CH₃ONa y NaOH) y enzimas (lipasa) [13].

1.3.3. Carbonatación

La carbonatación es la reacción química del dióxido de carbono para dar carbonatos, bicarbonatos y ácido carbónico. En química, el término se usa a veces en lugar de carboxilación, que se refiere a la formación de ácidos carboxílicos. La adición del bióxido de carbono o de un grupo carboxilo en una molécula o un compuesto orgánico, así formando el ácido carboxílico o el carboxilato [14].

1.4. Termodinámica química

La Termodinámica Química o Termoquímica es el área de la termodinámica que estudia las relaciones entre las reacciones químicas y los cambios de energía [15]. Para tener un mayor entendimiento de una reacción química en específico es necesario

hacer un estudio termodinámico, por lo cual, es necesario calcular las propiedades termodinámicas como Espontaneidad, Entalpía, Capacidad Calorífica y Entropía, tanto para los reactivos, productos y la reacción a estudiar [16].

1.4.1. Energía de gibbs (G)

La espontaneidad de un proceso está relacionada con el trayecto que el sistema sigue del estado inicial al estado final (Brown, 1998). Para calcular la espontaneidad estándar (25°C, 1 bar) debe contemplarse el estado del compuesto(s) y/o elemento(s) químicos presentes en la reacción [16]:

Ecuación 1. Cálculo de Gibbs de formación.

$$\Delta G^{\circ} = (\nu_i)G_{f\text{ productos}(i)}^{\circ} - (\nu_j)G_{f\text{ reactivos}(i)}^{\circ}$$

Sin embargo, para condiciones que difieren a las condiciones estándar se debe hacer una rectificación contemplando el cambio de entalpía y entropía de la reacción a la temperatura y presión que se desea evaluar [16]:

Ecuación 2. Cálculo de Gibbs con temperatura.

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T)$$

Esta propiedad permite identificar que tan favorable es que se dé la reacción en las condiciones de temperatura y presión evaluadas:

$\Delta G_{Rxn} < 0 \text{ KJoule. gmol}^{-1}$	Favorable
$0 < \Delta G_{Rxn} < 50 \text{ KJoule. gmol}^{-1}$	Posiblemente Favorable
$\Delta G_{Rxn} > 50 \text{ KJoule. gmol}^{-1}$	Desfavorable

1.4.2. Entalpía (H)

Todas las reacciones químicas generan o absorben energía. Estas pueden presentarse en calor, luz, etc. Normalmente las entalpías de los productos y reactivos son diferentes, cuando la entalpía de los productos es mayor a los reactivos, absorbe calor, se llama endotérmica y cuando es menor a los reactivos, libera calor, se denomina exotérmica. Para el cálculo de la entalpía estándar de la reacción (25°C, 1 bar), se deben tener en cuenta las fases de las sustancias involucradas en la reacción

a causa de que la altera considerablemente en valor final, se calcula de la siguiente manera [22]:

Ecuación 3. Cálculo de entalpía de formación.

$$\Delta H_{Rxn}^{\circ} = (v_i)H_f^{\circ} \text{ productos}(i) - (v_j)H_f^{\circ} \text{ reactivos}(i)$$

Para calcular la entalpía de la reacción a una temperatura y/o presión diferente a 25°C se debe hacer una corrección por temperatura empleando el cambio del calor específico de los reactivos y los productos como se muestras a continuación [22]:

Ecuación 4. Cálculo de entalpía con temperatura.

$$\Delta H_{Rxn}(T) = \Delta H_{Rxn}^{\circ} + \int_{298.15\text{ K}}^T \Delta C_p dT$$

El efecto de la presión se puede relacionar considerando la entalpía molar parcial, pero debe utilizarse mediante una ecuación cubica de estado como peng-robinson es la siguiente [22]:

Ecuación 5. Cálculo de entalpía con presión.

$$\Delta H_{Rxn,P} = \Delta H_{Rxn,T|1\text{ bar}} + \sum v_i \left[RT(Z - 1) + \frac{T(da/dT) - a}{2\sqrt{2}b} \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right] \right]_i$$

La entalpía de la reacción j th ΔH_j^r se define como la combinación de entalpías molares parciales individuales \bar{h}_i ponderadas por el número métrico estequiométrico $v_{i,j}$ [17], como se muestra en la ecuación. (6):

Ecuación 6. Cálculo de entalpía molares.

$$\Delta H_j^r = \sum \bar{h}_i v_{i,j}$$

Se supone que la entalpía de formación a una temperatura de referencia y la capacidad calorífica en función de la temperatura, ambas como gas ideal para cada compuesto están disponibles. Por lo tanto, cuando la entalpía se evalúa a partir de un estado de referencia de gas ideal, se utiliza la siguiente expresión [17]:

Ecuación 7. Cálculo de entalpía a temperatura de referencia.

$$H = H_0^* + \int_{T_0}^T C_p^* dT - (H^* - H)$$

Derivada de la ecuación (7), de acuerdo con la definición de la propiedad molar parcial i th, proporciona la siguiente expresión para el molar parcial buscando entalpía molar [17].

Ecuación 8. Cálculo de molar parcial.

$$\bar{h}_i = h_i^{*f}|_{T_0} + \int_{T_0}^T C_{p_i}^* dT - (h_i^* - \bar{h}_i)|_{T,P,n}$$

Sólo el último término en el lado derecho de la ecuación. (8), que se reconoce como la entalpía residual molar parcial, aún no se ha evaluado. De acuerdo con la definición de propiedad molar parcial, se toma la siguiente ecuación como punto de partida [17].

Ecuación 9. Cálculo de molar parcial.

$$h_i^* - \bar{h}_i = \left[\frac{\partial n(h^* - h)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{k \neq i}}$$

Para alcanzar una equivalencia de esta propiedad con variables medibles, se considera el CEoS genérico [17].

Ecuación 10. Ecuación de estado de Peng-Robinson.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2}$$

La entalpía residual se puede evaluar desde un CEoS utilizando la siguiente expresión [17].

Ecuación 11. Ecuación de entalpía residual.

$$h^* - h = RT - Pv + \int_v^\infty \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

Dos casos son de interés cuando se manejan CEoS específicos para evaluar la entalpía residual [17]:

Caso 1: $u^2 - 4w > 0$

Ecuación 12. Ecuación de caso 1

$$h^* - h = (RT - Pv) - \frac{T \frac{\partial a}{\partial T} - a}{b\sqrt{u^2 - 4w}} \ln \left[\frac{u + \frac{b}{2}(u + \sqrt{u^2 - 4w})}{u + \frac{b}{2}(u - \sqrt{u^2 - 4w})} \right]$$

Caso 2: $u^2 - 4w = 0$

Ecuación 13. Ecuación de caso 2

$$h^* - h = (RT - Pv) - \frac{T \frac{\partial a}{\partial T} - a}{v + \frac{1}{2}ub}$$

La propiedad molar parcial correspondiente se obtiene sustituyendo la expresión (12) u (13) en la ecuación. (9).

Caso 1: $u^2 - 4w > 0$

Ecuación 14. Ecuación de caso 1

$$\begin{aligned} h_i^* - \bar{h}_i &= RT - P\bar{v}_i - \frac{T \frac{\partial a}{\partial T} - a}{b} \frac{vb_i - \bar{v}_i b}{v^2 + ubv + wb^2} \\ &+ \frac{1}{b^2\sqrt{u^2 - 4w}} \ln \left[\frac{v + \frac{b}{2}(u + \sqrt{u^2 + 4w})}{v + \frac{b}{2}(u - \sqrt{u^2 - 4w})} \right] \left\{ b_i \left[T \frac{\partial a}{\partial T} - a \right] \right. \\ &\left. - b \left[T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial n_i} \right) - \frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial n_i} \right] \right\} \end{aligned}$$

Caso 2: $u^2 - 4w = 0$

Ecuación 15. Ecuación de caso 2

$$\begin{aligned} h_i^* - \bar{h}_i &= RT - P\bar{v}_i - \frac{T \frac{\partial a}{\partial T} - a}{b} \frac{vb_i - \bar{v}_i b}{v^2 + ubv + wb^2} \\ &+ \frac{1}{b(v + \frac{1}{2}ub)} \left\{ b_i \left[T \frac{\partial a}{\partial T} - a \right] - b \left[T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial n_i} \right) - \frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial n_i} \right] \right\} \end{aligned}$$

Se requiere volumen molar parcial en las Ecs. (14) y (15). Se puede extraer de la siguiente igualdad, como se detalla:

Ecuación 16. Ecuación de caso 2

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{k \neq i}} = 0$$

De las ecuaciones. (10) y (16), el volumen molar parcial se obtiene como se muestra en la ecuación. (17):

Ecuación 17. Ecuación del volumen parcial

$$\bar{v}_i = \frac{\frac{RT}{v-b} \left(1 + \frac{b_j}{v-b}\right) - \frac{\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial n_j}}{v^2 + ubv + wb^2} + \frac{a(uv + 2wb)b_i}{(v^2 + ubv + wb^2)^2}}{\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{a(2v + ub)}{(v^2 + ubv + wb^2)^2}}$$

El conjunto de las ecuaciones. (17), (14) o (15) y (8) proporcionan la información para evaluar los EoR a través de la ecuación. (6) [17].

A continuación, se dan las expresiones obtenidas del popular CEoS que se utilizarán en la evaluación de la entalpía residual molar parcial [17].

La ecuación de van der Waals. En este caso $u = w = 0$, que corresponde al Caso (2). De la ecuación. (17) [17],

Ecuación 18. Ecuación del volumen parcial con van der waals

$$\bar{v}_i = \frac{\frac{RT}{v-b} \left(1 + \frac{b_j}{v-b}\right) - \frac{1}{v^2} \frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial n_j}}{\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}}$$

De la ecuación. (15),

Ecuación 19. Cálculo de entalpía parcial con van der waals.

$$h_i^* - \bar{h}_i = RT - P\bar{v}_i - \left(T \frac{\partial a}{\partial T} - a\right) \frac{vb_i - \bar{v}_i b}{bv^2} + \frac{1}{bv} \left\{ b_i \left[T \frac{\partial a}{\partial T} - a \right] - b \left[T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{n} \left(\frac{\partial n^2 a}{\partial T} \right) - \frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial T} \right) - \frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial T} \right] \right\}$$

La ecuación de Redlich-Kwong. En este caso $u = 1, w = 0$; que corresponde al Caso (1). De la ecuación. (17),

Ecuación 20. Ecuación del volumen parcial con Redlich-Kwong.

$$\bar{v}_i = \frac{\frac{RT}{v-b} \left(1 + \frac{b_j}{v-b}\right) - \frac{\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial n_j}}{v(v+b)} + \frac{ab_i v}{v^2(v+b)^2}}{\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{a(2v+b)}{v^2(v+b)^2}}$$

De la ecuación. (14),

Ecuación 21. Cálculo de entalpia parcial con Redlich-Kwong.

$$h_i^* - \bar{h}_i = RT - P\bar{v}_i - \left(T \frac{\partial a}{\partial T} - a\right) \frac{vb_i - \bar{v}_i b}{bv(v+b)} + \frac{1}{b^2} \ln \left[\frac{v+b}{v} \right] \left\{ b_i \left[T \frac{\partial a}{\partial T} - a \right] - b \left[T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial T} \right) - \frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial T} \right] \right\}$$

Ecuación de Peng-Robinson. En este caso $u = 2$, $w = -1$. El volumen molar parcial se obtiene de la ecuación. (17),

Ecuación 22. Ecuación del volumen parcial con Peng-Robinson.

$$\bar{v}_i = \frac{\frac{RT}{v-b} \left(1 + \frac{b_j}{v-b}\right) - \frac{\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial n_j}}{v^2 + 2bv - b^2} + \frac{2a(v-b)b_i}{(v^2 + 2bv - b^2)^2}}{\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a(v+b)}{(v^2 + 2bv - b^2)^2}}$$

Se aplica el caso (1), por lo que la ecuación. (14) toma la siguiente expresión.

Ecuación 23. Cálculo de entalpia parcial con Peng-Robinson.

$$h_i^* - \bar{h}_i = RT - P\bar{v}_i - \frac{T \frac{\partial a}{\partial T} - a}{b} \frac{vb_i - \bar{v}_i b}{v^2 + 2bv - b^2} + \frac{1}{b^2 2\sqrt{2}} \ln \left[\frac{v + b(\sqrt{2} + 1)}{v - b(\sqrt{2} - 1)} \right] \left\{ b_i \left[T \frac{\partial a}{\partial T} - a \right] - b \left[T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{n} \left(\frac{\partial n^2 a}{\partial T} \right) - \frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial T} \right) - \frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial T} \right] \right\}$$

Las entalpías molares parciales se obtendrían sustituyendo las ecuaciones. (19), (21) o (23) en la ecuación. (8). EoR se calcularía a partir de su definición dada por la ecuación. (6) [17].

1.4.3. Entropía (S)

Se puede definir como el cambio en el estado de desorden de un sistema termodinámico que está asociado con la conversión de calor o entalpía en trabajo. Un sistema con un alto grado de desorden tiene más entropía. Se puede calcular la entropía estándar de dos formas como se muestra a continuación [22]:

Ecuación 24. Cálculo de entropía de formación.

$$\Delta S^\circ = (v_i)S_{f\text{ productos}(i)}^\circ - (v_j)S_{f\text{ reactivos}(i)}^\circ$$

Ecuación 25. Cálculo de entropía a partir de entalpía y energía de gibbs.

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$$

Se debe hacer una modificación con el calor específico para hallar la entropía a una temperatura diferente de 25°C.

Ecuación 26. Cálculo de entropía a una temperatura específica.

$$\Delta S(T) = \Delta S^\circ + \int_{298.15\text{ K}}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT$$

El efecto de la presión se puede relacionar considerando la entropía molar parcial, pero debe utilizarse mediante una ecuación cubica de estado como peng-robinson es la siguiente [22]:

Ecuación 27. Cálculo de entropía a una presión específica.

$$\Delta S(T, P) = \Delta S_{T, 1\text{ bar}} + \sum v_i \left[R \ln(Z - B) + \frac{da/dt}{2\sqrt{2}b} \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2}B)}{Z + (1 - \sqrt{2}B)} \right] \right]$$

1.4.4. Constante de equilibrio químico (K)

Un cambio irreversible siempre es espontáneo en un sistema aislado porque ninguna fuerza externa puede interactuar con el sistema. Sólo en equilibrio se puede concebir que un cambio en un sistema aislado ocurra de manera reversible. En el equilibrio, cualquier fluctuación infinitesimal que se aleje del equilibrio se opone a la tendencia natural a regresar al equilibrio. Por tanto, el criterio de reversibilidad es un criterio de

equilibrio y el criterio de irreversibilidad es un criterio de espontaneidad para un sistema aislado.

Para sistemas que no estén aislados será conveniente utilizar los criterios de reversibilidad e irreversibilidad como los de la ecuación (28)

Ecuación 28. Criterio de reversibilidad e irreversibilidad.

$$dS \geq \frac{dQ}{dt}$$

Eso omite referencias explícitas a cambios en el entorno. Sin embargo, debemos recordar que dichos cambios están incluidos implícitamente. La ecuación (28) será el punto de partida a partir del cual obtener criterios para decidir si un sistema dado está en equilibrio o se puede esperar que cambie espontáneamente, dado el tiempo suficiente o un catalizador apropiado.

Es el estado de un sistema en el que la concentración del reactivo y la concentración de los productos no cambian con el tiempo. Después de eso, el sistema no mostrará más cambios en sus propiedades, composición uniforme y constante se llama Equilibrio Químico [22].

Ecuación 29. Cálculo de la constante de equilibrio.

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$$

Sandler encontró que los criterios para el equilibrio eran:

Ecuación 30. Criterios de equilibrio.

S = máximo para un sistema cerrado a U y V constantes

A = mínimo para un sistema cerrado a T y V constantes

G = mínimo para un sistema cerrado a T y P constantes

Para un equilibrio químico monofásico

Ecuación 31. Ecuación para un equilibrio químico monofásico.

$$\sum v_i \bar{G}_i = 0$$

que, junto con el conjunto de restricciones de balance de masa y variables de estado en el sistema se puede utilizar para identificar el estado de equilibrio de un sistema que reacciona químicamente.

Las restricciones sobre el sistema son importantes ya que, como se verá en breve, un sistema en un estado inicial dado, pero sujeto a diferentes restricciones (por ejemplo, T y P constantes, o T y V constantes), pueden tener diferentes estados de equilibrio.

En cada caso, el estado de equilibrio satisfará ambas ecuaciones. 31 y las restricciones, y corresponderá a un valor extremo de la función termodinámica apropiado a las restricciones impuestas. Como introducción a la aplicación de las Ecs. 30 y 31 al equilibrio químico problemas, considere la predicción del estado de equilibrio para la baja presión, reacción en fase gaseosa.

Como introducción a la aplicación de las Ecs. 30 y 31 para problemas de equilibrio químico, considere la predicción del estado de equilibrio para la baja presión, reacción en fase gaseosa.

Este estado de equilibrio se puede identificar matemáticamente utilizando el criterio de que en equilibrio en un sistema cerrado a T y P constantes, el Gibbs la energía G es mínima, o $dG = 0$, para todas las variaciones posibles del número molar consistentes con la estequiometría de reacción. Esto implica que

Ecuación 32. Ecuación de la energía Gibbs en el equilibrio.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{T,P} = 0$$

Ocurre en un sistema cerrado a presión constante y a una temperatura. La energía total de gibbs para este sistema gaseoso es

Ecuación 33. Cálculo de la energía de gibbs para un sistema gaseoso.

$$-\Delta G_{Rxn}^{\circ} = RT_0 \sum v_i \ln a_i = RT_0 \ln \prod a_{i_0}^{v_i}$$

Sabiendo que:

Ecuación 34. Cálculo de a .

$$a_i = \frac{f_i(T, P, \text{composicion}_i)}{f_i^\circ(T, P = 1, \text{composicion}_i^\circ = 1)}$$

Organizamos:

Ecuación 35. Cálculo de la energía de gibbs para un sistema gaseoso.

$$\frac{-\Delta G_{Rxn}^\circ}{RT_0} = \ln \prod a_{i_0}^{v_i}$$

Se debe analizar qué estado se encuentran las sustancias involucradas en la reacción, además si están en mezcla o como sustancias puras.

Tabla 1.

Tabla de actividad de la especie.

Fase (T, P)	Estado estándar (T, P = 1 bar)	Actividad de la especie
Gas puro	$G_i^\circ = G_i^v(T, P = 1)$	$a_i = P/(1 \text{ bar})$
Especies en una mezcla gaseosa	$G_i^\circ = G_i^v(T, P = 1)$	$a_i = y_i \phi_i P/(1 \text{ bar})$ $a_i = y_i P/(1 \text{ bar})$ $a_i = p_i/(1 \text{ bar})$
Líquido puro	$G_i^\circ = G_i^l(T, P = 1)$	$a_i = 1$
Especies en una mezcla líquida	$G_i^\circ = G_i^l(T, P = 1)$	$a_i = x_i \gamma_i f_i$ $a_i = x_i \gamma_i$
Sólido puro	$G_i^\circ = G_i^s(T, P = 1)$	$a_i = 1$
Mezcla sólida mecánica	$G_i^\circ = G_i^s(T, P = 1)$	$a_i = 1$

Nota. Tabla de actividad de la especie según su estado, su fase, si es mezcla o sustancia pura.

Por ejemplo, para reacciones en fase gaseosa quedaría así

Ecuación 36. Cálculo de la constante de equilibrio para un sistema gaseoso.

$$K_a(T, P) = \prod_{i=1}^c \left(\frac{\phi_i y_i P}{P_o} \right)^{v_i}$$

El principio de Le Chatelier "Si un sistema químico en equilibrio reversible experimenta un cambio en concentración, temperatura o presión, el equilibrio del sistema se modificará en orden de minimizar dicho cambio"

Ecuación 37. Cálculo de la constante de equilibrio.

$$K_a = \left(\frac{n_C^c * n_D^d}{n_A^a * n_B^b} \right) * \left(\frac{\phi_C^c * \phi_D^d}{\phi_A^a * \phi_B^b} \right) * (P)^\delta * \left(\frac{1}{n_{tot}} \right)^\delta$$

Tabla 2.

Tabla del principio Le Chatelier.

Temperatura	<i>Si $\Delta H_{rxn} < 0, T \uparrow \rightarrow K_a \downarrow, A \uparrow$</i>
	<i>Si $\Delta H_{rxn} > 0, T \uparrow \rightarrow K_a \uparrow, A \downarrow$</i>
Presión	<i>Si $\delta = 0 \rightarrow P$ no influencia directa</i>
	<i>Si $\delta > 0, P \uparrow \rightarrow A \downarrow$</i>
	<i>Si $\delta < 0, P \uparrow \rightarrow A \uparrow$</i>
Inertes y reactivos en exceso	<i>Si $\delta < 0, \rightarrow n_{tot}$ no influencia directa</i>
	<i>Si $\delta > 0, n_{tot} \uparrow \rightarrow A \uparrow$</i>
	<i>Si $\delta < 0, n_{tot} \uparrow \rightarrow A \downarrow$</i>

Nota. Efecto de la entalpia, numero totales de moles y de la temperatura segun Le Chatelier.

Si se desea hacer una corrección de K_a por solo temperatura debemos recordar que:

Ecuación 38. Cálculo de la energía de Gibbs.

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{RT} \right)_P = - \frac{H}{RT^2}$$

Según Gibbs-Helmholtz

Ecuación 39. Ecuación de Gibbs-Helmholtz.

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\sum v_i G_i}{RT} \right)_p = - \frac{\sum v_i H_i}{RT^2}$$

Ecuación 40. Ecuación de Gibbs-Helmholtz.

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_{rxn}}{RT} \right)_p = - \frac{\Delta H_{rxn}}{RT^2}$$

Ecuación 41. Ecuación de Gibbs-Helmholtz.

$$\left(\frac{\Delta G_{rxn}}{RT} \right) = -\ln(K_a)$$

Ecuación 42. Ecuación de Gibbs-Helmholtz.

$$\frac{d}{dT} (\ln K_a) = \frac{\Delta H_{rxn}}{RT^2}$$

Ecuación 43. Ecuación de Gibbs-Helmholtz.

$$\int_{K_{a_0}}^{K_a} d(\ln K_a) = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{rxn}}{RT^2} dT$$

Resolvemos la integral y evaluamos K_a obteniendo

Ecuación 44. Corrección de temperatura de la constante de equilibrio.

$$\ln \left(\frac{K_a}{K_{a_0}} \right) = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{rxn}}{RT^2} dT$$

Si ΔH_{rxn} es constante

Ecuación 45. Corrección de temperatura de la constante de equilibrio a C_p constante.

$$\ln \left(\frac{K_a}{K_{a_0}} \right) = \frac{\Delta H_{rxn}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

1.5. Condiciones estándar

Históricamente las condiciones estándar fueron definidas a 1 atm (101,325) y la mayoría propiedades termodinámicas están definidas a esta presión. Sin embargo, con el crecimiento uso de las unidades SI en 1982 la IUPAC comisión de termodinámica recomendó reportar las propiedades estándar a 1 bar (10^5 Pa).

1.5.1. Entalpía, entropía y energía de gibbs para sólido y líquido

Según Treptow de 1990 se realizó un análisis del efecto de las propiedades termodinámicas a 1 atm y 1 bar manteniendo la temperatura constante. La revelación de la data obtenida refleja que los cambios de entalpía, entropía y energía de gibbs son muy pequeños en comparación a la incertidumbre en las mediciones. Por lo cual en una fase condensada podemos aproximar lo siguiente:

Ecuación 46. Entalpía para un líquido y un sólido.

$$H^{bar} = H^{atm}$$

Ecuación 47. Entropía para un líquido y un sólido.

$$S^{bar} = S^{atm}$$

Ecuación 48. Energía de gibbs para un líquido y un sólido.

$$G^{bar} = G^{atm}$$

Donde, por ejemplo, el símbolo H^{bar} es la entalpía de una sustancia a 1 bar.

1.5.2. Entalpía, entropía y energía de gibbs para un gas

Para los sistemas gaseosos se necesitan una mayor atención. La entalpía está definida como $H = E + PV$; cualquier cambio de la entalpía de una sustancia resulta de un cambio de su presión $\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$. Para un gas ideal a una temperatura fija ambos E y PV . De este modo, $\Delta H = 0$ para el cambio en presión, por lo tanto, la entalpía de un gas es independiente de la presión

Ecuación 49. Entalpía para un gas.

$$H^{bar} = H^{atm}$$

Por la otra parte la entropía de los gases es afectada por la presión de igual modo la energía de gibbs.

Ecuación 50. Entropía para un gas.

$$S^{bar} = S^{atm} + nR \ln 1.01325$$

Ecuación 51. Energía de gibbs para un gas.

$$G^{bar} = G^{atm} - nRT \ln 1.01325$$

2. METODOLOGÍA

En el siguiente apartado, se desarrollará la descripción del procedimiento que se empleará para cumplir con los objetivos del actual proyecto, la mencionada metodología se toma del artículo "THERMODYNAMIC AND CHEMICAL EQUILIBRIUM IN THE CARBONYLATION THE GLYCEROL WITH CARBON DIOXIDE TO PRODUCE GLYCEROL CARBONATE BY USING METAL OXIDE NANOPARTICLES AS CATALYST" [18] de Jassim Mohamed Hamed empleando las ecuaciones del libro "ELEMENTOS PARA EL ANALISIS Y DISEÑO DE REACTORES QUIMICOS" [19] de Miguel Ángel Gómez García. Esto se hace con el fin de definir el modelamiento termodinámico para la obtención de carbonato de glicerol a partir de dióxido de carbono y glicerol. Se debe evaluar su comportamiento termodinámico en diferentes condiciones, lo anterior se consigue con los datos de las sustancias involucradas, deducción de ecuaciones y condiciones a evaluar. Dicho comportamiento se estimará mediante el cálculo y la simulación de las diferentes condiciones con el apoyo del simulador "matl HYSYS V14.0" y "MATLAB R2023b"

Finalmente se define "las mejores condiciones para la reacción". Aunque el procedimiento analiza todo el comportamiento termodinámico la investigación no incluye la cinética de la reacción.

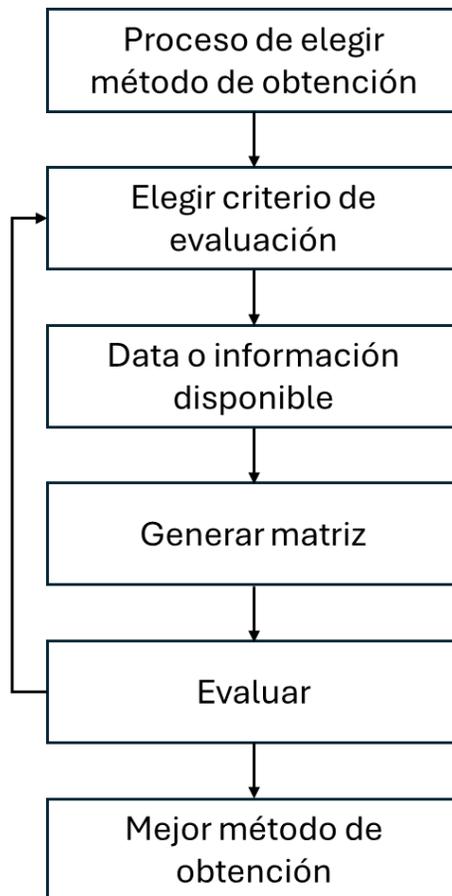
2.1. Selección del método de obtención

Se utilizará "A Methodology to Evaluate Process Sustainability" [20] como metodología para evaluar la sostenibilidad de la reacción tomando las siguientes áreas: medio ambiente, energía, eficiencia, economía y sostenibilidad de los productos. Estos cinco proporcionan una definición cuantitativa a un proceso sostenible y permite una comparación directa entre dos procesos similares con reacciones químicas diferentes. Estos aspectos de química sostenible también serán importantes para la escalación a un proceso industrial sostenible.

Con base en el método de Pugh, se construye la matriz de decisión para evaluar y elegir el mejor de obtención de carbonato de glicerol, como se muestra en la Figura. 7. Cada uno de los criterios elegidos se compara con la síntesis correspondiente con información disponible en la literatura, se registra en la matriz de decisión como (+) si es más favorable, (-) si es menos favorable, y (S) si es igual. La decisión si un método de obtención es mejor se basa de la información que se encuentra en la literatura, es decir, el número total de (-), (+) y (S). Nuevos conceptos con características más favorables [21].

Figura 7.

Diagrama de flujo de la matriz de decisión.



Nota. Diagrama de flujo de la matriz de decisión

Los pasos del proceso iterativo son los siguientes:

(1) Elegir criterios de evaluación: los criterios seleccionados para la evaluación se basaron en los conceptos principales de Green Chemistry [21].:

(a) Eficiencia: literatura del rendimiento y selectividad

(b) Energía: ¿Cuánta energía?

(c) Económico: el costo suele ser un factor importante en evaluar el diseño conceptual porque en muchas aplicaciones existe un límite de costo.

(d) Medio ambiente: se puede definir como la amigable o no con el medio ambiente dependiendo de los subproductos de la reacción.

(2) Formular matriz de decisión: los criterios se ingresaron como filas y las síntesis como columnas [21].

(3) Data: información disponible con el que se compararon todos los demás métodos se debe a la dificultad de encontrar información de la síntesis [21].

(4) Generar la matriz: se comparó cada concepto con el datos para cada criterio Estaban presentes tres escalas de nivel: Mejor (+ o 1), Igual (S o 0), Peor (- o -) [21].

(5) Evaluar las calificaciones: determinar el número de cada calificación para cada síntesis (+, S y -). Considere trasladar las buenas características de un concepto a otros diseños. Mirando la fuerza de conceptos altamente valorados [21].

(6) Repita los pasos 3 a 6: la matriz se vuelve a ejecutar, evaluar, etc. Hasta que un método de obtención surgió como un claro ganador con una muy alta clasificación general[21].

(1) El dato que se utilizará en la siguiente iteración debe ser el mayor + 's.

(2) El concepto eliminado debe ser el de mayor -'s.

2.2. Propiedades termodinámicas

Para evaluar el comportamiento termodinámico de la reacción es necesario recolectar las propiedades termodinámicas fisicoquímicas de las sustancias involucradas. Se buscará en la literatura para obtener dicha información como presión crítica, temperatura crítica, factor acéntrico, entropía y entalpía molares.

2.3. Planificación de los escenarios a simular

Primero se evaluará el comportamiento termodinámico de la reacción a condiciones estándar para tener un punto de referencia, de ahí se procederá a calcular la entalpía y energía de gibbs de la reacción desde 313.15 K hasta 453.15 K con incrementos de 20 K, todas a 1 bar. Posteriormente se hará cálculos a dichas temperaturas, pero con el efecto de la presión desde 1 bar hasta los 100 bares con incrementos de 10 bar.

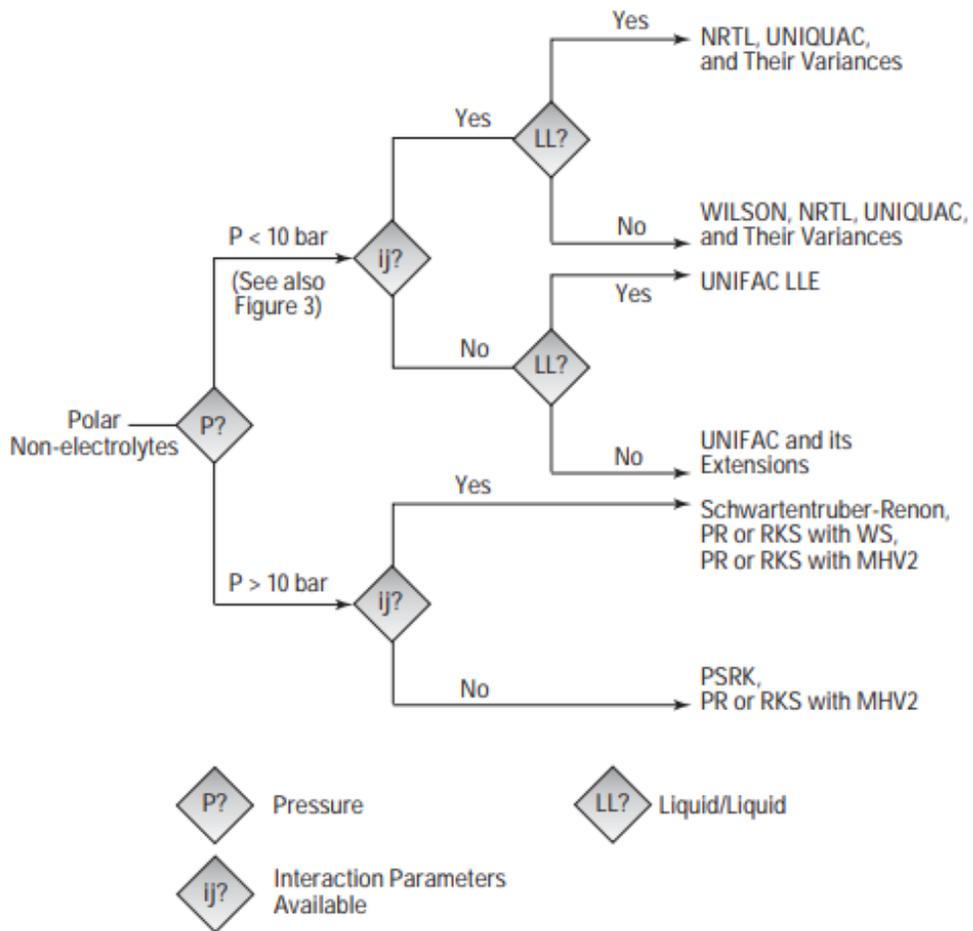
Esto incrementos fueron seleccionados para poder llevar a cabo la comparación de los resultados obtenidos en este trabajo de grado con el artículo científico *Thermodynamic and Chemical Equilibrium in the Carbonylation the Glycerol with Carbon Dioxide to Produce Glycerol Carbonate by Using Metal Oxide Nanoparticles as Catalyst* [18].

2.4. Simulación numérica de los escenarios

Antes de llevar a cabo el modelamiento termodinámico a diferentes temperaturas y presiones se debe analizar qué modelo termodinámico se debe aplicar por lo cual se empleó se tomó de referencia Don't Gamble with Physical Properties donde exponen el diagrama de flujo para elegir el correcto modelo termodinámico como se muestra en la Figura 8.

Figura 8.

Diagrama de flujo para elegir modelo termodinámico.

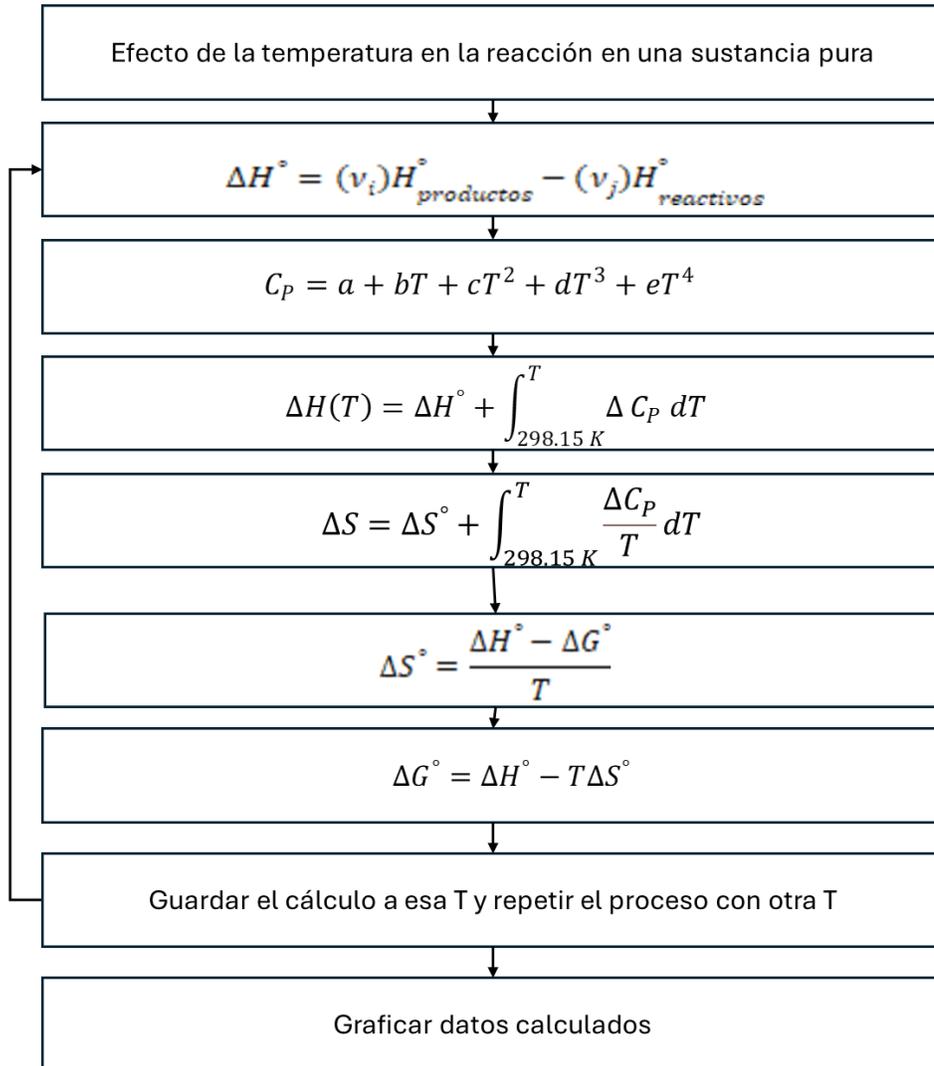


Nota. Diagrama de flujo para sustancias polar no electrolitos

Se realizará los cálculos y la simulación a diferentes temperaturas y presiones, estos resultados permiten encontrar las mejores condiciones para la reacción. Primero se analizará el efecto de la temperatura sobre la entalpia y la energía de gibbs de la reacción como se muestra en la Figura 8:

Figura 9.

Diagrama de flujo para el cálculo del efecto de temperatura.

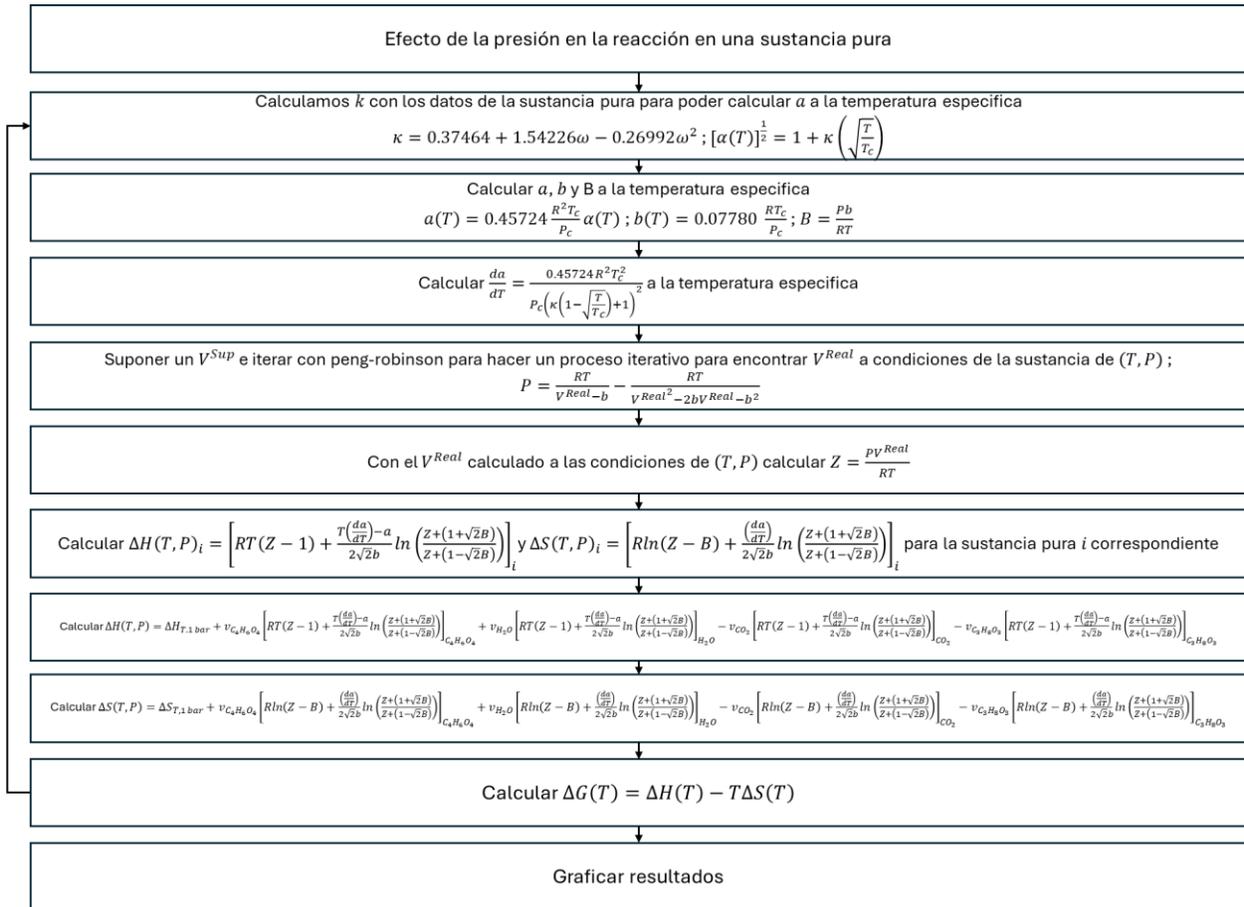


Nota. Diagrama de flujo de cálculo con efecto de temperatura

Posteriormente se procederá a analizar cómo influye la presión como se muestra en la Figura 9:

Figura 10.

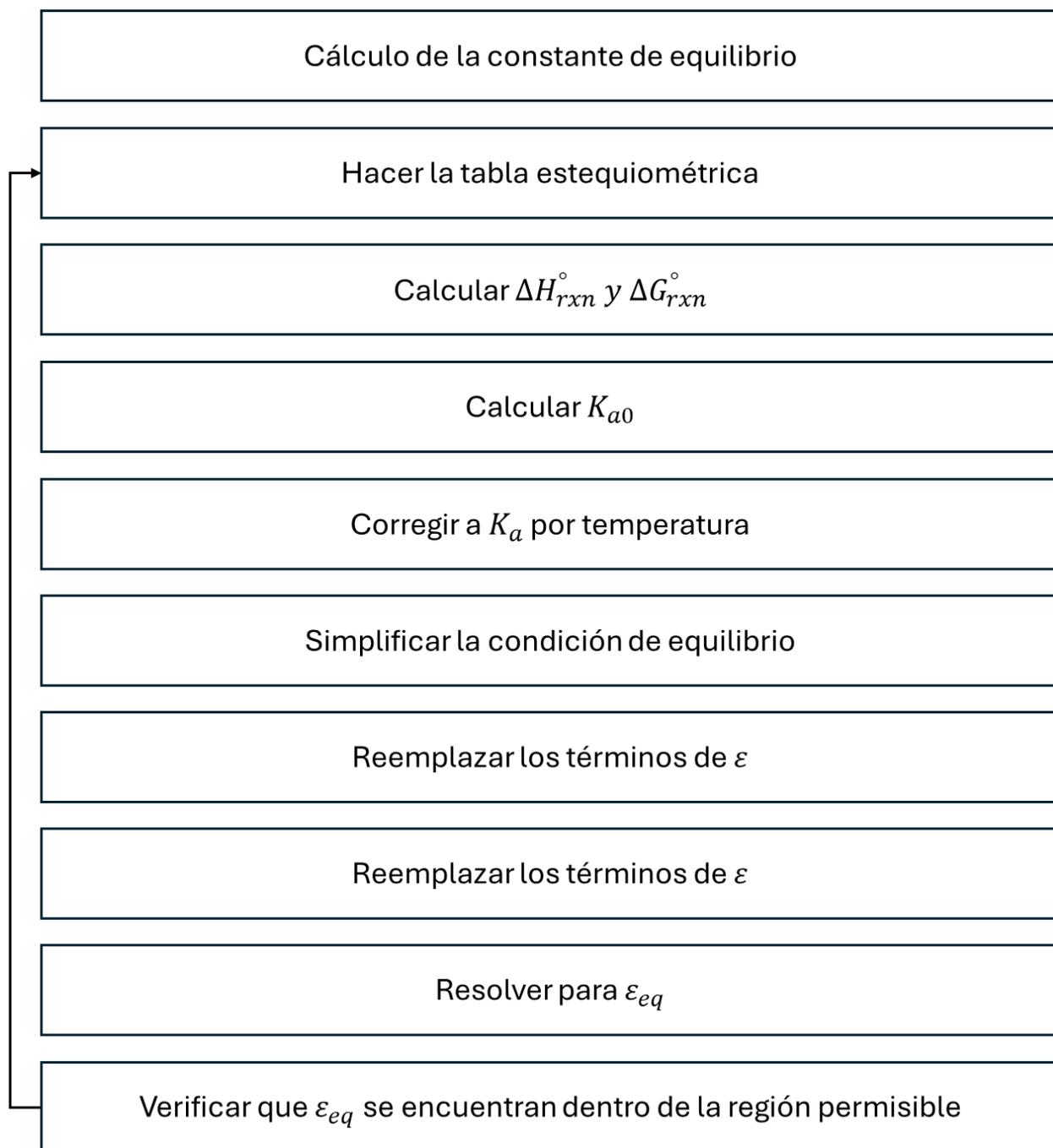
Diagrama de flujo para el cálculo del efecto de temperatura.



Nota. Diagrama de flujo de cálculo con efecto de la presión

Figura 11.

Diagrama de flujo para el cálculo de la constante de equilibrio.



Nota. Diagrama de flujo de cálculo constante de equilibrio y avance de la reacción

Se harán dos cálculos representativos, primero a condiciones estándar y el segundo a condiciones diferentes a estándar, esto se hace con el fin de mostrar el paso a paso para calcular a condiciones estándar, efecto de temperatura y efecto de la presión y sea una guía para futuras investigaciones; para las otras condiciones los datos se mostrarán en una tabla de resultados. Con los resultados se realizará un análisis termodinámico de la reacción con el objetivo de llegar al alcance de este proyecto el cual es determinar las condiciones de factibilidad del sistema reactivo seleccionado.

2.5. Selección del mejor escenario

En la etapa final se iniciará analizando los resultados obtenidos por la simulación, para determinar para determinar las mejores condiciones para la reacción se lleve a cabo. Además, se seleccionará un catalizador tomando criterios como conversión del glicerol, selección del carbonato de glicerol y rendimiento de carbonato de glicerol utilizando un ponderado para determinar el catalizador de mayor porcentaje.

3. RESULTADOS

Para el desarrollo del capítulo correspondiente a los análisis y resultados, se pretende realizar el procedimiento detallado de cada una de las etapas descritas en el capítulo 2 METODOLOGÍA, mostrando un paso a paso de un cálculo representativo con su respectivo análisis, para finalmente determinar la factibilidad de la reacción.

3.1. Selección del método de obtención

Tradicionalmente, la producción del carbonato de glicerol (GC) fue basada en la reacción entre glicerol y fosgeno o dióxido de carbono. Sin embargo, estos procesos han sido disueltos debido a la alta toxicidad e impactos negativos al medio ambiente. Por lo cual surge la necesidad de una investigación de reemplazar estos procesos con tecnologías sostenibles. Un acercamiento prometedor es la manufactura de carbonato de glicerol, una forma de obtenerlo es por transesterificación de glicerol con carbonato de dimetilo (DMC) u otros carbonatos orgánicos acíclicos. La ruta de transesterificación para la síntesis de carbonato de glicerol ha sido revisada extensamente y discutida por Sahani et al. Sin embargo, las materias primas como etano o carbonatos de dietilo necesarios para este enfoque son caros por lo cual la producción comercial de la ruta la hace menos provechosa. Por ejemplo, el DMC industrial cuesta aproximadamente tres veces el costo de metanol.

Alternativamente, GC puede ser producido a través de carbonilación de glicerol con urea. Esta reacción tomo mucho interés entre los investigadores porque la urea esta disponible a un bajo costo y la reacción se puede llevarse a cabo en la ausencia de un solvente. Sin embargo, no es amigable con el medio ambiente por sus subproductos como biuret e ácido isociánico son formados, y el amoniaco generado debe ser eliminado durante el curso de la reacción. Además, la producción de amoniaco como subproducto durante la reacción lo convierte en un obstáculo por lo cual es necesario llevar a cabo la reacción a baja presión para que el amoniaco se encuentre en estado gaseoso y poder eliminarlo con facilidad. De lo contrario, el alto volumen de amoníaco como subproducto reduce la selectividad y, por lo tanto, limita

el atractivo industrial de este proceso. Además, las altas temperaturas de reacción asociadas con catalizadores homogéneos que son difíciles de recuperar hacen que el enfoque sea menos sostenible.

Por otro lado, la carbonilación directa de glicerol con CO_2 para formar GC, se prefiere desde el punto de vista ambiental. Puntos de vista de protección y procesamiento químico sostenible. Utilizando CO_2 como fuente de carbonilo para este proceso se considera el enfoque más atractivo debido a que se reemplaza el fosgeno, que es tóxico y costoso, por CO_2 , que es barato y un gas de efecto invernadero, produciendo glicerol y agua como único subproducto.

La reacción del CO_2 con glicerol para producir GC, es un proceso atractivo ya que dos productos de desecho abundantes se transforman en un producto de alto valor. Sin embargo, esta ruta es bastante difícil debido a la baja reactividad de los dos sustratos, sin mencionar las limitaciones del equilibrio [22,53,61–67]. Además, en la mayoría de los estudios reportados, se ha empleado glicerol purificado como material de partida, pero el mayor desafío de la industria del biodiesel radica en la utilización de glicerol crudo para evitar los costosos protocolos de purificación. Sin embargo, si el proceso para la carbonilación selectiva de glicerol utilizando CO_2 como materia prima C_1 para producir carbonato de glicerol es optimizado para aplicaciones industriales a gran escala, sería muy gratificante. Además, el carbonato de glicerol es el más valioso de todos los productos conocidos de valorización del glicerol [15], [22][16], Además, el proceso de carbonilación contribuiría en gran medida a compensar millones de toneladas de CO_2 al año cuyo consumo actual por parte de la industria química sigue siendo insignificante [72]

Se toma la metodología de “A Methodology to Evaluate Process Sustainability” de Michael A. Gonzales llama GREENSCOPE la cual permite cuantificar la sostenibilidad con métricas de áreas como: eficiencia, energía, medio ambiente y economía. Estos determinan en general la sostenibilidad de un proceso químico [20].

Tabla 3.*Resultados de la matriz de decisión.*

Conceptos	Transesterificación de glicerol	Carbonilación de glicerol con urea	Carbonilación de glicerol con dióxido de carbono
Eficiencia	S	S	S
Energía	S	S	S
Económica	-	+	+
Medio ambiente	-	-	+
+	0	1	2
S	2	2	2
-	2	1	0

Nota. Diagrama de flujo de la matriz de decisión**3.1.1. Recolección de información**

Para la recolección de información fue necesario utilizar el artículo “Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol” el cual suministra los datos requeridos para el desarrollo del proyecto los cuales se pueden observar en la Figura 19. Estas contienen información requerida para el estudio termodinámico de cada sustancia, como entalpia, entropía, temperatura y presión crítica de la sustancia como se muestra a continuación:

Tabla 4.*Entalpia y entropía de formación.*

<i>Sustancias</i>	<i>Fase</i>	$\Delta H_f^\circ \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	$\Delta S_f^\circ \left(\frac{kJ}{mol} \right)$
$C_3H_8O_3$	<i>Gas</i>	-668.52	204.47
CO_2	<i>Gas</i>	-393.20	213.78
$C_4H_6O_4$	<i>Gas</i>	-785.32g	237.45i
H_2O	<i>Gas</i>	-285.83	69.950

Nota. En la figura se observa las propiedades de formación de las sustancias involucradas en la reacción. Tomado de: "Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol".

Tabla 5.*Constantes de cada sustancia involucrada.*

Sustancia	Fase	a	b	c	d	e
$C_3H_8O_3$	<i>Gas</i>	132.145	0.860	-0.002	$1.8 \cdot 10^{-6}$	0
CO_2	<i>Gas</i>	27.090	0.011	0.001	$-1.9 \cdot 10^{-6}$	$8.78 \cdot 10^{-9}$
$C_4H_6O_4$	<i>Gas</i>	6.970	-0.990	0.004	0	0
H_2O	<i>Gas</i>	92.053	-0.040	-0.0002	$5.34 \cdot 10^{-7}$	0

Nota. Constantes para calcular el calor específico del glicerol, dióxido de carbono, carbonato de glicerol y agua (Tao Wang, 2010).

3.1.2. Cálculos y análisis

Teniendo en cuenta la recolección de datos anteriormente descrita, se procede a realizar los cálculos requeridos para la evaluación termodinámica, adicional se deja en evidencia el procedimiento de cada uno de los cálculos mencionados. El modelamiento termodinámico matemático de las ecuaciones se desarrollará con las siguientes condiciones:

La reacción se lleva a cabo en fase gaseosa

Las sustancias involucradas son puras

Para la elección del modelo termodinámico se analizó el glicerol debido a que este sería nuestro reactivo límite debido a la abundancia que hay del dióxido de carbono en el mundo debido a que este es un desecho común de varias industrias. Esta es una sustancia polar no electrolito que se simulara de 1 bar a 100 bar donde se tiene los parámetros de interacción ij por lo cual siguiendo con el diagrama de flujo de la Figura 8 concluye que se puede utilizar Peng-Robinson o Soave Redlich-Kwong, para este trabajo solamente se analizara Peng-Robinson.

3.1.2.a. Efecto de la temperatura en las propiedades termodinámicas en sustancias puras. Primero debemos calcular la entalpía de la reacción a condiciones estándar las cuales están dadas por

Ecuación 52. Cálculo entalpía de formación.

$$\Delta H^\circ = (v_i)H_{f,Productos}^\circ - (v_j)H_{f,Productos}^\circ$$

Al reemplazar obtenemos

$$\Delta H^\circ = -9130 \frac{J}{mol}$$

Para calcular la entalpía de la reacción a una temperatura determinada en la misma fase se utilizaría la siguiente expresión

Ecuación 53. Cálculo entalpía a una temperatura específica.

$$\Delta H(T) = \Delta H^\circ + \int_{298.15 K}^T \Delta C_p dT$$

Para poder calcular debemos calcular el $\Delta C_p dT$ por lo cual este puede tomarse constante o como función de T , en este caso la tomaremos como función dependiente de la temperatura:

Ecuación 54. Cálculo del calor de específico a una temperatura específica.

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4$$

Antes de nada, debemos resolver la integrada para poder continuar:

Ecuación 55. Cálculo entalpía a una temperatura específica.

$$\Delta H(T) = \Delta H^\circ + \int_{T^\circ}^T a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 dT$$

Ecuación 56. Calculo entalpia a una temperatura especifica.

$$\Delta H(T) = \Delta H^\circ + \left(aT + b \frac{T^2}{2} + c \frac{T^3}{3} + d \frac{T^4}{4} + e \frac{T^5}{5} - \left(aT_1 + b \frac{T_1^2}{2} + c \frac{T_1^3}{3} + d \frac{T_1^4}{4} + e \frac{T_1^5}{5} \right) \right)$$

Ecuación 57. Calculo entalpia a una temperatura especifica.

$$\Delta H(T) = \Delta H^\circ + a(T - T^\circ) + \frac{b}{2}(T^2 - T^{\circ 2}) + \frac{c}{3}(T^3 - T^{\circ 3}) + \frac{d}{4}(T^4 - T^{\circ 4}) + \frac{e}{5}(T^5 - T^{\circ 5})$$

Sin embargo, se requiere las constantes a, b, c, d y e para cada de las sustancias involucradas en la reacción:

Tabla 6.

Constantes de cada sustancia involucrada.

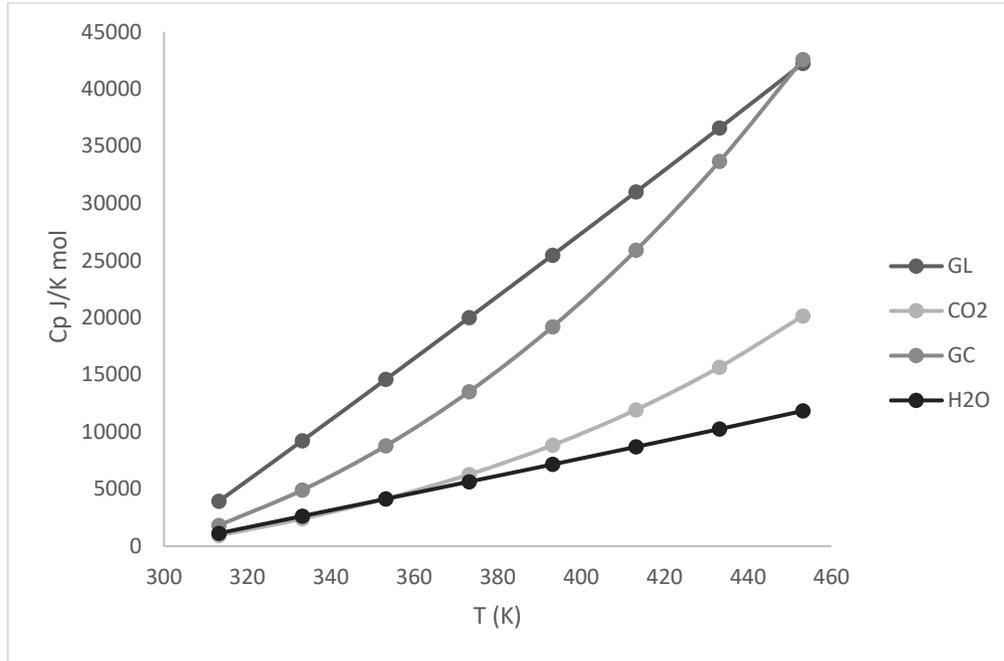
Sustancia	Fase	a	b	c	d	e
$C_3H_8O_3$	Gas	132.145	0.860	-0.002	$1.8 \cdot 10^{-6}$	0
CO_2	Gas	27.090	0.011	0.001	$-1.9 \cdot 10^{-6}$	$8.78 \cdot 10^{-9}$
$C_4H_6O_4$	Gas	6.970	-0.990	0.004	0	0
H_2O	Gas	92.053	-0.040	-0.0002	$5.34 \cdot 10^{-7}$	0

Nota. Constantes para calcular el calor específico del glicerol, dióxido de carbono, carbonato de glicerol y agua (Tao Wang, 2010).

Con los datos se calculó y grafico los calores específicos de las sustancias involucradas como se observa en la Figura 20.

Figura 12.

Comportamiento del calor específico a diferentes temperaturas.



Nota. Resultados del calor específico del dióxido de carbono, carbonato de glicerol y agua a diferentes temperaturas.

Se mostrará el paso a paso para calcular $\Delta H(313.15 K)$, primero se calcula el C_p de cada sustancia a la determinada temperatura que se desea evaluar:

Ecuación 58. Cálculo de calor específico a una temperatura específica.

$$\int C_p dT = a(T - T^\circ) + \frac{b}{2}(T^2 - T^{\circ 2}) + \frac{c}{3}(T^3 - T^{\circ 3}) + \frac{d}{4}(T^4 - T^{\circ 4}) + \frac{e}{5}(T^5 - T^{\circ 5})$$

$$C_{P,C_3H_8O_3}(313.15) = 3931.9065$$

$$C_{P,CO_2}(313.15) = 938.1809$$

$$C_{P,C_4H_6O_4}(313.15) = 1829.01069$$

$$C_{P,H_2O}(313.15) = 1130.7530$$

después se calcula el ΔH a la temperatura que se desea evaluar

Ecuación 59. Calculo entalpia a una temperatura especifica.

$$\Delta H(T) = \Delta H^\circ + (v_i) \int C_{P,Productos} dT - (v_j) \int C_{P,Reactivos} dT$$

$$\Delta H(313.15) = -11040 \frac{J}{mol}$$

repetiendo el mismo procedimiento para determinar ΔH a las siguientes temperaturas.

Tabla 7.

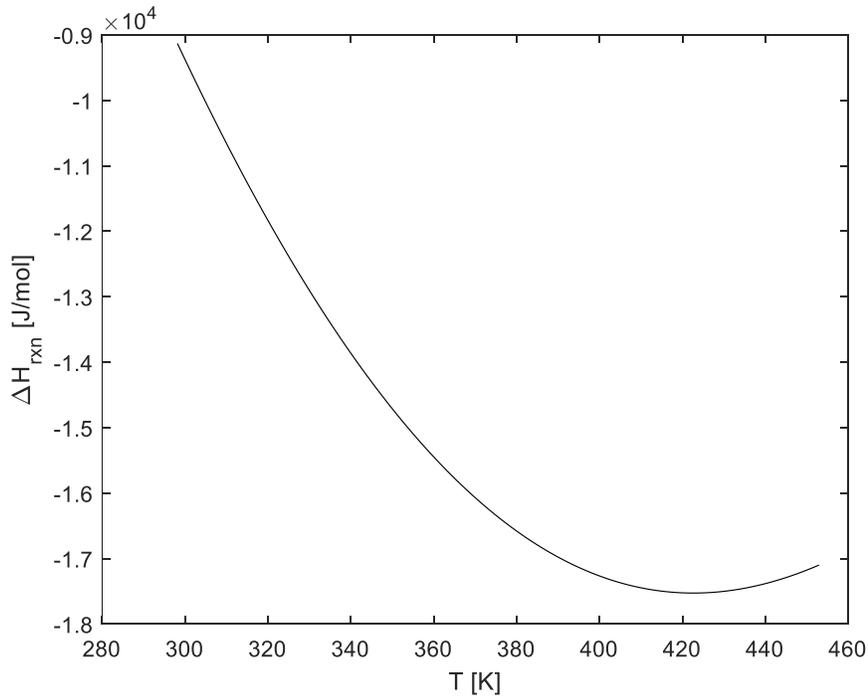
Calor especifico y entalpia a diferentes temperaturas.

T	$C_{P, C_3H_8O_3}$	C_{P, CO_2}	$C_{P, C_4H_6O_4}$	C_{P, H_2O}	$\Delta H(T)$
298.15	—	—	—	—	-9130
313.15	3931	938	1829	1130	-11040
333.15	9228	2399	4906	2633	-13227
353.15	14583	4155	8778	4135	-14955
373.15	19994	6275	13517	5641	-16241
393.15	25462	8838	19194	7157	-17079
413.15	30989	11934	25881	8690	-17481
433.15	36576	15663	33649	10247	-17470
453.15	42231	20138	42570	11835	-17104

Nota. Resultados del calor especifico y la entalpia del glicerol, dióxido de carbono, carbonato de glicerol y agua a diferentes temperaturas.

Figura 13.

Comportamiento de la entalpia a diferentes temperaturas.



Nota. Resultados de la entalpia de la reacción a diferentes temperaturas.

Para calcular la entropía a una temperatura determinada

Ecuación 60. Cálculo de entropía a una temperatura específica.

$$\Delta S = \Delta S^\circ + \int_{298.15 K}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Recordemos

Ecuación 61. Cálculo de entropía a una temperatura específica.

$$\Delta S = \Delta S^\circ + \int_{298.15 K}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Ecuación 62. Cálculo de C_p a una temperatura específica.

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4$$

por lo tanto

Ecuación 63. Cálculo de entropía a una temperatura específica.

$$\Delta S(T) = \Delta S^\circ + \int_{298.15\text{ K}}^T \frac{a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4}{T} dT$$

Ecuación 64. Cálculo de entropía a una temperatura específica.

$$\Delta S(T) = \Delta S^\circ + \int_{T^\circ}^T \frac{a}{T} + b + cT + dT^2 + eT^3 dT$$

Ecuación 65. Cálculo de entropía a una temperatura específica.

$$\Delta S(T) = \Delta S^\circ + \left(a \ln(T) + bT + \frac{cT^2}{2} + \frac{dT^3}{3} + \frac{eT^4}{4} - a \ln(T^\circ) - bT^\circ - \frac{cT^{\circ 2}}{2} - \frac{dT^{\circ 3}}{3} - \right.$$

Ecuación 66. Cálculo de entropía a una temperatura específica.

$$\Delta S(T) = \Delta S^\circ + \left(a \ln\left(\frac{T}{T^\circ}\right) + b(T - T^\circ) + \frac{c}{2}(T^2 - T^{\circ 2}) + \frac{d}{3}(T^3 - T^{\circ 3}) + \frac{e}{4}(T^4 - T^{\circ 4}) \right)$$

Sin embargo, se requiere las constantes a, b, c, d y e para cada de las sustancias involucradas en la reacción:

Tabla 8.

Constantes de cada sustancia involucrada.

Sustancia	Fase	a	b	c	d	e
$C_3H_8O_3$	Gas	132.145	0.860	-0.002	$1.8 \cdot 10^{-6}$	0
CO_2	Gas	27.090	0.011	0.001	$-1.9 \cdot 10^{-6}$	$8.78 \cdot 10^{-9}$
$C_4H_6O_4$	Gas	6.970	-0.990	0.004	0	0
H_2O	Gas	92.053	-0.040	-0.0002	$5.34 \cdot 10^{-7}$	0

Nota. Constantes para calcular el calor específico del glicerol, dióxido de carbono, carbonato de glicerol y agua.

Se mostrará el paso a paso para calcular $\Delta S(313.15\text{ K})$, se calcula el C_p de cada sustancia a la determinada temperatura que se desea evaluar:

Ecuación 67. Integral de C_p/T .

$$\int \frac{C_P}{T} = a \ln\left(\frac{T}{T^\circ}\right) + b(T - T^\circ) + \frac{c}{2}(T^2 - T^{\circ 2}) + \frac{d}{3}(T^3 - T^{\circ 3}) + \frac{e}{4}(T^4 - T^{\circ 4})$$

$$C_{P,C_3H_8O_3} = 12.8661$$

$$C_{P,CO_2}(313.15) = 3.0684$$

$$C_{P,C_4H_6O_4}(313.15) = 5.9799$$

$$C_{P,H_2O} = 3.7003$$

Determinar ΔS a la temperatura deseada:

Ecuación 68. Cálculo de entropía de formación.

$$\Delta S(T) = \Delta S^\circ + (v_i) \int \frac{C_{P,Productos}}{T} - (v_j) \int \frac{C_{P,Reactivos}}{T}$$

$$\Delta S(T) = -110856 \frac{J}{mol}$$

Tabla 9.

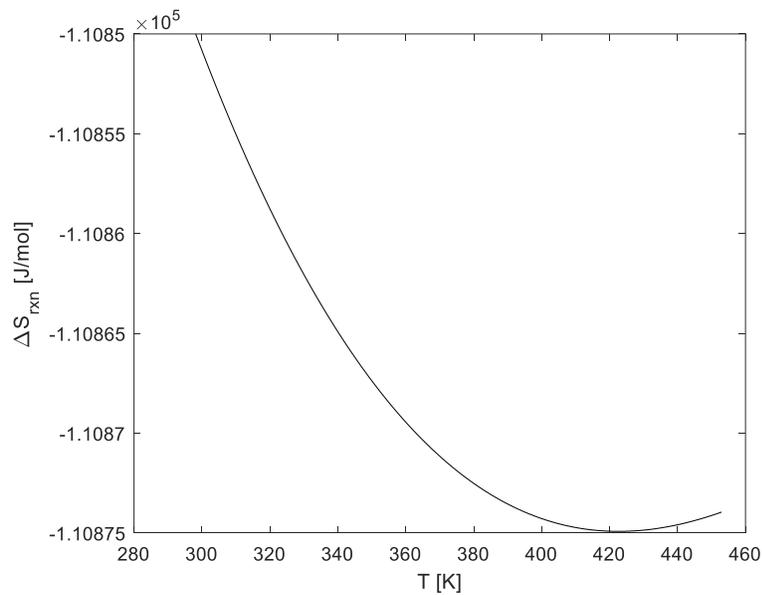
Calor específico y entropía a diferentes temperaturas.

T	$C_P, C_3H_8O_3$	C_P, CO_2	$C_P, C_4H_6O_4$	C_P, H_2O	$\Delta S(T)$
293.15	—	—	—	—	-110850
313.15	12.8661	3.0684	5.9799	3.7003	-110856
333.15	29.2606	7.5869	15.4930	8.3522	-110863
353.15	44.8694	12.7018	26.7690	12.7298	-110868
373.15	59.7742	18.5368	39.8106	16.8781	-110872
393.15	74.0482	25.2226	54.6201	20.8366	-110874
413.15	87.7580	32.8968	71.1995	24.6401	-110875
433.15	100.9648	41.0744	89.5506	28.3197	-110875
453.15	113.7256	51.7978	109.6749	31.9035	-110874

Nota. Resultados del calor específico y la entropía del glicerol, dióxido de carbono, carbonato de glicerol y agua a diferentes temperaturas.

Figura 14.

Comportamiento de la entropía a diferentes temperaturas.



Nota. Resultados de la entropía de la reacción a diferentes temperaturas.

Con esta información ahora es posible calcular ΔG°

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (69)$$

$$\Delta G^\circ = 34703596 \frac{J}{mol}$$

Tabla 10.

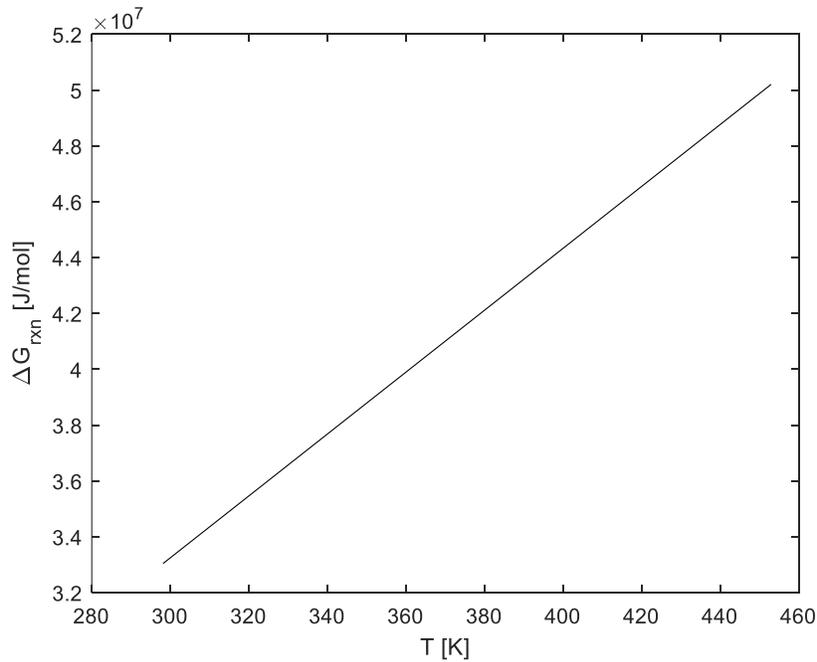
Entalpia, entropía y energía de gibbs a diferentes temperaturas.

$T(K)$	$\Delta H \left(\frac{J}{mol} \right)$	$\Delta S \left(\frac{J}{mol K} \right)$	$\Delta G \left(\frac{J}{mol} \right)$
298.15	-9130	-110850	33041798
313.15	-11040	-110856	34703596
333.15	-13217	-110863	36920791
353.15	-14955	-110868	39138105
373.15	-16241	-110872	41355504
393.15	-17079	-110874	43572960
413.15	-17481	-110875	45790449
433.15	-17472	-110875	48007946
453.15	-17093	-110874	50225435

Nota. Resultados de la entalpia, entropía y energía de gibbs a diferentes temperaturas.

Figura 15.

Comportamiento de la energía de gibbs a diferentes temperaturas.



Nota. Resultados de la energía de gibbs de la reacción a diferentes temperaturas.

Los resultados obtenidos al variar la temperatura muestran que (298.15K, 1 bar) $\Delta H = -9130 \frac{J}{mol}$ $\Delta S = -110850 \frac{J}{mol K}$ $\Delta G = 33063000 \frac{J}{mol}$ y para (453.15K, 1 bar) $\Delta H = -17128 \frac{J}{mol}$ $\Delta S = -110874 \frac{J}{mol K}$ $\Delta G = 50225435 \frac{J}{mol}$ dicho esto al aumentar 154.85 K la energía de gibbs incremento $17183637 \frac{J}{mol}$ por lo cual desfavorece aún más la reacción y la entalpia tuvo un descenso de $-7963 \frac{J}{mol}$ haciéndola más exotérmica.

3.1.2.b. Efecto de la presión de las propiedades termodinámicas en sustancias puras. Para calcular la entalpia de la reacción a una presión y temperatura determinada, está dada por:

Ecuación 70. Cálculo de entalpia a una presión específica.

$$\Delta H(T, P) = \Delta H_{T, 1 \text{ bar}} + \sum v_i \left[RT(Z - 1) + \frac{T(da/dt) - a}{2\sqrt{2}b} \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2}B)}{Z + (1 - \sqrt{2}B)} \right] \right]$$

sabiendo que

Ecuación 71. Factor de compresibilidad.

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

Ecuación 72. Cálculo de B.

$$B = \frac{Pb}{RT}$$

Ecuación 73. Cálculo de a .

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T)$$

Ecuación 74. Cálculo de b .

$$b(T) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

Ecuación 75. Cálculo de α .

$$[\alpha(T)]^{1/2} = 1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)$$

Ecuación 76. Cálculo de κ .

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

debemos obtener $\frac{da}{dT}$ por lo cual si reemplazamos Z y $\alpha(T)$ en $a(T)$, obtenemos:

Ecuación 77. Cálculo de a .

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} * \left(1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2$$

Ecuación 78. Cálculo de k .

$$\frac{d(k, T_c)}{dT} \left(\left(k \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) + 1 \right)^2 \right) = - \frac{k \left(k \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) + 1 \right)}{\sqrt{T_c} \sqrt{T}}$$

Ecuación 79. Cálculo de $\frac{da}{dT}$.

$$\frac{da}{dT} = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} * - \frac{k \left(k \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) + 1 \right)}{\sqrt{T_c} \sqrt{T}}$$

Ecuación 80. Cálculo de $\frac{da}{dT}$.

$$\frac{da}{dT} = \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{P_c \left(k \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) + 1 \right)^2}$$

Ecuación 81. Ecuación de estado de Peng-Robinson.

$$P = \frac{RT}{V^{Real} - b} - \frac{a\alpha}{V^{Real^2} + 2bV^{Real} - b^2}$$

Ecuación 82. Cálculo de a .

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

Ecuación 83. Cálculo de b .

$$b(T) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

Ecuación 84. Cálculo de α .

$$[\alpha(T)]^{1/2} = 1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)$$

Ecuación 85. Cálculo de κ .

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

Se mostrará el paso a paso para calcular $\Delta H(313.15\text{ K}, 1.013 * 10^{-4}\text{ bar})$ para el CO_2

Tabla 11.

Propiedades del dióxido de carbono.

Compuesto	P_c (bar)	T_c (K)	ω	v_i
CO_2	73.693	303.3	0.23894	1

Nota. Presión crítica, temperatura y factor de acentricidad del dióxido de carbón.

calculamos usando los datos previos

$$a(T) = 0.2484 \frac{\text{bar} * \text{m}^3}{\text{mol}^2}$$

$$b(T) = 2.662 * 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\kappa = 0.7277$$

$$\alpha(T) = 0.6295$$

Asumimos un V^{Sup} del proceso para posteriormente obtener el volumen real con el objetivo calcular el factor de compresibilidad Z del CO_2 :

$$V^{Sup} = 0.01 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

ahora se realizará un proceso iterativo suponiendo un volumen con el fin de encontrar el volumen real para obtener una presión a $1.013 * 10^{-4}\text{ bar}$ aplicando la ecuación de Peng-Robinson (48) obteniendo:

$$V^{Real} = 0.0524 \frac{m^3}{mol}$$

ahora procedemos a calcular Z

Ecuación 86. Ecuación para calcular Z .

$$Z = \frac{pV^{Real}}{RT}$$

$$Z = 0.9998$$

calculamos $\frac{da}{dT}$

$$\frac{da}{dT} = 0.6295$$

calculamos B

$$B = 5.0789 * 10^{-4}$$

resumiendo

Tabla 12.*Resultados para el dióxido de carbono.*

CO₂		
<i>T</i>	313.15	<i>K</i>
<i>P</i>	1.013 * 10 ⁻⁴ <i>bar</i>	<i>bar</i>
<i>R</i>	8.314472	$\frac{J}{mol\ K}$
<i>V^{Sup}</i>	0.01	$\frac{m^3}{mol}$
<i>ω</i>	0.23894	
<i>κ</i>	0.7277	
<i>α</i>	0.6295	
<i>T_c</i>	303.3	<i>K</i>
<i>P_c</i>	73.693	<i>bar</i>
<i>a</i>	5.484e-06	$\frac{bar\ m^6}{mol^2}$
<i>b</i>	2.66e-05	$\frac{m^3}{mol}$
<i>V^{Real}</i>	0.0524	$\frac{m^3}{mol}$
<i>Z</i>	0.9998	
$\frac{da}{dt}$	5.85e-04	
<i>B</i>	5.08e-04	

Nota. Resultados de volumen ideal, volumen real entre otras variables del dióxido de carbono a 1.013 * 10⁻⁴ *bar*.

Ecuación 87. Ecuación para calcular entalpia a una presión específica.

$$H_{CO_2}(313.15 K, 1.013 * 10^{-4} bar) = v_{CO_2} \left[RT(Z - 1) + \frac{T \left(\frac{da}{dt} \right) - a}{2\sqrt{2}b} \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2}B)}{Z + (1 - \sqrt{2}B)} \right] \right]_{CO_2}$$

$$\Delta H_{CO_2}(313.15 K, 1.013 * 10^{-4} bar) = -6.7673 * 10^3$$

se repite el mismo procedimiento para el $C_3H_8O_3$, $C_4H_6O_4$ y H_2O obteniendo lo siguiente:

Tabla 13.*Resultados para el glicerol.*

$C_3H_8O_3$		
T	313.15	K
P	$1.013 * 10^{-4} \text{ bar}$	bar
R	8.314472	$\frac{J}{\text{mol K}}$
V^{Sup}	0.01	$\frac{m^3}{\text{mol}}$
ω	1.50838	
κ	2.0868	
α	1.8334	
T_c	724.95	K
P_c	66.692	bar
a	4.5669e-05	$\frac{\text{bar m}^6}{\text{mol}^2}$
b	7.0315e-05	$\frac{m^3}{\text{mol}}$
V^{Real}	0.0019	$\frac{m^3}{\text{mol}}$
Z	0.0357	
$\frac{da}{dt}$	-0.0117	
B	0.0013	

Nota. Resultados de volumen ideal, volumen real entre otras variables del glicerol a $1.013 * 10^{-4} \text{ bar}$.

$$\Delta H_{C_3H_8O_3}(313.15\text{ K}, 1.013 \cdot 10^{-4}\text{ bar}) = -26.2114$$

Tabla 14.

Resultados para el agua.

<i>H₂O</i>		
<i>T</i>	313.15	<i>K</i>
<i>P</i>	1.013 * 10 ⁻⁴ <i>bar</i>	<i>bar</i>
<i>R</i>	8.314472	$\frac{J}{mol\ K}$
<i>V^{Sup}</i>	0.01	$\frac{m^3}{mol}$
<i>ω</i>	0.344	
<i>κ</i>	0.8732	
<i>α</i>	1.2226	
<i>T_c</i>	647.15	<i>K</i>
<i>P_c</i>	223.9	<i>bar</i>
<i>a</i>	7.229e-06	$\frac{bar\ m^6}{mol^2}$
<i>b</i>	1.87e-05	$\frac{m^3}{mol}$
<i>V^{Real}</i>	0.0522	$\frac{m^3}{mol}$
<i>Z</i>	0.9963	
$\frac{da}{dt}$	-0.001	
<i>B</i>	3.57e-4	

Nota. Resultados de volumen ideal, volumen real entre otras variables del agua a 1.013 * 10⁻⁴ *bar*.

$$\Delta H_{H_2O}(313.15 \text{ K}, 1.013 * 10^{-4} \text{ bar}) = -25.110884$$

Tabla 15.

Resultados para el carbonato de glicerol.

$C_4H_6O_4$		
T	313.15	K
P	$1.013 * 10^{-4} \text{ bar}$	bar
R	8.314472	$\frac{J}{\text{mol K}}$
V^{Sup}	0.01	$\frac{m^3}{\text{mol}}$
ω	0.1665	
κ	0.6239	
α	1.1762	
T_c	303.3	K
P_c	73.693	bar
a	3.064e-05	$\frac{\text{bar m}^6}{\text{mol}^2}$
b	7.97e-05	$\frac{m^3}{\text{mol}}$
V^{Real}	0.0516	$\frac{m^3}{\text{mol}}$
Z	0.9848	
$\frac{da}{dt}$	-0.003	
B	0.0015	

Nota. Resultados de volumen ideal, volumen real entre otras variables del carbonato del glicerol a $1.013 * 10^{-4} \text{ bar}$.

$$\Delta H_{C_4H_6O_4}(313.15 K, 1.013 * 10^{-4} bar) = -26.2119$$

ahora calculamos $\Delta H(313.15 K, 1.013 * 10^{-4} bar)$

Ecuación 88. Ecuación para calcular entalpia de CO₂ a una presión específica.

$$H_{CO_2} \Delta H(T, P) = \Delta H_{T, 1 bar} + \sum v_i \left[RT(Z - 1) + \frac{T \left(\frac{da}{dt} \right) - a}{2\sqrt{2}b} \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2}B)}{Z + (1 - \sqrt{2}B)} \right] \right]$$

Ecuación 89. Ecuación para calcular entalpia a una presión específica.

$$\Delta H(T, P) = \Delta H_{313.15 K, 1 bar} + v_{C_4H_6O_4} \Delta H_{C_4H_6O_4}(313.15 K, 1.013 * 10^{-4} bar) + v_{H_2O} \Delta H_{H_2O}(313.15 K, 0.3 bar) - v_{CO_2} \Delta H_{CO_2}(313.15 K, 1.013 * 10^{-4} bar) - v_{C_3H_8O_3} \Delta H_{C_3H_8O_3}(313.15 K, 1.013 * 10^{-4} bar)$$

$$\Delta H(313.15 K, 1.013 * 10^{-4} bar) = -6525 \frac{J}{mol}$$

ahora calculamos $\Delta S(313.15 K, 1.013 * 10^{-4} bar)$ para cada sustancia involucrada siguiendo el mismo procedimiento anteriormente mencionado obteniendo el siguiente resultado:

$$\Delta S_{CO_2}(313.15 K, 1.013 * 10^{-4} bar) = -8.41268 * 10^{-7} \frac{bar m^3}{mol K}$$

$$\Delta S_{C_3H_8O_3}(313.15 K, 1.013 * 10^{-4} bar) = -8.41255 * 10^{-7} \frac{bar m^3}{mol K}$$

$$\Delta S_{H_2O}(313.15 K, 1.013 * 10^{-4} bar) = -8.41268 * 10^{-7} \frac{bar m^3}{mol K}$$

$$\Delta S_{C_4H_6O_4}(313.15 K, 1.013 * 10^{-4} bar) = -8.41277 * 10^{-7} \frac{bar m^3}{mol K}$$

ahora calculamos $\Delta S(313.15 K, 1.013 * 10^{-4} bar)$ para la reacción

Ecuación 90. Ecuación para calcular entropía a una presión específica.

$$\Delta S(T, P) = \Delta S_{T,1 atm} + \sum v_i \left[R \ln(Z - B) + \frac{da/dt}{2\sqrt{2}b} \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2}B)}{Z + (1 - \sqrt{2}B)} \right] \right]$$

$$\Delta S(313.15 K, 1.013 * 10^{-4} bar) = -110.764 \frac{bar m^3}{mol K}$$

ahora procedemos a calcular el $\Delta G(313.15 K, 1.013 * 10^{-4} bar)$

Ecuación 91. Ecuación para calcular energía de Gibbs.

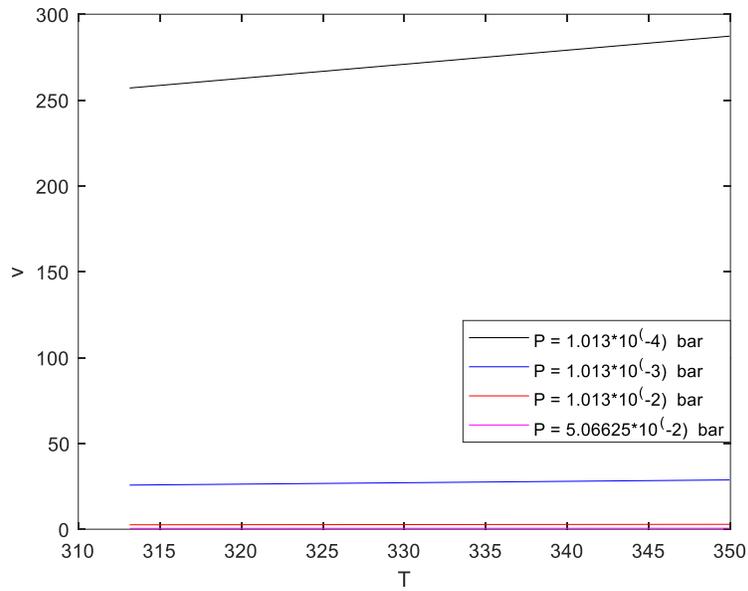
$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T)$$

$$\Delta G(313.15 K) = 34695300 \frac{J}{mol}$$

Según la metodología se repetiría el mismo procedimiento, pero variando la presión hasta 100 bares sin embargo mientras se realizaban los cálculos arrojaba un error en la iteración para hallar el V^{Real} del glicerol al superar los 0.79 bar por lo cual se decidió hacer un análisis de su volumen específico respecto a la presión como se muestra en la Figura 25, este refleja en los $5.06625 * 10^{-2} bar$ el volumen específico del glicerol es muy pequeño por lo cual se realizaron los cálculos hasta esa presión para comparar con el artículo científico "Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol" y justificando que al superar los 0.79 bar de presión habría un cambio de fase del glicerol a líquido no permitiendo utilizar la ecuación de Peng-Robinson por ende las simulaciones se llevaron a presiones al vacío entre $1.013 * 10^{-4} bar$ hasta $5.06625 * 10^{-2} bar$ obteniendo los resultados reflejados en la Figura 24

Figura 16.

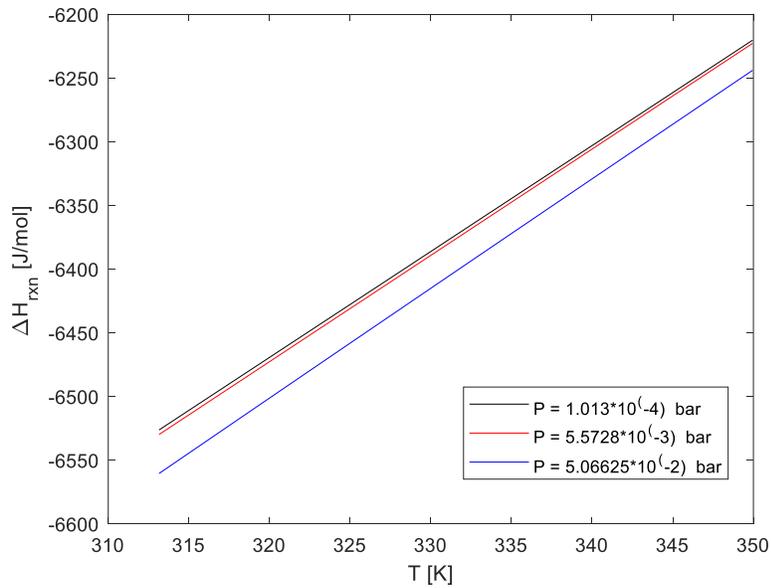
Comportamiento del volumen específico.



Nota. Comportamiento del volumen específico del glicerol.

Figura 17.

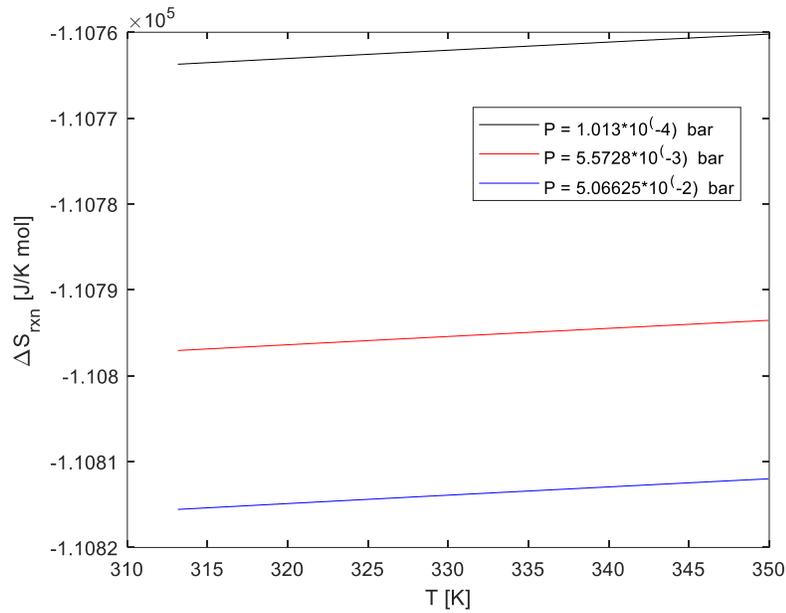
Comportamiento de la entalpia.



Nota. Resultados de la entalpia de la reacción a diferentes presiones.

Figura 18.

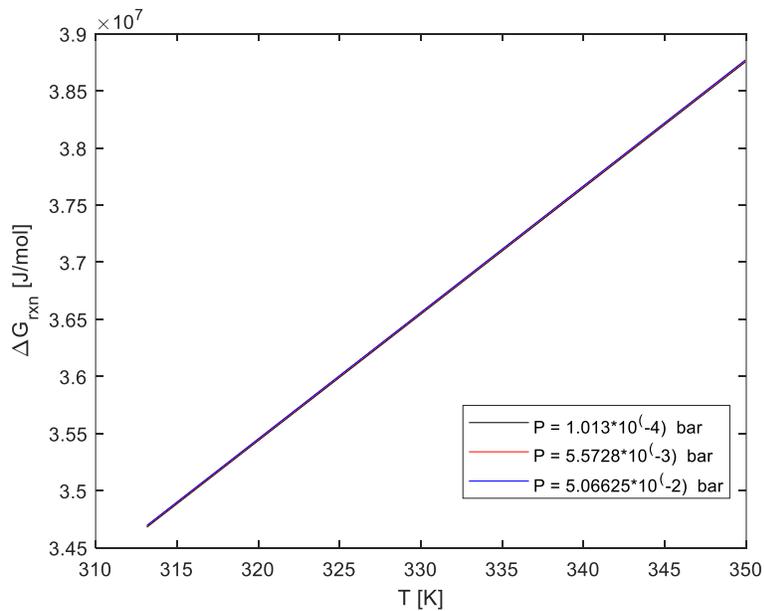
Comportamiento de la entropía.



Nota. Resultados de la entropía de la reacción a diferentes presiones.

Figura 19.

Comportamiento de la energía de gibbs.



Nota. Resultados de la energía de gibbs de la reacción a diferentes presiones.

Para el efecto de la presión se obtuvieron los siguientes resultados a

$$(313.15 \text{ K}, 1.013 * 10^{-4} \text{ bar}) \rightarrow \Delta H = -6525 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \Delta S = -110.764 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \Delta G = 34695300 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$(313.15 \text{ K}, 5.5728 * 10^{-3} \text{ bar}) \rightarrow \Delta H = -6530 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \Delta S = -110.797 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \Delta G = 34689600 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$(313.15 \text{ K}, 5.06625 * 10^{-2} \text{ bar}) \rightarrow \Delta H = -6560 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \Delta S = -110.816 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \Delta G = 34679100 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Dicho esto, el aumento de presión en la reacción disminuye la entalpia hasta $35 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ siendo todavía exotérmica y la energía de gibbs redujo $16200 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ haciendo más favorable la reacción sin embargo aun así ($\Delta G > 0$). En estos términos la reacción es una reacción exotérmica y no espontanea a las condiciones evaluadas por lo cual no es probable que ocurra estas condiciones evaluadas.

Se debe recordar lo siguiente:

Tabla 16.

Condiciones para la reacción ser espontanea.

	$\Delta H < 0$	$\Delta H > 0$
$\Delta S > 0$	Espontánea a todas las T ($\Delta G < 0$)	Espontánea a altas T ($\Delta G < 0$)
$\Delta S < 0$	Espontánea a bajas T ($\Delta G < 0$)	No espontánea a todas las T ($\Delta G > 0$)

Nota. *Condiciones de la entropía y entalpia para considerarse la reacción espontanea.*

También según las simulaciones se puede observar que la temperatura tiene un mayor efecto en la reacción en comparación de la presión estoy es debido a que el

glicerol es sensible al cambio de presiones, este al superar los 0.79 bar cambiaria de fase por lo cual no podríamos seguir aplicando Peng-Robinson.

Como se muestra aun así requiere un gran aporte energético para activarla esto se da porque la molécula CO_2 es una molécula inerte y el glicerol no posee un elevado contenido de energía de gibbs solo $279.374 \frac{J}{mol}$, razón por la cual el desarrollo de catalizadores apropiados es clave para tener éxito.

Un número significativo de catalizadores homogéneos e heterogéneos han sido investigados en la literatura, en la siguiente tabla muestra la temperatura y el deshidratante empleado para obtener los siguientes resultados:

Tabla 17.**Catalizadores.**

Catalizador	Sistema	Temperatura de Reacción (°C)	Presión Inicial (MPa)	Deshidratante	% Conversión de Glicerol	% Selección de Carbonato de Glicerol	% Rendimiento de Carbonato de Glicerol	Ponderado	Referencia
n-Bu ₂ Sn(OMe) ₂	Homogeneo	177	5	Tamices moleculare	2.3		20	11.15	18
La ₂ O ₃	Heterogeneo	160	4.5	Adiponitrilo	58	17		37.5	91
Biochar	Heterogeneo	160	3	Acetonitrilo				0	85
La ₂ O ₂ CO ₃ -ZnO	Heterogeneo	150	5.5		6.9		6.1	6.5	84
Au/ZnWO ₄ -ZnO	Heterogeneo	150	5		7.3	100	10.6	39.3	83
Cu/La ₂ O ₃	Heterogeneo	150	7	Acetonitrilo	33.4	48.9		41.2	81
La ₂ O ₂ CO ₃ /ZnO	Heterogeneo	170	4	Acetonitrilo	30.3		14.3	22.3	19
Zn-Al-La oxides	Heterogeneo	170	4	Acetonitrilo	30.4	43.8	13.3	29.2	22
Ce _{0.98} Zr _{0.02} O ₂	Heterogeneo	150	3	2-cianopiridina	40.9		36.3	38.6	82
La ₂ O ₂ CO ₃ /ZnO	Heterogeneo	170	4	Acetonitrilo	24.3	59.2	14.4	32.6	77
CeO ₂	Heterogeneo	150	4	2-cianopiridina	38		33.3	35.65	8

Nota. Catalizadores heterogéneos promotores.

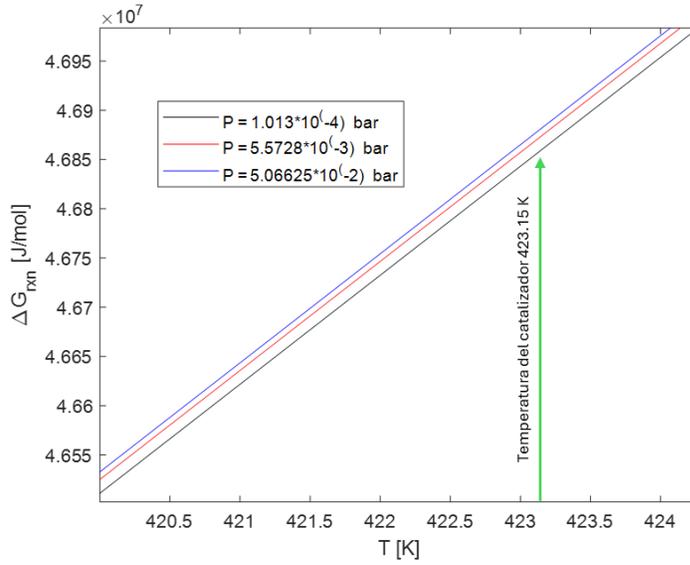
Los sistemas homogéneos exponen conversiones y selectividades prometedoras sin embargo sus desafíos en la separación y su reciclamiento sumado a las complejidades de la corrosión de los reactores hacen que los procesos sean menos atractivos.

A diferencia, los sistemas heterogéneos ofrecen una fácil recuperación y reciclamiento del catalizador donde evita costosos protocolos de separación y purificación de productos y, al mismo tiempo, ofrece rendimientos competitivos de carbonato de glicerol.

Se realizó un ponderado de conversión, selección y rendimiento como criterio estadístico de los catalizadores del cual el Au/ZnWO₄-ZnO fue el que obtuvo 39.3% siendo el más alto entre los demás catalizadores. Por otra parte, la temperatura operativa del catalizador es 150°C (423.15K) como se muestra a continuación en las siguientes Figura 29 y Figura 30.

Figura 20.

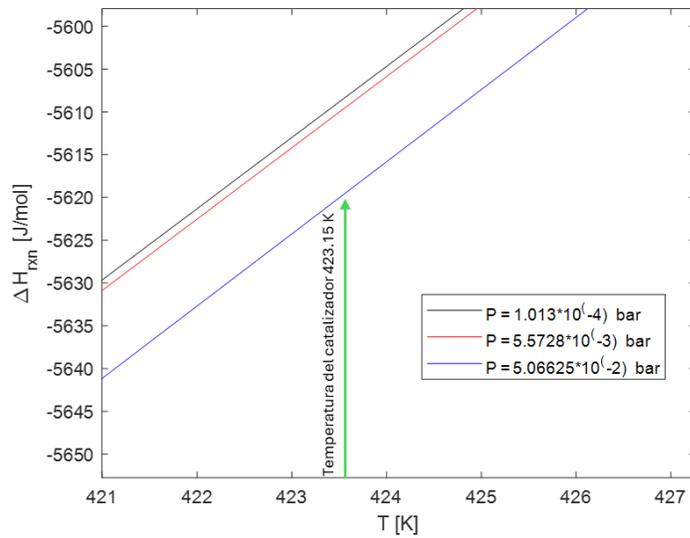
Energía de gibbs del catalizador.



Nota. Energía de gibbs del catalizador a temperatura de reacción

Figura 21.

Entalpia del catalizador.



Nota. Entalpia del catalizador a temperatura de reacción

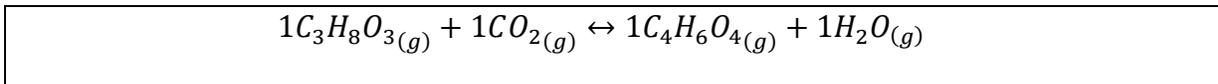
Los resultados obtenidos difieren del artículo Thermodynamic and Chemical Equilibrium in the Carbonylation the Glycerol with Carbon Dioxide to Produce Glycerol Carbonate by Using Metal Oxide Nanoparticles as Catalyst esto es debido a que el artículo no especifica que modelo termodinámico, sin embargo, la tendencia de las propiedades termodinámicas es similares debido al efecto de presión y temperatura.

Para el equilibrio químico debemos recordar la reacción química:

Ecuación 92. Reacción química de carbonato de glicerol con dióxido de carbono.



Los coeficientes estequiométricos son 1 a 1 como se comentó anteriormente, por lo tanto:



Después se realiza su tabla estequiométrica obteniendo:

Tabla 18.

Tabla estequiométrica.

Sustancia	Moles iniciales $n_{i0}(t = 0)$	Cambio por Rxn	Moles finales $n_i(t \rightarrow \infty)$	Permisible $n_i(\varepsilon) \geq 0$
$C_3H_8O_3(g)$	$n_{C_3H_8O_30}$	$-[v_{C_3H_8O_3}]\varepsilon$	$n_{C_3H_8O_30} - [v_{C_3H_8O_3}]\varepsilon$	$\varepsilon \leq n_{C_3H_8O_30}/[v_{C_3H_8O_3}]$
$CO_2(g)$	n_{CO_20}	$-[v_{CO_2}]\varepsilon$	$n_{CO_20} - [v_{CO_2}]\varepsilon$	$\varepsilon \leq n_{CO_20}/[v_{CO_2}]$
$C_4H_6O_4(g)$	$n_{C_4H_6O_40}$	$+ [v_{C_4H_6O_4}]\varepsilon$	$n_{C_4H_6O_40} + [v_{C_4H_6O_4}]\varepsilon$	$\varepsilon \geq n_{C_4H_6O_40}/[v_{C_4H_6O_4}]$
$H_2O(g)$	n_{H_2O0}	$+ [v_{H_2O}]\varepsilon$	$n_{H_2O0} + [v_{H_2O}]\varepsilon$	$\varepsilon \geq -n_{H_2O0}/[v_{H_2O}]$
TOTAL	$n_{Total,0}$	$+\delta\varepsilon$	$n_{Total,0} + \delta\varepsilon$	$\varepsilon \geq -n_{Total,0}/\delta$

Nota. Tabla estequiométrica generalizada.

En este trabajo de grado los numero totales de moles no cambia ($\partial = 0$) y solo se alimentarán los reactivos con $n_{C_3H_8O_3} = 1 \text{ mol}$ y $n_{CO_2} = 1 \text{ mol}$ por lo tanto la expresión quedaría así:

Tabla 19.

Tabla estequiométrica.

Sustancia	Moles iniciales $n_{i_0}(t = 0)$	Cambio por Rxn	Moles finales $n_i(t \rightarrow \infty)$
$C_3H_8O_3(g)$	1	$-\varepsilon$	$1 - \varepsilon$
$CO_2(g)$	1	$-\varepsilon$	$1 - \varepsilon$
$C_4H_6O_4(g)$	0	ε	ε
$H_2O(g)$	0	ε	ε

Nota. *Tabla estequiométrica al detalle.*

Se procede a calcular K_{a_0} :

Ecuación 93. Constante de equilibrio

$$K_{a_0} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{Rxn}^\circ}{RT_0}\right)$$

$K_{a_0} = 6.4479e - 05$

Después procedemos hacer la corrección K_a por temperatura:

Ecuación 94. Corrección de la constante de equilibrio.

$$\ln\left(\frac{K_a}{K_{a_0}}\right) = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{Rxn}}{RT^2} dT$$

Sabiendo anteriormente que:

Ecuación 95. Cálculo de la entalpía a una temperatura.

$$\Delta H_{Rxn}(T) = \Delta H^\circ + a(T - T^\circ) + \frac{b}{2}(T^2 - T^{\circ 2}) + \frac{c}{3}(T^3 - T^{\circ 3}) + \frac{d}{4}(T - T^{\circ 4}) + \frac{e}{5}(T^5 - T^{\circ 5})$$

Por lo tanto:

Ecuación 96. Corrección de la constante de equilibrio.

$$\ln\left(\frac{K_a}{K_{a_0}}\right) = \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^\circ + a(T - T^\circ) + \frac{b}{2}(T^2 - T^{\circ 2}) + \frac{c}{3}(T^3 - T^{\circ 3}) + \frac{d}{4}(T - T^{\circ 4}) + \frac{e}{5}(T^5 - T^{\circ 5})}{T^2} dT$$

Ecuación 97. Corrección de la constante de equilibrio.

$$K_a = K_{a_0} \exp\left(\frac{1}{R} \int_{T_0}^T \left(\frac{\Delta H^\circ + a(T - T^\circ) + \frac{b}{2}(T^2 - T^{\circ 2}) + \frac{c}{3}(T^3 - T^{\circ 3}) + \frac{d}{4}(T - T^{\circ 4}) + \frac{e}{5}(T^5 - T^{\circ 5})}{T^2}\right) dT\right)$$

Por lo tanto:

$K_a = 0.0297$

K_a para una temperatura y presión específica está dada por la siguiente ecuación:

Ecuación 98. Cálculo de la constante de equilibrio.

$$K_a(T, P) \equiv \prod_{i=1}^c a_i^{v_i}$$

Sin embargo, debemos analizar el estado de las sustancias involucradas en la reacción:

Tabla 20.

Tabla de actividad de la especie.

Fase (T, P)	Estado estándar (T, P = 1 bar)	Actividad de la especie
Gas puro	$G_i^\circ = G_i^v(T, P = 1)$	$a_i = P/(1 \text{ bar})$
Especies en una mezcla gaseosa	$G_i^\circ = G_i^v(T, P = 1)$	$a_i = y_i \phi_i P/(1 \text{ bar})$ $a_i = y_i P/(1 \text{ bar})$ $a_i = p_i/(1 \text{ bar})$
Líquido puro	$G_i^\circ = G_i^l(T, P = 1)$	$a_i = 1$
Especies en una mezcla líquida	$G_i^\circ = G_i^l(T, P = 1)$	$a_i = x_i y_i f_i$ $a_i = x_i y_i$
Sólido puro	$G_i^\circ = G_i^s(T, P = 1)$	$a_i = 1$
Mezcla sólida mecánica	$G_i^\circ = G_i^s(T, P = 1)$	$a_i = 1$

Nota. Tabla de actividad de la especie según su estado, su fase, si es mezcla o sustancia pura.

En nuestro caso está en fase gaseosa por lo cual quedaría:

Ecuación 99. Cálculo de la constante de equilibrio.

$$K_a(T, P) \equiv \prod_{i=1}^c \left(\frac{y_i \phi_i P}{P_o} \right)^{v_i}$$

Por lo tanto:

Ecuación 100. Cálculo de la constante de equilibrio.

$$K_a(T, P) = \left(\frac{n_C^c * n_D^d}{n_A^a * n_B^b} \right) * \left(\frac{\phi_C^c * \phi_D^d}{\phi_A^a * \phi_B^b} \right) * (P)^\delta * \left(\frac{1}{n_{tot}} \right)^\delta$$

Para nuestro caso de trabajo quedaría de la siguiente manera:

Ecuación 101. Cálculo de la constante de equilibrio.

$$K_a = \left(\frac{n_{C_4H_6O_4}^{v_{C_4H_6O_4}} * n_{H_2O}^{v_{H_2O}}}{n_{C_3H_8O_3}^{v_{C_3H_8O_3}} * n_{CO_2}^{v_{CO_2}}} \right) * \left(\frac{\phi_{C_4H_6O_4}^{v_{C_4H_6O_4}} * \phi_{H_2O}^{v_{H_2O}}}{\phi_{C_3H_8O_3}^{v_{C_3H_8O_3}} * \phi_{CO_2}^{v_{CO_2}}} \right) * (P)^\delta * \left(\frac{1}{n_{tot}} \right)^\delta$$

Debido al análisis previo donde observamos que el glicerol es muy sensible al aumentar la presión asumimos un estado de gas ideal ($P = 1 \text{ atm}$), quedando:

Ecuación 102. Cálculo de la constante de equilibrio.

$$K_a = \left(\frac{n_{C_4H_6O_4} * n_{H_2O}}{n_{C_3H_8O_3} * n_{CO_2}} \right)$$

Utilizando las ecuaciones definidas en la tabla estequiométrica para los moles finales obtenemos:

Ecuación 103. Cálculo de la constante de equilibrio.

$$K_a = \left(\frac{n_{C_3H_8O_3} \varepsilon * n_{C_3H_8O_3} \varepsilon}{n_{C_3H_8O_3} (1 - \varepsilon) * (n_{CO_2} - n_{C_3H_8O_3} \varepsilon)} \right)$$

Recordemos que solo se alimentarán los reactivos con $n_{C_3H_8O_3} = 1 \text{ mol}$ y $n_{CO_2} = 1 \text{ mol}$ por lo tanto la expresión quedaría así:

Ecuación 104. Cálculo de la constante de equilibrio.

$$K_a = \left(\frac{\varepsilon^2}{(1 - \varepsilon) * (1 - \varepsilon)} \right)$$

Desarrollamos:

Ecuación 105. Cálculo de la constante de equilibrio.

$$K_a = \left(\frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 - 2\varepsilon + 1} \right)$$

Si igualamos a 0 obtenemos:

Ecuación 106. Cálculo de la constante de equilibrio.

$$0 = (K_a - 1)\varepsilon^2 - 2K_a\varepsilon + K_a$$

Podemos observar que la ecuación (110) es una ecuación cuadrática al hacer la siguiente comparación:

Ecuación 107. Ecuación de una cuadrática.

$$0 = ax^2 + bx + c$$

Donde:

$$a = (K_a - 1)$$

$$b = -2K_a$$

$$c = K_a$$

$$x = \varepsilon$$

Solucionamos la cuadrática

Ecuación 108. Ecuación para solucionar una cuadrática.

$$x_{1,2} = \frac{-b \mp \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

debemos recordar al ser una cuadrática nos dará dos soluciones

$$\varepsilon_1 = -0.2081$$

$$\varepsilon_2 = 0.1470$$

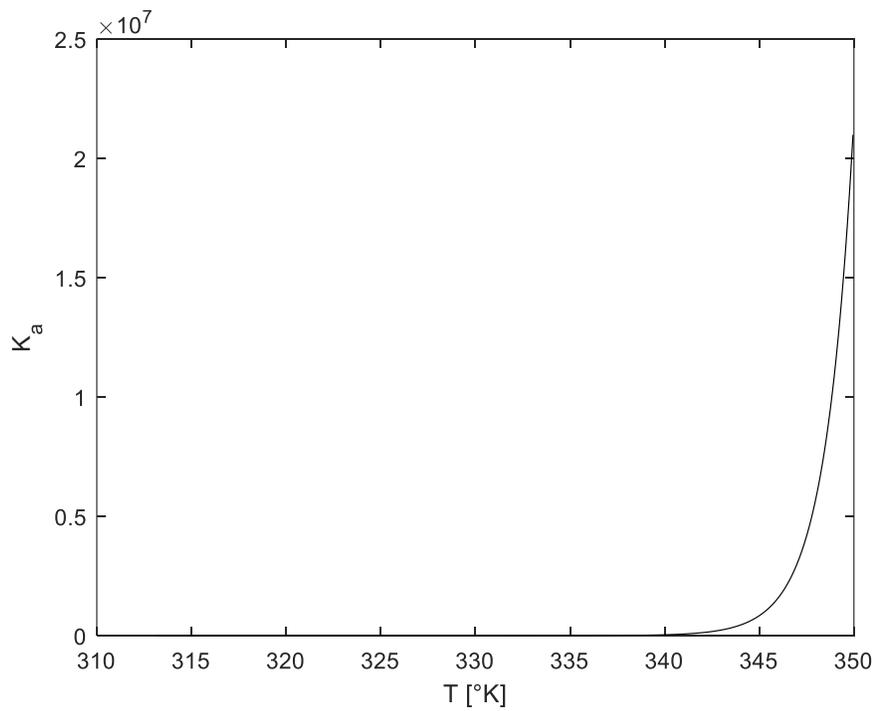
sin embargo, la solución real debe estar entre 0 y 1 por lo tanto:

$$\varepsilon = 0.1470$$

Repetimos el mismo proceso a diferentes temperaturas obteniendo las siguientes graficas:

Figura 22.

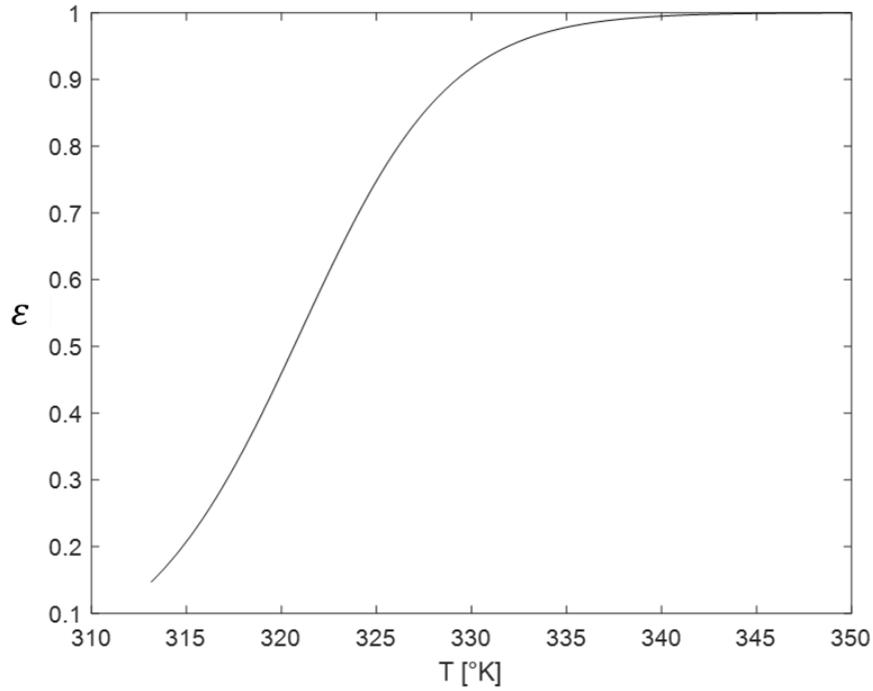
Constante de equilibrio.



Nota. Constante de equilibrio a diferentes temperaturas.

Figura 23.

Avance de la reacción.



Nota. Avance de la reacción a diferentes temperaturas

Ecuación 109. Ecuación de gibbs.

$$-\Delta G_{Rxn}^{\circ} = RT_0 \sum v_i \ln a_i = RT_0 \ln \prod a_{i_0}^{v_i}$$

Ecuación 110. Ecuación de gibbs.

$$\frac{-\Delta G_{Rxn}^{\circ}}{RT_0} = \ln \prod a_{i_0}^{v_i}$$

Ecuación 111. Ecuación de gibbs.

$$\frac{-\Delta G_{Rxn}^{\circ}}{RT_0} = \ln \left(\frac{a_{C_4H_6O_4}^{v_{C_4H_6O_4}} * a_{H_2O}^{v_{H_2O}}}{a_{C_3H_8O_3}^{v_{C_3H_8O_3}} * a_{CO_2}^{v_{CO_2}}} \right)$$

Ecuación 112. Ecuación de gibbs.

$$\frac{-\Delta G_{Rxn}^{\circ}}{RT_0} = \ln \left(\frac{a_{C_4H_6O_4}^{v_{C_4H_6O_4}} * a_{H_2O}^{v_{H_2O}}}{a_{C_3H_8O_3}^{v_{C_3H_8O_3}} * a_{CO_2}^{v_{CO_2}}} \right)$$

Ecuación 113. Ecuación de gibbs.

$$K_a = \ln \left(\frac{a_{C_4H_6O_4}^{v_{C_4H_6O_4}} * a_{H_2O}^{v_{H_2O}}}{a_{C_3H_8O_3}^{v_{C_3H_8O_3}} * a_{CO_2}^{v_{CO_2}}} \right)$$

Corrección de K_a por temperatura de Gibbs-Helmholtz

Ecuación 114. Corrección de K_a por temperatura de Gibbs-Helmholtz.

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{RT} \right)_P = -\frac{H}{RT^2}$$

Ecuación 115. Corrección de K_a por temperatura de Gibbs-Helmholtz.

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\sum v_i G_i}{RT} \right)_P = -\frac{\sum v_i H_i}{RT^2}$$

Ecuación 116. Corrección de K_a por temperatura de Gibbs-Helmholtz.

$$\left(\frac{\Delta G_{rxn}}{RT} \right)_P = -\ln(K_a)$$

Ecuación 117. Corrección de K_a por temperatura de Gibbs-Helmholtz.

$$\int_{K_{a0}}^{K_a} d(\ln K_a) = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{rxn}}{RT^2} dT$$

Ecuación 118. Corrección de K_a por temperatura de Gibbs-Helmholtz.

$$\ln \left(\frac{K_a}{K_{a0}} \right) = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{rxn}}{RT^2} dT$$

Si ΔH_{rxn} es constante

Ecuación 119. Corrección de K_a por temperatura de Gibbs-Helmholtz.

$$\ln\left(\frac{K_a}{K_{a_0}}\right) = \frac{\Delta H_{rxn}}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

Ecuación 120. Corrección de K_a por temperatura de Gibbs-Helmholtz.

$$K_a(T, P) \equiv \prod_{i=1}^c a_i^{v_i}$$

Ecuación 121. Ecuación de a_i .

$$a_i = \frac{f_i(T, P, \text{composicion}_i)}{f_i^o(T, P = 1, \text{composicion}_i^o = 1)}$$

Tabla 21.

Tabla de actividad de la especie.

Fase (T, P)	Estado estándar (T, P = 1 bar)	Actividad de la especie
Gas puro	$G_i^\circ = G_i^v(T, P = 1)$	$a_i = P/(1 \text{ bar})$
Especies en una mezcla gaseosa	$G_i^\circ = G_i^v(T, P = 1)$	$a_i = y_i \phi_i P / (1 \text{ bar})$ $a_i = y_i P / (1 \text{ bar})$ $a_i = p_i / (1 \text{ bar})$
Líquido puro	$G_i^\circ = G_i^l(T, P = 1)$	$a_i = 1$
Especies en una mezcla líquida	$G_i^\circ = G_i^l(T, P = 1)$	$a_i = x_i y_i f_i$ $a_i = x_i y_i$
Sólido puro	$G_i^\circ = G_i^s(T, P = 1)$	$a_i = 1$
Mezcla sólida mecánica	$G_i^\circ = G_i^s(T, P = 1)$	$a_i = 1$

Nota. Tabla de actividad de la especie según su estado, su fase, si es mezcla o sustancia pura.

Para reacciones en fase gaseosa

Ecuación 122. Ecuación de K_a .

$$K_a(T, P) = \prod_{i=1}^c \left(\frac{\phi_i y_i P}{P_o} \right)^{v_i}$$

Ecuación 123. Ecuación de K_a .

$$K_a(T, P) = K_y K_\phi P^\delta$$

Ecuación 124. Ecuación de K_a .

$$K_a(T, P) - K_y K_\phi P^\delta = 0$$

Ecuación 125. Ecuación de K_a .

$$K_a(T, P, y_i) = 0$$

Ecuación 126. Ecuación de K_a .

$$y_i = \frac{n_i}{n_{Total}} = \frac{n_{i0} + v_i \varepsilon}{n_{Total0} + \partial \varepsilon}$$

Ecuación 127. Ecuación de K_a .

$$K_a = \left(\frac{n_{C_4H_6O_4}^{v_{C_4H_6O_4}} * n_{H_2O}^{v_{H_2O}}}{n_{C_4H_6O_4o}^{v_{C_4H_6O_4o}} * n_{H_2Oo}^{v_{H_2Oo}}} \right) * \left(\frac{\phi_{C_4H_6O_4}^{v_{C_4H_6O_4}} * \phi_{H_2O}^{v_{H_2O}}}{\phi_{C_4H_6O_4o}^{v_{C_4H_6O_4o}} * \phi_{H_2Oo}^{v_{H_2Oo}}} \right) * (P)^\delta * \left(\frac{1}{n_{tot}} \right)^\delta$$

Ecuación 128. Condición para un equilibrio químico.

$$F(T, P, \varepsilon) = 0$$

a T y P constantes especificadas

Ecuación 129. Conversión en un equilibrio químico.

$$F(\varepsilon) = 0$$

El principio de Le Chatelier "Si un sistema químico en equilibrio reversible experimenta un cambio en concentración, temperatura o presión, el equilibrio del sistema se modificará en orden de minimizar dicho cambio"

Tabla 22.*Tabla del principio Le Chatelier.*

Temperatura	<i>Si $\Delta H_{rxn} < 0, T \uparrow \rightarrow K_a \downarrow, A \uparrow$</i>
	<i>Si $\Delta H_{rxn} > 0, T \uparrow \rightarrow K_a \uparrow, A \downarrow$</i>
Presión	<i>Si $\partial = 0 \rightarrow P$ no influencia directa</i>
	<i>Si $\partial > 0, P \uparrow \rightarrow A \downarrow$</i>
	<i>Si $\partial < 0, P \uparrow \rightarrow A \uparrow$</i>
Inertes y reactivos en exceso	<i>Si $\partial < 0, \rightarrow n_{tot}$ no influencia directa</i>
	<i>Si $\partial > 0, n_{tot} \uparrow \rightarrow A \uparrow$</i>
	<i>Si $\partial < 0, n_{tot} \uparrow \rightarrow A \downarrow$</i>

Nota. Efecto de la entalpia, numero totales de moles y de la temperatura según Le Chatelier.

Analizando podemos ver que la constante de equilibrio K_a es mayor de 1000 por lo cual tendremos mayormente especies de producto presentes en el equilibrio. Además, se puede observar que el avance de la reacción aumenta con la temperatura.

4. CONCLUSIONES

Actualmente, la industria biodiesel, produce altas cantidades de glicerol como subproducto lo cual crea bastantes desafíos de disposición. Por otro lado, el dióxido de carbono pertenece a los gases de efecto invernadero por lo cual ha contribuido significativamente a los cambios climáticos. Los científicos están analizando la transformación de estos dos desechos que abundan como subproductos a un producto con alto valor añadido como el carbonato de glicerol por lo cual se ha hecho un esfuerzo importante para la utilización de dióxido de carbono y glicerol como materia prima para la producción de carbonato de glicerol.

Se cumplió con el objetivo general de modelar termodinámicamente con el carbonato de glicerol a partir del glicerol y dióxido de carbono con peng-robinson sin embargo es limitada termodinámicamente.

Se selecciono la reacción de glicerol con dióxido de carbono como la síntesis de mayor interés al ser amigable con el medio ambiente y al obtener un producto de alto valor a partir de dos residuos.

Se analizo la carbonilación de glicerol a diferentes condiciones concluyendo que esta es solo posible a presiones al vacío utilizar peng-robinson

Las condiciones de factibilidad fueron determinadas con el catalizador elegido Cu/La₂O₃ debido a su alto rendimiento y selectividad por lo cual deben ser a presiones entre 0.3 bar y 0.798 bar a 423.15 K.

Los datos termodinámicos obtenidos para la reacción de carbonilación de glicerol y dióxido de carbono para la síntesis de carbonato de glicerol concluyeron que se recomienda llevar la ecuación a bajas presiones en este caso a 30000 Pa donde (ΔH° , ΔG° y ΔS°) se obtuvo (-6767, 109.729 y - 41127). Esto significa que la reacción es exotérmica y espontanea.

Para la reacción del glicerol con dióxido de carbono, aumentando la presión es favorable para la energía de gibbs. Sin embargo, el aumento de la energía de gibbs sigue siendo muy pequeña incluso en presiones altas hasta 10 bar. Combinado con el efecto de la temperatura en la constante de equilibrio descrita anteriormente,

se puede concluir que la reacción del glicerol con el dióxido de carbono es verdaderamente limitada termodinámicamente.

La perspectiva futura de la carbonilación catalítica de glicerol con dióxido de carbono para formar carbonato de glicerol parece prometedora. Claramente, todavía es necesario desarrollar sistemas catalizadores más eficientes con agentes deshidratantes asociados para garantizar mejores rendimientos de GC.

5. RECOMENDACIONES

Como principal recomendación se sugiere implementar los cálculos realizados durante el desarrollo del documento, lo anterior con la finalidad de conocer el paso a paso del procedimiento aplicado en esta investigación para entender las variables que afectan el proceso, esto permite usarlo como guía para futuras investigaciones.

Se debe evaluar la pureza del glicerol en la reacción, debido a que está es una de las principales causas que influye en las propiedades termodinámicas ya que en este trabajo de grado se analizó solo como sustancia pura.

Se recomienda hacer experimentos de la reacción a las condiciones propuestas en este trabajo y analizar cuanto difiere los resultados de los teóricos presentados en esta investigación.

Se recomienda efectuar una evaluación económica más al detalle utilizando indicadores económicos costo beneficio (B/C) para las sustancias involucradas en el proceso, lo anterior con el objetivo de identificar el margen de ganancias.

Se aconseja calcular el equilibrio químico, conversión y avance de la reacción a diferentes condiciones para obtener un análisis de termodinámico más al detalle

En la recolección de data de las sustancias involucradas se sugiere tomar datos del NIST o de literatura disponible.

Se recomienda el cálculo de las propiedades del carbonato de glicerol con ASPEN HYSYS V14.0 sin embargo se sugiere para futuros trabajos de grado mostrar la forma de cálculo de las propiedades mediante contribución de grupos paso a paso que sirva como una guía para las demás generaciones que la requieran.

REFERENCIAS

- [1] M. S. Khayoon and B. H. Hameed, "Mg, Ca, O₂ as reusable and efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of glycerol carbonate via the transesterification of glycerol with dimethyl carbonate," *Appl Catal A Gen*, vol. 466, pp. 272–281, 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2013.06.044.
- [2] N. I. Canabarro, P. Silva-Ortiz, L. A. H. Nogueira, H. Cantarella, R. Maciel-Filho, and G. M. Souza, "Sustainability assessment of ethanol and biodiesel production in Argentina, Brazil, Colombia, and Guatemala," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 171, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.rser.2022.113019.
- [3] "Biofuels Annual_Bogota_Colombia_06-14-2021".
- [4] S. Lukato, G. N. Kasozi, B. Naziriwo, and E. Tebandeke, "Glycerol carbonylation with CO₂ to form glycerol carbonate: A review of recent developments and challenges," Jan. 01, 2021, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.crgsc.2021.100199.
- [5] W. P. Nel and C. J. Cooper, "Implications of fossil fuel constraints on economic growth and global warming," *Energy Policy*, vol. 37, no. 1, pp. 166–180, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.enpol.2008.08.013.
- [6] N. L. Polich, "Universidad Nacional del litoral glicerol, residuo de la producción de biodiesel: posibles alternativas como materia prima para productos de mayor valor agregado."
- [7] O. Gómez and M. Jiménez De Aberasturi, "Síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol y derivados de CO₂ y glicerol," 2012.
- [8] "Tema 2. Hidratos de carbono Bioquímica".
- [9] J. L. B. Oré, E. F. Neira, M. Cristina, and V. Llenque, "Química Orgánica III."
- [10] "Derecho a Saber Hoja Informativa sobre Sustancias Peligrosas." [Online]. Available: <http://nj.gov/workplacehealthandsafety/right-to-know>

- [11] C. M. Corral Casas, "Corral Casas (2)," 2018.
- [12] "UTN Universidad Tecnológica Nacional facultad regional villa maría producción de ácido acético por carbonilación de metanol pirra," Maria Laura Santucci, Eliana Villa María, 2022.
- [13] "Esterificación y transterificación de aceites residuales para obtener biodiesel," Luna Azul, no. 40, Jan. 2015, doi: 10.17151/luaz.2015.40.3.
- [14] A. Calvo, C. Tutores, F. A. Mato, C. Bernardo, and M. Marcos, "Captación de CO₂ mediante ciclos de carbonatación/calcinación."
- [15] M. O. Sonnati, S. Amigoni, E. P. Taffin De Givenchy, T. Darmanin, O. Choulet, and F. Guittard, "Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: Synthesis, reactivity, properties and applications," 2013, Royal Society of Chemistry. doi: 10.1039/c2gc36525a.
- [16] A. S. Kovvali and K. K. Sirkar, "Carbon dioxide separation with novel solvents as liquid membranes," *Ind Eng Chem Res*, vol. 41, no. 9, pp. 2287–2295, May 2002, doi: 10.1021/ie010757e.
- [17] J. O. Marroquín de la Rosa, G. C. Laredo-Sánchez, T. Viveros-García, and J. A. Ochoa-Tapia, "CEoS aid in evaluation of enthalpy of reaction," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 45, no. 7, pp. 559–567, Jul. 2006, doi: 10.1016/j.cep.2006.01.001.
- [18] I. Journal of Science, "Thermodynamic and Chemical Equilibrium in the Carbonylation the Glycerol with Carbon Dioxide to Produce Glycerol Carbonate by Using Metal Oxide Nanoparticles as Catalyst; Thermodynamic and Chemical Equilibrium in the Carbonylation the Glycerol with Carbon Dioxide to Produce Glycerol Carbonate by Using Metal Oxide Nanoparticles as Catalyst."
- [19] "Elementos para el análisis y diseño de reactores químicos."
- [20] M. A. Gonzalez and R. 1 Smi, "A Methodology to Evalwte Process."
- [21] A. Thakker, J. Jarvis, M. Buggy, and A. Sahed, "3DCAD conceptual design of the next-generation impulse turbine using the Pugh decision-matrix," *Mater*

Des, vol. 30, no. 7, pp. 2676–2684, Aug. 2009, doi:
10.1016/j.matdes.2008.10.011.

- [22] “Sci-Hub | Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications. *Green Chem.*, 15(2), 283–306 | 10.1039/c2gc36525a.” Accessed: May 02, 2024. [Online]. Available: <https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1039/C2GC36525A>