



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

TECNOLOGIA SUSTENTABLE PARA EL FRACCIONAMIENTO DE
ACETATOS DE GLICEROL. PROPIEDADES, MODELOS, ENSAYOS
PILOTO Y DISEÑO CONCEPTUAL

MARIANA FORTUNATTI MONTOYA

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2021



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

TECNOLOGIA SUSTENTABLE PARA EL FRACCIONAMIENTO DE
ACETATOS DE GLICEROL. PROPIEDADES, MODELOS, ENSAYOS
PILOTO Y DISEÑO CONCEPTUAL

MARIANA FORTUNATTI MONTOYA

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2021

Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre el 01 de abril de 2015 y el 23 de febrero de 2021, bajo la dirección de la Doctora Selva Pereda y el Doctor Pablo Hegel.



Mariana Fortunatti Montoya

Bahía Blanca, 23 de febrero de 2021.



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el 26 / 03 / 2021 , mercedo la calificación de 10 (SOBRESALIENTE).

*A mis hermanos,
por ser todo,
A mi mamá y a mi papá,
por enseñarme lo importante
y acompañarme*

*Aprender es descubrir lo que ya sabes,
Hacer es demostrar lo que sabes,
Enseñar es recordarles a otros que saben lo mismo que tú,
Todos somos aprendices, ejecutores, maestros...*

Richard Bach

Agradecimientos

Gracias, es una palabra que digo mucho y de manera sincera, pero aprovecho este apartado para recordárselo a quienes me ayudaron para llegar a este lugar. Como dijo Julio Cortázar: "Las palabras nunca alcanzan cuando lo que hay que decir desborda el alma".

Les agradezco a mis directores Selva y Pablo, por haberme dado un lugar sin conocerme y confiado en mí para trabajar con ellos. Les agradezco las horas de trabajo, que fueron muchas y siempre estuvieron ahí, porque ambos son incansables, por su pasión y amor por lo que hacen que inspira a otros a seguirlos. Los dos sacan ideas, desafíos y respuestas que no se ven a simple vista, porque tienen el ojo entrenado y enseñan a verlas a otros.

A las instituciones públicas que hicieron posible mi formación, comenzando con la Universidad Nacional del Sur por brindarme el espacio para formarme como alumna, desde la escuela secundaria hasta mi formación de posgrado y darme un lugar para desenvolverme como docente en diferentes áreas. A CONICET por tener la estructura para que los desarrollos de investigación nacional tengan marco y financiamiento. Y en particular a PLAPIQUI-CONICET por darme un espacio para desarrollar esta tesis.

A Esteban, y en él, a los profesores que inspiran y transmiten conocimiento de manera constante, incluso en una charla de café. A Willy, Guillermo Mabe, por creer en mí más de lo necesario, por enseñarme de tuercas, libros, palabras en inglés, por mostrarme su música y dejarme compartir la mía. ¡Porque es un orgullo formar parte del grupo de Esteban y Willy!

A todas las personas de la planta que se tomaron un minuto para preguntar qué estaba haciendo o midiendo en las horas de "volante" y el "imán". A las chicas del piso de planta por prestarme termo, mate, yerba y todo lo que pudiera necesitar. Si tengo que agradecer a quien siempre me presto material de vidrio, cinta y cuanta cosita de laboratorio u oficina faltara, o sólo un par de palabras, es imposible no nombrar a Clari, que está en todo para todes en el pasillo de termo y alimentos. A todas las chicas de alimentos por el día a día y la buena onda. A Any, Nora, las secretarias y la gente del taller por la ayuda en lo diario.

A mis compañeros de cursos, Mati, Paz, Cele y Charly, porque con ellos fueron más amenos y siempre es mejor estudiar en grupo y debatir ideas. A Luis y Mati por compartir ideas, momentos, resultados, ideas, siempre con una sonrisa. A Andrés, por los mates en la oficina y por la música compartida. A Fran, por ayudarme con Fortran, con la GCA, por las horas de docencia compartida, por mostrarme sus resultados de cosas y explicármelos y

estar dispuesto a ver los míos. A Marcelo por siempre tener su puerta de la oficina abierta para cualquier consulta. A Pau y Mari, por compartirme sus oficinas, palabras, datos, risas y estar cuando se necesita. Al grupo de termo en general por los cumpleaños y café de pasillo, por sus historias, datos y anécdotas que surgían.

A Bel y Nati, por su paciencia, sus consejos, su cariño, su tiempo cuando me trababa con algo o no sabía cómo armarlo. A las dos gracias por abrirme no solo su oficina sino su casa, por dejarme ser la tía postiza de sus hijos, y por enseñarme de cosas para la tesis docencia y cómo enfrentar problemas reales. Gracias a Vicky y Mica por las tardes de juegos donde me hacen volver a lo más puro y esencial, a lo simple. Gracias a Jose, Agos y Bauti, porque sus risas, besos y miradas revitalizan y reconfortan. A estos y todos los peques, aprovecho y les recuerdo que tienen la capacidad infinita de sorprender y soñar, no la pierdan, que los va a llevar a donde quieran.

A Andru, Romy y Daio, ¡amigas! Por viajes, risas, cenas, mates, visitas a la ofi, parques, plazas y todo. Romy gracias por estar para lo que sea que yo necesite, con una sonrisa para mí y seguir juntas esta segunda parte de la ingeniería química. A Mati M. ¡el cordobés más bello!, a Anita y Clau por las comidas ricas, la buena onda y los momentos de despeje. A Fior y Charly, que son incondicionales y fueron tan necesarios para pasar el año del covid, ¡no sé qué hubiera sido de nosotros sin la oficina virtual! Chicos, gracias, por bancarse esta loca que les tocó de amiga.

A Alexandra Elbakyan, creadora de Sci-Hub y a “el gato y la caja” por mostrarme que la ciencia tiene que ser difundida por distintos canales con distintas palabras y acceso libre. A las personas que formaron parte de mi educación global, maestros y profesores de todas las ramas en las que incursioné. A las clases de teatro y la escuela de artes estéticas, sin las que no hubiera tenido muchas de las herramientas que cuento para desarrollarme en cualquier ámbito, incluso el académico en ingeniería.

Y para terminar con los que siempre están y estarán, a mi familia. A Lau, mi amiga del alma, mi colisister, que siempre esta y va a estar. A mis primas por su cariño, a Cami por siempre pensar en nosotros como un todo. A mi abuela, que la extrañamos tanto, por todos los momentos que nos dio. A mis tíos por acompañarme, y a mis hermanos, en todos los proyectos y cuanta cosa se nos ocurra, por preguntarme siempre , ¿cómo va eso? Y escuchar mis largas respuestas. Gracias tío por enseñarme a escuchar música, la cual es necesaria para cualquier día de trabajo. Gracias papá por enseñarnos el amor por el trabajo, por mostrarme que todos los días un poco, logramos un montón y siempre estar para nosotros, por respetar mis decisiones. Gracias mamá, por acompañarme, por enseñarme a soñar y a

crear, por darme una educación llena de colores que hace que quiera buscar y conocer nuevos. A los dos por la paciencia, amor y apoyo constante. A mis hermanos, por las peleas de chicos, por dejarme jugar a ser su maestra, por los viajes juntos, por las peleas de grandes, por siempre creer en mí, los quiero mucho y se los debería decir más:

Gracias por otro día más juntos.

Resumen

Actualmente, la industria del biodiesel genera un excedente de glicerol que ha motivado numerosas investigaciones sobre su valorización como químico de plataforma. Las rutas químicas sostenibles, es decir, aquellas que sólo utilizan materias primas renovables, son de especial interés para el desarrollo de biorrefinerías. Entre ellas, la acetilación de glicerol es particularmente atractiva porque es una reacción de adición de dos subproductos de diferentes plataformas: el glicerol de biorrefinerías a base de aceite y el ácido acético un subproducto de biorrefinerías a base de carbohidratos y/o lignocelulosa. Cabe señalar que estas últimas involucran tecnologías de conversión de biomasa que producen bio-aceites con un contenido significativo de ácido acético.

La acetilación de glicerol es una reacción reversible y produce compuestos de alto valor agregado, monoacetín y diacetín como intermediarios, y triacetín bajo completa conversión. Actualmente, el desafío tecnológico de esta ruta de valorización se sitúa en la producción de los dos primeros con alta pureza. Los acetatos de glicerol son compuestos no volátiles, termolábiles y viscosos, propiedades que dificultan su separación y purificación. Es justamente en esta clase de mezclas que resulta conveniente el uso de gases comprimidos como solvente, ya que permiten fraccionar a temperaturas moderadas eliminando la resistencia a la transferencia de materia típica de sistemas viscosos. La diferencia en polaridad de los sustratos, y datos disponibles en literatura, sugieren que CO₂ es un solvente adecuado para llevar a cabo este proceso. En este trabajo de tesis, se desarrollan todas las etapas para comprobar la factibilidad técnica del proceso de purificación de monoacetín y diacetín. El estudio comienza por los fundamentos termodinámicos, con datos experimentales y modelos matemáticos, además de realizar la prueba de concepto en una columna piloto. Por último, aplicando principios de la ingeniería del equilibrio entre fases, se evalúa de manera sistemática el solvente elegido y las ventanas operativas, lo que abre el camino al diseño conceptual del proceso.

En el diseño de una tecnología de fraccionamiento es importante contar con un modelo termodinámico que permita conocer el comportamiento de fases de la mezcla en función de condiciones operativas evaluadas. En el Capítulo 2, se discute la selección y extensión de la ecuación de estado GCA-EOS para la predicción del equilibrio entre fases de las mezclas a alta presión. La GCA-EOS, con un adecuado set de parámetros (correlacionados con datos de la literatura), permite predecir el comportamiento de mezclas de ésteres y alcoholes en presencia de CO₂. Para la validación de las predicciones del modelo, se midieron nuevos datos de equilibrio entre fases específicos de la mezcla acetatos de glicerol

y CO₂. El Capítulo 3 presenta una discusión de estos, así como la capacidad predictiva de la GCA-EOS para la mezcla bajo estudio. Estos datos confirman la factibilidad técnica de usar CO₂ como solvente de fraccionamiento y la robustez de la GCA-EOS como herramienta para la búsqueda de regiones operativas factibles de fraccionamiento.

Tan importante como los datos de equilibrio, son las propiedades fisicoquímicas del líquido a fraccionar, ya que estas determinan fenómenos hidráulicos en la columna y en consecuencia la resistencia a la transferencia de sustratos que ofrece el refinado (resistencia dominante). Las propiedades del refinado están directamente relacionadas a su contenido de CO₂, por ello, en esta tesis se determinan puntos de burbuja y densidad de triacetín, y de la mezcla de acetatos de glicerol, ambos saturados con CO₂. Estos datos, y su modelado con GCA-EOS se discuten en el Capítulo 4. En pos de modelar el volumen molar, se incorpora a la GCA-EOS una traslación de tipo Pénélox (determinada a partir de datos de compuesto puro), y de esta manera se completa el modelado de las propiedades PVT del sistema.

En el Capítulo 5, se presentan datos de viscosidad de triacetín y de la mezcla de acetatos saturados con CO₂, determinados en un viscosímetro de bola descendente para alta presión construido para este propósito. También en este caso se modela el comportamiento de los nuevos datos adquiridos. En primer lugar, se verifica el comportamiento de los datos (tendencia con la temperatura) con el modelo de Litovitz que se propuso originalmente para compuestos con capacidad de asociación. Luego, en esta tesis, se propone una modificación al modelo de Litovitz que permite correlacionar el efecto de la temperatura y composición de CO₂ en las mezclas saturadas con un único modelo.

En la segunda parte de esta tesis (Capítulos 6, 7 y 8), con base en los modelos desarrollados en capítulos anteriores, se diseñan ventanas operativas convenientes, se hacen ensayos en prototipo piloto y se realiza un diseño conceptual de unidades para purificar monoacetín y diacetín, respectivamente. En particular, en el Capítulo 6, se presentan los fundamentos para evaluar rendimiento de la separación según la composición de alimentación. También se muestran correlaciones para estimar caída de presión, hold-up y coeficientes de transferencia de materia que definen la altura de unidad de transferencia de un lecho empacado.

En el marco de esta tesis, se pone en marcha por primera vez un sistema de fraccionamiento continuo a alta presión que se presenta en el Capítulo 7. Ensayos de fraccionamiento de la mezcla de acetatos de glicerol con CO₂ a 313 K y 95 bar permiten evaluar el funcionamiento integral del banco de pruebas y verificar conceptos desarrollados en capítulos anteriores. Estos resultados también permiten contrastar simulaciones con

GCA-EOS del número de etapas de equilibrio efectivas en equipo con correlaciones para determinar altura de unidad equivalente de etapa teórica para columnas rellenas. Los resultados muestran consistencia entre el fraccionamiento alcanzado en la columna y la simulación con GCA-EOS. Por último, en el Capítulo 8, presenta el diseño conceptual de columnas que permitan purificar monoacetín y diacetín hasta un 95% en peso.

Summary

Nowadays, the biodiesel industry generates a surplus of glycerol, which has motivated a large amount of research on its valorization as a platform chemical. Sustainable chemical routes, i.e. synthesis pathways that only use renewable raw materials, are of special interest for the development of biorefineries. Among them, glycerol acetylation is especially attractive because it is an addition reaction of two by-products of different-platforms biorefineries: that of oil-based with a subproduct of carbohydrate- and/or lignocellulosic-based biorefineries. It should be noted that the latter involve biomass conversion technologies that produce bio-oils with a significant content of acetic acid.

Glycerol acetylation is a reversible reaction and produces high value-added compounds, monoacetin and diacetin as intermediates, and triacetin under complete conversion. Currently, the technological challenge of this valorization pathway lies in the production of high purity monoacetin and diacetin. Glycerol acetates are non-volatile, thermolabile and viscous compounds, properties that hinder their separation and purification. These kind of mixtures are the typical systems where the use of compressed gases as solvent is recommended, since they allow fractionation at moderate temperatures, removing the typical mass transfer resistances of viscous systems. The difference in polarity of the substrates, and data available in the literature, suggest that CO₂ is a suitable solvent to carry out this process. In this thesis, the technical feasibility of purifying monoacetin and diacetin is assessed, through thermodynamic fundamentals (new experimental data and mathematical models), and performing the proof of concept in a bench scale column. Applying principles of phase equilibrium engineering, the solvent and operating window are systematically evaluated, which paves the way to the process conceptual design.

To design a fractionation unit, it is important to count on a thermodynamic model able to quantitatively describe the phase behaviour of the mixture under the process operating conditions. The selection and extension of the GCA-EOS is discussed in Chapter 2. The GCA-EOS, with an adequate set of parameters (correlated with data from the literature), allows predicting the phase behaviour of mixtures of esters and alcohols in the presence of CO₂. For the validation of the model predictions, new phase equilibrium data of glycerol acetates with CO₂ were measured. Chapter 3 reports the new data and shows the predictive capacity of the GCA-EOS for the mixture under study. These data confirm the technical feasibility of using CO₂ as a fractionation solvent and the robustness of GCA-EOS as a predictive tool in the search for feasible fractionation operating windows.

Also, it is of utmost importance the knowledge of key physicochemical properties of the system, especially those of the liquid phase, since these properties determine hydraulic phenomena within the column, and consequently, the mass transfer resistance of the substrate in the liquid phase (controlling side). The properties of the liquid phase are directly related to its CO₂ content, therefore, the bubble points (and density) of glycerol acetates saturated with CO₂ were measured. Chapter 4 shows these data, and its modeling with GCA-EOS. To model the molar volume, a Pénéloux-type translation is included in the GCA-EOS (correlated to pure compound density data), and in this way the complete PVT properties of the system are modeled.

In Chapter 5, new data of the viscosity of mixture of glycerol acetates saturated with CO₂ is reported. The data was measured in a high-pressure falling ball viscosimeter built for this purpose. First, the behaviour of the data (trend with temperature) is verified with the Litovitz model, which was proposed for associating compounds. Then, in this thesis, a modification to the Litovitz model is proposed to correlate the effect of temperature and CO₂ concentration on the viscosity of saturated mixtures with a single model.

In the second part of this thesis (Chapters 6, 7 and 8), based on the models developed in previous chapters, convenient operating windows are designed, proof of concept in a pilot prototype is carried out and the conceptual design of units to purify monoacetin and diacetin are presented, respectively. In particular, in Chapter 6, the fundamentals for evaluating performance of the fractionation according to feed composition are presented. In addition, Chapter 6 review correlations to estimate pressure drop, hold-up, and mass transfer coefficients that define the transfer unit height of a packed bed.

In the framework of this thesis, a continuous high-pressure fractionation system is put into operation for the first time (details are given in Chapter 7). Fractionation tests of the mixture of glycerol acetates with CO₂ at 313 K and 95 bar allow assessing the comprehensive operation of the bench-scale test and verifying concepts developed in previous chapters. These results also allow contrasting GCA-EOS simulations of the number of effective equilibrium stages in the equipment with correlations to determine equivalent unit height of theoretical stage for packed columns. The results show consistency between the fractionation achieved in the column and the GCA-EOS simulation. Finally, Chapter 8 presents the conceptual design of columns needed to purify monoacetin and diacetin up to 95% by weight.

Nomenclatura

A^{asoc}	Término asociativo en la energía residual de Helmholtz
A^{att}	Término atractivo en la energía residual de Helmholtz
a_h	Área hidráulica específica del relleno
a_m	Parámetro de energía de la mezcla
A^R	Energía residual de Helmholtz
A^{vl} ,	Término de volumen libre en la energía residual de Helmholtz
a_w	Área mojada de transferencia
b_m	Co-volumen de mezcla
C_h	Constante empírica del relleno
c_i	Parámetro de traslación de Pénélox del compuesto i
d_c	Diámetro crítico
D_L	Coefficiente de difusividad en la fase líquida
d_p	Diámetro nominal del relleno
E/F	Rendimiento global de extracción
f_i	Fugacidad del compuesto i en la mezcla
Fr	Número de Froude
G	Energía libre de Gibbs
\bar{G}_i^E	Energía de Gibbs de exceso molar parical
g_{kj}	Energía de interacción (atractiva) por unidad de superficie entre los grupos k y j
$g_{mix}(T, V)$,	Energía de superficie característica de mezcla
$HETS$	Altura equivalente de etapa teórica
h_L	Hold up de líquido en el relleno
HTU	Altura de unidad de transferencia
K	Función característica del viscosímetro
k_i	Coefficiente de transferencia de masa de la fase i
N	Número de etapas
N_f	Número de etapa de alimentación
P	Presión
P_t	Producto de tope
q_j	Área superficial del grupo j
\tilde{q}^2	Número de segmentos de cada grupo
r	Relación de reflujo
R	Constante universal de los gases
R_i	Caudal de refinado de la etapa i
Re	Número de Reynolds
S	Entropía
S/F	Relación másica de solvente a sustrato alimentado
Sc	Número de Smith
T	Temperatura
T_k^*	Temperatura de referencia del grupo k, en la GCA-EOS
u_i	Velocidad superficial de la fase i
V	Volumen
V^E	Volumen de exceso
v_i	Velocidad superficial en la fase i
w_i	Concentración en peso del compuesto i en la mezcla
w_i^o	Concentración en peso inicial del compuesto
w_i^*	Concentración en peso del compuesto i libre de solvente
We	Número de Weber
x_i	Fracción molar
y_{Ei}	Composición másica en la fase liviana
Z	Factor de compresibilidad
$(/i)Y$	Recuperación de i en la fase Y

Lista de símbolos en letras griegas

α_{ij}	Parámetros de no aleatoriedad de la GCA-EOS
ρ	Densidad
μ_i°	Potencial químico de i
φ_i	Coefficiente de fugacidad
γ_i	Coefficiente de actividad
ε	Porosidad del relleno
τ_{kj}	Factor de peso que toma en cuenta las desviaciones a la regla de mezclado de soluciones regulares
$\varepsilon_{ki,lj}$	Energía de asociación entre los sitios k y l de los grupos I y j
$\kappa_{ki,lj}$	Volumen de asociación entre los sitios k y l de los grupos I y j
θ	Tensión superficial
λ_k	Dimensión k de un mol de moléculas

Subíndices

c	En condición crítica
L	Fase densa
v	Fase liviana

Índice

Capítulo 1

1. Introducción	1
1.1. Valorización de glicerol	3
1.2. Producción de acetatos de glicerol	7
1.3. Aspectos fundamentales del CO ₂ como solvente a alta presión	10
1.3.1. Fraccionamiento de sustratos con CO ₂ a alta presión.....	12
1.4. Motivación, antecedentes y objetivos de esta tesis.....	16
1.5. Referencias	17

Capítulo 2

2. Modelado termodinámico de glicerol y derivados con GCA-EOS	25
2.1 Introducción.....	25
2.1.1 Modelado matemático del equilibrio entre fases.....	26
2.2 Enfoque ϕ - ϕ : Ecuaciones de Estado (EOS)	28
2.2.1 Modelos a contribución grupal.....	30
2.2.2 Ecuación de estado a contribución grupal con asociación: GCA-EOS.....	31
2.2.3 Herramientas de cálculo del equilibrio de fases a alta presión	36
2.3 Modelado del equilibrio entre fases de mezclas de acetatos de glicerol + CO ₂	37
2.3.1 GCA-EOS: Procedimiento de parametrización	38
2.3.2 Modelado de polioles.....	42
2.3.3 Modelado de ésteres con múltiples grupos acetato.....	46
2.3.4 Modelado de compuestos con grupos acetato y alcoholes	50
2.3.5 Modelado de la mezcla de glicerol y sus acetatos con CO ₂	52
2.4 Referencias	58

Capítulo 3.

3. Equilibrio entre fases en mezclas de acetatos de glicerol con CO ₂	63
3.1. Introducción.....	63
3.2. Materiales y métodos	65
3.2.1. Materiales.....	65
3.2.2. Equipo experimental y procedimiento	66
3.2.3. Análisis por cromatografía gaseosa.....	70
3.2.4. Calibración del método dinámico de determinación de equilibrio	74
3.2.5. Simulación de la celda de extracción semi-continua con GCA-EOS.....	75
3.3. Diseño experimental de ensayos de equilibrio.....	76
3.4. Resultados y discusión.....	78
3.4.1. Solubilidad en CO ₂ de triacetín.....	78
3.4.2. Solubilidad de acetatos de glicerol a partir de la mezcla multicomponente ..	80
3.4.3. Extracción discontinua de acetatos de glicerol con CO ₂ a alta presión.....	83
3.5. Selectividad del CO ₂ como solvente para fraccionar acetatos de glicerol	94
3.A: Espectros GC-MS y curvas de calibración del método seleccionado.....	96
3.B: Método cromatográfico alternativo con etanol como solvente.....	99
3.C: Tablas de resultados de las extracciones semi-continuas	101
3.6. Referencias	103

Capítulo 4.

4. Propiedades PVT de acetatos de glicerol saturados con CO ₂	105
4.1. Introducción.....	105
4.2. Materiales y métodos	106
4.2.1. Materiales.....	106
4.2.2. Equipo experimental y procedimiento	106
4.2.3. Precisión en puntos de burbuja y densidad de líquido saturado	114

4.2.4. Traslación de la GCA-EOS para modelar el volumen molar.....	115
4.3. Resultados y discusión.....	118
4.3.1. Sistema binario triacetín + CO ₂	118
4.3.2. Sistema multicomponente acetatos de glicerol + CO ₂	123
4.4. Referencias	130

Capítulo 5.

5. Viscosidad de acetatos de glicerol saturados con CO ₂	131
5.1. Introducción.....	131
5.1.1. Revisión bibliográfica de viscosímetros para alta presión	131
5.2. Materiales y métodos	135
5.2.1. Materiales.....	135
5.2.2. Equipo experimental y procedimiento	135
5.2.3. Calibración del viscosímetro	140
5.2.4. Modelado matemático de viscosidad de mezclas saturadas con CO ₂	141
5.3. Resultados y discusión.....	142
5.3.1. Sistema binario triacetín + CO ₂	142
5.3.2. Sistema multicomponente acetatos de glicerol+ CO ₂	145
5.4. Referencias	150

Capítulo 6.

6. Fraccionamiento continuo de acetatos de glicerol	153
6.1. Introducción.....	153
6.2. Ingeniería del equilibrio entre fases	154
6.2.1. Selección de condiciones operativas.....	156
6.3. Propiedades de transporte en lecho empacado	160
6.3.1. Correlaciones para estimar propiedades hidráulicas y k_L	161
6.3.2. Influencia de propiedades fisicoquímicas.....	164

6.4. Referencias	170
Capítulo 7	
7. Ensayos piloto de fraccionamiento de acetatos de glicerol	171
7.1 Introducción.....	171
7.1.1 Tipos de rellenos de columnas rellenas.....	172
7.2 Materiales y métodos	173
7.2.1 Materiales.....	173
7.2.2 Equipo experimental	174
7.2.3 Procedimiento experimental.....	187
7.3 Resultados y discusión.....	190
7.3.1 Ensayos con relleno de virutas de teflón.....	190
7.3.2 Pruebas con relleno cerámico cilíndrico	192
7.3.3 Determinación del número de unidades de transferencia.....	194
7.A: Simulación de la columna experimental a distintas relaciones de caudales	201
7.4 Referencias	203
Capítulo 8.	
Diseño conceptual de columnas de fraccionamiento de acetatos de glicerol.....	205
8.1. Refinación de monoacetín.....	205
8.1.1. Fraccionamiento isotérmico a contracorriente	206
8.1.2. Fraccionamiento no isotérmico con reflujo interno	208
8.1.3. Fraccionamiento isotérmico con reflujo externo.....	210
8.2. Refinación de diacetín.....	216
8.2.1. Fraccionamiento isotérmico a contracorriente	216
8.2.2. Fraccionamiento no isotérmico con reflujo interno	218
8.2.3. Fraccionamiento isotérmico con reflujo externo.....	220
Capítulo 9.	
9. Conclusiones y trabajos a futuro	229

Capítulo 1 Introducción

"Nada se pierde, todo se transforma"
Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794)

El avance de la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal ha provocado en las últimas décadas un aumento en la oferta de glicerol crudo a nivel nacional e internacional [1-4]. La ruta de síntesis de biodiesel, por el método convencional, consiste en la alcoholisis de un triglicérido con metanol o etanol, en presencia de catalizador, para dar como producto ésteres lineales (biodiesel) y glicerol en una proporción molar 3 a 1 [5]. De esta manera, el glicerol representa aproximadamente 10% (en peso) de la materia prima alimentada al proceso.

En Argentina, desde la promoción del *blending* de biodiesel en el diésel comercial, luego que se reglamentara la Ley Nacional 26.093 (2006), la producción de biodiesel se incrementó un 300%. En el país, el volumen de producción se gestiona por cupos que subsidia el gobierno nacional, ya que la financiación estatal es necesaria para viabilizar la producción. De un total de 37 plantas instaladas, 25 son pymes de pequeño y mediano nivel de producción [3]. Por otra parte, en Argentina también se encuentra la planta de transformación de soja más grande del mundo, que integra en un solo tren molienda, extracción de aceite y producción de biodiesel [6]. Esta y otras tres plantas, que contribuyen al 45% de la producción nacional [7], han incorporado al proceso la refinación del glicerol subproducto. Por el momento, este proceso no resulta rentable a plantas de pequeña y mediana escala, sin embargo, han empezado a contactar al grupo de investigación en busca de alternativas que rentabilicen al glicerol [8]. La Figura 1.1 muestra la producción anual de glicerol asociada a la producción de biodiesel en Argentina. Como puede observarse, dicha producción se triplicó entre 2008 y 2019. La misma tendencia se observa en otros países, como Brasil y Malasia por ejemplo, que también cuentan con políticas de promoción de biocombustibles [9,10].

En línea con este desarrollo productivo, el volumen de exportación de glicerol crudo creció 10 veces entre 2007 y 2018 [2]. La Figura 1.1 también muestra que existe una importante variabilidad en el nivel de producción de glicerol que acompaña a las fluctuaciones en la producción del biocombustible de origen. Esto se debe al impacto de políticas intermitentes que, en función del contexto económico, modifican el cupo subsidiado de manera arbitraria, generando serias dificultades en el sector [11]. En consecuencia, resulta esencial desarrollar alternativas que mejoren la economía del proceso y contribuyan a mitigar el efecto de las políticas que subsidian al sector.

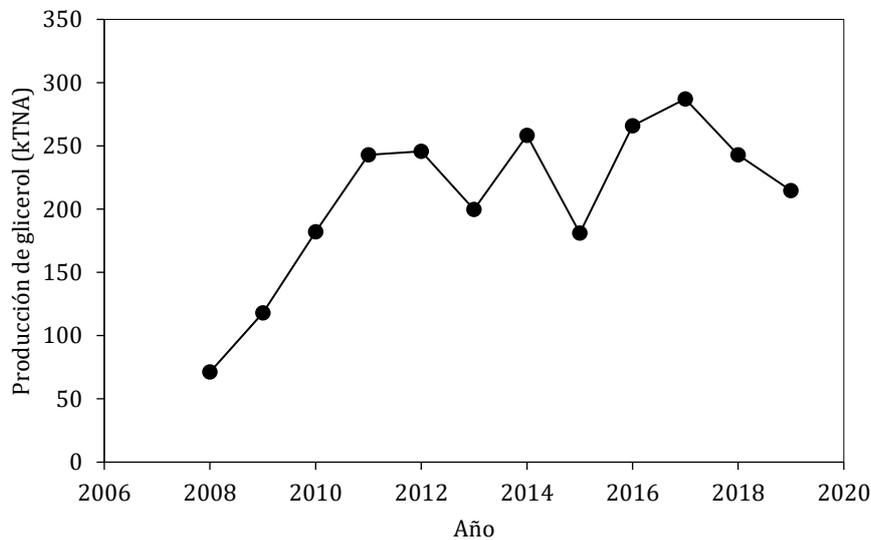


Figura 1.1 Producción de glicerol como subproducto de biodiesel en Argentina [3] (kTNA: miles de toneladas por año).

El subproducto de la producción de biodiesel, comúnmente llamado glicerol crudo, está constituido por aproximadamente un 80% glicerol, y el 20% restante es metanol, sales, agua, y trazas de mono y diglicéridos [12,13]. La purificación de este producto para su uso directo (concentraciones mayores a 99.5% en peso) es sumamente costosa, y por ello resulta interesante evaluar un glicerol de grado técnico (~95% glicerol en peso) con aplicación industrial en síntesis química [14,15]. Debido a que se proyecta un volumen de producción sostenido de glicerol crudo, como subproducto de biorrefinerías a nivel mundial

[10,16,17], y el alto costo de su refinación a alta pureza, plantear estrategias para valorizarlo químicamente es atractivo.

En este capítulo se revisan rutas químicas de valorización de glicerol que se proponen en literatura. Entre ellas, es de especial interés la reacción con ácido acético que produce una mezcla de acetatos de glicerol de compleja purificación. Para impulsar la valorización de glicerol por esta ruta es necesario desarrollar tecnologías sustentables de fraccionamiento y purificación. Una alternativa que permite proteger la calidad de estos productos termolábiles es la extracción selectiva con CO₂ a alta presión, por ello, en este capítulo también se revisan los fundamentos y aplicaciones de esta tecnología.

1.1. Valorización de glicerol

El mercado de glicerol actual se abastece en un 70% con la producción proveniente del biodiesel, mientras que el 30% restante proviene de la saponificación e hidrólisis de aceites vegetales en fábricas de ácidos grasos y jabones [18]. Si bien hoy la participación de glicerol a partir de fuentes fósiles es mínima, hasta el año 2003 implicaba el 25% del mercado [18]. Como se comentó previamente, el glicerol subproducto de biodiesel contiene impurezas que lo hacen incompatible con usos directos en productos alimenticios o de cuidado personal, así como en tabaquerías [18]. Además de su uso directo, el glicerol también es un *building block* (ver Figura 1.2), reactivo de plataforma, capaz de dar origen a varios compuestos gracias a la triple funcionalidad alcohólica de su molécula [19].

Existe una amplia literatura disponible sobre valorización química del glicerol, ya sea enfocadas a un proceso en particular o revisiones del tema [1,14,17,18,20–23]. En estos trabajos se reportan vías de síntesis químicas y biológicas. La Figura 1.2 clasifica las principales rutas de valorización, algunas ya desarrolladas a nivel industrial (señaladas con asteriscos) y otras menos maduras aún bajo investigación. Entre ellas, por destacar algunas, el reformado de glicerol para producción de hidrógeno [24] o la eterificación con

isobutileno [25] o etanol [26]. Otro conjunto de rutas propone la síntesis de moléculas cíclicas, entre ellas reacciones con aldehídos y cetonas para producir acetales, solquetal (aditivo para biodiesel) [27], carbonatos de glicerol (solventes) [28] o epicloridrina (precursor en síntesis orgánica de resinas epoxi) [29,30]. También es interesante la deshidratación del glicerol hacia acroleína que se usa como reactivo y tiene aplicación en agricultura [31]. Por su parte, la oligomerización de glicerol, suele llevarse a cabo mediante la auto-eterificación a alta temperatura [32]. Por último, la oxidación de glicerol genera una extensa variedad de productos ácidos, como el oxálico, mesoxálico y glicérico [33].

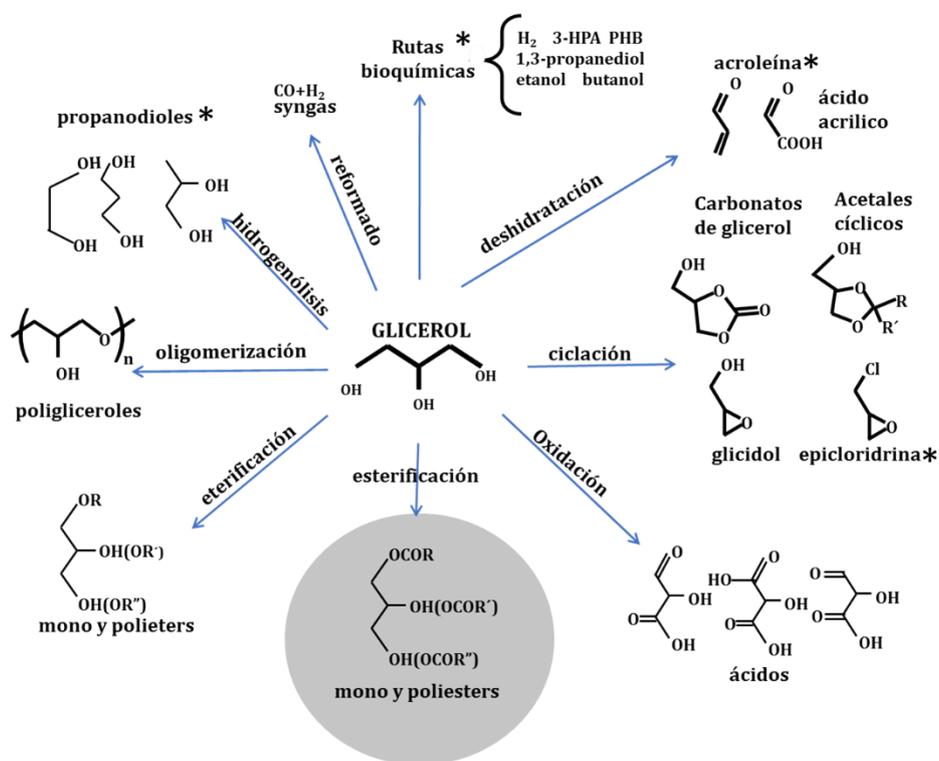


Figura 1.2. Posibles rutas de valorización de glicerol. Los asteriscos (*) señalan aquellas rutas que han alcanzado escala industrial [18].

Si bien todas las rutas mostradas en la Figura 1.2 están siendo investigadas y se encuentran ampliamente documentadas en la literatura, los desarrollos de epicloridrina, acroleína y poliholes han alcanzado escala industrial [18,34].

En esta tesis, son de especial interés las rutas de valorización de glicerol sustentables, esto es, aquellas que sólo utilicen materias primas renovables. En este sentido, existen varias rutas bioquímicas que proponen fermentar glicerol como fuente de carbono para productos de valor agregado como 1,3 propanodiol, ácidos 3-hidroxi propionico (3-HPA) y hidroxibutírico (PHB), butanol y etanol [35–37], de estas, las dos primeras ya alcanzaron escala industrial.

Otra alternativa sustentable son las reacciones de esterificación de glicerol con ácidos de origen natural. Por ejemplo, el uso de ácidos grasos provenientes de la hidrólisis de aceites usados ha sido propuesta como una alternativa para reciclar aceites (glicerólisis). Dependiendo del grado de avance de la reacción de glicerólisis, el producto es una mezcla con distintas proporciones de mono-, di- y tri-glicéridos cuyo largo de cadena depende del ácido carboxílico utilizado [18,23]. Así, la reacción con ácido acético produce una mezcla de mono-, di - y tri-acetato de glicerol, llamados comúnmente monoacetín, diacetín y triacetín, respectivamente. Esta ruta de transformación es atractiva en el contexto de biorrefinerías, ya que permite integrar subproductos de biorrefinerías de base oleosa, carbohidratos o incluso lignocelulósica. En Argentina, el mayor productor de ácido acético es ATANOR, una compañía del grupo Albaugh, que lo produce por oxidación a partir de bioetanol. Sin embargo, cabe destacar que varias vías de conversión de biomasa como hidrólisis o pirólisis de lignocelulosa resultan en bio-oils que contienen ácido acético [38]. Por otra parte, ácidos carboxílicos en general, se proponen como una plataforma química renovable en auge, y están siendo investigadas numerosas aplicaciones [39,40]. En resumen, la esterificación de glicerol resulta interesante por varios motivos, en particular con ácido acético, propone la obtención de biosurfactanes de alto valor agregado, a partir de dos productos renovables (glicerol y ácido acético) que están perdiendo valor en el mercado actual.

Los tres acetatos de glicerol presentan numerosas aplicaciones. Por ejemplo, el triacetín, es un emulsificante de la industria alimenticia [41,42], reconocido por la FDA (Food and Drug

Administration) para su uso en alimentos [43]. También es utilizado en la elaboración de filtros de cigarrillos de tabaco [44], en funguicidas [45,46], como agente plastificante en la elaboración de biofilms [47-50] y como solvente de sabores y aromas, en cosmética y farmacéutica [51]. Algunos trabajos recientes muestran los beneficios de usar triacetín como aditivos en biodiesel y gasolinas ya que su adición mejora las propiedades reológicas y antiexplosivas, y el punto de congelamiento, respectivamente [52]. Por su parte, el monoacetín y el diacetín son utilizados como intermediarios en la síntesis de otros compuestos químicos, por ejemplo, manufactura de explosivos [53] o de lípidos estructurados [54], respectivamente. Debido a sus propiedades tensioactivas, también son agentes de floculación de interés para la industria alimenticia [54], farmacéutica y/o cosmética. En el caso particular de diacetín, se han reportado aplicaciones como plastificante [55,56] y medio de reacción en síntesis orgánica [57]. Mientras que el monoacetín, debido a su doble funcionalidad alcohólica, es un reactivo de interés en la producción de poliésteres biodegradables y en acetilaciones para obtener acetín de solquetal (1,2-isopropiliden glicerol acetato) [58]. .

Por último, es interesante mencionar aplicaciones en las que se encuentra beneficios en el uso de mezclas de acetatos de glicerol. Por ejemplo, mezclas de diacetín y triacetín, con altas concentraciones de triacetín, pueden utilizarse como aditivo de biodiesel [59]. Sin embargo, para esta aplicación resulta clave la completa remoción de monoacetín debido a su carácter higroscópico, ya que la presencia de trazas de agua reduce notablemente la performance de motores. Por otra parte, mezclas de monoacetín y diacetín se han reportado como plastificante y agente suavizante [60]. Como regla general, la mezcla de los acetatos de glicerol tiene un valor menor de mercado en comparación con triacetín, diacetín o monoacetín puros. Sin embargo, la dificultad tecnológica que representa su purificación lleva a la búsqueda de aplicaciones que eviten dicho proceso.

1.2. Producción de acetatos de glicerol

La Figura 1.3 esquematiza la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético. En la misma se han omitido los isómeros 1,2-diacetín y 2-monoacetín debido a que la reacción suele ser menos selectiva hacia estos productos [61]. Al igual que la mayoría de las reacciones de esterificación, la acetilación de glicerol es una reacción reversible. Por esta razón, no es posible obtener los acetatos intermedios, monoacetín y diacetín, con alta pureza. Por el contrario, se puede alcanzar una alta selectividad hacia triacetín llevando a cabo la reacción en presencia de catalizadores y exceso de ácido acético, que la desplaza hacia una conversión completa [62–64]. No obstante, a nivel industrial, para alcanzar conversión completa, la reacción se finaliza con anhídrido acético, haciendo que la etapa final de reacción sea exotérmica e irreversible. Usar como reactivo anhídrido acético evita la coproducción de agua que contribuye a frenar la reacción por equilibrio químico [46,62]. Por su parte, la esterificación de glicerina con ácido acético (Figura 1.3) es ligeramente endotérmica y procede a temperaturas mayores a 393 K en presencia de catalizador [65].

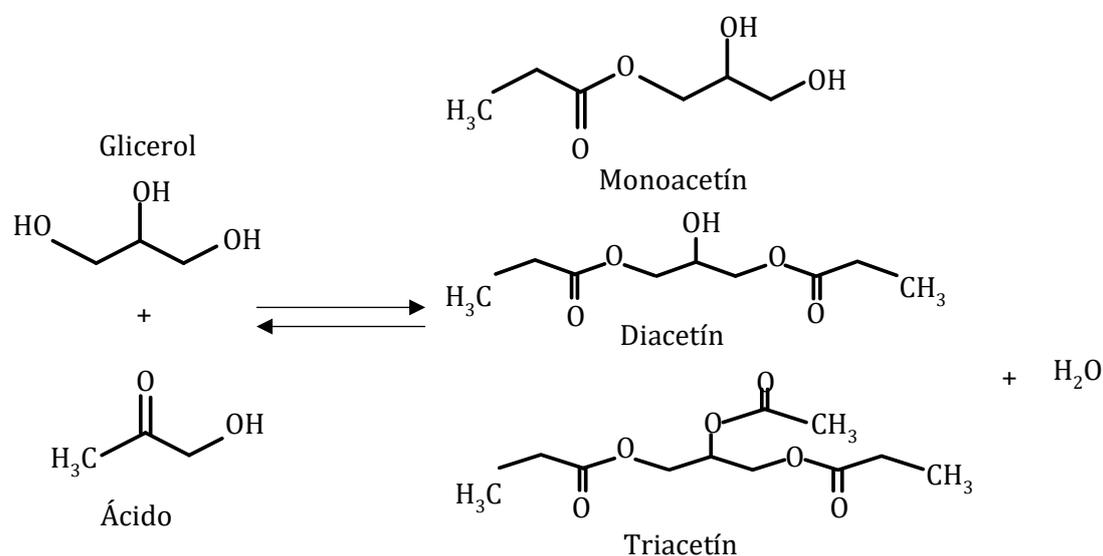


Figura 1.3. Reacción de acetilación del glicerol con ácido acético. El número de moléculas de ácido acético y de agua depende de la conversión de equilibrio alcanzada.

En los últimos 15 años, la esterificación de glicerol con ácido acético (Figura 1.3) ha sido investigada con diversos catalizadores, como resinas de intercambio iónico [66–69], óxidos metálicos [70], heteropoliácidos [64], zeolitas [71], y carbón activado sulfatado [72]. Como tecnologías alternativas y novedosas, cabe destacar los trabajos de Dill y col. [73] y Rastegari y col. [67,68], quienes incorporaron el uso de microondas para disminuir la temperatura de reacción y el uso de CO₂ supercrítico como medio de reacción para evitar el uso de catalizador, respectivamente. En este último caso, también es interesante destacar que se logra aumentar la selectividad hacia monoacetín hasta un 90%. En los trabajos revisados, se observa que la reacción ha sido investigada en equipos *batch*, continuos y en unidades de destilación reactiva. Esta última, con el objetivo de remover del medio de reacción el agua producida y favorecer la conversión del glicerol.

De acuerdo a los proveedores químicos consultados, la disponibilidad comercial actual de diacetín y monoacetín se acota a una mezcla de acetatos de glicerol, con aproximadamente 50% g/g diacetín, entre 20 y 30% g/g de monoacetín y entre 20 y 30% g/g de triacetín (Sigma Aldrich, Fluka, Alfa Aesar o TCIchemicals). Ninguna de estas compañías provee monoacetín y diacetín con mejor pureza, ni estándares o patrones. La dificultad para producir diacetín y monoacetín puros en la reacción, pone de manifiesto la importancia de investigar procesos de fraccionamiento y purificación de esta mezcla de acetatos de glicerol.

En general, la destilación simple es la tecnología de fraccionamiento por excelencia, y que debe ser preferentemente elegida en caso de ser factible, ya que es una tecnología económica y que no contamina los productos con agentes de separación. En este sentido, la mezcla bajo estudio presenta dos limitaciones importantes. La primera es la estabilidad térmica de los acetatos de glicerol, que son compuestos no volátiles y cuyo punto de ebullición se encuentra entre 532 K y 561 K (temperatura de ebullición de triacetín y glicerol, respectivamente). Si bien las temperaturas de degradación de los acetatos intermediarios no están determinadas experimentalmente, para glicerol y triacetín se

reportan valores en torno a 563 K [18] y 618 K [74], respectivamente. Problemas de estabilidad térmica pueden evitarse operando bajo alto vacío. Sin embargo, Galan y col. [75] señalan que el sistema binario glicerol + triacetín presenta comportamiento azeotrópico, lo que sugiere que también lo presentarían las mezclas de acetatos [76], lo que termina de descartar el uso de destilación como alternativa tecnológica.

En este contexto, es importante considerar el fraccionamiento con un agente másico, que permita mejorar la selectividad inherente a los acetatos de glicerol. Dado que los solventes líquidos convencionales conllevan a etapas posteriores de separación por destilación, estos facilitarían el fraccionamiento, pero difícilmente puedan evitar la degradación térmica al tener que evaporarlos para su remoción de los productos. Es justamente en este tipo de ejemplo, en el que el uso de gases comprimidos como solvente surge como una opción interesante para fraccionar mezclas viscosas a bajas temperaturas. En particular el CO₂, ha demostrado una alta eficiencia para separar y purificar compuestos de naturaleza molecular semejante [77–80].

La selección del CO₂ como solvente para el fraccionamiento de los acetatos de glicerol radica en la diferencia de polaridad de los compuestos que la forman. Por ejemplo, el sistema binario triacetín + CO₂ presenta miscibilidad completa [81], en cambio el sistema glicerol + CO₂ es altamente inmiscible [82]. Lo que es esperado, ya que es conocida la baja afinidad que presenta el CO₂ con los alcoholes, aún más con un triol. El comportamiento de estos sistemas binarios, prevé que el CO₂ presentará un comportamiento selectivo entre los acetatos de glicerol en función de su polaridad. Los primeros en proponer el uso de CO₂ para fraccionar una mezcla de acetatos de glicerol fueron Rezayat y Ghaziaskar [83] en una columna rellena de esferas de vidrio con gradiente térmico (entre 321 K y 345 K) y presión entre 100 bar y 140 bar. En los casos reportados, no logran obtener un refinado libre de triacetín, pero es destacable que en la operación a 140 bar obtienen extractos libres de

monoacetín (92.5% g/g, concentración de triacetín), y recuperan el 41.8% del triacetín alimentado.

1.3. Aspectos fundamentales del CO₂ como solvente a alta presión

La temperatura y presión crítica (T_c y P_c , respectivamente) de un fluido definen su punto crítico, que es la condición extrema donde pueden coexistir dos fases fluidas de un compuesto puro. A partir de este punto, el fluido se comporta con características propias tanto de líquido como de vapor. Exactamente en el punto crítico, la compresibilidad isotérmica toma un valor infinito. Esto implica que, en condiciones cercanas al punto crítico, hay una alta sensibilidad de la densidad frente a pequeños cambios en presión y temperatura, lo que confiere a la región supercrítica (y cuasi-crítica) propiedades solventes sumamente interesantes. Cuando la sustancia es un gas a condiciones ambientes, como sucede con el CO₂, su punto crítico es de baja temperatura. Lo que permite conceptualizar procesos a temperaturas moderadas, y el poder solvente de la sustancia se puede sintonizar con la presión del sistema.

La Figura 1.4.a, basada en el diagrama generalizado que presentan Brennecke y Eckert [84] en su trabajo pionero sobre fluidos supercríticos, muestra el comportamiento de la densidad reducida de un compuesto puro en condiciones cercanas a su punto crítico. La región rayada en la Figura 1.4.a corresponde a la ventana operativa más común para los solventes supercríticos y cuasi-críticos en procesos de separación (con $1 < \rho_r < 2$). En este tipo de tecnologías, no se recomienda operar a temperaturas 30% por encima de la temperatura crítica, ya que es necesario aplicar presiones muy elevadas para lograr densidades significativas (mayores a la densidad crítica) y el consecuente poder solvente. Además de la operación supercrítica, en las últimas décadas también se ha enfatizado el uso de solventes presurizados, esto es trabajar a temperaturas ligeramente inferior a la crítica y alcanzar condiciones cuasi-críticas a presión mayor que la crítica [85,86].

En el caso particular del CO_2 , el solvente supercrítico utilizado por excelencia, es posible alcanzar condiciones de criticidad a temperaturas cercanas a la ambiente y presiones por encima de los 73.8 bar (ver de propiedades en la Tabla 1.1). Por su parte, la Figura 1.4.b muestra el comportamiento volumétrico del CO_2 en la región delimitada como sub y supercrítica en la Figura 1.4.a.

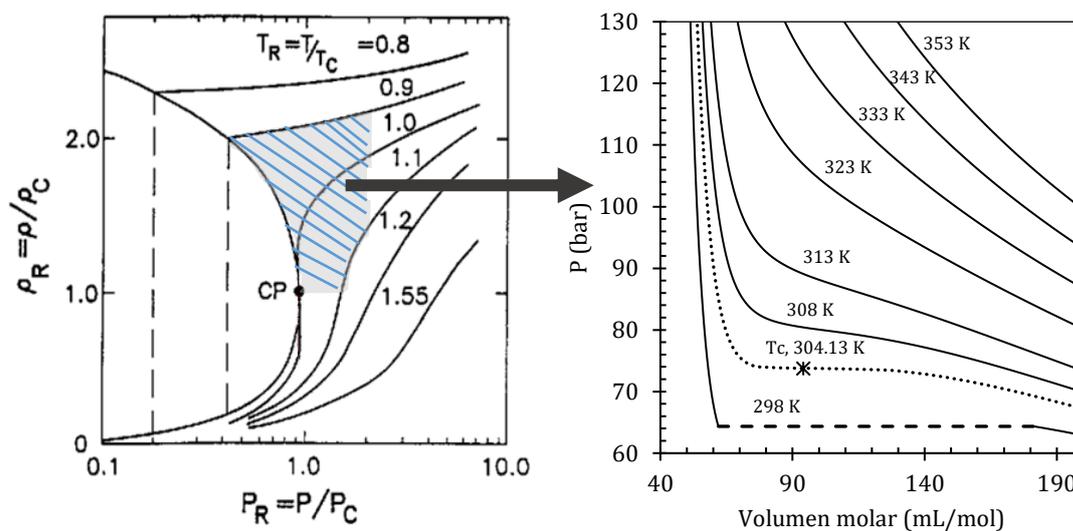


Figura 1.4.a) Diagrama generalizado densidad-presión (reducidas) de compuesto puro y región de interés de los fluidos presurizados como solventes [84]. b) Diagrama presión-volumen de la región supercrítica y cuasi-crítica (azul rayada en Fig. 1.5.a) para CO_2 puro. Símbolo: (*) P_c y v_c del CO_2 . Líneas: volumen molar de reportado en NIST [87]

Tabla 1.1. Propiedades críticas del CO_2 puro. Fuente: NIST [87]

Propiedad Crítica	Valor
Temperatura (T_c)	304.13 K
Presión (P_c)	73.77 bar
Densidad (ρ_c)	0.467 g/mL
Volumen (v_c)	94.12 mL/mol

El CO_2 es el solvente supercrítico más utilizado [85,88] debido a que presenta varias características favorables: es un compuesto no-tóxico y no-inflamable que posee un alto límite de exposición seguro, existe una amplia disponibilidad en el mercado y es de bajo costo. Además, su baja temperatura crítica permite alcanzar la región cuasi-crítica a temperaturas moderadas, lo que permite procesar productos termolábiles. Se ha utilizado en la separación de compuestos poco volátiles, de alto peso molecular o levemente polares [89]. Por otra parte, es importante mencionar que la adición de CO_2 mejora las propiedades

fluidodinámicas de fluidos viscosos, favoreciendo procesos de transferencia de masa. Por último, y no por ello menos importante, el CO₂ no contamina los productos, ya que es inocuo y se elimina de forma simple por expansión a presión atmosférica.

1.3.1. Fraccionamiento de sustratos con CO₂ a alta presión

Los procesos de fraccionamiento con solventes supercríticos poseen cualidades particulares y altamente atractivas para su aplicación a productos alimenticios y farmacéuticos [90,91]. En particular, columnas multietapa a contracorriente tienen probados resultados en la industria química para fraccionar sistemas de difícil separación [92,93]. Los primeros trabajos de fraccionamiento de líquidos con fluidos supercríticos corresponden a las décadas del 70 y 80 en la universidad de Erlangen (Alemania), donde investigaron el fraccionamiento de ácidos grasos y triglicéridos [94,95].

Dos décadas más tarde, se observa el auge de trabajos avocados al fraccionamiento de productos naturales, como consecuencia lógica de la madurez alcanzada en décadas anteriores en la extracción con CO₂ de matrices vegetales ricas en compuestos bioactivos de interés alimenticio y farmacéutico [96,97]. La Tabla 1.2 resume ensayos experimentales de fraccionamientos con CO₂ supercrítico en columnas a contracorriente llevados a cabo en los últimos 30 años. La Tabla 1.2 reporta sistemas investigados, características de las columnas utilizadas (diámetro interno y altura de relleno), rangos de temperatura y presión a la que se llevaron a cabo los ensayos y referencia a la publicación de los resultados. En cuanto al tipo de sistemas fraccionados, en la Tabla 1.2 se observan mayormente mezclas de aceites fijos y sus derivados [98–120] y aceites esenciales [121–128], así como la concentración de compuestos minoritarios de las mezclas anteriores [103,113,129,130]. Las temperaturas de operación son mayores a 298 K y por lo general no superan los 343 K. Desde el punto de vista del CO₂ puro, esto se traduce en un valor de hasta 1.1 de temperatura reducida. El rango de presiones de trabajo es muy amplio, desde 35 a 350 bar, aunque la mayoría se encuentran en el intervalo entre 90 y 250 bar. Por otra parte, el etanol es utilizado con

frecuencia como cosolvente dependiendo de las características del sistema a fraccionar (polaridad y tamaño de las moléculas involucradas). Las columnas construidas para estos fraccionamientos son escala banco o piloto, de diámetro pequeño (menores a 30 mm), y con rellenos aleatorios (metálicos o cerámicos). Asimismo, en general, los ensayos no suelen ser numerosos (menos de 10) y los sistemas no cuentan con sección de regeneración del solvente (a excepción del equipo presentado por el grupo de G. Brunner [108,114,124,131,132] y el de Pieck y col. [98]). También se observa que, dependiendo del sistema, los tiempos de estabilización pueden ser extensos. Por ejemplo, Osseo y col. [104] reportan corridas de más de 5 horas, donde el estado estacionario en la columna se alcanzó a las 4 horas de operación, de la misma manera en los ensayos de Fleck y col. [108] fueron necesarias 6 horas para lograr estabilización en los caudales.

En su revisión, Bejarano y col. [133] hacen foco en las columnas a contracorriente, como la tecnología más divulgada y comparan esta tecnología con otros procesos de separación que involucran fluidos supercríticos por ejemplo, contactores de membranas, procesos spray y arreglos con mezcladores decantadores. Los autores también remarcan la importancia de conocer propiedades fisicoquímicas de los sistemas a fraccionar para hacer un correcto diseño y puesta a punto del proceso. Por su parte, Machmuda [134] también compara tecnologías supercríticas destacando la superioridad del CO₂ como solvente de extracción y fraccionamiento de productos naturales.

Tabla 1.2. Ensayos experimentales de fraccionamientos de sustratos líquidos en columnas a contracorriente con CO₂. Mezcla a fraccionar, detalles de diámetro y altura de la columna, tipo relleno, condiciones operativas (temperatura, presión y caudal de CO₂ de ingreso a la columna), y referencia en orden temporal inverso a su aparición.

#	Sustrato a fraccionar	D _i columna [mm]	Altura relleno [m]	Tipo de relleno	T [K]	P [bar]	Caudal solvente [g/min]	Año-Ref.
1	Mezcla acuosa de ácido acético	17	2.0	Cilindros Dixon*3mm	313-333	100-150	32-80	2020-[135]
2	Soluciones alcohólicas de extracto de lúpulo	6.23	0.22	Anillos Dixon metal1.5 mm	313-353	50-120	0.88-4.44	2018-[136]
3	Solución acuosa de extracto de manzana	38	4.0	Sulzer CY	313-333	80-140	100-165	2017-[137]
4	Aceite de pescado	19	2.0	Random Interpack *10 mm	333	145	200	2017- [98]
5	Mezcla de limoneno y aceite de canola	20	1.8	Anillos Dixon metálico *3 mm	303-333	80-150	7.4-14.9	2015-[121]
6	Extractos de Panax Ginseng	49	1.8	Esferas de vidrio *3 mm	313-333	100-300	1.6-5.5	2015-[138]
7	Monoacetilglucósidos con impurezas	8	0.20	Empaque de metal Propack*4mm	298	87	1.3	2012-[79]
8	Vino, distintas variedades	20	1.8	Esferas metálicas de 5mm	313	95	8.33-16.7	2012-[139]
9	Destilados con ácidos grasos de aceite de palma	17.5	7.0	Sulzer EX	333-373	200-290	400-850	2012-[114]
10	Destilado de ácido graso de aceite de palma	11.45	1.5	Esferas de vidrio	313-353⊕	100-200	5-18	2012-[110]
11	Mezclas de alcanos	28	4.32	Sulzer DX	313-355	87-148	215-300	2011[140,141]
12	Mezcla de acetatos de glicerol	22-10-9	1.32	Esferas de vidrio de 3 mm	321-345*	100-140	0.82-1.5	2011-[83]
13	Bebidas alcohólicas	24	2.4	Anillos Fenske 3*0.5 mm	308	95-180	30-100	2010-[142]
14	Extracto de uva cruda	30	4.5	Sulzer EX	323	100	46.7-66.7	2010-[143]
15	Aceite de mantequilla	12	1.0	Anillos Fenske 3*0.5 mm	321-333	89-186	7-18	2009-[116]
16	Residuos de aceite de oliva	17.5	3.0	Anillos Fenske 3*0.5 mm	343	150-230	43	2009-[99]
17	Aceite de cáscara de limón	20	1.16	Sulzer EX	323-343	87-103	14-18	2008-[122]
18	Aceite de oliva	18	3.0	Anillos Fenske 3*0.5 mm	313	180-250	45	2008-[117]
19	Vino moscatel	24	1.0	Sulzer CY	315-320	100-180	◆	2008-[144]
20	Aceite de girasol	18	1.2	Empaque metal Propack 4mm	298	83	14-55	2008-[115]
21	Alcoxi-glicerol no esterificados de ac. pescado	18	3.0	Anillos Fenske 3*0.5 mm	313-338⊕	140-180	65	2008-[129]
22	Aceite esencial de lavanda	35	2.0	Anillos Pall 10mm*10mm*3mm	313-333	75-110	300	2008-[128]
23	Destilados de aceites desodorizados	17.5	3.0	Anillos Fenske 3*0.5 mm	313	180-250	43	2008-[119]
24	Aceites vegetales	40	7.5	Sulzer Mellapak 500.X®	333	200-260	333-666	2008-[118]
25	Mezcla modelo de reacción con ácidos grasos, etilferrulato, aceite de soja y triglicéridos	17.5	0.6 y 1.2	Empaque de metal Pro-pack*4mm	296-298	110	6-12	2008-[120]
26	Ac. vegetal para obtención de 1-2-diacylglicerol	17.5	1.2	Empaque de metal Pro-pack* 4mm	298	83	41	2008-[102]
27	Destilados de aceite de girasol	17.5	3.0	Anillos Fenske 3*0.5 mm	338	150-230	43	2008-[100]
28	Ac. de palma y destilado de ac. soja (tocoferoles)	17.5	6	Sulzer EX	340-370	200-300	50-130	2005-[103]
29	Aceite usado de frituras	17.5	1.92	Anillos Berl de metal	298-328	150-350	26-200	2004-[104]
30	Mezcla de aceite de soja con hexano	14.3	2.54	Empaque de metal Pro-pack*4mm	298	93	7.5-	2004-[101]
31	Extracto en hexano de hojas de olivos (+)	30	1.5	Esferas metálicas de 5mm	308-323⊕	75-200	28	2004-[145]
32	Soluciones acuosas de alcohol	25	6	Sulzer EX	303	100	150	2003-[131]
33	Aceite crudo de salvado de arroz	44.5	1.66	Empaque de metal Pro-pack*4mm	318-353*	138-275	4	2003-[105]
34	Jugo de naranja	20	1.8	Esferas metálicas de 5mm	313	160	35	2002[123,146]

Continuación Tabla 1. 2

35	Aceite de oliva comercial	17.5	1.8	Anillos Rasching, Dixon, Fenske y esferas de vidrio*3mm	313	200	63-126	2002-[106]
36	Bebida alcohólica comercial	20	1.8	Esferas metálicas de 5mm	313	100-300	29-43	2001-[146-148]
37	Escualeno y metiloleato	24	1	Sulzer EX	313-333⊕	115	10-160	2001-[130]
38	Aceite crudo de salvado de arroz	14.3	1.7	Empaque de metal Pro-pack*4mm	313-363⊕	136-205	2.5	2001-[149]
39	Escualeno y aceite de oliva	40	4.0	Sulzer EX	313-333	160-250		2000-[107]
40	Mezcla de ácidos grasos de ésteres etílicos	68	12	Sulzer CY	313-353	65-195	35-500	2000-[132]
41	Grasas anhidras de leche	49	1.8	Malla tejida SS304 Goodloe	313-333	24-241	150-460	2000-[150]
42	Aceites de pescado (+)	24.3	1.2	Sulzer EX	333	200-300	50	2000-[151]
43	Aceite de cáscara de naranja	25	4.0	Sulzer EX	323-343	80-130	-◆	1999-[124]
44	Residuos alcohólicos de la industria vitivinícola	35	2.0	Sulzer DX	298-306	90-116	250	1999-[152]
45	Aceite de naranja (linalol + limoneno)	20	2.4	Anillos de metal Dixon 3mm	313-333	88	6-30	1998-[125]
46	Mezcla de ésteres etílicos de aceite de pescado	35	13.6	Sulzer CY	333-353	145-195	660	1998-[108]
47	Mezcla de glicéridos (MAG, DAG y TAG)	14.5	2.4	Virutas de acero inoxidable	340-370⊕	200-250	5.5-8	1997-[77]
48	Aceite de cáscara de limón	17.5	1.92	Anillos Rasching vidrio y metálico ambos* 5 mm	313-353	75-90	26.7-50	1997-[126]
49	Mezcla de acil-glicéridos	14.3	1.66	Empaque de metal Pro-Pak*4 mm	338-363⊕	170-350	1.25-7.5	1997-[153]
50	Aceite de hígado de tiburón	56	2.5	Anillos Rasching de vidrio*8.5 mm	313-333⊕	125-250	5-240	1997-[109]
51	Aceites vegetales	40	7.0	Relleno de vidrio*0.7mm y espiral metálica*6 mm	323-353	130-250	33.33	1996-[111]
52	Aceite crudo de palma (+)	17.5	0.61	Malla tejida SS304 Goodloe	323-333	107-274	10-110	1996-[112]
53	Mezcla sintética de aceite de eucalipto y limoneno	24	1.0	Sulzer CY	313-318	77-90	-◆	1995-[127]
54	Grasas anhidras de leche	49	1.8	Malla tejida SS304 Goodloe	313-348	34-241	150-154	1993-[154,155]
55	Destilados de aceites enriquecidos en tocoferoles	17.5	3.0	Virutas de metal y anillos teflón*3mm	343	200	10-70	1991-[113]

⊕ Columnas con gradiente térmico interno. (+) Utiliza etanol como co-solvente ◆ Reporta S/F, sin especificar caudal alguno

1.4. Motivación, antecedentes y objetivos de esta tesis

La valorización de glicerol por la ruta de acetilación produce una mezcla de bajo valor comercial, difícil de fraccionar debido a sus características termolábiles y la afinidad entre los compuestos. En contraposición, cada acetato de glicerol puro posee características de interés y alto valor. La elevada afinidad del CO₂ supercrítico por el triacetín, y no así por el glicerol, lo muestra como un solvente de separación válido para ser investigado.

El uso de CO₂ en la extracción de ésteres se ha investigado en varias aplicaciones en el grupo de investigación en el que se desarrolla esta tesis. Así, Espinosa [156] estudió el fraccionamiento de mezclas de etil-ésteres de ácidos grasos derivadas de aceite de pescado. Por su parte, Hegel y col. utilizaron mezclas de CO₂ + propano en la extracción de aceite de jojoba [157] (mezcla de ésteres monoinsaturados de alto peso molecular) y otros aceites fijos [158]. Soto [159] estudió la producción de ésteres y acilglicéridos en medios supercríticos, e inició estudios de comportamiento de fases de ésteres metílicos de ácidos grasos y acilglicéridos en CO₂. Posteriormente, Cotabarren [160] investigó la viabilidad técnica de procesos de fraccionamiento supercrítico utilizando CO₂ líquido y supercrítico para separar y purificar acilglicéridos y ésteres etílicos.

Para el correcto diseño y operación de un equipo de fraccionamiento y purificación es necesario conocer propiedades fisicoquímicas y el comportamiento de fases del sistema a fraccionar, en el rango de condiciones de interés (temperatura, presión, composiciones). En esta tesis, se aplican los principios de la ingeniería del equilibrio entre fases, concepto desarrollado por Brignole y Pereda [161], al diseño de ventanas operativas factibles del proceso frente a distintas alimentaciones y especificaciones de productos.

En resumen, el objetivo general de esta tesis es el desarrollo de una tecnología de fraccionamiento de acetatos de glicerol utilizando CO₂ a alta presión como solvente. Para diseñar el proceso es necesario contar con modelos termodinámicos robustos, conocer

propiedades fluidodinámicas y datos de equilibrio para validar los modelos, así como también contar con datos experimentales respaldatorios a escalas de proceso [133,162].

En este contexto, se definen los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollar un modelo termodinámico como herramienta predictiva en el análisis del equilibrio de fases que presenta la mezcla de acetatos de glicerol + CO₂.
- Determinar nuevos datos de solubilidad y puntos de burbuja del sistema acetatos de glicerol + CO₂, que permitan validar las predicciones del modelo.
- Determinar experimentalmente propiedades fisicoquímicas de la mezcla de acetatos de glicerol saturada con CO₂. Propiedades que son claves para modelar la fluidodinámica de equipos de operación continua.
- Realizar una prueba de concepto de un fraccionamiento continuo de una mezcla de acetatos de glicerol con CO₂, que permita caracterizar un lecho empacado y validar correlaciones y modelos desarrollados.
- Realizar el diseño conceptual de un tren de fraccionamiento de acetatos de glicerol utilizando CO₂ supercrítico, con el objetivo de producir monoacetín y diacetín de alta pureza y con buen rendimiento.

1.5. Referencias

- [1] M.R. Monteiro, C.L. Kugelmeier, R.S. Pinheiro, M. Otávio, S. César, Glycerol from biodiesel production : Technological paths for sustainability, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 88 (2018) 109–122. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.019>.
- [2] M. Ciani, Informe Biocombustibles Noviembre 2020, Minist. Agric. Ganad. y Pesca Argentina. (2020). [https://www.magyp.gob.ar/sitio/areas/bioenergia/informes/_archivos//000004_Informes_Biocombustibles_2020/201100_Informe_Biocombustibles_\(Noviembre_2020\).pdf](https://www.magyp.gob.ar/sitio/areas/bioenergia/informes/_archivos//000004_Informes_Biocombustibles_2020/201100_Informe_Biocombustibles_(Noviembre_2020).pdf).
- [3] CARBIO, Cámara Argentina de biocombustibles, Ingreso 20-01-2021, (2021). <http://carbio.com.ar/>.
- [4] D. Bockey, The significance and perspective of biodiesel production - A European and global view, *Oilseeds Fats, Crop. Lipids.* 26 (2019). <https://doi.org/10.1051/ocl/2019042>.
- [5] A.C. Pinto, L.L.N. Guarieiro, M.J.C. Rezende, N.M. Ribeiro, E.A. Torres, W.A. Lopes, P.A.P. De Pereira, J.B. De Andrade, Biodiesel: An overview, *J. Braz. Chem. Soc.* 16 (2005) 1313–1330. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000800003>.
- [6] S.A. Renova, <https://renova.com.ar/>, (n.d.).
- [7] S. de A. y B. Dirección de Bioenergía, https://datos.gob.ar/dataset/agroindustria-biocombustible--produccion-biodiesel-por-planta/archivo/agroindustria_7d3b1519-25a1-4b6f-bf73-fed99f40b9c6, Minist. Agric. Ganad. y Pesca. (n.d.).
- [8] S. Pereda, Comunicación personal, (2020) Noviembre.
- [9] O. Flake, S. Barros, Biofuels-Brazil Annual report, USDA Foreign Agric. Serv. (2019).
- [10] K. Sandesh, P. Ujwal, Trends and perspectives of liquid biofuel – Process and industrial viability, *Energy Convers. Manag.* X. (2021) 100075. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100075>.
- [11] D. Epifanio, E. Christoph, La cadena de suministro de biodiésel en Argentina: ¿una oportunidad para el avance social?, Ser. Doc. Trab. 29 Of. País La OIT Para La Argentina. (2019).
- [12] F. Yang, M.A. Hanna, R. Sun, Value-added use crude glycerol-a byproduct of biodiesel production, *Biotechnol. Biofuels.* 5 (2012) 1–10. <https://doi.org/10.1177/0095244312462163>.
- [13] M. Hájek, F. Skopal, Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 3242–3245. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.094>.
- [14] H.W. Tan, A.R. Abdul Aziz, M.K. Aroua, Glycerol production and its applications as a raw material: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.035>.
- [15] M.S. Ardi, M.K. Aroua, N.A. Hashim, Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42 (2015) 1164–1173. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.091>.
- [16] OECD and Food and Agriculture ONU, OECD-FAO Agricultural Outlook (Edition 2020), in: 2020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1787/4919645f-en>.
- [17] M. Checa, S. Nogales-Delgado, V. Montes, J.M. Encinar, Recent advances in glycerol catalytic valorization: A review, *Catalysts.* 10 (2020) 1–41. <https://doi.org/10.3390/catal10111279>.
- [18] M. Pagliaro, Glycerol: The Renewable Platform Chemical, Elsevier, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812205-1.00001-1>.
- [19] M. Anitha, S.K. Kamarudin, N.T. Kofli, The potential of glycerol as a value-added commodity, *Chem. Eng. J.* 295 (2016) 119–130. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.012>.
- [20] G.M. Lari, G. Pastore, M. Haus, Y. Ding, S. Papadokostantakis, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, Environmental and economical perspectives of a glycerol biorefinery, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 1012–1029. <https://doi.org/10.1039/C7EE03116E>.
- [21] C.-H. (Clayton) Zhou, J.N. Beltramini, Y.-X. Fan, G.Q. (Max) Lu, Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 527–549. <https://doi.org/10.1039/B707343G>.
- [22] C.J.A. Mota, B.P. Pinto, A.L. de Lima, Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-59375-3>.
- [23] P.U. Okoye, A.Z. Abdullah, B.H. Hameed, A review on recent developments and progress in the kinetics and deactivation of catalytic acetylation of glycerol—A byproduct of biodiesel, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 74 (2017) 387–401. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.017>.
- [24] C.A. Schwengber, H.J. Alves, R.A. Schaffner, F.A. Da Silva, R. Sequinel, V.R. Bach, R.J. Ferracin, Overview of glycerol reforming for hydrogen production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.279>.
- [25] N. Rahmat, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 987–1000. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.11.010>.
- [26] S. Pariente, N. Tanchoux, F. Fajula, Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts, *Green Chem.* 11 (2009) 1256–1261. <https://doi.org/10.1039/b905405g>.
- [27] D. Royon, S. Locatelli, E.E. Gonzo, Ketalization of glycerol to solketal in supercritical acetone, *J. Supercrit. Fluids.* 58 (2011) 88–92. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.04.012>.
- [28] J. Li, T. Wang, Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 731–736. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.12.013>.
- [29] C.D. Kneupper, P.S. Basile, W.W. Fan, S. Noormann, Process and apparatus for producing and purifying

- epichlorohydrins, US8298500 B2, 2009. <https://www.google.com/patents/WO2009108419A1?cl=en>.
- [30] M. Strebelle, P. Gilbeau, J.P. Catinat, Epichlorohydrin-based product and process for manufacturing this product, (2001). <https://www.google.com/patents/US6288248>.
- [31] B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol, *Green Chem.* 12 (2010) 2079–2098. <https://doi.org/10.1039/c0gc00307g>.
- [32] S.S. Hoong, Z. Abu Bakar, D.N.S.M. Nek Mat, Z. Idris, S.K. Yeong, H. Abu Hassan, S. Ahmad, Process of producing polyglycerol from crude glycerol, 8816133, 2010.
- [33] S.B.A. Hamid, N. Basiron, W.A. Yehye, P. Sudarsanam, S.K. Bhargava, Nanoscale Pd-based catalysts for selective oxidation of glycerol with molecular oxygen: Structure–activity correlations, *Polyhedron*. 120 (2016) 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.07.017>.
- [34] S. Takkellapati, T. Li, M.A. Gonzalez, An Overview of Biorefinery Derived Platform Chemicals from a Cellulose and Hemicellulose Biorefinery, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1568-5>.An.
- [35] C. Cardona, J. Posada, M. Montoya, Use of Glycerol from biodiesel production: Conversion to added value products, in: *Proc. Eur. Congr. Chem. Eng.*, 2007: p. 20.
- [36] Z. Chi, D. Pyle, Z. Wen, C. Frear, S. Chen, A laboratory study of producing docosahexaenoic acid from biodiesel-waste glycerol by microalgal fermentation, *Process Biochem.* 42 (2007) 1537–1545. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2007.08.008>.
- [37] Y. Patil, M. Junghare, N. Müller, Fermentation of glycerol by *Anaerobium acetethylicum* and its potential use in biofuel production, *Microb. Biotechnol.* 10 (2017) 203–217. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12484>.
- [38] S.J. Oh, G.G. Choi, J.S. Kim, Production of acetic acid-rich bio-oils from the fast pyrolysis of biomass and synthesis of calcium magnesium acetate deicer, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 124 (2017) 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.01.032>.
- [39] K. Kohli, R. Prajapati, B.K. Sharma, Bio-based chemicals from renewable biomass for integrated biorefineries, *Energies*. 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/en12020233>.
- [40] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>.
- [41] S.H. Ogawa T, Moriwaki N, Fujii R, Tanaka K, Mori E, Saitou M, Yoshizawa H, Triacetin as food additive in gummy candy and other foodstuffs on the market., *Kitasato Arch Exp Med.* 65 (1992) 33–44. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1479781>.
- [42] J.W. Lynch, J.W. Bailey, Dietary intake of the short-chain triglyceride triacetin vs. long-chain triglycerides decreases adipocyte diameter and fat deposition in rats, *J. Nutr.* 125 (1995) 1267–1273. <https://doi.org/10.1093/jn/125.5.1267>.
- [43] M. Fiume, Final Report on the Safety Assessment of Triacetin, *Int. J. Toxicol.* 22 (2003) 1–10. <https://doi.org/10.1177/1091581803022S203>.
- [44] R. Teufel, Eberhard Sexauer, Wolfgang Willmund, Filter cigarette, 6,145,511, 1978.
- [45] M. Khramov., Process for production and purification of triacetin, 5,777,157, 1998.
- [46] D.-H.W.R. Norbert Bremus, Langenfeld; I Gerhard Dieckelmann, Hilden; Lutz Jeromin, ; Diisseldorf-Urdenbach; Hartwig, D.-B. Schiitt, Process for the continuous production of triacetin, 1983.
- [47] S. Wong, R.A. Shanks, A. Hodzic, Poly(L-lactic acid) Composites With Flax Fibers Modified by Plasticizer Absorption, *Polym. Eng. Sci.* 43 (2003) 1566–1575. <https://doi.org/10.1002/pen.10132>.
- [48] K. Johnson, R. Hathaway, P. Leung, R. Franz, Effect of triacetin and polyethylene glycol 400 on some physical properties of hydroxypropyl methylcellulose free films, *Int. J. Pharm.* 73 (1991) 197–208. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(91\)90412-H](https://doi.org/10.1016/0378-5173(91)90412-H).
- [49] A. Balogh, G. Drávavölgyi, K. Faragó, A. Farkas, T. Vigh, P.L. Sóti, I. Wagner, J. Madarász, H. Pataki, G. Marosi, Z.K. Nagy, Plasticized drug-loaded melt electrospun polymer mats: Characterization, thermal degradation, and release kinetics, *J. Pharm. Sci.* 103 (2014) 1278–1287. <https://doi.org/10.1002/jps.23904>.
- [50] N. Gama, R. Santos, B. Godinho, R. Silva, A. Ferreira, Triacetin as a Secondary PVC Plasticizer, *J. Polym. Environ.* (2019). <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01432-z>.
- [51] Armin MeinzerBirgit HauerUlrich PosanskiJacky Vonderscher, Novel pharmaceutical compositions comprising a cyclosporin, for oral administration., FR2678169A1, 1992.
- [52] P.V. Rao, B.V.A. Rao, Effect of adding Triacetin additive with Coconut oil methyl ester (COME) in performance and emission characteristics of DI diesel engine, *Int. J. Therm. Technol.* 1 (2011) 100–106.
- [53] T. Fukumura, T. Toda, Y. Seki, M. Kubo, N. Shibasaki-Kitakawa, T. Yonemoto, Catalytic synthesis of glycerol monoacetate using a continuous expanded bed column reactor packed with cation-exchange resin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 1816–1823. <https://doi.org/10.1021/ie800625g>.
- [54] T. Watanabe, M. Sugiura, M. Sato, N. Yamada, K. Nakanishi, Diacylglycerol production in a packed bed bioreactor, *Process Biochem.* 40 (2005) 637–643. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.01.046>.
- [55] S. V. Sastry, W. Wilber, I.K. Reddy, M.A. Khan, Aqueous-based polymeric dispersion: Preparation and characterization of cellulose acetate pseudolatex, *Int. J. Pharm.* 165 (1998) 175–189. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(97\)00393-1](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(97)00393-1).
- [56] S. Vaithiyalingam, M. Nutan, I. Reddy, M. Khan, Preparation and characterization of a customized cellulose acetate butyrate dispersion for controlled drug delivery, *J. Pharm. Sci.* 91 (2002) 1512–1522. <https://doi.org/10.1002/jps.10155>.

- [57] A. Wolfson, A. Snezhko, T. Meyouhas, D. Tavor, Glycerol derivatives as green reaction mediums, *Green Chem. Lett. Rev.* 5 (2012) 7–12. <https://doi.org/10.1080/17518253.2011.572298>.
- [58] Y.M. Gorji, H.S. Ghaziaskar, Optimization of Solketalacetin Synthesis as a Green Fuel Additive from Ketalization of Monoacetin with Acetone, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 6904–6910. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00929>.
- [59] I.D. B. Delfort, G. Hillion, Procédé de fabrication de biocarburants: transformation de triglycérides en deux familles de biocarburants: monoesters d'acides gras et acétals solubles du glycérol, FR2866654A1, 2004.
- [60] N.O.V.S. Eric Jungermann, *Glycerine: A Key Cosmetic Ingredient*, RSC Publishing, 1991.
- [61] G.A. Bedogni, C.L. Padró, N.B. Okulik, A combined experimental and computational study of the esterification reaction of glycerol with acetic acid, *J. Mol. Model.* 20 (2014) 2167. <https://doi.org/10.1007/s00894-014-2167-y>.
- [62] X. Liao, Y. Zhu, S.G. Wang, H. Chen, Y. Li, Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride, *Appl. Catal. B Environ.* 94 (2010) 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.10.021>.
- [63] S. Saka, Y. Isayama, Z. Ilham, X. Jiayu, New process for catalyst-free biodiesel production using subcritical acetic acid and supercritical methanol, *Fuel.* 89 (2010) 1442–1446. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.018>.
- [64] J. Sun, X. Tong, L. Yu, J. Wan, An efficient and sustainable production of triacetin from the acetylation of glycerol using magnetic solid acid catalysts under mild conditions, *Catal. Today.* 264 (2016) 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.011>.
- [65] J. Bonet, J. Costa, R. Sire, J. Reneaume, A.E. Pleşu, V. Pleşu, G. Bozga, Revalorization of glycerol: Comestible oil from biodiesel synthesis, *Food Bioprod. Process.* 87 (2009) 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2009.06.003>.
- [66] H. Rastegari, H.S. Ghaziaskar, M. Yalpani, A. Shafiei, Development of a Continuous System Based on Azeotropic Reactive Distillation to Enhance Triacetin Selectivity in Glycerol Esterification with Acetic Acid, *Energy and Fuels.* 31 (2017) 8256–8262. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01068>.
- [67] M. Rezayat, H.S. Ghaziaskar, Continuous synthesis of glycerol acetates in supercritical carbon dioxide using Amberlyst 15®, *Green Chem.* 11 (2009) 710. <https://doi.org/10.1039/b815674c>.
- [68] H. Rastegari, H.S. Ghaziaskar, M. Yalpani, Valorization of Biodiesel Derived Glycerol to Acetins by Continuous Esterification in Acetic Acid: Focusing on High Selectivity to Diacetin and Triacetin with No Byproducts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 3279–3284. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00234>.
- [69] L. Zhou, E. Al-Zaini, A.A. Adesina, Catalytic characteristics and parameters optimization of the glycerol acetylation over solid acid catalysts, *Fuel.* 103 (2012) 617–625. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.042>.
- [70] S. Zhu, Y. Zhu, X. Gao, T. Mo, Y. Zhu, Y. Li, Production of bioadditives from glycerol esterification over zirconia supported heteropolyacids, *Bioresour. Technol.* 130 (2013) 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.011>.
- [71] P. Ferreira, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite, *Catal. Commun.* 10 (2009) 481–484. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.10.015>.
- [72] P.U. Okoye, A.Z. Abdullah, B.H. Hameed, Synthesis of oxygenated fuel additives via glycerol esterification with acetic acid over bio-derived carbon catalyst, *Fuel.* 209 (2017) 538–544. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.024>.
- [73] L.P. Dill, D.M. Kochepka, A. Melinski, F. Wypych, C.S. Cordeiro, Microwave-irradiated acetylation of glycerol catalyzed by acid activated clays, *React. Kinet. Mech. Catal.* 127 (2019) 991–1004. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01594-w>.
- [74] P. Campanelli, M. Banchemo, L. Manna, Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification, *Fuel.* 89 (2010) 3675–3682. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.033>.
- [75] M. Galan, J. Bonet, R. Sire, J. Reneaume, A.E. Pleşu, From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 3775–3778. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.01.066>.
- [76] A. Casas, J.M. Ramos, A. Peraz, Product Separation after Chemical Interestification of Vegetable Oils with Methyl Acetate. Part I: Vapor – Liquid Equilibrium, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 8087–8094. <https://doi.org/10.1021/ie3007903>.
- [77] E. Sahle-Demessie, Fractionation of glycerides using supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4906–4913. <https://doi.org/10.1021/ie9703853>.
- [78] G. Soto, P. Hegel, S. Pereda, Supercritical production and fractionation of fatty acid esters and acylglycerols, *J. Supercrit. Fluids.* 93 (2014) 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.04.017>.
- [79] D.L. Compton, F.J. Eller, J.A. Laszlo, K.O. Evans, Purification of 2-monoacylglycerols using liquid CO₂ extraction, *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.* 89 (2012) 1529–1536. <https://doi.org/10.1007/s11746-012-2035-9>.
- [80] N. Cotabarren, P. Hegel, S. Pereda, Fractionation of fatty acid esters and acylglycerides with pressurized CO₂, *Lat. Am. Appl. Res.* 49 (2019) 117–123. http://www.laar.plapiqui.edu.ar/OJS/public/site/volumens/indexes/artic_v4902/Vol49_02_117.pdf.

- [81] P.E. Hegel, G.D.B. Mabe, M.S. Zabaloy, S. Pereda, E.A. Brignole, Liquid - Liquid - Supercritical Fluid Equilibria for Systems Containing Carbon Dioxide, Propane, and Triglycerides, *J. Chem. Eng. Data.* 54 (2009) 2085–2089. <https://doi.org/10.1021/je800995r>.
- [82] Y. Medina-Gonzalez, T. Tassaing, S. Camy, J.-S. Condoret, Phase equilibrium of the CO₂/glycerol system: Experimental data by in situ FT-IR spectroscopy and thermodynamic modeling, *J. Supercrit. Fluids.* 73 (2013) 97–107. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.11.012>.
- [83] M. Rezayat, H.S. Ghaziaskar, Continuous extraction of glycerol acetates from their mixture using supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2011) 937–943. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.027>.
- [84] J.F. Brennecke, C.A. Eckert, Phase equilibria for supercritical fluid process design, *AIChE J.* 35 (1989) 1409–1427. <https://doi.org/10.1002/aic.690350902>.
- [85] G. Brunner, *Gas Extraction*, First edit, Steinkopff, Heidelberg, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-07380-3>.
- [86] M.B. King, T.R. Bott, *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1993. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2138-5>.
- [87] NIST, *NIST Chemistry WebBook*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2005. <https://doi.org/https://doi.org/10.18434/T4D303>.
- [88] E.J. Beckman, Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing, *J. Supercrit. Fluids.* 28 (2004) 121–191. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(03\)00029-9](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(03)00029-9).
- [89] G. Brunner, *Supercritical fluids: technology and application to food processing*, *J. Food Eng.* 67 (2005) 21–33. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.060>.
- [90] H. Nautiyal Omprakash, Food processing by supercritical carbon dioxide-Review, *EC Chem.* 2.1 (2016) 111–135.
- [91] K.Y. Khaw, M.O. Parat, P.N. Shaw, J.R. Falconer, Solvent supercritical fluid technologies to extract bioactive compounds from natural sources: A review, *Molecules.* 22 (2017). <https://doi.org/10.3390/molecules22071186>.
- [92] KD-PHARMA, KD-Pharma <https://www.kdpharmagroup.com/en>, (n.d.).
- [93] NADECO, Nadeco <https://www.kdpharmagroup.com/en>, (n.d.).
- [94] U. Ender, *Der Einfluß der Druckpulsation auf die überkritische Fluidextraktion von Monoglyceriden*, Universität Erlangen-Nürnberg, Germany, 1989.
- [95] B. Retzlaff, *Zur Trennung von Glyceriden und Fettsäuren mit Hilfe kom- primierter Gase in einer Fullkörperkolonne*, Universität Erlangen-Nürnberg, Germany, 1979.
- [96] J.L. Martínez, *Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds*, First, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, 2008.
- [97] M. Sun, F. Temelli, Supercritical carbon dioxide extraction of carotenoids from carrot using canola oil as a continuous co-solvent, *J. Supercrit. Fluids.* 37 (2006) 397–408. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.01.008>.
- [98] C.A. Pieck, C. Crampon, F. Charton, E. Badens, A new model for the fractionation of fish oil FAEEs, Elsevier B.V., 2017. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.024>.
- [99] L. Vázquez, C.F. Torres, T. Fornari, F.J. Señoráns, G. Reglero, Recovery of squalene from vegetable oil sources using countercurrent supercritical carbon dioxide extraction, *J. Supercrit. Fluids.* (2007). <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.04.012>.
- [100] L. Vázquez, C.F. Torres, T. Fornari, N. Grigelmo, F.J. Señoráns, G. Reglero, Supercritical fluid extraction of minor lipids from pretreated sunflower oil deodorizer distillates, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108 (2006) 659–665. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200600035>.
- [101] F.J. Eller, S.L. Taylor, M.S.S. Curren, Use of liquid carbon dioxide to remove hexane from soybean oil, *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.* 81 (2004) 989–992. <https://doi.org/10.1007/s11746-004-1011-7>.
- [102] D.L. Compton, J.A. Laszlo, F.J. Eller, S.L. Taylor, Purification of 1,2-diacylglycerols from vegetable oils: Comparison of molecular distillation and liquid CO₂ extraction, *Ind. Crops Prod.* (2008). <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.01.010>.
- [103] K. Gast, M. Jungfer, C. Saure, G. Brunner, Purification of tocochromanols from edible oil, *J. Supercrit. Fluids.* 34 (2005) 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2004.09.003>.
- [104] L.S. Osséo, G. Caputo, I. Gracia, E. Reverchon, Continuous fractionation of used frying oil by supercritical CO₂, *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.* 81 (2004) 879–885. <https://doi.org/10.1007/s11746-004-0995-3>.
- [105] N.T. Dunford, J.A. Teel, J.W. King, A continuous countercurrent supercritical fluid deacidification process for phytosterol ester fortification in rice bran oil, *Food Res. Int.* (2003). [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(02\)00134-5](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(02)00134-5).
- [106] E. Ibáñez, A.M. Hurtado Benavides, F.J. Señoráns, G. Reglero, Concentration of sterols and tocopherols from olive oil with supercritical carbon dioxide, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79 (2002) 1255–1260. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0636-x>.
- [107] O.J. Catchpole, P. Simões, J.B. Grey, E.M.M. Nogueiro, P.J. Carmelo, M.N. Da Ponte, Fractionation of lipids in a static mixer and packed column using supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4820–4827. <https://doi.org/10.1021/ie0002529>.
- [108] U. Fleck, C. Tiegs, G. Brunner, Fractionation of fatty acid ethyl esters by supercritical CO₂: High separation efficiency using an automated countercurrent column, *J. Supercrit. Fluids.* 14 (1998) 67–74. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00100-4](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00100-4).

- [109] O.J. Catchpole, J.C. Von Kamp, J.B. Grey, Extraction of Squalene from Shark Liver Oil in a Packed Column Using Supercritical Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4318–4324. <https://doi.org/10.1021/ie9702237>.
- [110] N. Al-Darmaki, T. Lu, B. Al-Duri, J.B. Harris, T.L.F. Favre, K. Bhaggan, R.C.D. Santos, Isothermal and temperature gradient supercritical fluid extraction and fractionation of squalene from palm fatty acid distillate using compressed carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 61 (2012) 108–114. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.10.011>.
- [111] T. Langmaack, P.T. Jaeger, R. Eggers, The refinement of vegetable oils through countercurrent extraction with compressed carbon dioxide, *Lipid/Fett.* 98 (1996) 261–267. <https://doi.org/10.1002/lipi.19960980708>.
- [112] C.K. Ooi, A. Bhaskar, M.S. Yener, D.Q. Tuan, J. Hsu, S.S.H. Rizvi, Continuous supercritical carbon dioxide processing of palm oil, *JAACS, J. Am. Oil Chem. Soc.* 73 (1996) 233–237. <https://doi.org/10.1007/BF02523901>.
- [113] G. Brunner, T. Malchow, K. Stürken, T. Gottschau, Separation of tocopherols from deodorizer condensates by countercurrent extraction with carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 4 (1991) 72–80. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(91\)90034-4](https://doi.org/10.1016/0896-8446(91)90034-4).
- [114] G. Brunner, N.T. Machado, Process design methodology for fractionation of fatty acids from palm fatty acid distillates in countercurrent packed columns with supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids.* 66 (2012) 96–110. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.02.012>.
- [115] F.J. Eller, S.L. Taylor, J.A. Laszlo, D.L. Compton, J.A. Teel, Counter-current carbon dioxide purification of partially deacylated sunflower oil, *JAACS, J. Am. Oil Chem. Soc.* 86 (2009) 277–282. <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1340-9>.
- [116] C.F. Torres, G. Torrelo, F.J. Señoráns, G. Reglero, Supercritical fluid fractionation of fatty acid ethyl esters from butteroil, *J. Dairy Sci.* 92 (2009) 1840–1845. <https://doi.org/10.3168/jds.2008-1492>.
- [117] L. Vázquez, A.M. Hurtado-Benavides, G. Reglero, T. Fornari, E. Ibáñez, F.J. Señoráns, Deacidification of olive oil by countercurrent supercritical carbon dioxide extraction: Experimental and thermodynamic modeling, *J. Food Eng.* (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.07.012>.
- [118] P. Zacchi, S.C. Bastida, P. Jaeger, M.J. Cocero, R. Eggers, Countercurrent de-acidification of vegetable oils using supercritical CO₂: Holdup and RTD experiments, *J. Supercrit. Fluids.* 45 (2008) 238–244. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.02.005>.
- [119] T. Fornari, L. Vázquez, C.F. Torres, E. Ibáñez, F.J. Señoráns, G. Reglero, Countercurrent supercritical fluid extraction of different lipid-type materials: Experimental and thermodynamic modeling, *J. Supercrit. Fluids.* (2008). <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.03.001>.
- [120] F.J. Eller, S.L. Taylor, D.L. Compton, J.A. Laszlo, D.E. Palmquist, Counter-current liquid carbon dioxide purification of a model reaction mixture, *J. Supercrit. Fluids.* (2008). <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.07.011>.
- [121] S. Yasumoto, A.T. Quitain, M. Sasaki, H. Iwai, M. Tanaka, M. Hoshino, Supercritical CO₂-mediated countercurrent separation of essential oil and seed oil, *J. Supercrit. Fluids.* 104 (2015) 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.05.008>.
- [122] F. Gironi, M. Maschietti, Continuous countercurrent deterpenation of lemon essential oil by means of supercritical carbon dioxide: Experimental data and process modelling, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 651–661. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.10.008>.
- [123] C. Simó, E. Ibáñez, F.J. Señoráns, C. Barbas, G. Reglero, A. Cifuentes, Analysis of antioxidants from orange juice obtained by countercurrent supercritical fluid extraction, using micellar electrokinetic chromatography and reverse-phase liquid chromatography, *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002) 6648–6652. <https://doi.org/10.1021/jf025590u>.
- [124] M. Budich, S. Heilig, T. Wesse, V. Leibkühler, G. Brunner, Countercurrent deterpenation of citrus oils with supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids.* 14 (1999) 105–114. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00112-0](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00112-0).
- [125] M. Sato, M. Kondo, M. Goto, A. Kodama, T. Hirose, Fractionation of citrus oil by supercritical countercurrent extractor with side-stream withdrawal, *J. Supercrit. Fluids.* (1998). [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00065-5](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00065-5).
- [126] E. Reverchon, A. Marciano, M. Poletto, Fractionation of a peel oil key mixture by supercritical CO₂ in a continuous tower, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4940–4948. <https://doi.org/10.1021/ie970199x>.
- [127] P.C. Simoes, H.A. Matos, P.J. Carmelo, E. Gomes de Azevedo, M. Nunes da Ponte, Mass Transfer in Countercurrent Packed Columns: Application to Supercritical CO₂ Extraction of Terpenes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 613–618. <https://doi.org/10.1021/ie00041a023>.
- [128] S. Varona, A. Martín, M.J. Cocero, T. Gamse, Supercritical carbon dioxide fractionation of Lavandin essential oil: Experiments and modeling, *J. Supercrit. Fluids.* (2008). <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.07.010>.
- [129] L. Vázquez, T. Fornari, F.J. Senorans, G. Reglero, C.F. Torres, Supercritical carbon dioxide fractionation of nonesterified alkoxyglycerols obtained from shark liver oil, *J. Agric. Food Chem.* 56 (2008) 1078–1083. <https://doi.org/10.1021/jf0720842>.
- [130] R. Ruivo, M.J. Cebola, P.C. Simões, M.N. da Ponte, Fractionation of edible oil model mixtures by supercritical carbon dioxide in a packed column. Part I: Experimental results, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1706–1711. <https://doi.org/10.1021/ie000747y>.

- [131] M. Budich, G. Brunner, Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions, *J. Supercrit. Fluids.* 25 (2003) 45–55. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00091-8](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00091-8).
- [132] V. Riha, G. Brunner, Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 17 (2000) 55–64. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00038-8](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00038-8).
- [133] A. Bejarano, P.C. Simões, J.M. del Valle, Fractionation technologies for liquid mixtures using dense carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 107 (2016) 321–348. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.09.021>.
- [134] S. Machmudah, Wahyudiono, H. Kanda, M. Goto, Supercritical Fluid Extraction and Fractionation, in: *Green Chem. Chem. Eng.*, 2019: pp. 133–171. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-9060-3_1006.
- [135] A. Novella, S. Camy, J.S. Condoret, Fractionation of a dilute acetic acid aqueous mixture in a continuous countercurrent packed column using supercritical CO₂: Experiments and simulation of external extract reflux, *J. Supercrit. Fluids.* 157 (2020) 33. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104680>.
- [136] Y. Hoshino, M. Ota, Y. Sato, R.L. Smith, H. Inomata, Fractionation of hops-extract-ethanol solutions using dense CO₂ with a counter-current extraction column, *J. Supercrit. Fluids.* 136 (2018) 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.02.005>.
- [137] A. Bejarano, J.M. del Valle, Countercurrent fractionation of aqueous apple aroma constituents using supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 120 (2017) 266–274. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.08.001>.
- [138] I.L. Yu, Z.R. Yu, M. Koo, B.J. Wang, A Continuous Fractionation of Ginsenosides and Polysaccharides From *Panax ginseng* Using Supercritical Carbon Dioxide Technology, *J. Food Process. Preserv.* 40 (2016) 743–748. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12655>.
- [139] A. Ruiz-Rodríguez, T. Fornari, L. Jaime, E. Vázquez, B. Amador, J.A. Nieto, M. Yuste, M. Mercader, G. Reglero, Supercritical CO₂ extraction applied toward the production of a functional beverage from wine, *J. Supercrit. Fluids.* 61 (2012) 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.09.002>.
- [140] G.J.K. Bonthuys, C.E. Schwarz, A.J. Burger, J.H. Knoetze, Separation of alkanes and alcohols with supercritical fluids. Part I: Phase equilibria and viability study, *J. Supercrit. Fluids.* 57 (2011) 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.02.012>.
- [141] C.E. Schwarz, G.J.K. Bonthuys, R.F. Van Schalkwyk, D.L. Laubscher, A.J. Burger, J.H. Knoetze, Separation of alkanes and alcohols with supercritical fluids. Part II. Influence of process parameters and size of operating range, *J. Supercrit. Fluids.* 58 (2011) 352–359. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.07.005>.
- [142] A. Ruiz-Rodríguez, T. Fornari, E.J. Hernández, F.J. Señorans, G. Reglero, Thermodynamic modeling of dealcoholization of beverages using supercritical CO₂: Application to wine samples, *J. Supercrit. Fluids.* 52 (2010) 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.12.011>.
- [143] C. Da Porto, D. Decorti, Countercurrent supercritical fluid extraction of grape-spirit, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2010) 128–131. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.08.016>.
- [144] S. Macedo, S. Fernandes, J.A. Lopesio, H. de Sousa, P.J. Pereira, P.J. Carmelo, C. Menduiña, P.C. Simões, M. Nunes Da Ponte, Recovery of wine-must aroma compounds by supercritical CO₂, *Food Bioprocess Technol.* 1 (2008) 74–81. <https://doi.org/10.1007/s11947-007-0002-5>.
- [145] J. Tabera, Á. Guinda, A. Ruiz-Rodríguez, F.J. Señorans, E. Ibañez, T. Albi, G. Reglero, Countercurrent supercritical fluid extraction and fractionation of high-added-value compounds from a hexane extract of olive leaves, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 4774–4779. <https://doi.org/10.1021/jf049881+>.
- [146] F.J. Señorans, A. Ruiz-Rodríguez, S. Cavero, A. Cifuentes, E. Ibañez, G. Reglero, Isolation of antioxidant compounds from orange juice by using countercurrent supercritical fluid extraction (CC-SFE), *J. Agric. Food Chem.* 49 (2001) 6039–6044. <https://doi.org/10.1021/jf010762t>.
- [147] F.J. Señorans, A. Ruiz-Rodríguez, E. Ibañez, J. Tabera, G. Reglero, Countercurrent supercritical fluid extraction and fractionation of alcoholic beverages, *J. Agric. Food Chem.* 49 (2001) 1895–1899. <https://doi.org/10.1021/jf001261v>.
- [148] F.J. Señorans, A. Ruiz-Rodríguez, E. Ibañez, J. Tabera, G. Reglero, Optimization of countercurrent supercritical fluid extraction conditions for spirits fractionation, *J. Supercrit. Fluids.* (2001). [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(01\)00086-9](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(01)00086-9).
- [149] N.T. Dunford, J.W. King, Thermal gradient deacidification of crude rice bran oil utilizing supercritical carbon dioxide, *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.* 78 (2001) 121–125. <https://doi.org/10.1007/s11746-001-0231-1>.
- [150] K.P. Romero, S.S.H. Rizvi, M.L. Kelly, D.E. Bauman, Concentration of conjugated linoleic acid from milk fat with a continuous supercritical fluid processing system, *J. Dairy Sci.* (2000). [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(00\)74849-1](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(00)74849-1).
- [151] O.J. Catchpole, J.B. Grey, K.A. Noermark, Fractionation of fish oils using supercritical CO₂ and CO₂ + ethanol mixtures, *J. Supercrit. Fluids.* 19 (2000) 25–37. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(00\)00075-9](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(00)00075-9).
- [152] T. Gamse, I. Rogler, R. Marr, Supercritical CO₂ extraction for utilisation of excess wine of poor quality, *J. Supercrit. Fluids.* 14 (1999) 123–128. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00114-4](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00114-4).
- [153] J.W. King, E. Sahle-Demessie, F. Temelli, J.A. Teel, Thermal gradient fractionation of glyceride mixtures under supercritical fluid conditions, *J. Supercrit. Fluids.* 10 (1997) 127–137. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(97\)00007-7](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(97)00007-7).
- [154] A.R. Bhaskar, S.S.H. Rizvi, J.W. Sherbon, Anhydrous milk fat fractionation with continuous countercurrent supercritical carbon dioxide, *J. Food Sci.* 58 (1993) 748–752.

- <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb09350.x>.
- [155] A.R. Bhaskar, S.S.H. Rizvi, P. Harriott, Performance of a packed column for continuous supercritical carbon dioxide processing of anhydrous milk fat, *Biotechnol. Prog.* 9 (1993) 70–74. <https://doi.org/10.1021/bp00019a010>.
- [156] S.N. Espinosa, *Procesamiento supercrítico de productos naturales. Modelado, análisis y optimización*, Universidad Nacional del Sur, 2001.
- [157] C. Palla, P. Hegel, S. Pereda, S. Bottini, Extraction of jojoba oil with liquid CO₂+propane solvent mixtures, *J. Supercrit. Fluids.* 91 (2014) 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.04.005>.
- [158] P.E. Hegel, M.S. Zabaloy, G.D.B. Mabe, S. Pereda, E.A. Brignole, Phase equilibrium engineering of the extraction of oils from seeds using carbon dioxide+propane solvent mixtures, *J. Supercrit. Fluids.* 42 (2007) 318–324. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.12.023>.
- [159] G.D. Soto, *Tecnologías para el desarrollo de biorefinerías de base oleaginosa*, Universidad Nacional del Sur, 2014.
- [160] N.S. Cotabarren, *Ingeniería del equilibrio entre fases en biorrefinerías de base oleaginosa*, Universidad Nacional del Sur, 2017.
- [161] E. Brignole, S. Pereda, *Phase Equilibrium Engineering*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2013.
- [162] G. Brunner, Industrial process development. Countercurrent multistage gas extraction (SFE) processes, *J. Supercrit. Fluids.* 13 (1998) 283–301. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00063-1](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00063-1).

Capítulo 2 Modelado termodinámico de glicerol y derivados con GCA-EOS

2.1 Introducción

El diseño conceptual de unidades de operación supercrítica, ya sea un reactor o un equipo de fraccionamiento, requiere un modelo termodinámico adecuado que permita evaluar el comportamiento de mezclas en regiones operativas adecuadas [1]. En el caso de procesos de fraccionamiento, no sólo es esencial la predicción de los límites de fase, sino también la distribución de los componentes en las fases presentes, ya que la calidad de los productos del proceso depende directamente de las solubilidades de cada compuesto en el solvente elegido, entre otras cosas. A la hora de seleccionar un modelo termodinámico se encuentran en literatura una amplia variedad de opciones.

Para el diseño de la ventana operativa de una unidad de fraccionamiento supercrítico, es necesario contar con un modelo termodinámico capaz de reproducir el comportamiento del sistema a alta y baja presión, por lo que las ecuaciones de estado (EOS) son los modelos recomendados. En el caso del fraccionamiento de glicerol y sus acetatos, del conjunto de ecuaciones de estado disponibles, es importante seleccionar una que considere asociación molecular de manera específica, ya que estos pueden formar asociación puente hidrógeno por la alta concentración de grupos hidroxilos. Por otra parte, del sistema bajo estudio, es importante destacar que no se cuenta con datos del comportamiento de compuesto puro de diacetín, ni de monoacetín, ni de mezclas binarias de estos con CO₂. En consecuencia, no existen datos que permitan cuantificar la interacción binaria entre ellos. Asimismo, estos compuestos tampoco se encuentran disponibles como productos de alta pureza en el mercado para poder medir sus propiedades de componente puro, así como datos de equilibrio entre fases en mezclas binarias. La ausencia de este tipo de información obliga al

uso de modelos predictivos, excluyendo así a todas las ecuaciones de estado semi-empíricas basadas en un enfoque molecular.

En esta tesis, el uso de métodos a contribución grupal permite interpolar el comportamiento de diacetín y monoacetín a partir de los observados para glicerol y triacetín, ya que estos cuatro compuestos se forman a partir de los mismos grupos funcionales. En base a esto, se selecciona la Ecuación de Estado a Contribución Grupal con asociación, GCA-EOS [2], (por su sigla en inglés). Este modelo incluye fuerzas de asociación de manera específica, y tiene la capacidad de describir mezclas mediante la caracterización los grupos funcionales que las conforman, lo que permite usarlo de manera 100% predictiva. Es importante destacar que la GCA-EOS permite simplificar el análisis de mezclas multicomponentes en casos donde los grupos funcionales representativos de cada molécula se encuentran en varios compuestos que conforman la mezcla. La GCA-EOS se ha aplicado exitosamente en numerosos sistemas complejos, con alta asimetría en tamaño molecular, así como en interacciones energéticas. Por ejemplo, se utilizó para describir el equilibrio de mezclas en biorrefinerías de base oleaginosa y *blends* de biocombustibles de diversos orígenes [3,4]. Por otra parte, Gañán [5] y Hegel [6] utilizaron la GCA-EOS para describir equilibrios a alta presión donde se utiliza el poder solvente del CO₂ en extracciones de productos naturales. En particular, en la literatura existen numerosos trabajos que reflejan la capacidad de la GCA-EOS para predecir el equilibrio multifásico de mezclas complejas en el contexto del fraccionamiento supercrítico [5,7-10]. En esta tesis, para poder aplicar la GCA-EOS a mezclas de acetatos con CO₂, y en particular acetatos de glicerol, se revisan grupos caracterizados en trabajos previos y se extiende la tabla de parámetros a nuevos grupos.

2.1.1 Modelado matemático del equilibrio entre fases

Para conocer la distribución de los componentes en las fases presentes en una mezcla es necesario resolver la condición o criterio de equilibrio. En particular, el equilibrio entre fases, definido por las leyes de la termodinámica, se alcanza cuando un sistema de N

compuestos se encuentra en el mínimo de energía libre de Gibbs (G), la cual se puede expresar de manera general en la forma de la siguiente ecuación:

$$dG_{T,P} = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i^{\circ} dn_i = 0 \quad 2.1$$

La ecuación 2.1 fija que para un número π de fases, el equilibrio se alcanza cuando la temperatura (T), presión (P) y el potencial químico ($\mu_i^{\circ} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P}$) de cada compuesto alcanzan el mismo valor en todas las fases presentes. Si bien la temperatura y la presión son variables macroscópicas, que pueden ser conocidas fácilmente, los potenciales químicos no lo son, por lo que se han definido funciones auxiliares (fugacidad y actividad) que permiten cuantificarlos en función de variables mensurables (T, P y concentración de las fases en equilibrio).

La fugacidad de un compuesto (f_i) permite cuantificar el comportamiento del compuesto, relativo a su comportamiento de gas ideal. En el caso de un compuesto puro sometido a condiciones de gas ideal, su fugacidad tenderá al valor de la presión del sistema, mientras que, para una mezcla en condiciones de gas ideal, la fugacidad de cada compuesto tenderá a la presión parcial del compuesto en la mezcla.

$$f_i \rightarrow y_i P \quad \text{si } P \rightarrow 0 \quad 2.2$$

Si utilizamos la noción de fugacidad en lugar del potencial químico, el criterio de igualdad de potencial químico es equivalente al de isofugacidad. Entonces, un sistema a temperatura y presión constante está en equilibrio cuando se igualan las fugacidades de cada compuesto en todas las fases presentes. Para el caso de fraccionamiento planteado en esta tesis, se presentan dos fases (una liviana rica en el solvente y una densa rica en los sustratos menos volátiles) en las que distribuyen todos los compuestos presentes y el criterio de isofugacidad está dado por:

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad 2.3$$

La funcionalidad matemática de la fugacidad de cada compuesto i en la mezcla, bajo las condiciones del sistema (temperatura, presión y composición), es lo que particulariza al modelo termodinámico elegido. Los métodos de cálculo de fugacidades más difundidos son el enfoque $\varphi_i - \varphi_i$, representado en las EOS y el enfoque $\gamma_i - \varphi_i$, que combinan EOS con modelos de energía de Gibbs de exceso (\bar{G}_i^E) para acceder a la condición de equilibrio de sistemas no ideales.

Los modelos de \bar{G}_i^E (con estado de referencia la solución líquida ideal [11]) se utilizan para representar el comportamiento de la fase líquida (densa), por lo que representar equilibrios multifásicos de tipo líquido-vapor (LV) conlleva a seleccionar un modelo diferente para representar a la fase liviana. El uso de dos modelos independientes para cada fase hace que las transiciones en la región supercrítica no sean funciones continuas, por lo cual se desaconseja aplicar un enfoque $\gamma_i - \varphi_i$ en el desarrollo de tecnologías supercríticas. Por su parte, las EOS, al representar ambas fases con el mismo modelo (enfoque $\varphi_i - \varphi_i$), otorgan continuidad de las propiedades en la región crítica, brindando soluciones robustas en todo el rango de presión. El trabajo desarrollado en esta tesis involucra mezclas sometidas a alta presión y en muchos casos en condiciones supercríticas. En consecuencia, el modelado riguroso de estos fluidos obliga a utilizar un enfoque $\varphi_i - \varphi_i$ para representar el equilibrio entre fases.

2.2 Enfoque $\varphi_i - \varphi_i$: Ecuaciones de Estado (EOS)

Los modelos clásicos de EOS, comúnmente llamados ecuaciones cúbicas, como Peng-Robinson [12], Redlich Kwong-Peng-Robinson [13] o Soave-Redlich-Kwong [14]) están basados en la ecuación de van der Waals para el cálculo de fugacidades. En las EOS, el apartamiento del estado de referencia (gas ideal) suele computarse a través del coeficiente de fugacidad (φ). Así, la fugacidad de un compuesto en una mezcla (\hat{f}_i^α) es igual al producto de su presión parcial y su respectivo coeficiente de fugacidad ($\hat{\varphi}_i$).

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{\varphi}_i y_i P^0 \quad 2.4$$

Las ecuaciones de estado clásicas, explícitas en presión, basan las predicciones del comportamiento de mezcla en el comportamiento de los compuestos puros y las interacciones binarias implicadas entre ellos. En general, la presión del sistema está representada por la suma de un término atractivo y uno repulsivo, dependientes de los parámetros a y b , (parámetro energético y co-volumen, respectivamente). Estos parámetros, suelen calcularse a partir de propiedades conocidas del compuesto puro, como el punto crítico y/o un punto de la curva de presión de vapor. Para el caso de mezclas, los parámetros a y b dependen tanto de los parámetros de los compuestos puros como de las reglas de mezclado utilizadas para hallar los valores de mezcla, a_m y b_m . Debido a la alta dependencia de los parámetros a_m y b_m a las reglas de mezclado utilizadas, y la dificultad de encontrar datos de literatura en el caso de productos naturales, su extensión a mezclas multicomponentes es complejo.

Es conocido que las ecuaciones de estado cúbicas presentan limitaciones para representar mezclas no ideales por asimetría en tamaño molecular, característica inevitable en procesos supercríticos donde el solvente es un gas comprimido y el sustrato suele involucrar compuestos no volátiles de alto peso molecular. Además, esta familia de modelos tampoco contempla términos de asociación molecular de manera específica [15]. Por estas dos razones, las ecuaciones cúbicas son inadecuadas para modelar las mezclas bajo estudio en esta tesis. También, como se mencionó previamente, por tratarse de modelos moleculares, requieren conocer propiedades de todos los compuestos puros que forman la mezcla bajo estudio, a partir de las cuales se derivan los parámetros de la EOS. Las mezclas investigadas en esta tesis, no sólo se caracterizan por presentar asimetría en tamaño y contener compuestos que forman asociación de tipo puente hidrógeno, sino que además presentan la dificultad adicional de contener compuestos para los que no existen propiedades en estado puro, ni pueden ser adquiridos para medirlas. Por esta razón, en este trabajo de tesis se utiliza un modelo a contribución grupal, que permite predecir el comportamiento de propiedades de compuestos puros y mezclas a partir del ajuste del modelo a otros

compuestos que contengan los grupos funcionales necesarios para construir las moléculas de interés.

2.2.1 Modelos a contribución grupal

Los métodos a contribución grupal se basan en considerar de manera independiente la contribución de cada grupo funcional presente en la mezcla, según el principio de acción independiente enunciado por Langmuir [16]. De esta manera las fuerzas alrededor de un grupo funcional son características de dicho grupo e independientes del resto de la molécula [17], y las propiedades de un compuesto o mezcla pueden predecirse a partir de las interacciones entre los grupos funcionales presentes. Así, cada compuesto se divide en sus grupos constitutivos, pensando la mezcla como una solución de grupos en la que cada uno tiene asociado un set de parámetros que lo representa. Por el momento, todos los modelos a contribución grupal semiempíricos necesitan de datos experimentales para ajustar el set de parámetros, de grupo puro y de interacción binaria entre grupos, que permiten extender las predicciones del modelo a otros sistemas que involucren los mismos grupos [18].

Se han desarrollado métodos a contribución grupal para predecir propiedades de compuestos puros (punto crítico, factor acéntrico, densidades [19,20]). Una extensa revisión de los métodos a contribución grupal para el cálculo de propiedades fisicoquímicas puede encontrarse en Pöling-Prausnitz-O'Connell [21]. En la predicción del comportamiento de fases, el modelo a contribución grupal más ampliamente utilizado es UNIFAC [22]. Este es un modelo de \bar{G}_i^E por lo que permite predecir coeficientes de actividad (γ_i). Este modelo se aplica generalmente con un enfoque $\gamma_i - \varphi_i$ para sistemas a baja presión, o como soporte para las reglas de mezclado en ecuaciones cúbicas (reglas de mezclado de Huron y Vidal [23]), como es el caso de PSRK (por las siglas en inglés de *Predictive Soave-Redlich-Kwong*).

En las últimas décadas, se ha extendido ampliamente el uso de EOS derivadas de la ecuación SAFT [24], que contempla de manera específica la asociación molecular. De estas, es interesante destacar las versiones a contribución de grupos como son GC-PCSAFT [25,26] y GCA-EOS [2,27], modelo que será explicado detalladamente en la próxima sección. Cabe destacar que la GCA-EOS es la extensión de la ecuación GC-EOS [27] (especialmente desarrollada para modelar mezclas con gases) y fue adaptada a la familia de las ecuaciones SAFT, gracias a la incorporación de un término asociativo también a contribución grupal. En resumen, es importante destacar que la GCA-EOS no presenta ninguna de las limitaciones señaladas anteriormente para las EOS clásicas.

2.2.2 Ecuación de estado a contribución grupal con asociación: GCA-EOS

El modelo GCA-EOS formula las condiciones del equilibrio entre fases a partir de la energía residual de Helmholtz (A^R). Para la GCA-EOS, la A^R es la suma de tres contribuciones, repulsiva, también llamada de volumen libre (A^{vl}), atractiva (A^{at}) y asociativa (A^{asoc}).

$$A^R = A^{vl} + A^{at} + A^{asoc} \quad 2.5$$

La contribución de volumen libre, se basa en el modelo de esferas rígidas desarrollados por Carnahan y Starling [28] y extendida a mezclas por Mansoori y Leland [29] y Boublick [30]. Este término, de base molecular, es representado por un parámetro de compuesto puro (único parámetro molecular de la GCA-EOS), que es el diámetro crítico (d_c) y la temperatura crítica (T_c) de los compuestos que forman la mezcla. La expresión matemática de A^{vl} es:

$$\frac{A^{vl}}{RT} = 3 \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_3} (Y - 1) + \frac{\lambda_2^3}{\lambda_3^2} (Y^2 - Y - \ln Y) + n \ln Y \quad 2.6$$

donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, n el número de moles, Y representa la inversa del volumen libre adimensional y λ_k (con k de 1 a 3) son variables relativas a las dimensiones de un mol de moléculas (longitud, área y volumen de un mol de moléculas) y se calculan a partir de las siguientes expresiones:

$$Y = \left(1 - \frac{\pi \lambda_3}{6 V}\right)^{-1} \quad 2.7$$

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{NC} n_i d_i^k \quad k=1,2,3 \quad 2.8$$

en las que V es el volumen total, NC representa el número de compuestos, n_i el número de moles del componente i , y d_i el diámetro de esfera rígida del compuesto i , que es función de la temperatura:

$$d_i = 1.065655 d_{ci} \left[1 - 0.12 \exp\left(\frac{-2 T_{ci}}{3 T}\right)\right] \quad 2.9$$

Dada su naturaleza molecular, en compuestos bien definidos como gases o solventes volátiles, el d_c se determina como en cualquier EOS, fijando las condiciones del punto crítico o con datos de presión de vapor a temperaturas en el rango de interés. No obstante, aplicar la GCA-EOS, o cualquier otra EOS a productos naturales, representa un desafío ya que se desconocen tales propiedades. Para solventar esta situación, en el caso de la GCA-EOS, se han desarrollado métodos a contribución grupal para estimar el d_c [7,31], parámetro vital para calcular la contribución de volumen libre. Estos métodos a contribución grupal permiten obtener valores confiables de d_c cuando no se cuenta con datos de presión de vapor del compuesto puro.

Por su parte, la contribución atractiva (A^{at}) representa las fuerzas dispersivas entre los grupos funcionales presentes en la mezcla (fuerzas de tipo van der Waals, dipolo-dipolo y cuatripolo-cuadripolo [3]). En la GCA-EOS, este término combina la ecuación de van der Waals con una regla de mezclado a composición local, dependiente de la densidad, y basada en una versión a contribución grupal del modelo NRTL [32].

$$\frac{A^{at}}{R T} = -\frac{z}{2} \frac{\tilde{q}^2 g_{mix}(T, V)}{R T V} \quad 2.10$$

donde z es el número de coordinación con valor fijo de 10, \tilde{q} el número total de moles de segmentos de superficie y $g_{\text{mix}}(T, V)$ la energía atractiva característica de la mezcla, ambos calculados a partir de:

$$\tilde{q} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NG} n_i v_{ij} q_j \quad 2.11$$

$$g_{\text{mix}} = \sum_{j=1}^{NG} \theta_j \sum_{k=1}^{NG} \frac{\theta_k \tau_{kj} g_{kj}}{\sum_{l=1}^{NG} \theta_l \tau_{lj}} \quad 2.12$$

donde n_i sigue siendo el número de moles del compuesto i , v_{ij} es el número de grupos tipo j en la molécula i , NG es el número de grupos, q_j número de segmentos de superficie asignados al grupo j . Este último, q_j , se calcula como el cociente entre el área de van der Waals (Bondi [33]) y el área del segmento de referencia ($2.5 \times 10^9 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$), siguiendo el mismo enfoque propuesto por Abrams y Prausnitz para UNIQUAC [34]. En cuanto a la ecuación 2.12 las variables faltantes se definen, y se calculan de la siguiente manera:

- θ_j representa la fracción de superficie del compuesto j .

$$\theta_j = \frac{1}{\tilde{q}} \sum_{i=1}^{NC} n_i v_{ij} q_j \quad 2.13$$

- τ_{kj} es un factor de peso que toma en cuenta las desviaciones a la regla de mezclado de soluciones regulares, es decir considera la no aleatoriedad de la mezcla:

$$\tau_{kj} = \exp\left(\alpha_{kj} \frac{\tilde{q} \Delta g_{kj}}{R T V}\right) \quad 2.14$$

donde Δg_{kj} representa la asimetría entre las interacciones:

$$\Delta g_{kj} = g_{kj} - g_{jj} \quad 2.15$$

siendo g_{kj} la energía de interacción (atractiva) por unidad de superficie entre los grupos k y j , y α_{kj} los parámetros de no aleatoriedad (con $\alpha_{kj} \neq \alpha_{jk}$). La energía de interacción entre los grupos (g_{kj}) se calcula mediante la siguiente regla de combinación, a partir de las energías de grupo puro:

$$g_{kj} = k_{kj} \sqrt{g_{kk} g_{jj}} \quad (k_{kj} = k_{jk}) \quad 2.16$$

donde k_{kj} es el parámetro de interacción binaria, que computa las desviaciones a la regla de combinación ideal de tipo media geométrica entre las energías de interacción de un grupo puro. Las g_{kk} y los k_{kj} son dependientes de la temperatura de la siguiente manera:

$$g_{kk} = g_k^* \left[1 + g'_k \left(\frac{T}{T_k^*} - 1 \right) + g''_k \ln \left(\frac{T}{T_k^*} \right) \right] \quad 2.17$$

$$k_{kj} = k_{kj}^* \left[1 + k'_{kj} \ln \left(\frac{2T}{T_k^* + T_j^*} \right) \right] \quad 2.18$$

donde g_k^* y k_{kj}^* representan la energía atractiva y el parámetro de interacción binaria a las temperaturas de referencia T_k^* y $(T_k^* + T_j^*)/2$, respectivamente. La temperatura de referencia T_k^* tiene un valor arbitrario de 600 K para los grupos funcionales, mientras que para grupos moleculares (como el CO₂) este parámetro toma el valor de la temperatura crítica del compuesto.

Por último, el término asociativo A^{asoc} , incluido en el modelo original de la GC-EOS por Gros y col. [2,35], tal como se dijo antes, es una versión a contribución grupal de la ecuación de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) propuesta por Chapman y col. [36]. El término A^{asoc} tendrá un valor no nulo, siempre que la mezcla a modelar presente compuestos con grupos que tienen la capacidad de asociar (polares). El ejemplo más común de asociación es el de puente de hidrogeno, donde un átomo de hidrógeno unido covalentemente interactúa con el par de electrones libres de un átomo como oxígeno o nitrógeno. La ecuación 2.19, corresponde a la expresión matemática del término asociativo en el modelo GCA-EOS,

$$\frac{A^{\text{asoc}}}{RT} = \sum_{j=1}^{NGA} n_j^* \left[\sum_{k=1}^{M_j} \left(\ln X_{kj} - \frac{X_{kj}}{2} \right) + \frac{M_j}{2} \right] \quad 2.19$$

donde NGA representa el número de grupos funcionales asociativos, n_j^* número de moles del grupo asociativo j, M_j es el número de sitios de asociación del grupo (asociativo) j y X_{kj} la fracción del grupo j no asociada a través del sitio k. En este caso, n_j^* se calcula a partir de

v_{jm}^* , número de grupos asociativos j presentes en la molécula m y de n_m , la cantidad de moles del componente m , a partir de la siguiente ecuación:

$$n_j^* = \sum_{m=1}^{NC} v_{jm}^* n_m \quad 2.20$$

Por último, X_{kj} la fracción del grupo j no asociada a través del sitio k , se calcula a partir de la siguiente expresión, como función de la fuerza de asociación $\Delta_{ki,lj}$:

$$X_{kj} = \left(1 + \sum_{j=1}^{NGA} \sum_{l=1}^{M_j} \frac{n_j^* X_{lj} \Delta_{ki,lj}}{V} \right)^{-1} \quad 2.21$$

$$\Delta_{ki,lj} = \kappa_{ki,lj} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_{kj,lj}}{RT}\right) - 1 \right] \quad 2.22$$

La fuerza de asociación entre el sitio k del grupo i , y el sitio l del grupo j , depende de la temperatura, con una funcionalidad tipo Arrhenius, donde $\kappa_{ki,lj}$ y $\varepsilon_{kj,lj}$ representan el volumen y la energía de asociación, respectivamente, y son los parámetros que caracterizan un grupo asociativo. Esta contribución contempla tanto la autoasociación entre grupos que contienen sitios positivos y negativos, como la solvatación de grupos que sólo contienen sitios de una sola naturaleza.

Para concluir la descripción de la GCA-EOS se presenta la Tabla 2.1 [3,37], que resume los parámetros involucrados en cada contribución a la energía residual de Helmholtz en la GCA-EOS, y sus atributos.

Tabla 2.1. Descripción de los parámetros del modelo GCA-EOS

Contribución	Naturaleza del parámetro	Definición del parámetro	Símbolo	Atributo
A^{vl} Volumen libre ^a	Compuesto puro	Diámetro de esfera rígida	d_c	Fijo ^c
		Temperatura crítica	T_c	Fijo
A^{at} Atractivo ^b	Grupo puro (binario)	Temperatura de referencia	T_i^*	Fijo
		Área superficial	q_j	Fijo
		Energía	$g_{kk}^*, g'_{kk}, g''_{kk}$	Ajustable
		Interacción energética	k_{kj}^*, k'_{kj}	Ajustable
		No aleatoriedad	α_{kj}, α_{jk}	Ajustable
A^{asoc} Asociativo ^b	Grupo puro (binario)	Energía de auto asociación	ε_{ik-ik}	Fijo
		Volumen de auto asociación	κ_{ik-ik}	Fijo
		Energía de asociación cruzada	ε_{ik-lj}	Regla de combinación/Ajustable ^d
		Volumen de asociación cruzada	κ_{ik-lj}	Regla de combinación/Ajustable ^d

^a término molecular, ^b término a contribución grupal, ^c calculado a partir del punto crítico para compuestos moleculares, de la densidad o datos de presión de vapor para compuestos descritos a contribución grupal, ^d ajustados a datos de sistemas binarios de compuestos que solvatan.

2.2.3 Herramientas de cálculo para la descripción del equilibrio de fases a alta presión

El cálculo de propiedades de equilibrio requiere de algoritmos robustos que permitan llevar adelante cálculos multifásicos de manera eficiente. En esta tesis se utilizan distintas subrutinas de cálculo de equilibrio de fases, cuyos algoritmos tienen integrado el modelo termodinámico GCA-EOS. Para el cálculo del equilibrio multifásico de mezclas se utiliza la subrutina GCTHREE basada en los algoritmos de convergencia robusta propuestos por Michelsen [38,39]. El ajuste de parámetros del modelo se lleva a cabo con la subrutina PARAEST, la cual tiene incorporada la subrutina GCTHREE, y para los datos isotérmicos e isobáricos contiene la resolución del criterio de isofugacidad a partir del método Newton-Raphson programado por Sköld-Jørgensen [27,40]. También se presentan resultados obtenidos con el programa GPEC desarrollado por Cismondi y col. [41,42], que permite visualizar diagramas de fases globales de mezclas binarias. El programa permite evaluar líneas críticas, así como visualizar diagramas de equilibrio en función de diferentes variables (temperatura versus presión, o cualquiera de estas dos variables en función de la composición o densidad de las fases en equilibrio).

2.3 Modelado del equilibrio entre fases de mezclas de acetatos de glicerol + CO₂

A continuación, se muestra la extensión del modelo termodinámico GCA-EOS para describir de manera predictiva el comportamiento de fases de glicerol y sus tres acetatos en mezclas con CO₂. Es importante remarcar que en la literatura existen datos de equilibrio de otros compuestos que involucran a los grupos funcionales requeridos para ensamblar la familia de acetatos de glicerol, posibilitando la parametrización a contribución grupal. La Figura 2.1 muestra la estructura molecular de los compuestos de interés de esta tesis. Como se observa, los cuatro compuestos resultan de la combinación de sólo dos grupos, de tipo alcohol o éster, característica muy favorable para el estudio del sistema de interés. Cabe destacar que el grupo alcohol (o éster) primario y secundario, comparten todos los parámetros del modelo a excepción del número de segmentos del grupo (área), cuyos valores no son ajustables, y como se dijo en la descripción del modelo, están determinados a partir de Bondi [33].

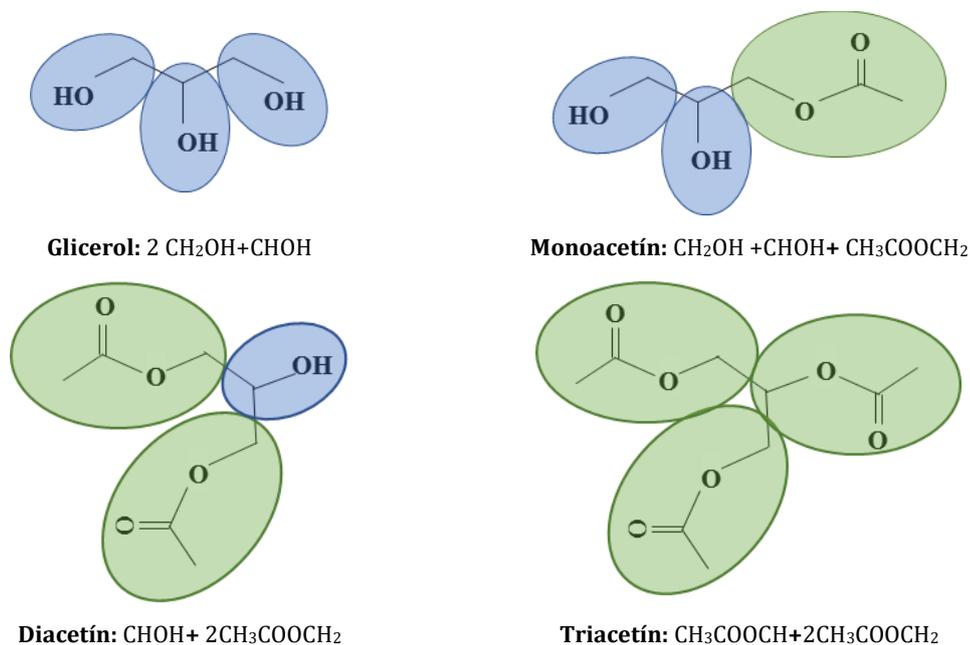


Figura 2.1. Estructura química del glicerol, monoacetín, diacetín y triacetín, y la configuración grupal utilizada para su representación.

Tal como muestra la Figura 2.2, monoacetín y diacetín presentan isómeros de posición. La GCA-EOS permite distinguir isómeros variando el aporte del término repulsivo [43], al

ajustar el parámetro d_c con datos de presión de vapor. En este caso, debido a la falta de información experimental de presión de vapor para los isómeros de monoacetín y diacetín no es posible diferenciarlos con precisión. En la literatura, Liao y col. [44] y Bedogni y col. [45] a partir de simulación molecular de las estructuras de monoacetín y diacetín concluyen que 1-monoacetín y 1,3-diacetín son las especies mayoritarias, justificados en su estabilidad energética. Basados en esta conclusión, y al no contar con datos de ninguno de los isómeros puros, en esta tesis se consideran sólo las configuraciones estructurales mayoritarias, dejando de lado 2-monoacetín y 1,2-diacetín.

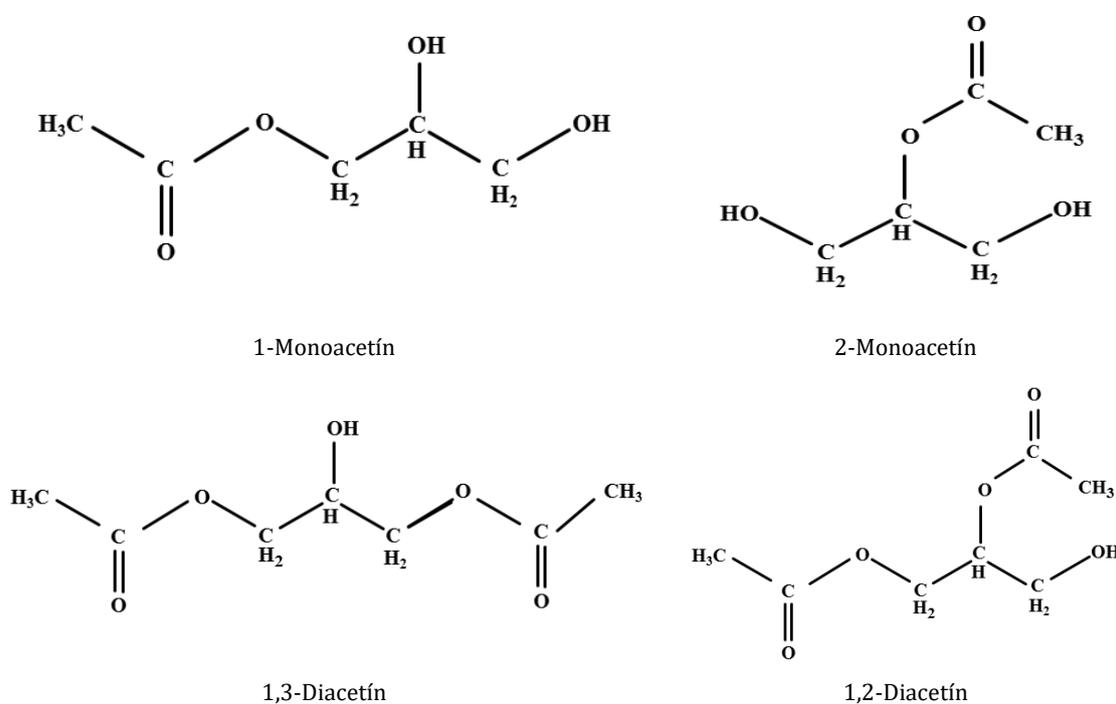


Figura 2.2. Estructura de los isómeros de mono y diacetín.

2.3.1 GCA-EOS: Procedimiento de parametrización

Para realizar la parametrización de un modelo a contribución grupal se deben tener en cuenta los grupos funcionales que forman la mezcla de interés, así como la región operativa de las variables de campo (temperatura, presión, composición) donde se aplicará la interpolación del modelo. Es importante recordar que, en el caso de esta tesis, se realiza una parametrización de los grupos de interés para predecir el equilibrio de fases de mezclas que contienen compuestos no incluidos en la parametrización.

Definidos los grupos funcionales que forman los compuestos bajo estudio, se distinguen aquellos que asocian, ya que su parametrización presenta una complejidad adicional. En esta tesis todos los compuestos de interés tienen capacidad de autoasociar y/o de solvatar, incluso se puede afirmar que todos los grupos presentes en la mezcla tienen carácter asociativo. Este escenario es poco frecuente, y resulta un desafío adicional al estar modelando una mezcla integrada por compuestos cuyas propiedades físicas aún no han sido publicadas al día de la fecha.

Como se puede observar en la Figura 2.1, el glicerol está formado por tres grupos alcohol, dos de tipo primario y uno secundario, mientras que los acetatos de glicerol contienen también grupos éster, primarios y secundarios. Tanto el grupo alcohol, como el grupo éster, han sido parametrizados en trabajos previos para diversas aplicaciones de la GCA-EOS. En el caso del grupo alcohol, su definición no presenta alternativas según sea la estructura y longitud de cadena del compuesto evaluado, siempre se trata de un grupo conectado por un sólo enlace covalente. Por el contrario, en el caso del grupo éster, además de poder ser un grupo terminal o central en la molécula, existen distintas posibilidades de definirlo, según se incluyan o no los grupos alquílicos adyacentes al carbonilo. Incluir ambos grupos alquilo es el enfoque recomendado para aumentar la electroneutralidad del grupo (premisa fundamental para aplicar contribución de grupos). Sin embargo, cuanto mayor es el tamaño del grupo, menor es el número de moléculas donde se lo puede utilizar. En trabajos previos, el grupo éster fue modelado principalmente para describir moléculas derivadas de ácidos grasos con ésteres terminales y monofuncionales. Ese contexto es completamente distinto al planteado en el modelado de los compuestos bajo estudio de esta tesis. En una primera etapa, se evaluó la capacidad predictiva de los parámetros disponibles en el modelado de ésteres de bajo peso molecular y polifuncionales, y se encontró que la definición de estos grupos propuesta en trabajos anteriores resulta poco adecuada para los compuestos bajo estudio en esta tesis. En resumen, en el caso del grupo alcohol se utilizan parámetros de

literatura (fuentes informadas en tablas de parámetros), mientras que el grupo éster fue parametrizado nuevamente en esta tesis.

Respecto de la molécula de CO₂, se utiliza la parametrización de grupo propuesta por González y col. [46] que contempla la capacidad del CO₂ de asociar con moléculas polares. Dicha hipótesis está basada en datos experimentales de diversos autores [47–49] y considera al CO₂ como un grupo electropositivo, con dos sitios de asociación, y por ende capaz de solvatar con grupos esteres (1 sitio electronegativo) y alcoholes (dos sitios, uno electropositivo y otro negativo).

Las Tablas 2.2, 2.3 y 2.4 reportan todos los parámetros utilizados en esta tesis, requeridos para modelar acetatos de glicerol con CO₂, tanto aquellos disponibles en literatura, como los ajustados en el presente trabajo. De los 82 parámetros presentados en estas tablas sólo fue necesario ajustar 15. Esta parametrización se basa en numerosos datos de equilibrio disponibles en la literatura para ésteres monofuncionales. Si bien el número de parámetros ajustados puede parecer un número elevado, hay que tener en cuenta que se está modelando una mezcla de cinco compuestos con carácter asociativo (glicerol, sus tres acetatos y CO₂). Para un modelo de tipo SAFT molecular, esta mezcla requiere definir diez parámetros sólo de asociación, sin contemplar los tres parámetros de compuesto puro ni las interacciones binarias, las cuales suman otros 10 parámetros. De todos modos, aún sin contemplar que estos requieren ajustar un número mayor de parámetros, como se dijo anteriormente, la falta de datos para monoacetín y diacetín inhabilita la aplicación de modelos moleculares. Por otra parte, hay que tener en cuenta que, en la descripción grupal, los cinco compuestos representados se reducen a tres grupos, y las fuerzas de asociación involucran a los tres componentes.

En las secciones siguientes se detallan los criterios y datos experimentales a partir de los que se obtuvo este conjunto de parámetros. Asimismo, las tablas de parámetros informan en cada caso los datos experimentales con los que fueron correlacionados.

Tabla 2.2. Parámetros de energía de grupos de la GCA-EOS. Los valores en negrita corresponden a parámetros ajustados en esta tesis para el modelado de la mezcla de glicerol y sus acetatos.

Grupo	T^* (K)	q	g^* (atm.cm ⁶ /mol ²)	g'	g''	Referencia
CH ₃	600	0.848	316910	-0.9274	0	[40]
CH ₂	600	0.540	356080	-0.8755	0	[40]
CHCH ₃	600	1.076	303749	-0.8760	0	[50]
CO ₂	304.2	1.261	531890	-0.5780	0	[40]
CH ₂ OH/CHOH ^a	512.6	1.124/0.812	531330	-0.3201	-0.0168	[37]
CH ₃ COOCH ₃		2.576				
CH ₃ COOCH ₂		2.268				
CH ₂ COOCH ₃	600	2.268	490000	-0.670	-0.180	Esta tesis ^b
CH ₂ COOCH ₂		1.960				
CH ₃ COOCH		1.956				

^a Los parámetros de alcohol secundario (CHOH) son extrapolados de los valores reportados por Soria y col. [37], el número de segmentos de superficie correspondiente, q , corresponde a su definición: cociente entre el área de van der Waals (Bondi [33]) y el área del segmento de referencia.

^b Ajustado a las presiones de vapor de metilacetato y dimetilsuccinato [51].

Tabla 2.3. Parámetros de energía de interacción binaria para la GCA-EOS. Los valores en negrita corresponden a parámetros ajustados en esta tesis para el modelado de la mezcla de glicerol y sus acetatos.

Grupo		k_{ij}^*	k_{ij}'	α_{ij}	α_{ji}	Referencia
i	j					
CO ₂	CH ₃	0.9185	0.0469	-26	4	[52]
	CH ₂ /CHCH ₃	0.9100	0.0469	-21	0	[52]
	CH ₂ OH/CHOH	0.9084	0.0800	-5	0	[46]
	CH ₃ COOCH ₂ /CH ₃ COOCH	0.9084	0.0800	-3	0	Esta tesis ^a
CH ₂ OH/CHOH	CH ₃	0.8950	-0.0900	0	0	[37]
	CH ₂	1.0200	0.0050	0	0	[37]
	CHCH ₃ /CHCH ₂	0.9424	-0.1000	0	0	[40]
	CH ₃ COOCH ₂ /CH ₃ COOCH	0.9850	0.0799	0	0	Esta tesis ^b
CH ₃ COOCH ₂ /CH ₃ COOCH	CH ₃ /CH ₂	0.9387	0.0225	0.6875	0.6875	Esta tesis ^c

^a Ajustado a partir de datos de equilibrio LV de CO₂ + etilacetato [53,54] y CO₂ + triacetín [55,56].

^b Ajustado a partir de datos de equilibrio LV de etilacetato + 1-propanol [57] e isopropilacetato + 2-propanol [58].

^c Ajustado a partir de datos de equilibrio LV de metil acetato + *n*-pentano [59] con datos de equilibrio LV.

Tabla 2.4. Parámetros de la contribución asociativa en la GCA-EOS. Los valores en negrita corresponden a parámetros ajustados en esta tesis para el modelado de la mezcla de glicerol y sus acetatos.

Tipo de sitio k	Grupo i	Tipo de sitio l	Grupo j	$\varepsilon_{ki,lj}$ (K)	$\kappa_{ki,lj}$ (cm ³ /mol)	Referencia
(+)	CO ₂	(-)	OH	1583	1.5214	[46]
		(-)	OH-2	1583	1.0	Esta tesis ^{a,b}
		(-)	RCOOR'	1000	4.0	Esta tesis ^c
(+)	OH	(-)	OH	2759	0.8709	[37]
		(-)	OH-2	2759	0.7823	Esta tesis ^{a,d}
		(-)	RCOOR'	2000	3.7035	Esta tesis ^e
(+)	OH-2 nd	(-)	OH-2	2759	0.7028	Esta tesis ^{a,f}
		(-)	RCOOR'	2000	2.5	Esta tesis ^{a,g}

^a Para el alcohol secundario la energía de asociación se considera igual a la del alcohol primario.

^b Ajustado a partir de datos de equilibrio LV de CO₂ + 2-propanol [60] y CO₂ + 2-butanol [61].

^c Ajustado a partir de datos de equilibrio LV de CO₂ + etilacetato [53,54] y CO₂ + triacetin [55,56].

^d Para el volumen de asociación cruzado de alcoholes se aplicó la regla de combinación de Fu y Sandler [62].

^e Ajustado a partir de datos de equilibrio LV de etilacetato + 1-propanol [57].

^f Ajustado a partir de la presión de vapor de 2-propanol [63].

^g Ajustado a partir de datos de equilibrio LV de isopropilacetato + 2-propanol [58].

2.3.2 Modelado de polioles

En trabajos previos, la GCA-EOS ha sido extendida a alcoholes primarios normales y ramificados en el contexto de mezclas con hidrocarburos y agua. En el caso del grupo alcohol secundario, se utilizaron los mismos parámetros característicos del alcohol primario, teniendo en cuenta los cambios geométricos propios del grupo. Esto es, en el término atractivo, se utiliza el número de segmento (q_j) característico del alcohol secundario menor (que el del primario), el cual se calcula a partir de su área de van der Waals [33]. De igual manera, en la contribución asociativa, se mantienen las mismas fuerzas de auto-asociación y asociación cruzada y se reduce el volumen de asociación, basado en que los alcoholes secundarios ven limitada su posibilidad de asociar por efectos estéricos. Este enfoque es propuesto por Gregg y col [64] para modelar polioles con la SAFT. A diferencia del número de segmento, el volumen de asociación es un parámetro ajustable a datos de equilibrio (ver Tabla 2.4). En esta tesis el volumen de asociación del alcohol secundario se obtuvo por ajuste de la presión de vapor del 2-propanol [63], mientras que el volumen de asociación cruzada entre alcoholes primarios y secundarios se calculó aplicando la regla de combinación de Fu y Sandler [62]. La Tabla 2.5 reporta diámetros críticos (d_c), temperatura

crítica (T_c) y la descomposición grupal de los alcoholes secundarios que fueron considerados en esta tesis para evaluar la parametrización de la GCA-EOS.

Tabla 2.5. Propiedades de compuesto puro de los alcoholes estudiados: temperatura crítica (T_c), diámetro crítico (d_c), y ensamble grupal.

Alcohol	T_c (K)	d_c^a (cm/mol ^{1/3})	Grupos GCA-EOS				Ref.
			CH ₃	CH ₂	CH ₂ OH	CHOH	
2-propanol	508.2	4.032	2		1		[63]
2-butanol	536.2	4.446	2	1	1		[63]
2-pentanol	560.3	4.791	2	2	1		[63]
3-pentanol	559.6	4.826	2	2	1		[63]
2-hexanol	585.9	5.086	2	3	1		[63]
Etilenglicol	720.0	3.800			2		[63]
1,2-propanodiol	676.4	4.156	1		1	1	[51,65]
1,2-butanodiol	680.0	4.548	1	1	1	1	[66]
1,3-butanodiol	692.0	4.443	1	1	1	1	[67,68]
1,4-butanodiol	723.8	4.427		2		2	[69]

^a Calculado a partir del punto normal de ebullición de compuesto puro

La Tabla 2.6 muestra la precisión de la GCA-EOS en la predicción de puntos críticos y presión de vapor de alcoholes secundarios y polioles. Esta precisión se evalúa a través de la desviación relativa promedio en la variable para N valores experimentales ($ARD(Z)\% = \frac{100}{N} \sum \left| 1 - \frac{z_{calci}}{z_{expi}} \right|$). Por su parte, la Figura 2.3, compara predicciones de la presión de vapor de alcoholes primarios, reportados previamente por Soria [37], con las predicciones para alcoholes secundarios de este trabajo. Como se observa en la figura, la exactitud del modelo para los alcoholes es equivalente, lo que demuestra la robustez de mantener los parámetros del alcohol primario. Por otra parte, la Figura 2.3 también muestra datos de polioles (símbolos llenos). En este caso, la predicción es menos exacta, pero se considera lo suficientemente buena para el estudio de fraccionamiento que propone esta tesis.

Tabla 2.6. Correlación y predicción de GCA-EOS en presión de vapor y puntos críticos de alcoholes secundarios y polioles puros. Rango de temperatura reducida evaluado (ΔT_r), desvío estándar promedio en presión de vapor ($ARD(P_v)\%$) y punto crítico ($ARD(T_c)\%$ y $ARD(P_c)\%$) y referencia de los datos experimentales

Alcohol	ΔT_r	$ARD(P_v)\%$	$ARD(T_c)\%$	$ARD(P_c)\%$	Ref.
<i>Correlación</i>					
2-propanol	0.53-0.97	1.5	0.6	1.3	[63]
<i>Predicción</i>					
2-butanol	0.53-0.97	4.3	2.1	6.0	[63]
2-pentanol	0.54-0.97	4.2	2.1	5.7	[63]
3-pentanol	0.53-0.97	6.5	3.2	14	[63]
2-hexanol	0.54-0.97	3.3	2.0	5.9	[63]
Etilenglicol	0.50-0.64	4.0	3.5	6.9	[70,71]
1,2-propanodiol	0.52-0.73	9.6	3.8	10	[51,65]
1,2-butanodiol	0.55-0.74	9.3	4.0	16	[66]
1,3-butanodiol	0.41-0.99	13	2.4	3.1	[67,68]
1,4-butanodiol	0.26-0.99	6.8	2.8	2.7	[69]

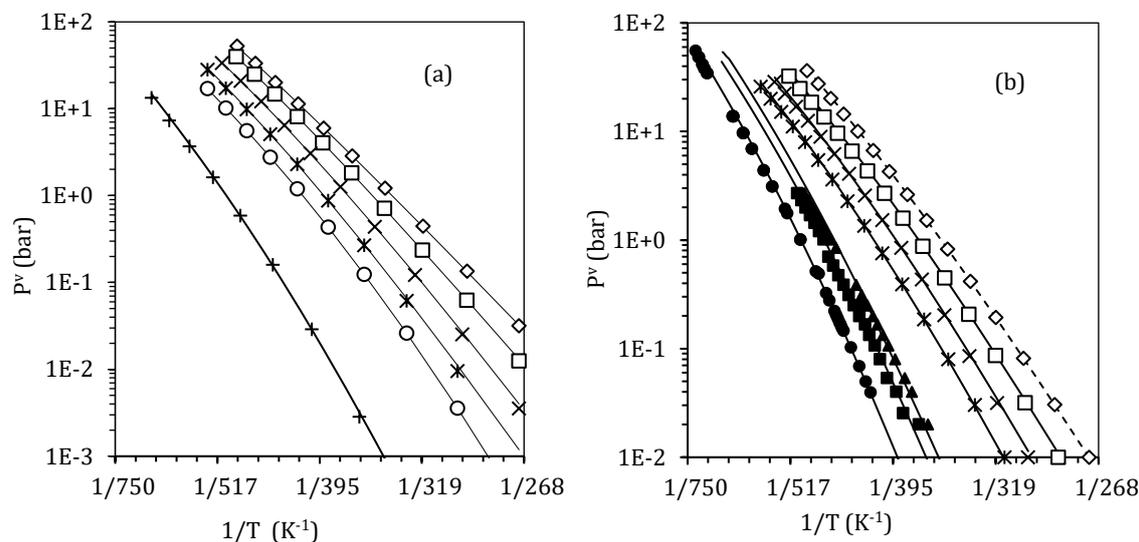


Figura 2.3. **(a)** Presión de vapor de alcoholes primarios. [63] (\diamond) metanol, (\square) etanol, (\times) 1-propanol, ($*$) 1-butanol, (\circ) 1-pentanol, y ($+$) 1-decanol. Líneas sólidas, GCA-EOS con parámetros Soria y col. [37]. **(b)** Presión de vapor de alcoholes secundarios [63] y polioles [63]: (\diamond) 2-propanol, (\square) 2-butanol, (\times) 2-pentanol, ($*$) 2-hexanol, (\blacktriangle) 1,2-propanediol [51,65], (\blacksquare) 1,2-butanediol [66], (\bullet) 1,4-butanediol [69]. Líneas continuas y discontinuas: predicción y correlación con GCA-EOS, respectivamente.

Para modelar la mezcla bajo estudio también es necesario determinar la interacción CO_2 -alcohol. González Prieto y col. [46,52] presentan una extensión de la GCA-EOS para mezclas de CO_2 y la serie homóloga de alcanos y alcoholes primarios, donde el CO_2 se modela como un aceptor de electrones con dos sitios electropositivos que pueden solvatar con grupos alcoholes. En esta tesis, se aplica el mismo criterio detallado para la auto-asociación de alcoholes secundarios, esto es, se fija la misma energía de asociación y se ajusta el volumen

de asociación a datos de equilibrio del sistema binario CO_2 + 2-propanol a 293 K. La Figura 2.4 muestra los resultados obtenidos en el ajuste y predicción de isothermas de CO_2 con 2-propanol y 2-butanol, donde se puede observar que las predicciones reflejan el comportamiento con buena precisión.

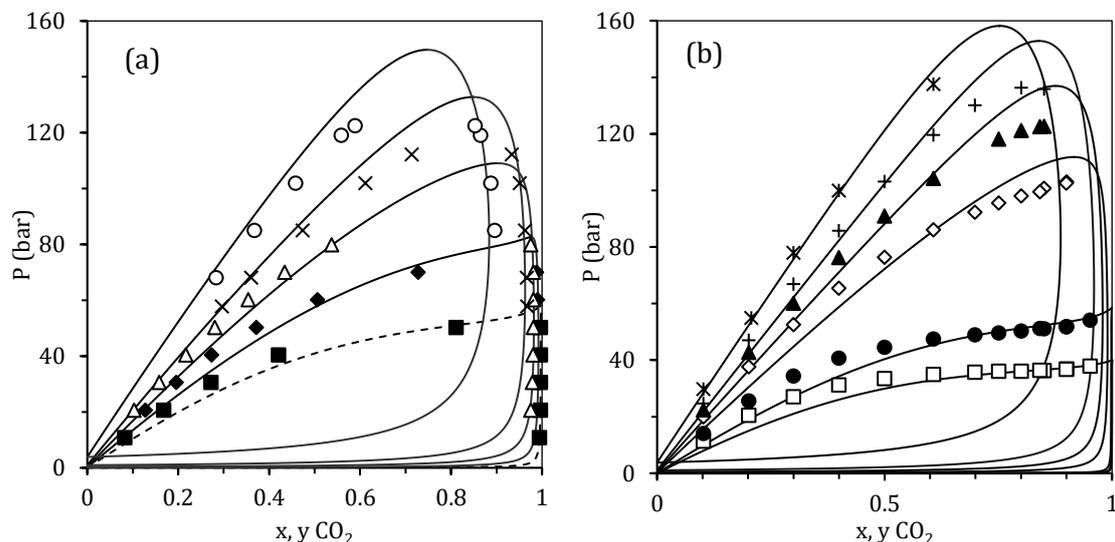


Figura 2.4. Equilibrio líquido-vapor de CO_2 + alcoholes secundarios de los siguientes sistemas: **(a)** 2-propanol [60] a (■) 293 K, (◆) 313 K, (△) 333 K, (×) 355, y (○) 394 K. $\text{ARD}(P)\% = 9.0\%$ y $\text{ARD}(y_{\text{CO}_2})\% = 0.41\%$. **(b)** 2-butanol [61] a (□) 278 K, (●) 293 K, (◇) 333 K, (▲) 353 K, (+) 373 K, y (*) 414 K. $\text{ARD}(P)\% = 8.6\%$, $\text{ARD}(y_{\text{CO}_2})\% =$ datos no disponibles. Líneas continuas y discontinuas: predicción y correlación con GCA-EOS, respectivamente.

La Figura 2.5 muestra la capacidad de la GCA-EOS para predecir el comportamiento de fases de los isómeros de butanodiol en mezclas con CO_2 . El modelo logra reproducir correctamente la diferencia en la solubilidad mutua con CO_2 . El hecho de poder extender la GCA a alcoholes secundarios y polifuncionales, utilizando los parámetros del grupo alcohol primario (parametrizado en trabajos previos [37]), da cuenta de la capacidad predictiva del comportamiento de compuestos no incluidos en la parametrización de la GCA-EOS.

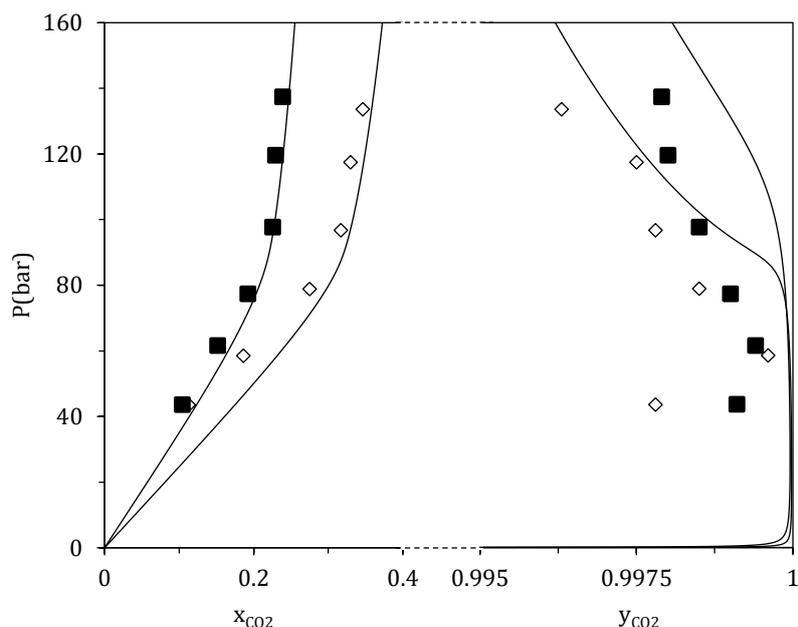


Figura 2.5. Equilibrio líquido-vapor de CO_2 + butanodiol a 313 K [72]. Símbolos: (\diamond) 1,2-butanodiol ($\text{ARD}(x_{\text{CO}_2}) = 18\%$, $\text{ARD}(y_{\text{CO}_2}) = 0.1\%$) y (\blacksquare) 1,3-butanodiol ($\text{ARD}(x_{\text{CO}_2}) = 5.8\%$, $\text{ARD}(y_{\text{CO}_2}) = 0.1\%$). Líneas: predicción de la GCA-EOS.

2.3.3 Modelado de ésteres con múltiples grupos acetato

En cuanto a los grupos ésteres, la GCA-EOS ha sido previamente parametrizada para reproducir el comportamiento de monoésteres en el contexto de la producción de biodiesel [73] y en el fraccionamiento de aceite de pescado [7], ambos casos incluyen ésteres con cadenas de entre 16 y 20 carbonos de longitud. En una primera evaluación, se utilizaron los parámetros de Espinosa [7] para reproducir la presión de vapor de monoacetatos de bajo peso molecular y se obtuvieron desviaciones mayores al 10% para etil y propilacetato. Si bien este error puede ser aceptable en una evaluación preliminar del proceso, aplicarlos a compuestos con múltiples grupos ésteres puede amplificar la desviación. Por ejemplo, esta parametrización resulta en una mala predicción del comportamiento de fases de triglicéridos, y en particular de triacetín, por esta razón en trabajos previos se optó por parametrizar un grupo triglicérido y el triacetín es tratado de manera molecular [55]. En este trabajo de tesis es fundamental establecer parámetros del grupo éster que sean robustos para la predicción del comportamiento de monoacetín y diacetín, ya que para ellos

no existen datos experimentales, ni de compuesto puro, así como tampoco en mezcla con CO₂.

En esta tesis se define un nuevo grupo éster CH_xCOOCH_y, donde x e y varían entre 1 y 3, según sea el grado de sustitución del éster en cuestión. Las Tablas 2.2 y 2.3 incluyen los parámetros de grupo puro y los de interacción binaria de esta formulación del grupo éster, sugerida para el método UNIFAC por Wu y Sandler [74]. Al incluir los grupos alquilo en el grupo éster, el grupo queda definido neutral electrónicamente, y cumple los criterios generales para identificación de grupos [74]. En cuanto a los parámetros que definen el grupo, son independientes del grado de sustitución y es sólo el número de segmento de superficie q_i el que distingue a los subgrupos, de la misma manera que fue discutido en la sección anterior para el caso del alcohol secundario. Respecto de la fuerza de asociación, en este caso, la estructura del grupo con capacidad de solvatación no cambia, por lo que es posible modelar a todos los subgrupos con un único set de parámetros de energía y volumen de asociación.

Una ventaja de definir al grupo éster con sus alquilos adyacentes es la posibilidad de utilizar compuestos únicamente formados por el grupo éster para inicializar la parametrización. Esto evita tener que ajustar en simultáneo, parámetros de grupo puro y de interacción binaria. La Tabla 2.7 reporta diámetros críticos (d_c), temperatura crítica (T_c) y la descripción grupal de los ésteres considerados en esta tesis para evaluar la parametrización de la GCA-EOS. En este trabajo, los parámetros del grupo CH_xCOOCH_y se obtuvieron por ajuste de la presión de vapor del metilacetato (CH₃COOCH₃) y dimetilsuccinato (CH₃COOCH₂-CH₂COOCH₃). A continuación, se determinaron los parámetros de interacción binaria con grupos alquilo a partir de datos de equilibrio líquido vapor de metilacetato + n-pentano [59]. La Tabla 2.8 muestra la capacidad predictiva de la GCA-EOS para reproducir la presión de vapor y puntos críticos de otros ésteres de bajo peso molecular utilizando parámetros reportados en trabajos previos [7] y los obtenidos en esta tesis. La Figura 2.6 también

muestra el desempeño de la GCA-EOS con la nueva parametrización. Por su parte, la Figura 2.7 muestra la precisión de la GCA-EOS para correlacionar y predecir sistemas binarios de ésteres con alcanos.

Tabla 2.7. Propiedades de compuesto puro de los ésteres estudiados: T_c , d_c , y ensamble grupal. Las T_c fueron extraídas de DIPPR [63], Ambrose y col. [75] y Verevkin y col. [76].

Éster	T_c (K)	d_c^a (cm/mol ^{1/3})	Grupos GCA-EOS				
			CH ₃	CH ₂	CHCH ₃	CH ₃ COOCH _x	CH ₂ COOCH _y
metilacetato	506.6	4.309				1 (x=3)	
etilacetato	523.3	4.584	1			1 (x=2)	
isopropilacetato	532.0	4.907	2			1 (x=1)	
<i>n</i> -propilacetato	549.7	4.905	1	1		1 (x=2)	
isobutilacetato	560.8	5.198	1		1	1 (x=2)	
<i>n</i> -butilacetato	575.4	5.193	1	2		1 (x=2)	
etilpropanoato	546.0	4.829	2				1 (y=2)
propilpropanoato	586.7	5.145	2	1			1 (y=2)
etilbutirato	571.0	5.142	2	1			1 (y=2)
metildodecanoato	712.0	6.807	1	9			1 (y=2)
dimetilsuccinato	657.0	5.370				2 (x=2)	
dietilsuccinato	663.0	5.814	2				2 (y=2)

^a Calculado a partir del punto normal de ebullición.

Tabla 2.8. Correlación y predicción de la GCA-EOS en p^v , T_c y P_c de mono y di-ésteres puros. Rango de temperatura reducida evaluado (ΔT_r) y comparación en el desvío estándar promedio en presión de vapor y puntos críticos de la parametrización propuesta y la previa [7]. Los datos experimentales fueron extraídos de DIPPR [63], excepto para dimetil [76,77] y dietilsuccinato [75].

Compuesto	ΔT_r	ARD(p^v)%		ARD(T_c)%		ARD(P_c)%	
		Esta tesis	Param. previa	Esta tesis	Param. previa	Esta tesis	Param. previa
<i>Correlación</i>							
metilacetato	0.47-0.95	1.7	8.5	0.07	3.4	1.0	29.1
dimetilsuccinato	0.53-0.95	3.0	5.2	0.05	5.1	1.2	39.6
<i>Predicción</i>							
etilacetato	0.49-0.95	2.4	11	0.15	3.2	4.6	27
isopropilacetato	0.49-0.95	1.0	12	0.20	3.2	1.9	29
<i>n</i> -propilacetato	0.50-0.95	2.6	8.3	0.01	3.1	3.4	25
isobutilacetato	0.50-0.95	2.2	10	0.35	3.2	3.7	27
<i>n</i> -butilacetato	0.50-0.95	2.0	6.5	0.14	3.2	0.78	25
etilpropanoato	0.50-0.95	3.0	6.1	0.34	2.5	8.0	16
propilpropanoato	0.49-0.92	0.66	5.2	3.0	2.0	1.3	18
etilbutirato	0.50-0.95	7.1	1.7	0.04	4.3	8.8	35
metildodecanoato	0.56-0.96	3.3	3.9	0.03	2.1	0.65	3.6
dietilsuccinato	0.55-0.96	2.6	3.1	1.9	4.6	13	27

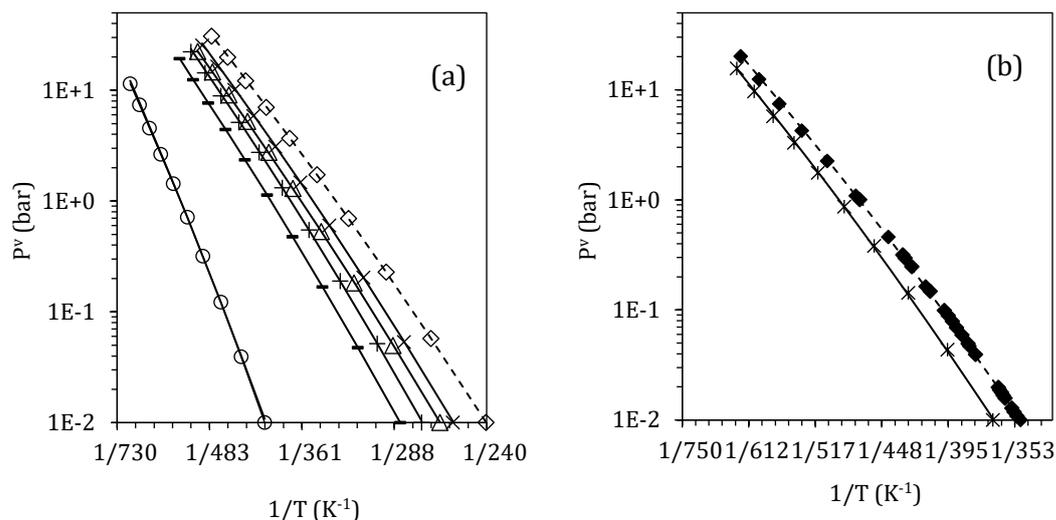


Figura 2.6. Presión de vapor ésteres [63]. **(a)** Monoésteres: (\diamond) metilacetato, (\times) etilacetato, (\triangle) isopropilacetato, ($+$) etilpropionato, ($-$) etilbutanoato, y (\circ) metildodecanoato. **(b)** Diésteres: (\blacklozenge) dimetil [76,77] y ($*$) dietilsuccinato [75]. Líneas continuas y discontinuas: predicción y correlación con GCA-EOS, respectivamente.

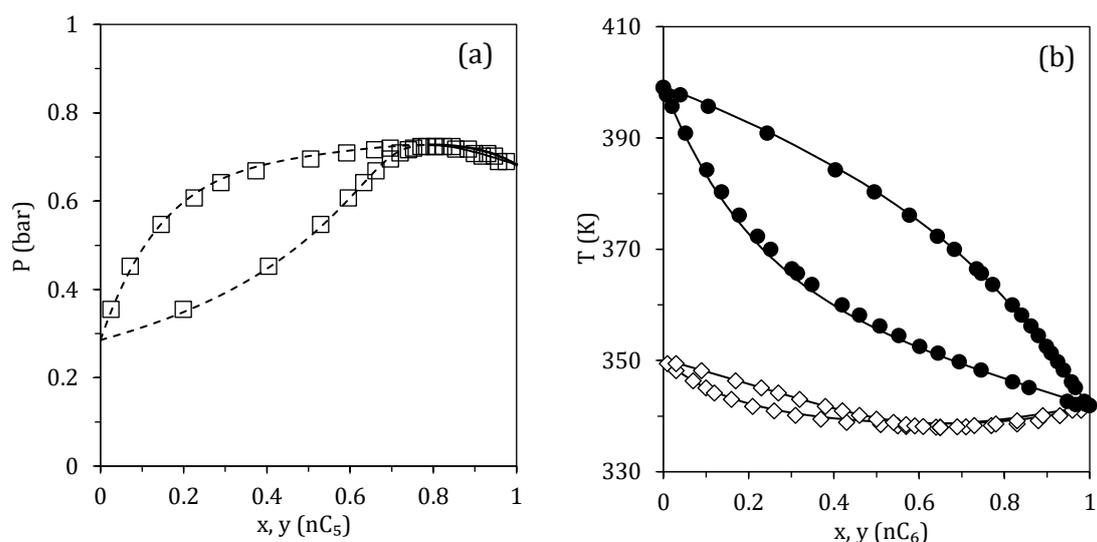


Figura 2.7. Equilibrio líquido-vapor de alcanos y monoésteres: **(a)** *n*-pentano (1) + metilacetato (2) a 298 K [59] ($ARD(P) = 1.2\%$, $ARD(y_{CO_2}) = 0.7\%$). **(b)** *n*-hexano + (\diamond) etilacetato a 1.013 bar ($ARD(T) = 0.12\%$, $ARD(y_{CO_2}) = 1.2\%$) y (\bullet) *n*-butilacetato ($ARD(T) = 0.18\%$, $ARD(y_{CO_2}) = 3.4\%$) [78,79]. Líneas continuas y discontinuas: predicción y correlación con GCA-EOS, respectivamente.

El ajuste de la interacción éster- CO_2 se realizó correlacionando los datos de etilacetato + CO_2 y triacetín + CO_2 . La Figura 2.8 muestra la correlación y predicción de la GCA-EOS para los sistemas binarios etil y isopropilacetato + CO_2 . Desafortunadamente, los datos de equilibrio de mezclas CO_2 + diéster, de suma utilidad para testear el desempeño predictivo del modelo, aún no se encuentran disponibles.

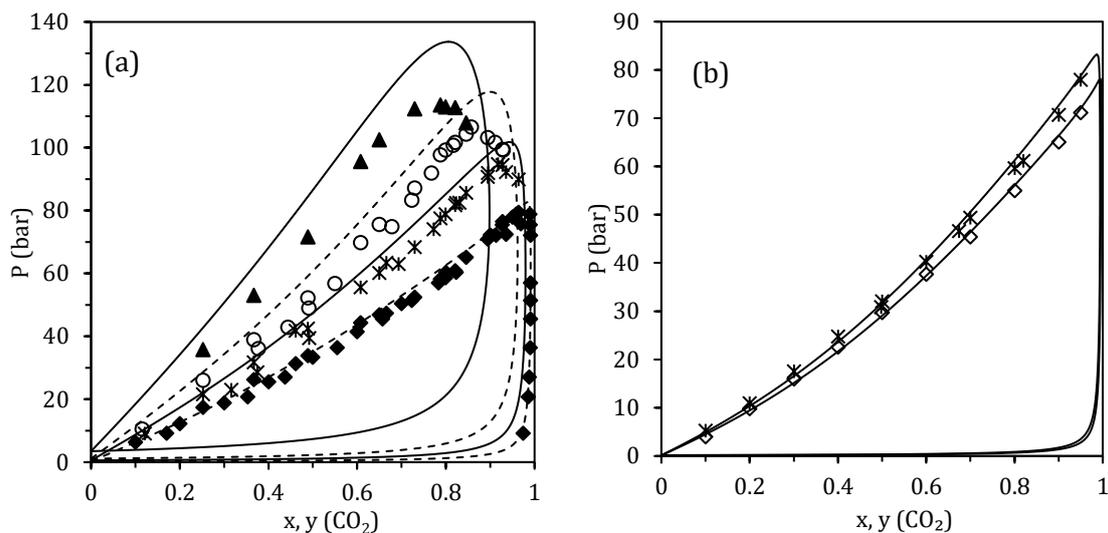


Figura 2.8. Equilibrio líquido-vapor de CO₂ + ésteres alifáticos. **(a)** etilacetato [53,54,80–82] a (◆) 313 K, (*) 333 K, (○) 353 K y (▲) 393 K. **(b)** isopropilacetato [83] a (◇) 308 K y (+) 313 K. Líneas continuas y discontinuas: predicción y correlación con GCA-EOS, respectivamente.

2.3.4 Modelado de compuestos con grupos acetato y alcoholes

Dado que la mezcla de acetatos de glicerol está formada por grupos alcohol y acetato, es necesario parametrizar su interacción en el modelo. Para el ajuste de los parámetros incluidos en las Tablas 2.3 y 2.4, se utilizó el mismo enfoque que para las secciones anteriores, primero se correlacionó la interacción éster-alcohol primario y estos parámetros se utilizan en el alcohol secundario, con excepción del volumen de asociación cruzada. En efecto, este parámetro de volumen de asociación cruzada, fue obtenido a partir de la correlación de los datos experimentales de isopropilacetato + 2-propanol [58]. La Figura 2.9 muestra la correlación (del sistema etilacetato + 1-propanol) y predicción del comportamiento de mezcla de alcohol con ésteres. La GCA-EOS permite modelar correctamente el comportamiento de ésteres, tanto con alcoholes primarios como secundarios, a partir de un valor apropiado de volumen de asociación cruzada y manteniendo los parámetros del término atractivo.

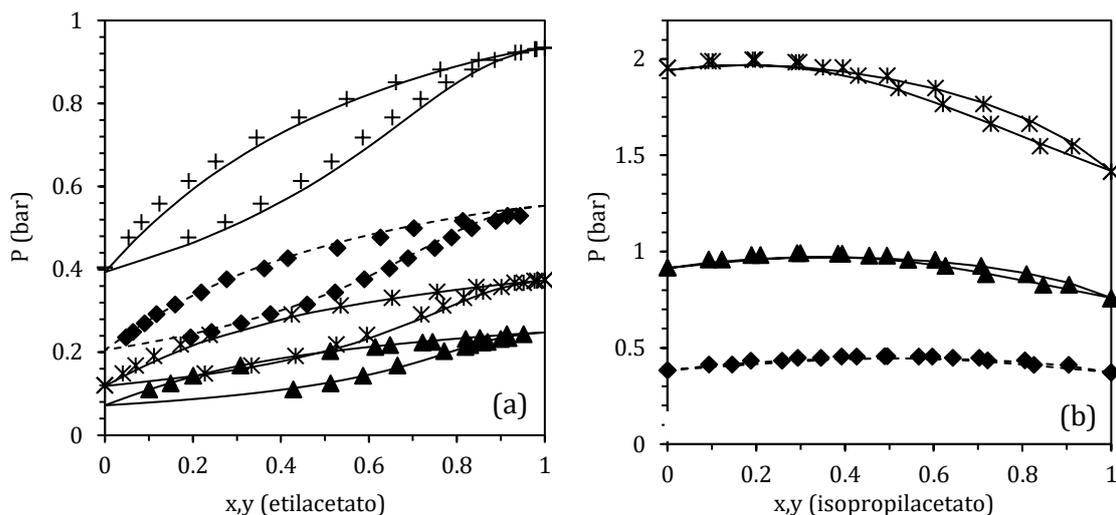


Figura 2.9. Equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios alcohol + acetatos. **(a)** Etilacetato+1-propanol [57,84] a (\blacktriangle) 313 K, ($*$) 323 K, (\blacklozenge) 333 K y ($+$) 343 K (ARD(P)= 1.6%, ARD(y_{CO_2})= 1.0%). **(b)** Isopropilacetato + 2- propanol [58] a (\blacklozenge) 333 K, (\blacktriangle) 353 K y ($*$) 373 K (AARD(P)= 1.8%, ARD(y_{CO_2})= 1.6%). Líneas continuas y discontinuas: predicción y correlación con GCA-EOS, respectivamente.

Por último, para evaluar la capacidad predictiva del modelo desarrollado, se contrastan datos de equilibrio líquido vapor de etilenglicol y sus acetatos (mono y diacetato de etilenglicol, MAEG y DAEG, respectivamente). La Tabla 2.9 contiene las propiedades de compuesto puro y el ensamble grupal para la representación de la GCA-EOS de etilenglicol y sus acetatos. El comportamiento de esta mezcla es de interés para esta tesis, ya que solo está formada por los mismos grupos que la mezcla de glicerol y sus acetatos.

Tabla 2.9. Propiedades de compuesto puro y predicción de la GCA-EOS en p^v de etilenglicol y sus acetatos: T_c , d_c , ensamble grupal, ΔT_r evaluado, comparación en el desvío estándar promedio en presión de vapor (ARD (p^v)) y referencia de la presión de vapor del compuesto.

Compuesto	T_c (K)	d_c^c (cm/mol ^{1/3})	Grupos GCA-EOS		ΔT_r	ARD (p^v)%	Ref.
			CH ₂ OH	CH ₃ COOCH ₂			
Etilenglicol	720.0 ^a	3.800	2		0.52-0.87	4.0	[70,71]
MAEG	640.0 ^b	4.707	1	1	0.57-0.72	3.7	[85]
DAEG	649.4 ^b	5.412		2	0.56-0.71	4.1	[71]

^a DIPPR [63]

^b No disponible en la literatura, calculado por predicción de la GCA-EOS

^c Calculado a partir del punto de ebullición del compuesto

La Figura 2.10 y la Tabla 2.9 reflejan una desviación promedio de las predicciones de la GCA-EOS de 4% a los datos experimentales de presión de vapor de los compuestos puros. También muestra que la GCA-EOS predice correctamente el comportamiento azeotrópico, típico de mezclas formadas por compuestos con volatilidades semejantes. A partir de la

buena precisión obtenida en la predicción de etilenglicol y sus acetatos, es posible afirmar que la parametrización presentada en esta tesis es robusta, y dada la similitud entre mezclas de acetatos de etilenglicol y acetatos de glicerol, cabe esperar que la GCA-EOS tenga un buen desempeño en la predicción de estos últimos también.

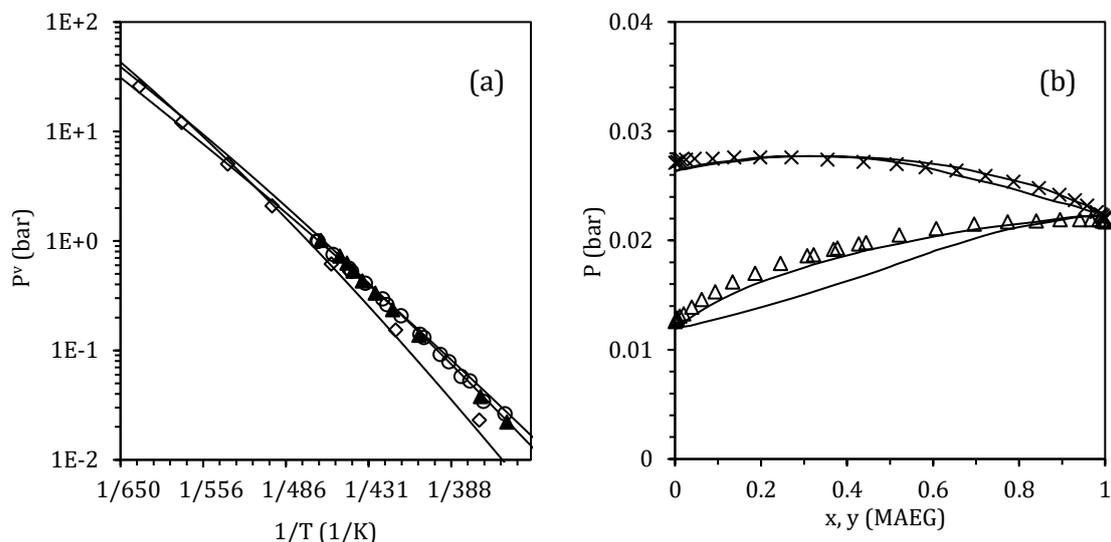


Figura 2.10 Equilibrio líquido-vapor de etilenglicol y sus acetatos. **(a)** Presión de vapor de (\diamond) MEG [70,71], (\blacktriangle) MAEG [85], y (\circ) DAEG [71]. **(b)** (Δ) MEG+MAEG (ARD(P)=4.3% y (\times) MAEG + DAEG (ARD(P)=1.6%) [85] a 363 K. Líneas continuas y discontinuas: predicción y correlación con GCA-EOS, respectivamente.

2.3.5 Modelado de la mezcla de glicerol y sus acetatos con CO_2

A la hora de abordar el problema de la mezcla de glicerol y sus acetatos, y al igual que en los casos presentados previamente, se evaluó primero la predicción en presión de vapor de los compuestos puros para luego enfocarse en sistemas binarios y la mezcla multicomponente. La Tabla 2.10 presenta la temperatura, diámetro crítico y la conformación grupal de glicerol y sus acetatos. Como se mencionó previamente, las propiedades de mono y diacetín no se reportan experimentalmente en literatura. Las T_c reportadas corresponden a predicciones de la GCA-EOS, mientras que el d_c para estos dos compuestos es el obtenido con la correlación de Espinosa y col. [7].

Tabla 2.10. Propiedades de compuesto puro y predicción de la GCA-EOS de p^v de glicerol y sus acetatos: T_c , d_c , ensamble grupal, ΔT_r evaluado, comparación en el desvío estándar promedio en presión de vapor (ARD (p^v))% y referencia de la presión de vapor del compuesto.

Compuesto	T_c (K)	d_c (cm/mol ^{1/3})	Grupos GCA-EOS				ΔT_r	ARD (p^v)%	Ref.
			CH ₃ OH	CH ₂ OH	CH ₃ COOCH ₂	CH ₃ COOCH			
Glicerol	850.0 ^a	4.312 ^c	2	1			0.35-0.68	19	[63]
Monoacetín	748.6 ^b	5.109 ^d	1	1	1		-	-	-
Diacetín	725.1 ^b	5.765 ^d		1	2		-	-	-
Triacetín	704.0 ^a	6.380 ^c			2	1	0.45-0.77	21	[86-91]

^a DIPPR [63]

^b No disponible en la literatura, calculado por predicción de la GCA-EOS

^c Calculado a partir del punto de ebullición del compuesto

^d Calculado con la correlación de Espinosa y col. [7]

La Figura 2.11.a y la Tabla 2.10 presentan la predicción de la GCA-EOS de la presión de vapor de glicerol y triacetín, para los que existen datos experimentales. Hasta la presentación de esta tesis, no existen en literatura datos de presión de vapor de diacetín, ni monoacetín. Si bien la desviación en el caso de triacetín parece elevada (21%), se considera una buena representación debido a que las presiones de vapor alcanzan valores muy bajos, cercanos a 10⁻⁵ bar, en el rango de temperaturas analizado. La Figura 2.11.b muestra la predicción de la GCA-EOS de la presión de vapor de mono y diacetín, las cuales son muy similares, así como sucede con la presión de vapor de triacetín y glicerol. Estos resultados indican que no sería factible técnicamente fraccionar la mezcla de acetatos de glicerol mediante una destilación simple.

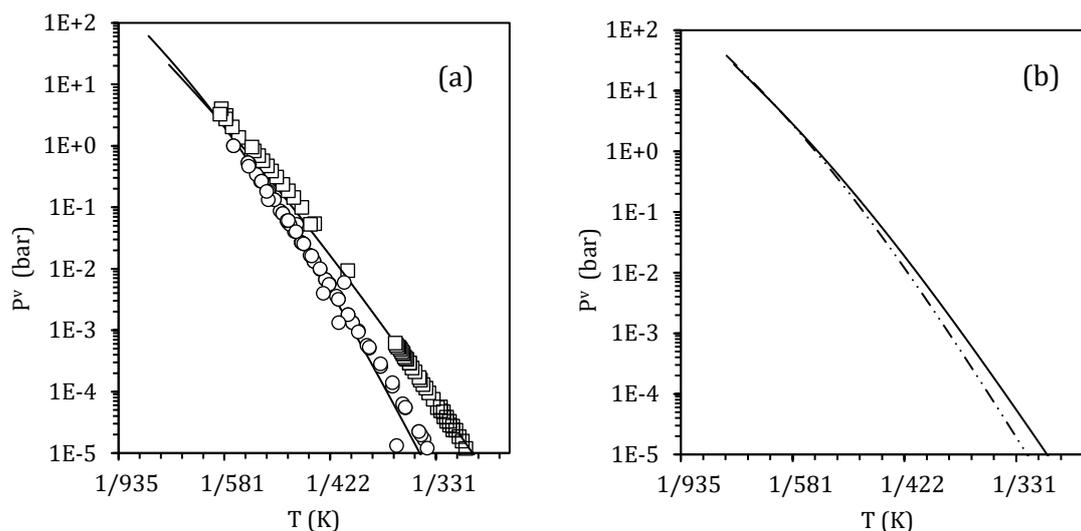


Figura 2.11. Predicción de la GCA-EOS y datos experimentales de presión de vapor de: **(a)** (○) glicerol [63] y (□) triacetín [86–91]. Línea continua: predicción GCA-EOS. **(b)** Predicción de la GCA-EOS para la presión de vapor de (línea continua) diacetín y (líneas y puntos) monoacetín.

Al momento de realizar este trabajo, solo se encontraron datos experimentales de equilibrio líquido-vapor de los sistemas binarios de CO_2 + triacetín y CO_2 + glicerol a alta presión. La Figura 2.12 muestra la predicción del sistema glicerol + CO_2 (2.12.a) y la correlación del sistema triacetín + CO_2 (2.12.b), ya que parte de estos datos (isotermas a 323K y 353K) fueron utilizados para el ajuste de los parámetros de interacción binaria entre el grupo éster y CO_2 (ver Tabla 2.3). En ambas figuras, se puede ver que el modelo logra buenas predicciones del comportamiento de fases al variar la temperatura. En cuanto a los datos utilizados para la correlación del grupo éster y CO_2 , se observan discrepancias en los valores de presión de burbuja para la misma isoterma entre distintos autores. El ajuste propuesto minimiza el error para ambos y denota un buen desempeño para las isotermas restantes. En los capítulos siguientes se presentan nuevos datos de equilibrio de la mezcla triacetín + CO_2 los cuales no se incluyeron en este ajuste.

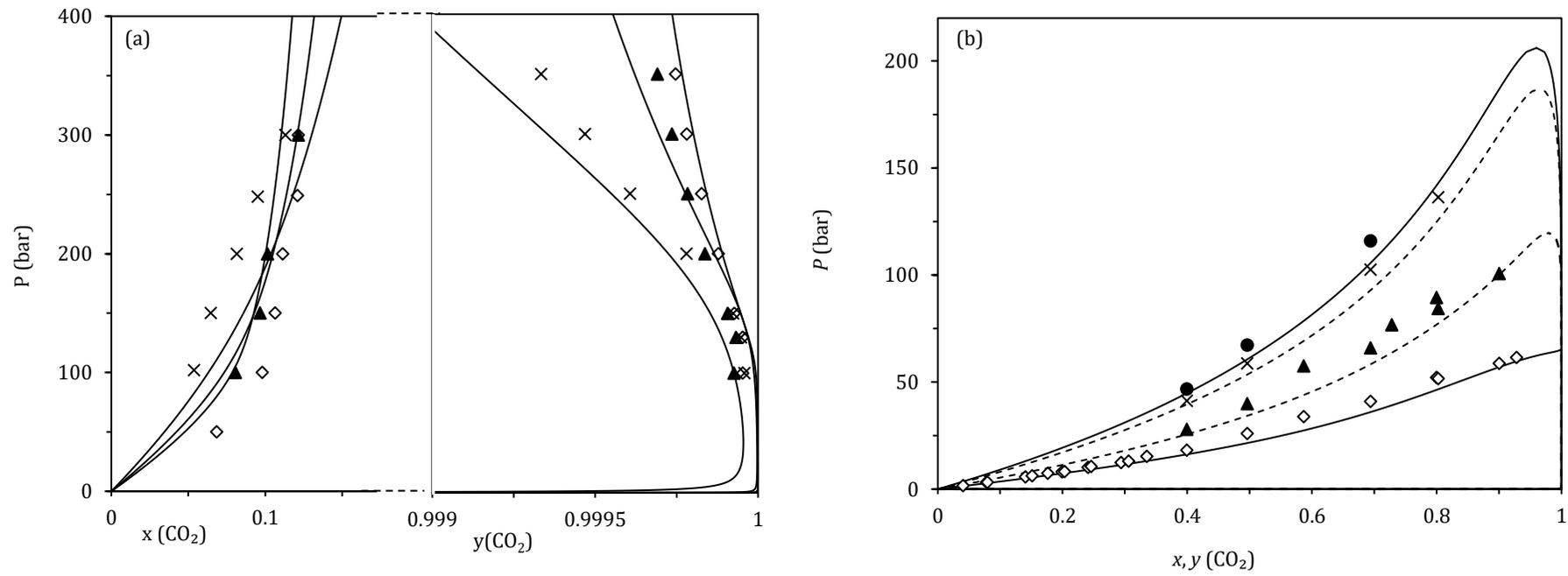


Figura 2.12. Equilibrio líquido-vapor a alta presión de los sistemas binarios CO₂**a)**+ glicerol [92] a (◇) 333 K, (▲) 353 K y (×)393 K (ARDA(_{xco2})=15%, AARD(_{yco2})=0.5%). **b)** + triacetin [55,56] a (◇) 298 K, (▲) 323 K, (×) 353 K y (●) 363 K (ARD(P)= 6.6 %). Líneas continuas y discontinuas: predicción y correlación con GCA-EOS, respectivamente.

Considerando los datos en literatura, y para comprender el comportamiento de la mezcla multicomponente, la Figura 2.13 contiene el comportamiento predicho por la GCA-EOS para todos los sistemas binarios con CO_2 a 333 K. Se observa que el sistema binario con triacetín es completamente miscible a partir de los 140 bar, mientras que el sistema binario con glicerol presenta inmiscibilidad hasta presiones superiores a 400 bar. A esta temperatura para mono y diacetín se observan comportamientos intermedios al triacetín y glicerol.

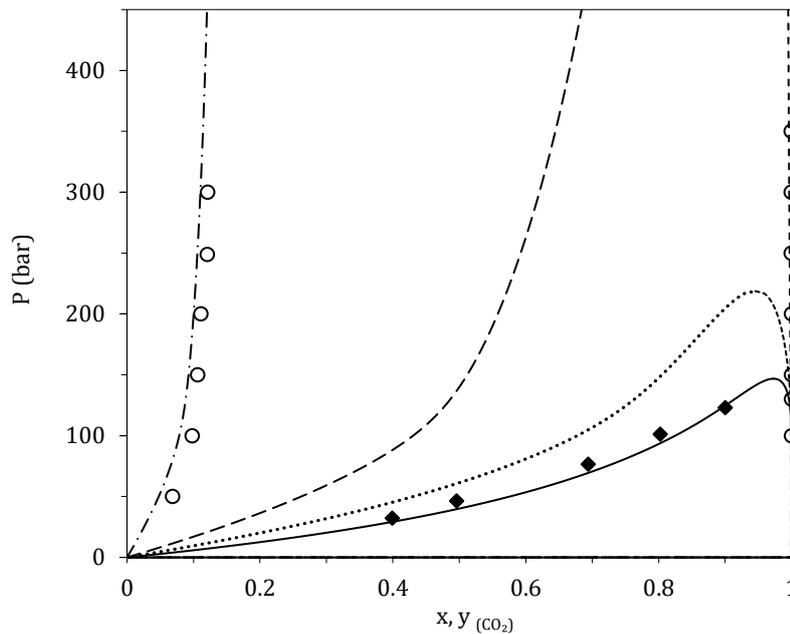


Figura 2.13. Predicción de GCA-EOS para el comportamiento de los sistemas binarios de CO_2 con mono y diacetín en comparación con triacetín y glicerol. Líneas: (continua) triacetín, (puntos) diacetín, (discontinua) monoacetín, (líneas y puntos) glicerol. Diagrama Pxy a 333 K. Símbolos: datos experimentales de (♦) triacetín [55,56], (○) glicerol [92].

Por último, la Figura 2.14 presenta el diagrama PT (presión-temperatura) de cada uno de los sistemas binarios con CO_2 , este tipo de diagrama permite visualizar en una sola imagen el comportamiento global de los cuatro compuestos. Se observa que, al aumentar el grado de esterificación de la molécula, desde glicerol a triacetín, el comportamiento del sistema binario cambia de un sistema tipo III para glicerol y monoacetín a uno tipo V para triacetín y diacetín, según la clasificación para sistemas fluidos binarios de van Konynenburg y Scott [32]. La isoterma señalada en la Figura 2.14 corresponde a 333 K, cuya proyección Pxy es la presentada en la Figura 2.13.

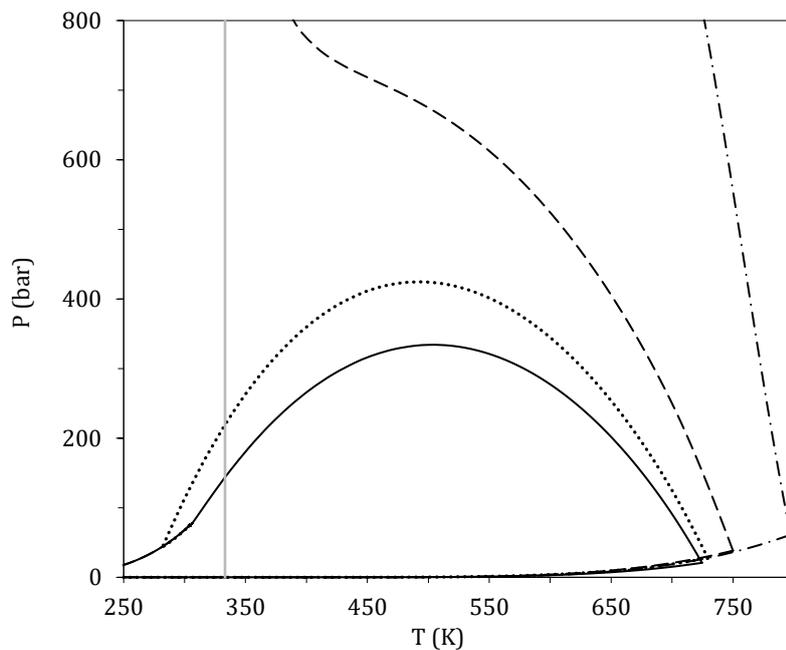


Figura 2.14. Predicción de GCA-EOS para los sistemas binarios PT de CO₂ + cada uno de los acetatos de glicerol y glicerol. Líneas: (continua) triacetín, (puntos) diacetín, (discontinua) monoacetín, (líneas y puntos) glicerol.

Los resultados mostrados en este capítulo indican que la GCA-EOS es una herramienta robusta para el análisis del comportamiento del equilibrio entre fases de la mezcla de acetatos de glicerol y CO₂. La extensión de este modelo termodinámico tiene por objetivo la simulación del proceso de fraccionamiento. Sin embargo, contar con este modelo en etapas tempranas del proyecto permitió guiar el diseño experimental de los ensayos de alta presión realizados en este trabajo de tesis, los cuales se discuten en los tres capítulos subsiguientes.

2.4 Referencias

- [1] E. Brignole, S. Pereda, *Phase Equilibrium Engineering*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2013.
- [2] H.P. Gros, S. Bottini, E.A. Brignole, A group contribution equation of state for associating mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 116 (1996) 537–544. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02928-1](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02928-1).
- [3] M. González Prieto, *Diseño de blends de combustibles basado en propiedades termodinámicas*, Universidad Nacional del Sur, 2018.
- [4] N.S. Cotabarren, *Ingeniería del equilibrio entre fases en biorrefinerías de base oleaginosas*, Universidad Nacional del Sur, 2017.
- [5] N.A. Gañan, *Extracción y fraccionamiento de biocidas de origen natural mediante el uso de fluidos supercríticos (Extraction and fractionation of natural biocides by supercritical fluid process)*, Universidad Nacional del Sur, 2014.
- [6] P.E. Hegel, *Equilibrio entre fases y procesamiento de aceites vegetales con fluidos supercríticos*, Universidad Nacional del Sur, 2007.
- [7] S. Espinosa, T. Fornari, S.B. Bottini, E.A. Brignole, Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model, *J. Supercrit. Fluids.* 23 (2002) 91–102. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00025-6](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00025-6).
- [8] G. Soto, P.E. Hegel, S. Pereda, Supercritical production and fractionation of fatty acid esters and acylglycerols, *J. Supercrit. Fluids.* 93 (2014) 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.04.017>.
- [9] T. Fornari, C.F. Torres, G. Reglero, Simulation and Optimization of Supercritical Fluid Purification of Phytosterol Esters, *AIChE J.* 55 (2009) 1023–1029. <https://doi.org/10.1002/aic>.
- [10] O. Ferreira, E.A. Macedo, E.A. Brignole, Application of the GCA-EoS model to the supercritical processing of fatty oil derivatives, *J. Food Eng.* 70 (2005) 579–587. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.10.012>.
- [11] John M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E. Gomes de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed., New Jersey, 1998.
- [12] D. Peng, D.B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, 15 (1975) 59–64. <https://doi.org/doi:10.1021/i160057a011>.
- [13] M. Cismonti Duarte, J.M. Mollerup, Development and application of a three-parameter RK-PR equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 232 (2005) 74–89. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.03.020>.
- [14] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, 27 (1972) 1197–1203. [https://doi.org/doi:10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/doi:10.1016/0009-2509(72)80096-4).
- [15] G.M. Kontogeorgis, P. Coutsikos, Thirty years with EoS/G E models-what have we learned?, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 4119–4142. <https://doi.org/10.1021/ie2015119>.
- [16] I. Langmuir, K.H. Kingdon, P.R.S.L. A, Thermionic effects caused by vapours of alkali metals, *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character.* 107 (1925) 61–79. <https://doi.org/10.1098/rspa.1925.0005>.
- [17] A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz, Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE J.* 21 (1975) 1086–1099. <https://doi.org/10.1002/aic.690210607>.
- [18] Z. Kolská, M. Zábranský, A. Randová, Group Contribution Methods for Estimation of Selected Physico-Chemical Properties of Organic Compounds, in: Ricardo Morales-Rodríguez (Ed.), *Thermodyn. — Fundam. Its Appl. Sci.*, Rijeka, Croatia, 2012: pp. 136–162. <https://doi.org/10.5772/49998>.
- [19] L. Constantinou, R. Gani, New group contribution method for estimating properties of pure compounds, *AIChE J.* 40 (1994) 1697–1710. <https://doi.org/10.1002/aic.690401011>.
- [20] J. Scilipoti, M. Cismonti, E.A. Brignole, Prediction of physical properties for molecular design of solvents, *Fluid Phase Equilib.* 362 (2014) 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.004>.
- [21] B. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O’Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, Fifth edit, 2001. <https://doi.org/10.1063/1.3060771>.
- [22] P.R. Å. Fredenslund, J. Gmehling, *Vapor-Liquid Equilibria Using Unifac*, 1st ed., ELSEVIER, 1977.
- [23] M.-J. Huron, J. Vidal, New Mixing Rules in Simple Equations of State for, *Fluid Phase Equilib.* 3 (1979) 255–271.
- [24] E.A. Müller, K.E. Gubbins, Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2193–2211. <https://doi.org/10.1021/ie000773w>.
- [25] D. Nguyen-Huynh, J.-P. Passarello, P. Tobaly, J.-C. de Hemptinne, T.K.S. Tran, S. Tamouza, Modeling Phase Equilibria of Asymmetric Mixtures Using a Group-Contribution SAFT (GC-SAFT) with a, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 8859–8868.
- [26] J. Rozmus, J.C. de Hemptinne, P. Mougin, Application of GC-PPC-SAFT EoS to amine mixtures with a predictive approach, *Fluid Phase Equilib.* (2011). <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.12.009>.
- [27] S. Skjold-Jørgensen, Gas solubility calculations. II. Application of a new group-contribution equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 16 (1984) 317–351. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(84\)80005-9](https://doi.org/10.1016/0378-3812(84)80005-9).
- [28] N.F. Carnahan, K.E. Starling, Equation of state for nonattracting rigid spheres, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 635–636. <https://doi.org/10.1063/1.1672048>.
- [29] G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, T.W. Leland, *Equilibrium Thermodynamic Properties of the*

- Mixture of Hard Spheres, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 1523–1525. <https://doi.org/10.1063/1.1675048>.
- [30] T. Boublik, Hard-sphere equation of state [25], *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 471–472. <https://doi.org/10.1063/1.1673824>.
- [31] E.A. Brignole, S. Skjold-Jørgensen, Å. Fredenslund, Application of a local composition equation of state to supercritical fluid phase equilibrium problems, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 806 (1984).
- [32] P.H. van Konynenburg, R.L. Scott, Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 298 (1980) 495–540. <https://doi.org/10.1098/rsta.1980.0266>.
- [33] A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441–451. <https://doi.org/10.1021/j100785a001>.
- [34] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.* 21 (1975) 116–128. <https://doi.org/10.1002/aic.690210115>.
- [35] H.P. Gros, S.B. Bottini, E.A. Brignole, High pressure phase equilibrium modeling of mixtures containing associating compounds and gases, *Fluid Phase Equilib.* 139 (1997) 75–87. [https://doi.org/10.1016/s0378-3812\(97\)00099-x](https://doi.org/10.1016/s0378-3812(97)00099-x).
- [36] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, New Reference Equation of State for Associating Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1709–1721. <https://doi.org/10.1021/ie00104a021>.
- [37] T.M. Soria, F.A. Sánchez, S. Pereda, S.B. Bottini, Modeling alcohol + water + hydrocarbon mixtures with the group contribution with association equation of state GCA-EoS, *Fluid Phase Equilib.* 296 (2010) 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.02.040>.
- [38] L. Michelsen, T. Hdjskole, The isothermal flash problem. Part 1: Stability, *Fluid Phase Equilib.* 9 (1982).
- [39] M.L. Michelsen, The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation, *Fluid Phase Equilib.* 9 (1982) 21–40. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)85002-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)85002-4).
- [40] S. Skjold-Jørgensen, Group contribution equation of state (GC-EOS): A predictive method for phase equilibrium computations over wide ranges of temperature and pressures up to 30 MPa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 110–118. <https://doi.org/10.1021/ie00073a021>.
- [41] M. Cismondi Duarte, M.L. Michelsen, Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid–liquid–vapour equilibrium in binary mixtures, *J. Supercrit. Fluids.* 39 (2007) 287–295. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844606000908> (accessed November 29, 2013).
- [42] M.G. M. Cismondi Duarte, GPEC, *Glob. Phase Equilib. Calc.* (2008). <http://phasety.com/7/projects/gpec/>.
- [43] F.A. Sánchez, T.M. Soria, S. Pereda, A.H. Mohammadi, D. Richon, E.A. Brignole, Phase behavior modeling of alkyl-amine + water mixtures and prediction of alkane solubilities in alkanolamine aqueous solutions with group contribution with association equation of state, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7085–7092. <https://doi.org/10.1021/ie100421m>.
- [44] X. Liao, Y. Zhu, S.G. Wang, H. Chen, Y. Li, Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride, *Appl. Catal. B Environ.* 94 (2010) 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.10.021>.
- [45] G.A. Bedogni, C.L. Padró, N.B. Okulik, A combined experimental and computational study of the esterification reaction of glycerol with acetic acid, *J. Mol. Model.* 20 (2014) 2167. <https://doi.org/10.1007/s00894-014-2167-y>.
- [46] M. González Prieto, F.A. Sánchez, S. Pereda, Multiphase Equilibria Modeling with GCA-EoS. Part II: Carbon Dioxide with the Homologous Series of Alcohols, *J. Chem. Eng. Data.* 63 (2018) 920–934. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00663>.
- [47] S.K. Gupta, R.D. Leslie, A.D. King, Solubility of alcohols in compressed gases. Comparison of vapor-phase interactions of alcohols and homomorphic compounds with various gases. I. Ethanol in compressed helium, hydrogen, argon, methane, ethylene, ethane, carbon dioxide, and nitrous oxide, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 2011–2015. <https://doi.org/10.1021/j100635a020>.
- [48] B. Hemmaplardh, A.D. King, Solubility of methanol in compressed nitrogen, argon, methane, ethylene, ethane, carbon dioxide, and nitrous oxide. Evidence for association of carbon dioxide with methanol in the gas phase, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 2170–2175. <https://doi.org/10.1021/j100659a018>.
- [49] A.D. King, C.R. Coan, Solubility of water in compressed carbon dioxide, nitrous oxide, and ethane. Evidence for hydration of carbon dioxide and nitrous oxide in the gas phase, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1857–1862. <https://doi.org/10.1021/ja00737a004>.
- [50] T.M. Soria, A.E. Andreatta, S. Pereda, S.B. Bottini, Thermodynamic modeling of phase equilibria in biorefineries, *Fluid Phase Equilib.* 302 (2011) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.10.029>.
- [51] D.M. VonNiederhausen, L.C. Wilson, N.F. Giles, G.M. Wilson, Critical-Point Measurements for Nine Compounds by a Flow Method, *J. Chem. Eng. Data.* 45 (2000) 154–156. <https://doi.org/10.1021/je990189y>.
- [52] M.G. Prieto, F.A. Sánchez, S. Pereda, Multiphase Equilibria Modeling with GCA-EoS. Part I: Carbon Dioxide with the Homologous Series of Alkanes up to 36 Carbons, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 12415–12427. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03269>.
- [53] S. Sima, V. Ferioiu, D. Geană, New high pressure vapor–liquid equilibrium data and density predictions for carbon dioxide+ethyl acetate system, *Fluid Phase Equilib.* 325 (2012) 45–52.

- <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.03.028>.
- [54] M. Kato, D. Kodama, M. Sato, K. Sugiyama, Volumetric Behavior and Saturated Pressure for Carbon Dioxide + Ethyl Acetate at a Temperature of 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data.* 51 (2006) 1031–1034. <https://doi.org/10.1021/je050514j>.
- [55] P.E. Hegel, G.D.B. Mabe, M.S. Zabaloy, S. Pereda, E.A. Brignole, Liquid - Liquid - Supercritical Fluid Equilibria for Systems Containing Carbon Dioxide, Propane, and Triglycerides, *J. Chem. Eng. Data.* 54 (2009) 2085–2089. <https://doi.org/10.1021/je800995r>.
- [56] L.J. Florusse, T. Fornari, S.B. Bottini, C.J. Peters, Phase behavior of carbon dioxide—low-molecular weight triglycerides binary systems: measurements and thermodynamic modeling, *J. Supercrit. Fluids.* 31 (2004) 123–132. <https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2003.10.004>.
- [57] P. Murti, M. Van Winkle, Vapor-Liquid Equilibria for Binary Systems of Methanol, Ethyl Alcohol, 1-Propanol, and 2-Propanol with Ethyl Acetate and 1-Propanol-Water., *Ind. Eng. Chem. Chem. Eng. Data Ser.* 3 (1958) 72–81. <https://doi.org/10.1021/i460003a016>.
- [58] G.-B. Hong, M.-J. Lee, H. Lin, Multiphase Coexistence for Mixtures Containing Water, 2-Propanol, and Isopropyl Acetate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 937–944. <https://doi.org/10.1021/ie020583g>.
- [59] B.C.Y. Lu, T. Ishikawa, G.C. Benson, Isothermal vapor-liquid equilibria for n-hexane-methyl methacrylate, methyl n-propyl ketone-acetic acid, n-pentane-methyl acetate, and ethyl acetate-acetic anhydride, *J. Chem. Eng. Data.* 35 (1990) 331–334. <https://doi.org/10.1021/je00061a029>.
- [60] A. Bamberger, G. Maurer, High-pressure (vapour + liquid) equilibria in (carbon dioxide + acetone or 2-propanol) at temperatures from 293 K to 333 K, *J. Chem. Thermodyn.* 32 (2000) 685–700. <https://doi.org/10.1006/JCHT.1999.0641>.
- [61] R.M.M. Stevens, J.C. van Roermund, M.D. Jager, T.W. de Loos, J. de Swaan Arons, High-pressure vapour-liquid equilibria in the systems carbon dioxide + 2-butanol, + 2-butyl acetate, + vinyl acetate and calculations with three EOS methods, *Fluid Phase Equilib.* 138 (1997) 159–178. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00163-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00163-5).
- [62] Y.-H. Fu, S.I. Sandler, A Simplified SAFT Equation of State for Associating Compounds and Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1897–1909. <https://doi.org/10.1021/ie00044a042>.
- [63] Design Institute for Physical Properties, BYU-DIPPR®, Project 801 Evaluated Process Design Data, Thermophysical Properties Laboratory: Provo, UT, *Am. Inst. Chem. Eng.* (2003).
- [64] C.J. Gregg, F.P. Stein, M. Radosz, Phase Behavior of Telechelic Polyisobutylene in Subcritical and Supercritical Fluids. 4. SAFT Association Parameters from FTIR for Blank, Monohydroxy, and Dihydroxy PIB 200 in Ethane, Carbon Dioxide, and Chlorodifluoromethane, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 1167–1175. <https://doi.org/10.1021/jp983157a>.
- [65] W. V. Steele, R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, A. Nguyen, Measurements of Vapor Pressure, Heat Capacity, and Density along the Saturation Line for ϵ -Caprolactam, Pyrazine, 1,2-Propanediol, Triethylene Glycol, Phenyl Acetylene, and Diphenyl Acetylene, *J. Chem. Eng. Data.* 47 (2002) 689–699. <https://doi.org/10.1021/je010085z>.
- [66] W. V. Steele, R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, A. Nguyen, Vapor Pressure of Acetophenone, (\pm)-1,2-Butanediol, (\pm)-1,3-Butanediol, Diethylene Glycol Monopropyl Ether, 1,3-Dimethyladamantane, 2-Ethoxyethyl Acetate, Ethyl Octyl Sulfide, and Pentyl Acetate, *J. Chem. Eng. Data.* 41 (1996) 1255–1268. <https://doi.org/10.1021/je9601117>.
- [67] S.P. Verevkin, Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of a Series of the 1,3-Alkanediols, *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 301–308. <https://doi.org/10.1021/je060419q>.
- [68] D.M. VonNiederhausern, G.M. Wilson, N.F. Giles, Critical Point and Vapor Pressure Measurements for 17 Compounds by a Low Residence Time Flow Method †, *J. Chem. Eng. Data.* 51 (2006) 1990–1995. <https://doi.org/10.1021/je060269j>.
- [69] A.C. Galvão, A.Z. Francesconi, Experimental study of methane and carbon dioxide solubility in 1,4 butylene glycol at pressures up to 11 MPa and temperatures ranging from 303 to 423 K, *J. Supercrit. Fluids.* 51 (2009) 123–127. <https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2009.08.012>.
- [70] D. Ambrose, D.J. Hall, Thermodynamic properties of organic oxygen compounds L. The vapour pressures of 1,2-ethanediol (ethylene glycol) and bis(2-hydroxyethyl) ether (diethylene glycol), *J. Chem. Thermodyn.* 13 (1981) 61–66. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(81\)80009-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(81)80009-2).
- [71] S.P. Verevkin, Determination of vapor pressures and enthalpies of vaporization of 1,2-alkanediols, *Fluid Phase Equilib.* 224 (2004) 23–29. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2004.05.010>.
- [72] H. Inomata, A. Kondo, H. Kakehashi, Vapor-liquid equilibria for CO₂-fermentation alcohol mixtures: Application of a new group contribution equation of state to isomeric compounds, *Fluid Phase Equilib.* 228–229 (2005) 335–343. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2004.09.033>.
- [73] N. Cotabarren, P. Hegel, S. Pereda, Thermodynamic model for process design, simulation and optimization in the production of biodiesel, *Fluid Phase Equilib.* 362 (2014) 108–112. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.019>.
- [74] H.S. Wu, S.I. Sandler, Use of ab initio quantum mechanics calculations in group contribution methods. 1. Theory and the basis for group identifications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 881–889. <https://doi.org/10.1021/ie00053a010>.
- [75] D. Ambrose, C. Tsonopoulos, E.D. Nikitin, D.W. Morton, K.N. Marsh, Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 12. Review of Recent Data for Hydrocarbons and Non-hydrocarbons, *J. Chem. Eng. Data.* 60 (2015) 3444–3482. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00571>.

- [76] S.P. Verevkin, S.A. Kozlova, V.N. Emel'yanenko, E.D. Nikitin, A.P. Popov, E.L. Krasnykh, Vapor Pressures, Enthalpies of Vaporization, and Critical Parameters of a Series of Linear Aliphatic Dimethyl Esters of Dicarboxylic Acids, *J. Chem. Eng. Data.* 51 (2006) 1896–1905. <https://doi.org/10.1021/je0602418>.
- [77] H. Katayama, Measurement and estimation of vapor pressures of dimethyl, diethyl, diisopropyl and dibutyl succinates at reduced pressure., *J. Chem. Eng. JAPAN.* 25 (1992) 366–372. <https://doi.org/10.1252/jcej.25.366>.
- [78] L.-C. Feng, C.-H. Chou, M. Tang, Y.-P. Chen, Vapor–Liquid Equilibria of Binary Mixtures 2-Butanol + Butyl Acetate, Hexane + Butyl Acetate, and Cyclohexane + 2-Butanol at 101.3 kPa, *J. Chem. Eng. Data.* 43 (1998) 658–661. <https://doi.org/10.1021/je9800205>.
- [79] J. Acosta, A. Arce, J. Martínez-Ageitos, E. Rodil, A. Soto, Vapor–Liquid Equilibrium of the Ternary System Ethyl Acetate + Hexane + Acetone at 101.32 kPa, *J. Chem. Eng. Data.* 47 (2002) 849–854. <https://doi.org/10.1021/je0102917>.
- [80] H. Byun, M. Choi, J. Lim, High-pressure phase behavior and modeling of binary mixtures for alkyl acetate in supercritical carbon dioxide, 37 (2006) 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.10.007>.
- [81] G.R. Borges, A. Junges, E. Franceschi, F.C. Corazza, M.L. Corazza, J.V. Oliveira, C. Dariva, High-Pressure Vapor–Liquid Equilibrium Data for Systems Involving Carbon Dioxide + Organic Solvent + β -Carotene, *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 1437–1441. <https://doi.org/10.1021/je700125v>.
- [82] A. Chrischoou, K. Schaber, U. Bolz, Phase equilibria for enzyme-catalyzed reactions in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilib.* 108 (1995) 1–14. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02696-C](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02696-C).
- [83] D. Kodama, K. Sugiyama, T. Ono, M. Kato, Volumetric properties of carbon dioxide+isopropyl ethanoate mixtures at 308.15 and 313.15K, *J. Supercrit. Fluids.* 47 (2008) 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.07.021>.
- [84] J. Pavlíček, G. Bogdanić, I. Wichterle, Vapour–liquid and chemical equilibria in the ethyl ethanoate + ethanol + propyl ethanoate + propanol system accompanied with transesterification reaction, *Fluid Phase Equilib.* 328 (2012) 61–68. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2012.05.016>.
- [85] B. Schmid, M. Döker, J. Gmehling, Measurement of the thermodynamic properties for the reactive system ethylene glycol–acetic acid, *Fluid Phase Equilib.* 258 (2007) 115–124. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2007.05.030>.
- [86] S.P. Verevkin, V.N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, A.S. Leolko, J. Duwensee, U. Kragl, S.M. Sarge, Thermochemical and Ab Initio Studies of Biodiesel Fuel Surrogates: 1,2,3-Propanetriol Triacetate, 1,2-Ethanediol Diacetate, and 1,2-Ethanediol Monoacetate †, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 7388–7399. <https://doi.org/10.1021/ie900308u>.
- [87] A.L. Woodman, A. Adicoff, Vapor Pressure of Tiracetin, Triethylene Glycol Dinitrate, and Metriol Trinitrate., *J. Chem. Eng. Data.* 8 (1963) 241–242. <https://doi.org/10.1021/je60017a033>.
- [88] A.S. Maslakova, E.L. Krasnykh, S. V. Levanova, Saturated vapor pressures and enthalpies of evaporation of esters of glycerol and lower carboxylic acids, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 84 (2010) 163–168. <https://doi.org/10.1134/S0036024410020032>.
- [89] F.J. Baur, Crystalline Triacetin, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 380–380. <https://doi.org/10.1021/j150514a021>.
- [90] G. Daubert, Thomas E., Hutchison, Vapor pressure of 18 pure industrial chemicals, in: J.D.K. Cunningham John R. (Ed.), *Symp. Results from Des. Inst. Phys. Prop. Data Exp. Results Data Compil. Proced.*, Publ by AIChE, New York, NY, United States, San Francisco, CA, USA, 1990: pp. 93–114.
- [91] R.E. Dunbar, L.L. Bolstad, Notes - The Acetylation of Organic Hydroxy Compounds with Ketene, *J. Org. Chem.* 21 (1956) 1041–1044. <https://doi.org/10.1021/jo01115a613>.
- [92] Y. Medina-Gonzalez, T. Tassaing, S. Camy, J.-S. Condoret, Phase equilibrium of the CO₂/glycerol system: Experimental data by in situ FT-IR spectroscopy and thermodynamic modeling, *J. Supercrit. Fluids.* 73 (2013) 97–107. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.11.012>.

Capítulo 3. Equilibrio entre fases en mezclas de acetatos de glicerol con CO₂

3.1. Introducción

A la hora de diseñar un proceso de fraccionamiento es importante comprobar que las predicciones del modelo desarrollado sean cuantitativas, y así evitar sobredimensionamiento o, lo que es más grave, subdimensionamiento de la unidad. Las predicciones mostradas al final del capítulo anterior sugieren que es posible predecir correctamente el comportamiento de glicerol y sus acetatos con CO₂ con la GCA-EOS. Además, contar con un modelo con capacidad predictiva permite realizar un diseño experimental adecuado, reduciendo el número de ensayos, para determinar la solubilidad en CO₂ de los sustratos a fraccionar.

Al seleccionar un equipo de medición de equilibrio de fases es importante seleccionar aquel que sea adecuado para el sistema bajo estudio y el de mayor precisión en la determinación de interés. Son numerosas las técnicas existentes para medir el equilibrio entre fases de mezclas a alta presión. Dohrn y col. [1–6] han publicado una serie de artículos en los que se detallan las distintas técnicas consolidadas y constituyen la base de datos de equilibrio de alta presión más extendida de la literatura abierta, incluyendo datos desde 1988. La clasificación más general divide las técnicas en analíticas (aquellas en las que se determina la composición de las fases en equilibrio) o sintéticas. En las técnicas sintéticas, la composición de una de las fases se conoce previo a la realización del ensayo ya que es la composición alimentada al equipo (por esto, en la carga radica su mayor fuente de error). Las técnicas sintéticas se utilizan para determinar puntos de transición de fase, es decir que las variables a determinar son temperatura o presión (y volumen si el equipo lo permite). Las técnicas sintéticas han sido ampliamente utilizadas en la detección de puntos de

burbuja, y la determinación puede ser directa (de modo visual) o indirecta (inferido por discontinuidad en propiedades censadas) [6].

En las técnicas analíticas, la determinación de la composición implica muestreo y posterior análisis o la evaluación de una propiedad del sistema dentro de la celda (por ejemplo, espectroscopia o gravimetría) que calibrada permita inferir concentración. El muestreo es un aspecto clave de la técnica elegida, ya que suele ocasionar perturbaciones del sistema que se quiere medir en equilibrio. Los métodos de medición también se clasifican en estáticos o dinámicos. Estos últimos, también conocidos como métodos de flujo, tienen la ventaja de que el muestreo no perturba el equilibrio y se recomiendan para sistemas que alcanzan el equilibrio en tiempos cortos. En esta tesis se selecciona una técnica dinámica y analítica, ya que es la más recomendada para medir la solubilidad de sustratos no volátiles en fluidos supercríticos, debido a la baja concentración que estos presentan en el gas comprimido [6].

El objetivo principal de este capítulo es presentar nuevos datos experimentales de solubilidad de acetatos de glicerol en CO₂ a alta presión y evaluar la capacidad predictiva del modelo desarrollado en el capítulo anterior. En primer lugar, se realiza un diseño experimental basado en predicciones de la GCA-EOS que define condiciones de temperatura y presión convenientes para el proceso. Luego, se describe el equipo y procedimiento experimental utilizado para medir datos de solubilidad de los distintos acetatos de glicerol en CO₂, a partir de una mezcla sintética disponible en el mercado.

La técnica experimental seleccionada permite determinar solubilidad y coeficientes de partición de los sustratos con los datos adquiridos inicialmente en el ensayo (ver Sección 3.4.2). Sin embargo, por tratarse de un método dinámico, la técnica también representa una extracción semicontinua en una etapa de equilibrio. De esta manera, los ensayos se extienden en el tiempo, lo que implica cambios en la concentración de la solución contenida

en la celda. Estos datos subsecuentes también se utilizan para desafiar la capacidad predictiva de la GCA-EOS.

3.2. Materiales y métodos

3.2.1. Materiales

Tal como se introdujo en el Capítulo 1, los surfactantes bajo estudio en esta tesis no se encuentran disponibles en el mercado en estado puro. Por ello, para determinar su solubilidad en CO₂ se utiliza una mezcla de acetatos de glicerol adquirida en Sigma Aldrich (Buenos Aires, Argentina), quien otorgó un certificado de composición de 45.1% en peso en diacetín. La composición completa de la mezcla (ver Tabla 3.1) fue determinada por análisis cromatográfico, tal como se detalla en sección 3.2.3.

Tabla 3.1 Composición de la mezcla de acetatos de glicerol provista por Sigma Aldrich y determinada por cromatografía gaseosa. Lote: MKBK4116V. w_i representa la fracción en peso de cada compuesto en la mezcla.

Compuesto	w_i
Triacetín	0.186
Diacetín	0.451
Monoacetín	0.313
Glicerol	0.050

Por otra parte, glicerol (99.9% en peso) y triacetín (99.0% en peso) fueron comprados a Anedra y Fluka, respectivamente, ambos en Buenos Aires, Argentina. El CO₂, utilizado como solvente, se adquirió con una pureza de 99.99% en peso (N40, contenido de agua < 50 ppm) a Air Liquide (Buenos Aires, Argentina). Además, los reactivos para los análisis también se adquirieron en Sigma Aldrich (Buenos Aires, Argentina): i) piridina (99% en peso) como solvente cromatográfico, ii) n-tetradecano (99% en peso), como estándar interno, y iii) MTSFA (n-metil-n-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida, 98.5% en peso), como agente derivatizante. Este último permite mejorar la detección por cromatografía gaseosa de los compuestos que contienen hidroxilos (glicerol, monoacetín y diacetín).

3.2.2. Equipo experimental y procedimiento

La Figura 3.1.a muestra una foto del banco de pruebas utilizado en este trabajo, el cual fue construido en PLAPIQUI en el marco de trabajos previos [7–9]. Por su parte, la Figura 3.1.b muestra un esquema con las distintas unidades que integran el equipo.

La celda de alta presión es de acero inoxidable (SS-316) y diámetro interno 18 mm, espesor 8 mm y longitud 200 mm, lo que determina un volumen interno de 50 mL. La celda se encuentra rellena de esferas de vidrio (diámetro 1 mm), en pos de incrementar el área de contacto entre la muestra líquida y el solvente supercrítico. Las esferas provocan que la celda tenga una porosidad de 0.4 (mL vacío/mL total). La temperatura y presión máximas admisibles del equipo son 353 K y 300 bar, respectivamente. La temperatura de los ensayos es controlada (± 0.25 K) a través de una cámara de aire termostática (horno cromatográfico) acoplada a un controlador Novus 480D. Un serpentín de cobre de 1/8" de diámetro interno, ubicado justo antes de la celda y dentro de la cámara, permite el precalentamiento del solvente y asegura su ingreso a la celda de equilibrio a la temperatura deseada. Cabe aclarar que el solvente se almacena en un recipiente de 500 mL a temperatura ambiente.

Un sensor de temperatura independiente, de marca Cole Parmer (± 0.01 K precisión), se utiliza para registrar la temperatura dentro de la celda. Además, la presión se monitorea con un transductor de presión (Winters, precisión 5% fondo de escala, rango operativo 0-200 bar) en la entrada y es controlada mediante apertura de válvula HPLC Rheodyne ubicada en la línea de descarga de la celda. Esta válvula se calienta de manera externa para evitar su obstrucción con CO₂ debido al enfriamiento causado por la expansión del gas.

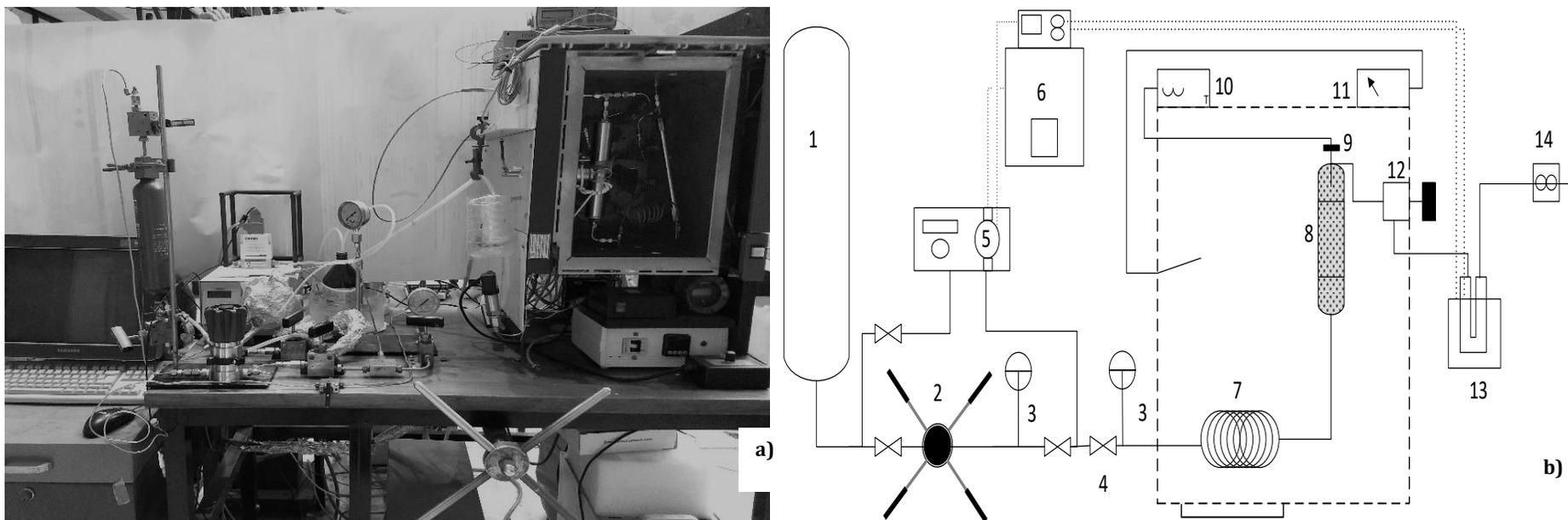


Figura 3.1. **a)** Fotografía del equipo utilizado. **b)** Esquema del sistema de extracción semicontinuo: (1) reservorio de CO₂, (2) generador manual de presión, (3) manómetro y transductor de presión (4) válvula de alimentación de CO₂, (5) bomba HPLC, (6) baño termostático, (7) coil de precalentamiento del solvente, (8) celda de fraccionamiento, (9) sensor de temperatura, (10) visualizador de temperatura (11) controlador de temperatura (12) válvula de expansión Rheodyne, (13) tubo U colector de la muestra extraída, (14) caudalímetro Brooks 48/60. La línea punteada demarca los elementos que se encuentran dentro de la cámara termostaticada.

En cuanto al procedimiento, previo al ensamble de la celda de alta presión al sistema, el relleno se impregna con ≈ 2 g (± 0.1 mg) de la mezcla de acetatos de glicerol a fraccionar. Una vez ensamblada la celda, el sistema se purga en condiciones ambiente con flujo de CO₂ gaseoso para remover el aire residual. Luego, se termostatiza el sistema encendiendo la cámara de aire y se presuriza la unidad con un generador manual de presión (HiP 30 mL). Pasados 120 minutos en condiciones de equilibrio (presión y temperaturas constantes), comienza el ensayo dinámico de extracción, accionando la bomba de alta presión (bomba HPLC, Cole Parmer E74960-05) de cabezal externo refrigerado, y se abren las válvulas de alimentación y descarga de la celda de alta presión. En esta técnica, es importante verificar que el caudal de CO₂ que pasa a través de la celda sea lo suficientemente bajo para garantizar que el solvente alcanza equilibrio con el sustrato antes de abandonar la celda. Por otra parte, se busca que dicho caudal no sea extremadamente bajo para no extender innecesariamente el ensayo. El caudal óptimo de solvente depende del sistema y debe ser determinado en el ensayo.

El extracto líquido obtenido luego de la expansión en la válvula HPLC Rheodyne, es colectado en trampa de vidrio, con forma de "U", aguas abajo de la celda, y el caudal de solvente es registrado continuamente en condiciones atmosféricas a través de un caudalímetro de masas (Brooks 48/60). Este caudalímetro es calibrado específicamente con CO₂ (ver Figura 3.2). La Figura 3.2 muestra que el caudal registrado por el adquisidor mantiene una relación cuadrática con el caudal real, esta calibración fue verificada en cada una de las experiencias realizadas.

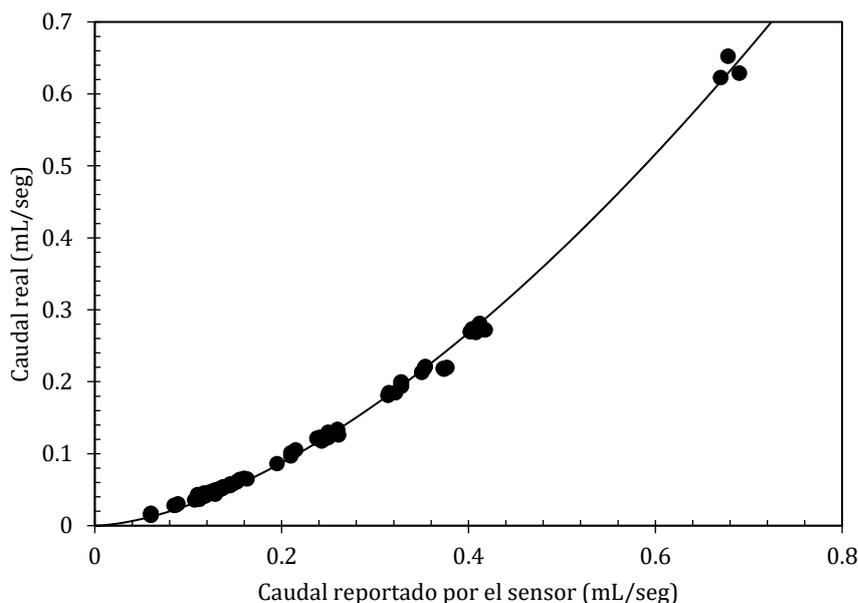


Figura 3.2. Caudal registrado (mL/seg) por el caudalímetro de masas versus caudal real (mL/seg). Línea de tendencia de ajuste de datos $R^2 = 0.9995$.

En un ensayo típico, la masa de sustrato extraída durante el ensayo se determina por gravimetría, es decir pesando los tubos tipo “U” en una balanza de precisión (Sartorius CP224S, ± 0.1 mg), durante sucesivas etapas a lo largo del ensayo (se toman 5/6 muestras), mientras se cuantifica la masa de CO₂ con el caudalímetro. Así, es posible determinar la solubilidad global del sustrato en el solvente a lo largo del ensayo para las diferentes condiciones operativas estudiadas. El consumo de CO₂ se registra en línea, y se integra a lo largo del tiempo (integración numérica con regla de Simpson 1/3). Este dato, junto a la densidad del CO₂ bajo a condición ambiente [10], permite determinar el consumo másico de CO₂ a lo largo del ensayo. Finalmente, la pendiente de respuesta del comportamiento de la masa extraída acumulada versus la masa de solvente consumido otorga la solubilidad de la mezcla en CO₂. Las muestras de sustrato obtenidas a lo largo del ensayo, son disueltas en piridina y colectadas en viales de 10 mL para su posterior análisis, el que permite estimar las solubilidades de los componentes individuales del material extraído.

Al finalizar un ensayo, se detiene el control de temperatura y se despresuriza el sistema. La mezcla no extraída de la celda es recuperada mediante lavados sucesivos con acetona, que posteriormente se elimina en un rota-evaporador. La masa residual se determina por

gravimetría y también se colecta en piridina para su posterior análisis. En el presente trabajo, los ensayos de extracción se llevan a cabo por duplicado, observándose una desviación en el rendimiento de extracción de 0.03 g extraído/ g alimentado.

Es importante destacar que las mediciones de solubilidad se realizan a valores de caudales de solvente menores a 0.3 g/min (típicamente 0.18 g/min) en pos de asegurar la completa saturación del solvente antes de su expansión y descarga del sustrato. Para determinar que dicho caudal garantiza condición de equilibrio, se realizan ensayos utilizando un caudal de CO₂ entre 0.05-0.5 g/min y con resultados idénticos respecto a la solubilidad del sustrato. La Figura 3.3 presenta la determinación de la solubilidad de los compuestos presentes en el solvente a 100 bar y tres temperaturas entre 301 K y 323 K. La pendiente de la recta representa la solubilidad, en este caso en mg de sustrato por g de solvente.

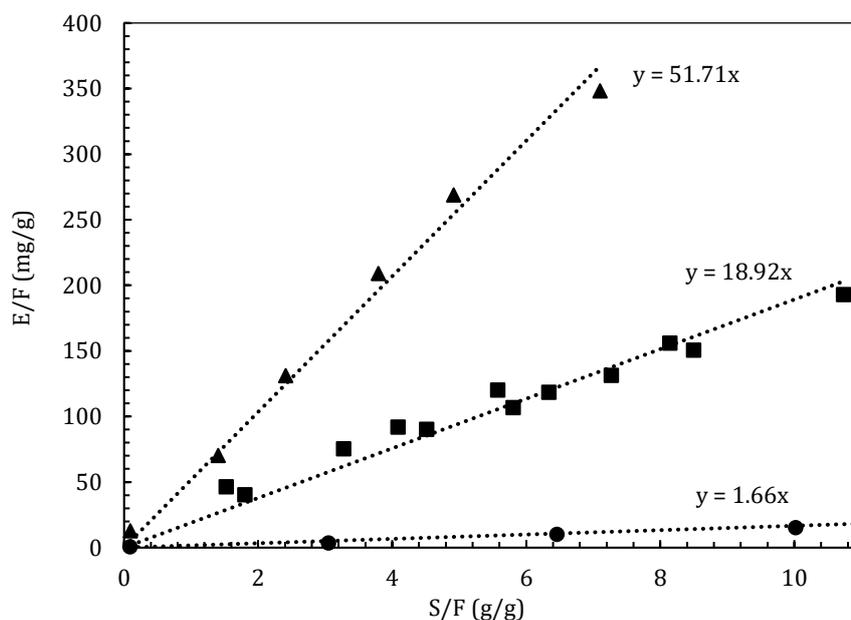


Figura 3.3. Solubilidad de la mezcla comercial de acetatos de glicerol en CO₂ estimada a partir de la pendiente de la masa extraída acumulada versus la masa de CO₂ utilizada en el fraccionamiento a 100 bar, y (●) 323 K, (■) 315 K y (▲) 301 K.

3.2.3. Análisis por cromatografía gaseosa

El análisis de las muestras obtenidas durante cada ensayo se realiza por cromatografía gaseosa en un equipo GC-Agilent Technologies 7820A, ensamblado a un detector de

ionización de llama (GC-FID), con inyector split y una columna capilar HP-5 Agilent Technologies (30 m x 0.32 mm x 0.25 μ m). El gas carrier utilizado es hidrógeno a un flujo de 1 mL/min y una relación split de 25:1 (caudal de purga: caudal inyectado). Asimismo, la temperatura del horno se controla en 393.2 K por 10 minutos. En todos los casos las muestras analizadas fueron pretratadas con el reactivo n-metil-n-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (MSTFA) para realizar la derivatización de los compuestos polares y mejorar su resolución analítica.

La Figura 3.4 muestra, a modo de ejemplo, cromatogramas típicos de un extracto y de un residuo retenido en la celda al finalizar el ensayo. Para identificar el tiempo de retención de cada compuesto, según el método isotérmico implementado en el GC-FID, las muestras obtenidas se ensayaron previamente en un cromatógrafo de gases con detector de masas (GC-masa, Clarus 500) ensamblado con la misma columna capilar (HP-5). Cabe destacar que este procedimiento es necesario para identificar los compuestos, sobre todo diacetín y monoacetín, no disponibles en alta pureza para inyectar y calibrar el método. El GC-masa está calibrado de acuerdo al protocolo Turbo Mass Software [11] (Capítulo 6, páginas 117-142) con perfluoro-trimetil-amina para masas entre 2 y 614 u.m.a. y se utiliza la librería espectral NIST 08 [12] para la identificación de los compuestos. En el Anexo 3.A se incluyen cromatogramas y espectros obtenidos en el GC-masa.

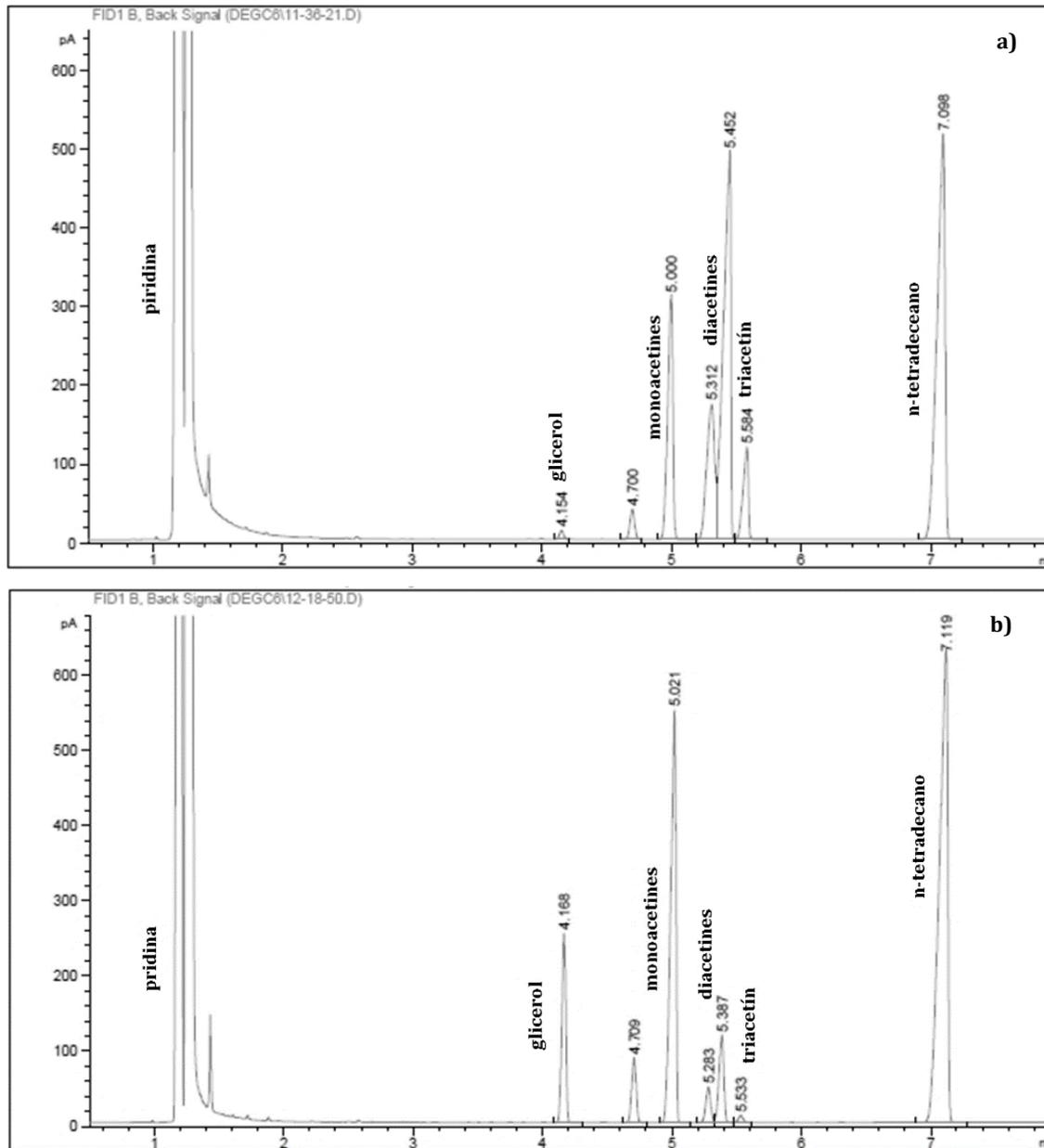


Figura 3.4. Cromatogramas obtenidos con el método isotérmico implementado para identificar glicerol, mono y diacetín derivatizados, triacetín y n-tetradecano. Corresponden a: **a)** un extracto obtenido en los ensayos. **b)** un residuo final del proceso.

Tal como se mencionó previamente, el monoacetín, diacetín y glicerol son pretratados con MSTFA diluida en piridina para convertirlos en compuestos más volátiles (trimetilsililésteres derivados) y poder detectarlos con el GC-FID. Para cuantificar los compuestos, se utiliza un estándar interno (n-tetradecano) y se realizan curvas de calibración a partir de las áreas de respuesta de la mezcla de interés bajo distintas concentraciones. Se prueba la linealidad del método y se obtienen factores de respuesta de

cada sustancia (triacetín, diacetín, monoacetín y glicerol) versus el estándar interno a partir de curvas de calibración (ver curvas en el Anexo 3.A). Para las curvas de calibración de glicerol y triacetín se utilizan seis disoluciones de concentraciones conocidas, para encontrar el factor de respuesta del área del pico correspondiente en los cromatogramas (pA*seg) por mg de sustancia de interés. En el caso de monoacetín y diacetín, los factores de respuesta son determinados a partir de disoluciones de la mezcla de acetatos de composición certificada en un 45.1% en peso de diacetín.

La concentración de monoacetín en la mezcla de acetatos es determinada a través de un balance de masa, considerando conocida la concentración de diacetín (certificada), así como la concentración de glicerol y triacetín (previo análisis con sus factores de respuesta). De esta manera, seis soluciones de la mezcla de acetatos en piridina con MSTFA y n-tetradecano (estándar interno) son utilizadas para verificar la linealidad de la respuesta y obtener los factores de respuesta de cada acilglicérido (ver curvas en el Anexo 3.A).

En un análisis típico, 100 µL de estándar interno (n-tetradecano en piridina en 10 mg/mL), 100 µL de agente derivatizante (MSTFA) y 100 µL de muestra en solución en piridina (~10 mg/mL) son mezclados con 200 µL de piridina a temperatura ambiente. La mezcla se prepara 20 minutos antes de la inyección para garantizar la derivatización completa de la muestra. Al cromatógrafo se inyectan 2 µL de esta mezcla, con una línea de base estable entre los picos y resolución entre picos mayor a 1.5, lo que es aceptable para un método cromatográfico válido. Los análisis cromatográficos fueron realizados por triplicado, y estos muestran una desviación estándar máxima de 1.8 % en concentración.

La técnica cromatográfica presentada en esta tesis es costosa debido al uso del agente derivatizante, lo que, sumado a la toxicidad del solvente, dificulta su aplicación a análisis en línea o a estudios de reacción donde hay elevada presencia de glicerol y por lo tanto la derivatización requiere mayor cantidad del reactivo. El Anexo 3.B presenta los detalles de un método de cromatografía gaseosa alternativo, desarrollado en el marco de esta tesis, que

utiliza etanol (pureza 99.9%wt.) como solvente, tiene 18 minutos de corrida, y no requiere derivatización de los compuestos polares. Sin embargo, este método no se implementa para el análisis de las muestras del presente trabajo ya que el límite de cuantificación que presenta para el glicerol resulta mayor a 0.001 mg glicerol/mL, valor que está en el rango de la concentración de dicho compuesto en los extractos. Si bien el método desarrollado sin reactivo derivatizante no es adecuado para este estudio, donde interesa cuantificar el comportamiento del glicerol, el método resulta valioso para determinación en línea de calidad de productos en un tren de fraccionamiento de mezclas libres de glicerol. El método fue validado siguiendo los protocolos sugeridos por IUPAC [13], cumpliendo con los principios detallados en referencia a parámetros de selectividad, linealidad, precisión, y veracidad. En cada caso se determinaron también, los límites de detección y cuantificación.

3.2.4. Calibración del método dinámico de determinación de equilibrio

Con el objetivo de calibrar la celda de extracción dinámica y testear la confiabilidad del método experimental se mide la solubilidad de n-decano en CO₂ a 313 K y presión entre 65 y 80 bar. Este sistema se utiliza como referencia para calibración en distintos trabajos reportados en la literatura [14,15] y además, bajo las condiciones propuestas, el n-decano tiene una solubilidad en CO₂ del mismo orden de magnitud que el previsto para los compuestos de la mezcla de acetatos. La Figura 3.5 muestra la buena concordancia entre la solubilidad medida en este trabajo de tesis y datos reportados en la literatura [2], con un desvío promedio de 0.04 mg n-decano/g CO₂.

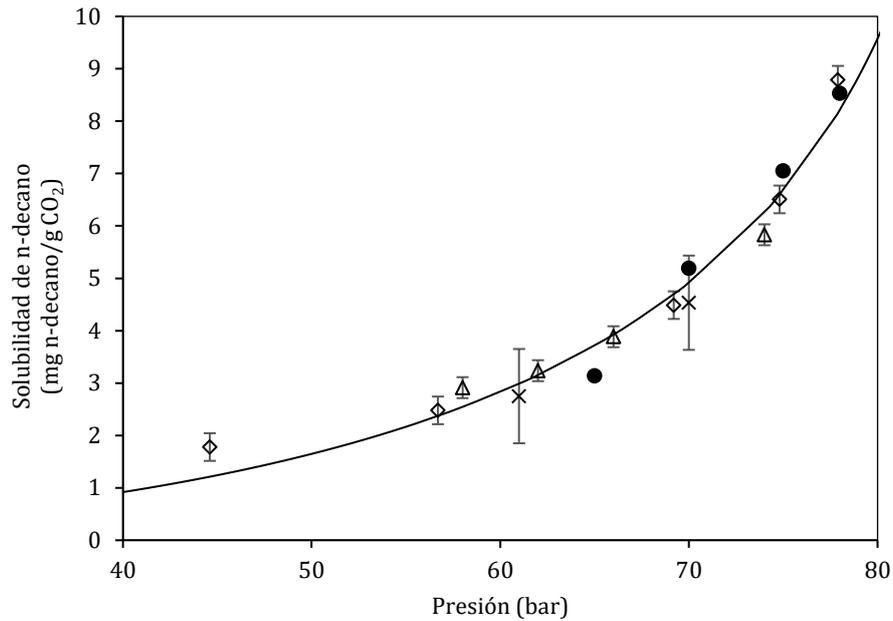


Figura 3.5. Solubilidad de n-decano en CO₂ a 313K. Símbolos: (Δ) Adams [16], (\times) Han y col. [14], (\diamond) Chylinsky y col. [17], (\bullet) esta tesis. Línea sólida, esbozada para una mejor visualización de los datos experimentales.

3.2.5. Simulación de la celda de extracción semi-continua con GCA-EOS

La técnica experimental seleccionada permite medir la solubilidad de sustratos no volátiles en gases comprimidos, utilizando las primeras cantidades diferenciales removidas de la celda por el solvente, tal como se explicó en la sección anterior. Esto implica medir un punto de equilibrio completo, esto es, la composición de la fase CO₂ en equilibrio con la mezcla original saturada con CO₂. Sin embargo, sostener el flujo de CO₂, más allá de lo necesario para medir el punto de equilibrio, permite obtener datos que también son interesantes para validar las predicciones de la GCA-EOS. El ensayo sostenido en el tiempo representa una extracción discontinua mediante una etapa de equilibrio. Como es lógico, simular este proceso de extracción sólo es factible con un modelo termodinámico cuya calidad predictiva sea cuantitativa, ya que pequeños desvíos se traducirán en errores ampliados en la medida que avanza el proceso de extracción.

Para efectuar la simulación de los ensayos experimentales completos la celda se representa como una única etapa de equilibrio sin reflujo a temperatura y presión constante. Así, la masa de extracto que abandona la celda se encuentra en equilibrio con el líquido que esta

contiene en cada instante, lo cual es equivalente a una destilación Rayleigh [18]. Bajo estas consideraciones se utiliza la subrutina GCA-Crossflow-Extractor (en código Fortran-77). El algoritmo integra un balance de materia diferencial con el cálculo de una etapa de equilibrio utilizando GCA-EOS. En cada paso del balance se resuelve un cálculo tipo flash, a T y P del ensayo, y se reemplaza una cantidad diferencial de fase liviana del sistema por una cantidad equivalente de CO₂ fresco, lo cual modifica la composición global de la celda, y determina la nueva composición de alimentación al flash a resolver en la próxima iteración. Este algoritmo para la simulación de ensayos de fraccionamiento semi-continua de mezclas líquidas con solvente supercrítico es comentado con mayor detalle en Cotabarren [7].

3.3. Diseño experimental de ensayos de equilibrio

Dado el comportamiento de fases disímil que presentan los sustratos a fraccionar con el solvente, es importante identificar condiciones adecuadas para la mezcla multicomponente con la que se llevan a cabo los ensayos experimentales. Es importante destacar que, en mezclas como esta, los límites de solubilidad se ven fuertemente modificados por efectos de cosolvencia entre los distintos sustratos. En consecuencia, elegir condiciones experimentales basadas en el comportamiento del sistema binario de cada sustrato con el solvente, puede conducir a experiencias fallidas. El método experimental seleccionado no permite la visualización del sistema, por ello es fundamental seleccionar condiciones que garanticen heterogeneidad de fases.

El diagrama de envolvente de fases permite identificar la zona de heterogeneidad para mezclas isocóricas y a qué condiciones se puede llevar a cabo el ensayo. En este trabajo de tesis, se propone investigar el proceso de fraccionamiento a temperaturas cercanas a la temperatura crítica del solvente en un rango de 301 K a 323 K, con intención de comparar rendimientos cuando se utiliza el solvente en estado líquido y supercrítico, (región marcada en gris sobre la Figura 3.6). En cuanto a la presión, se selecciona el rango entre 100 bar y 130 bar, a modo de cubrir un rango en densidad reducida de solvente entre 0.83 y 1.8. Como

se mencionó en el Capítulo 1, la región de interés para el uso fluidos supercríticos en procesos de separación está definida entre densidades reducidas de 1 y 2 [19]. La Figura 3.6 muestra envolventes de fases predichas con GCA-EOS para la mezcla comercial + CO₂ con dos cargas iniciales de CO₂ diferentes, definidas por el volumen libre de la celda y la densidad del solvente a 301 K-130 bar y 323 K-100 bar. Las densidades límite evaluadas definen fracciones másicas de CO₂ iniciales ($w^{\circ}_{CO_2}$) de 0.778 (323 K-100 bar) y 0.884 (301 K-130 bar).

La Figura 3.6 muestra que el sistema bajo estudio es altamente inmisible en cercanías a la región operativa seleccionada, y no existe riesgo de homogeneidad. Es importante destacar que la presencia de glicerol en la mezcla comercial garantiza condiciones de heterogeneidad para cualquier presión. Sin embargo, cuando este análisis se realiza exclusivamente para los acetatos (ver Capítulo 6), el escenario de fases es difícil de prever. La Figura 3.6 muestra el comportamiento inicial de la mezcla y el solvente, ya que es el momento crítico donde corroborar heterogeneidad de fases debido a que a lo largo del ensayo dinámico en la celda se concentran los compuestos que aportan inmiscibilidad al sistema.

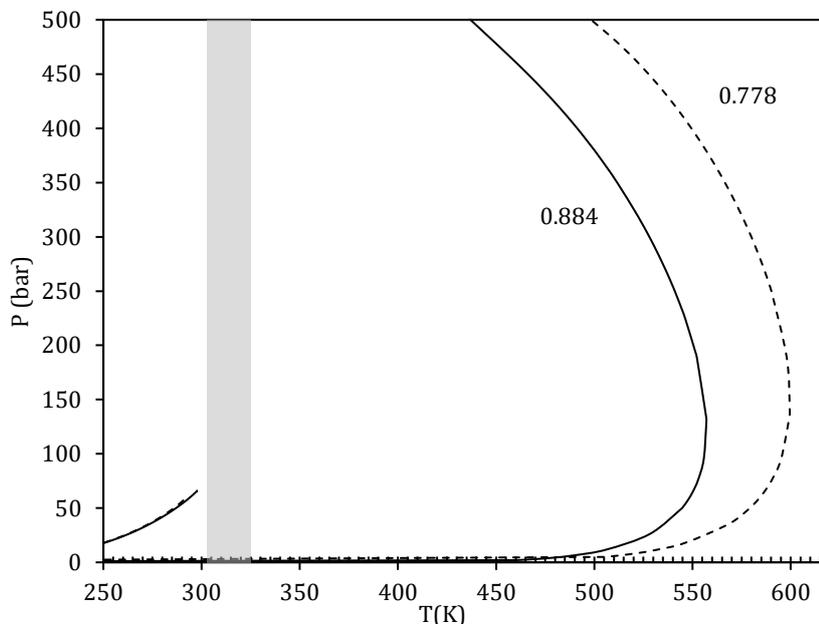


Figura 3.6. Predicciones de la GCA-EOS para las envolventes de fases al variar la concentración inicial de solvente en la carga en la región operativa de mezcla bajo estudio. Líneas: (continua) $w^{\circ}_{CO_2}=0.884$, (discontinua) 0.778. Región gris: temperaturas seleccionadas entre 301 K y 323 K

3.4. Resultados y discusión

Tal como se comentó anteriormente, al momento de redactar esta tesis no se encontraban disponibles en el mercado cada uno de los acetatos de glicerol puros, lo cual imposibilitó la medición de los sistemas binarios diacetín y monoacetín con CO₂. Por otro lado, en literatura se encuentran disponibles datos de solubilidad de glicerol en CO₂ medidos por Medina-González [20], no así datos de solubilidad de triacetín.

3.4.1. Solubilidad en CO₂ de triacetín

En primer lugar, se mide la solubilidad de triacetín en CO₂ (ensayos realizados por triplicado), con un caudal de solvente de 0.07 g/min, en el rango de temperatura y presión de 315-323 K y 85-115 bar, respectivamente. Los resultados se muestran en Tabla 3.2 y en la Figura 3.7 donde también se incluyen las predicciones de solubilidad obtenidas con GCA-EOS, las cuales están en concordancia con los nuevos datos experimentales.

Tabla 3.2 Solubilidad de triacetín en CO₂ y desviación estándar de las mediciones

Temperatura (K)	Presión (bar)	Solubilidad de triacetín* (mg triacetín/g CO ₂)
315.2	85	1.76 ± 0.25
315.2	90	7.53 ± 0.32
315.2	95	61.50 ± 6.60
318.2	85	1.38 ± 0.19
318.2	90	4.70 ± 0.07
318.2	95	5.47 ± 0.24
318.2	100	26.77 ± 1.22
318.2	105	92.20 ± 6.20
323.2	90	1.33 ± 0.43
323.2	95	2.28 ± 0.76
323.2	100	5.97 ± 0.50
323.2	105	14.31 ± 1.29
323.2	110	34.66 ± 3.04
323.2	115	53.69 ± 6.09

* Valor promedio de solubilidad a partir de mediciones realizadas por triplicado, ± incertidumbre (desviación estándar).

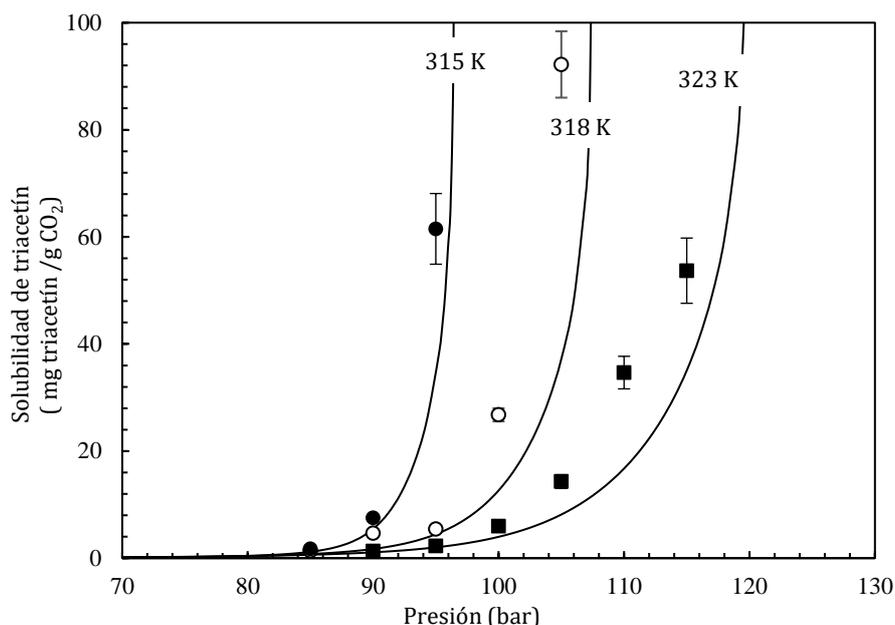


Figura 3.7. Solubilidad de triacetín en CO₂ versus presión operativa a distintas temperaturas. Símbolos: mediciones de esta tesis a (●) 315.2 K, (○) 318.2 K y (■) 323.2 K. Líneas sólidas: predicción de la GCA-EOS

Como se muestra en la Figura 3.7, el triacetín es completamente miscible con CO₂ a 315 K y presiones mayores a 95 bar, mientras que a 323 K se requiere una presión mayor a 115 bar para lograr una completa miscibilidad entre solvente y soluto. Además, se observa miscibilidad parcial a 318 K y 100 bar, con una solubilidad de 27 mg triacetín/g CO₂ la cual se triplica a 105 bar (92 mg triacetín/g CO₂). El comportamiento de las solubilidades de triacetín en CO₂ sigue las tendencias observadas en trabajos previos para triglicéridos de bajo peso molecular (tributirín [21]). Si bien en literatura no existen otros datos disponibles de solubilidad de triacetín en CO₂, es importante resaltar que la GCA-EOS es capaz de predecir correctamente el comportamiento del sistema binario.

Como se discutió en el capítulo anterior, monoacetín y diacetín son una combinación grupal de triacetín y glicerol, por lo que se espera que ellos presenten un comportamiento intermedio al de los dos últimos. La Figura 3.8 muestra predicciones de la GCA-EOS para la solubilidad de monoacetín y diacetín en CO₂ a 314 K en función de la presión, ambas presentan un comportamiento intermedio a la completa inmiscibilidad de glicerol y miscibilidad de triacetín para los que se dispone de datos experimentales.

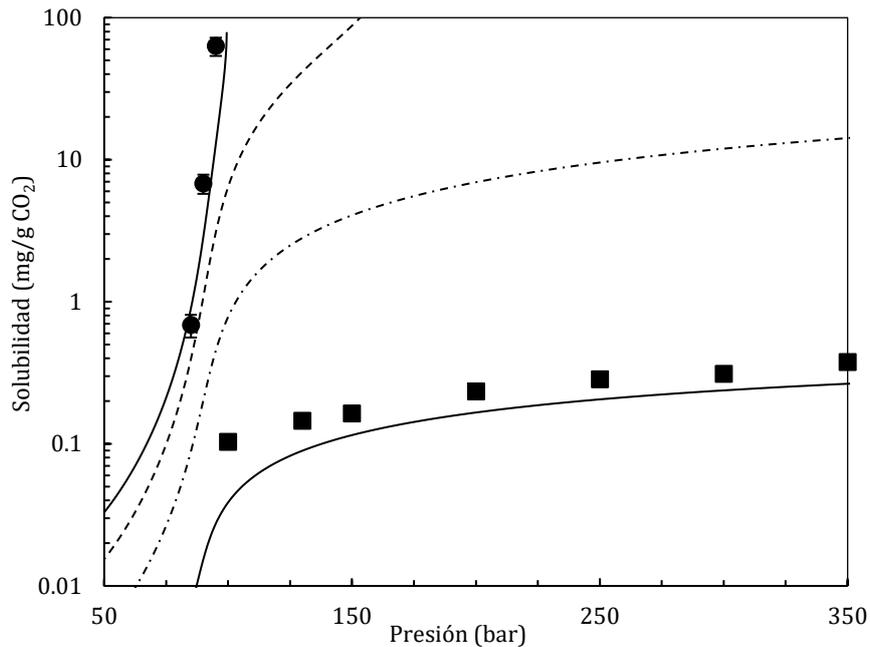


Figura 3.8. Solubilidad de (■) glicerol, (●) triacetín, diacetín y monoacetín en sistemas binarios con CO₂ a 314±1 K. Símbolos: Datos experimentales de Medina, [20] y esta tesis. Líneas continuas: predicción GCA-EOS para triacetín y glicerol. Puntos y líneas y línea discontinua, predicción GCA-EOS para diacetín y monoacetín, respectivamente.

3.4.2. Solubilidad en CO₂ de acetatos de glicerol a partir de la mezcla multicomponente

Como fue mencionado en la sección 3.2.2 (Equipo experimental y procedimiento) la pendiente inicial de las curvas de extracción permite calcular la solubilidad de la mezcla de acetatos en CO₂ (así como inferir la composición del punto de rocío). Asimismo, como se señaló en la introducción, sostener el caudal de CO₂ en el tiempo, permite evaluar la selectividad del solvente para fraccionar la mezcla bajo estudio. Las tablas en el Anexo 3.C muestran todos los resultados experimentales obtenidos a partir de ensayar la mezcla de acetatos de glicerol que se discuten a continuación.

La Figura 3.9 muestra la solubilidad de la mezcla estudiada en función de la densidad de CO₂ puro para las dos presiones ensayadas. Es sabido que, en la región cercana al punto crítico, el poder solvente del CO₂ se incrementa drásticamente con el aumento de su densidad. Por ejemplo, a 323 K y 100 bar, lejos del comportamiento crítico, donde la densidad del CO₂ es menor a 0.5 g/mL, la solubilidad de los acetatos de glicerol en el extracto es muy baja. Por el contrario, un incremento en la densidad del CO₂ de 0.5 a 0.8 g/mL, se manifiesta en un

incremento notable en la solubilidad. La figura también muestra la buena precisión de la GCA-EOS para predecir las dos isobaras. Es interesante observar que la GCA-EOS muestra un máximo en la solubilidad a presión constante y densidad alrededor de 0.9 g/mL, donde el CO₂ se encuentra en estado líquido. Este comportamiento es típico de sistemas con miscibilidad parcial líquido-líquido sujetos a cambios de presión [22]. Por ejemplo, este fenómeno también se observa en sistemas binarios como aceites vegetales + CO₂ [23] y escualeno + CO₂ [24], los cuales exhiben un comportamiento de fases tipo III en la clasificación de van Konyenburg y Scott [25].

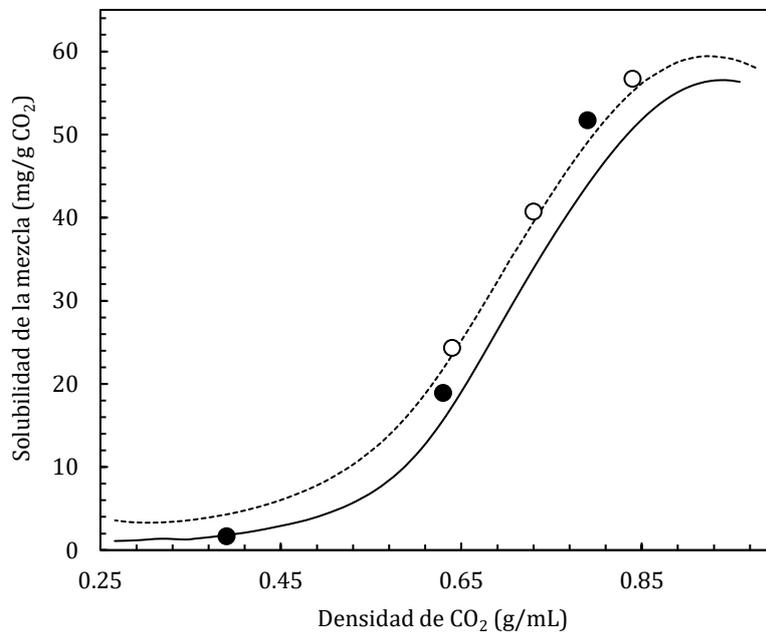


Figura 3.9. Solubilidad de la mezcla de acetatos de glicerol en CO₂ versus densidad de CO₂. Símbolos: datos experimentales a (llenos) 100 bar y (y huecos) 130 bar, respectivamente. Líneas sólida y discontinua: predicciones GCA-EOS a 100 bar y 130 bar respectivamente.

Con la cuantificación de la concentración de los extractos iniciales, también es posible determinar la concentración de rocío de la mezcla multicomponente. Como se mencionó más arriba, en base a la pendiente inicial de la curva de extracción acumulada de cada componente individual, y teniendo en cuenta sólo las tres primeras muestras extraídas de la celda, se determina la solubilidad en CO₂. La Tabla 3.3 y la Figura 3.10 muestran la solubilidad de cada compuesto en CO₂ (yE^o) bajo las diferentes condiciones operativas ensayadas. Los cuatro componentes presentan mayor solubilidad en la condición de CO₂

líquido y esta decrece con el aumento de la temperatura para una presión fija. Como puede observarse, la solubilidad de triacetín en CO₂ es más sensible a cambios en la temperatura a 100 bar que a 130 bar. Por otro lado, la concentración de monoacetín a presión constante, muestra un comportamiento lineal con la temperatura. A 315 K la concentración de monoacetín aumenta de 1.5 a 4.1 g monoacetín/ kg CO₂ cuando se incrementa la presión de 100 bar a 130 bar, respectivamente. Por último, la concentración de glicerol a 130 bar y 301 K es menor a 0.13 g glicerol/kg CO₂, dos órdenes de magnitud menor a la de monoacetín, lo cual muestra la factibilidad de fraccionar el glicerol con CO₂ en una etapa simple de equilibrio.

Tabla 3.3 Composición de los puntos de rocío de la mezcla multicomponente de acetatos de glicerol + CO₂. Valores experimentales y predichos por la GCA-EOS.

T (K)	w ^o _{CO2} (inicial en la celda)	yE ^o (g glicerol / kg CO ₂)		yE ^o (g monoacetín/ kg CO ₂)		yE ^o (g diacetín / kg CO ₂)		yE ^o (g triacetín / kg CO ₂)	
		Exp.	GCA	Exp.	GCA	Exp.	GCA	Exp.	GCA
<i>Presión = 100 bar</i>									
301.2	0.878	0.090	0.092	4.23	3.207	21.33	20.562	16.25	19.017
315.2	0.841	0.029	0.022	1.52	0.547	7.71	3.3425	10.54	7.2054
323.2	0.778	0.002	0.007	0.08	0.136	0.35	0.6371	0.586	1.2620
<i>Presión =130 bar</i>									
301.2	0.884	0.125	0.155	6.67	5.392	28.98	28.115	19.44	19.195
315.2	0.868	0.091	0.099	4.08	2.849	18.79	16.805	15.94	18.449
323.2	0.853	0.060	0.059	2.34	1.491	10.02	8.6788	12.79	13.706

La Figura 3.10 compara los resultados experimentales con predicciones de la GCA-EOS, obtenidas a partir de cálculos flash en GC-THREE. Se observa una muy buena concordancia entre ambos en el rango de condiciones estudiadas en este trabajo. Las predicciones de la GCA-EOS para la solubilidad de triacetín a 130 bar son ligeramente mayores a las experimentales, mientras que para diacetín se observa una muy buena performance del modelo termodinámico. Por otra parte, la solubilidad de monoacetín muestra mayores desviaciones, comparadas con los otros acetatos, lo cual es lógico debido a la baja solubilidad del monoacetín en CO₂ y a que los parámetros que definen a este compuesto son completamente predictivos (no es el caso de glicerol, para el cual el valor de d_c de la GCA-

EOS fue obtenido por ajuste de datos de presión de vapor). Es importante destacar que la GCA-EOS es capaz de predecir el comportamiento de fases de esta mezcla multicomponente de alta no idealidad, para la cual no se disponen de propiedades de componente puro de dos de sus componentes mayoritarios (monoacetín y diacetín).

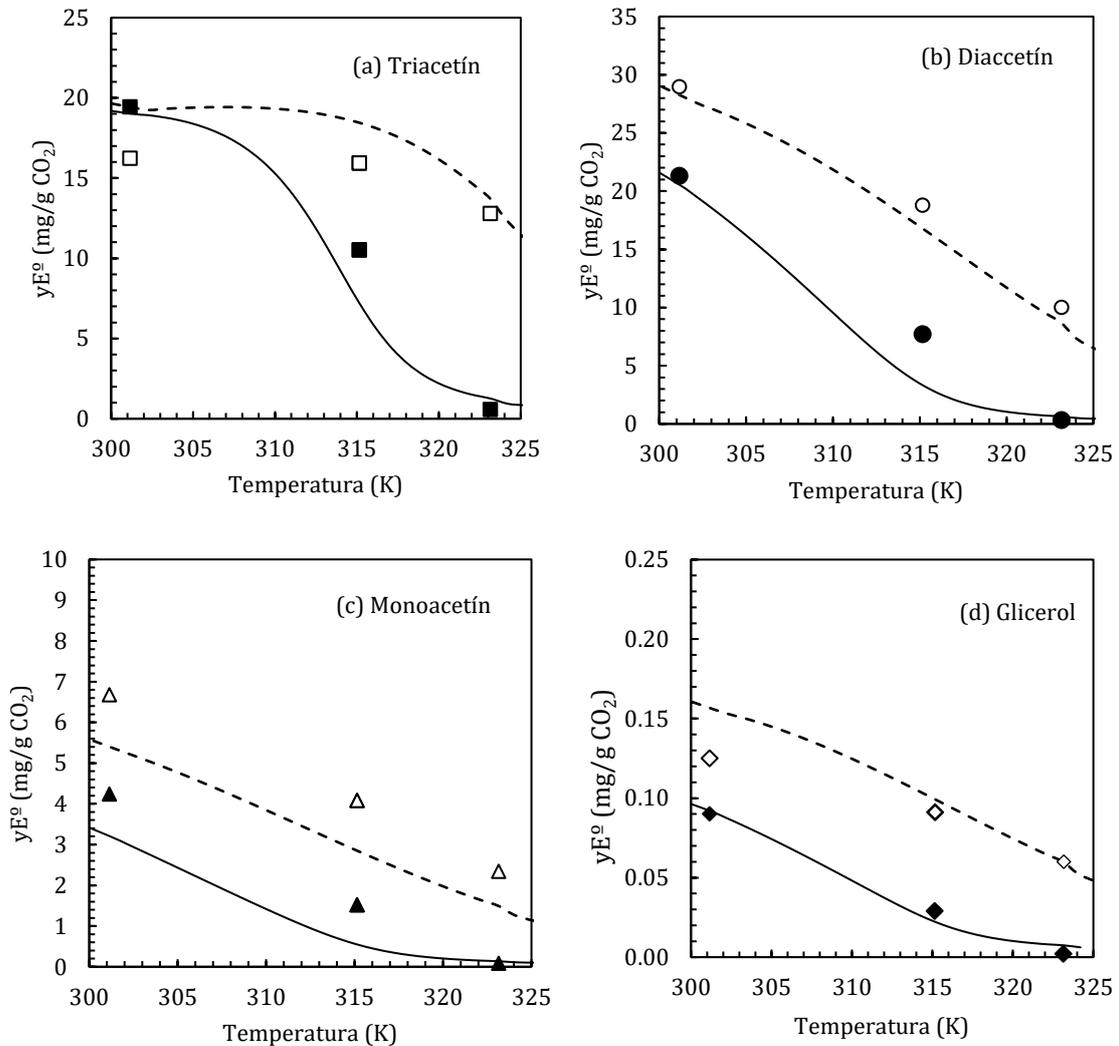


Figura 3.10. Solubilidad individual de cada uno de los acetatos de glicerol en condición de mezcla en CO₂ partiendo de la mezcla líquida comercial, valores mostrados versus temperatura. Símbolos llenos y huecos: datos experimentales a 100 y 130 bar, respectivamente. Líneas continuas y discontinuas: Predicción de la GCA-EOS a 100 bar y 130 bar, respectivamente. Composición másica de la mezcla inicial de acetatos: triacetín 18.6 %, diacetín 45.1%, monoacetín 31.3% y glicerol 5%

3.4.3. Extracción discontinua de acetatos de glicerol con CO₂ a alta presión

Con el equipo y procedimiento experimental detallado en las secciones anteriores, se investigó la selectividad del CO₂ para fraccionar la mezcla comercial de acetatos de glicerol bajo distintas condiciones operativas.

La Tabla 3.4 muestra el rendimiento de extracción global e individual obtenidos luego de pasar una masa de solvente de 15 g CO₂/ g alimentación (en este capítulo S/F refiere a la masa de solvente acumulada durante el ensayo dinámico por gramo de mezcla de acetatos alimentada), esta información fue interpolada para cada condición operativa. Para un mayor detalle de los valores reportados en la tabla, el Anexo 3.C incluye los datos de todas las etapas de muestreo y acumuladas. Como se puede observar en la Tabla 3.4, a 323 K y 100 bar la recuperación de todos los componentes es baja, y en el caso particular de monoacetín y glicerol, aumentar la presión no favorece sustancialmente a la recuperación de estos. Sin embargo, disminuir la temperatura provoca una recuperación importante de triacetín. A 315 K se observa una mayor sensibilidad respecto de la presión, donde el rendimiento global se incrementa de 23.8 % a 46.9 % por aumentar la presión de 100 bar a 130 bar, respectivamente.

Tabla 3.4 Rendimiento global de extracción (E/F) y recuperación de glicerol y sus acetatos en el extracto (/i)E% para una relación solvente utilizado a alimentación (S/F) igual a 15 g CO₂/ g alimentación. Composición de la alimentación: 18.6 % en peso triacetín, 45.1 % en peso diacetín, 31.3 % en peso monoacetín y 5.0 % en peso glicerol.

T (K)	E/F (g/g)	(/Triacetín)E%	(/Diacetín)E%	(/Monoacetín)E%	(Glicerol)E%
<i>Presión: 100 bar</i>					
301	0.4924	81.74	61.19	18.65	2.24
315	0.2381	62.76	21.30	5.39	1.84
323	0.0273	7.84	1.76	1.07	0.20
<i>Presión: 130 bar</i>					
301	0.6224	88.17	81.03	34.49	2.95
315	0.4693	86.71	56.74	17.25	2.62
323	0.339	80.89	35.06	11.04	1.73

La Figura 3.11 presenta curvas de extracción acumulada versus masa específica de solvente (g CO₂ / g mezcla de acetatos alimentada) utilizada. A 323K y 100 bar se obtiene el menor rendimiento de extracción, esto es, con 27.3 g CO₂/g alimentación se logra obtener sólo 0.0504 g extracto / g de alimentación. Incrementando la presión y a la misma temperatura mejora el poder solvente, y consecuentemente el rendimiento que aumenta a 0.4439 los g extraídos/g alimentación con 26.4 g CO₂/ g alimentación. De manera similar a 315 K el

rendimiento de extracción se incrementa por efecto de la presión desde 0.2341 a 0.4979 g extraídos/g alimentación para una masa de solvente de 15.2 g CO₂/ g alimentados. Por otro lado, a bajas temperaturas (301 K), donde el CO₂ se encuentra líquido, el rendimiento de extracción es mayor, y como es esperable, la presión no tiene mayor efecto.

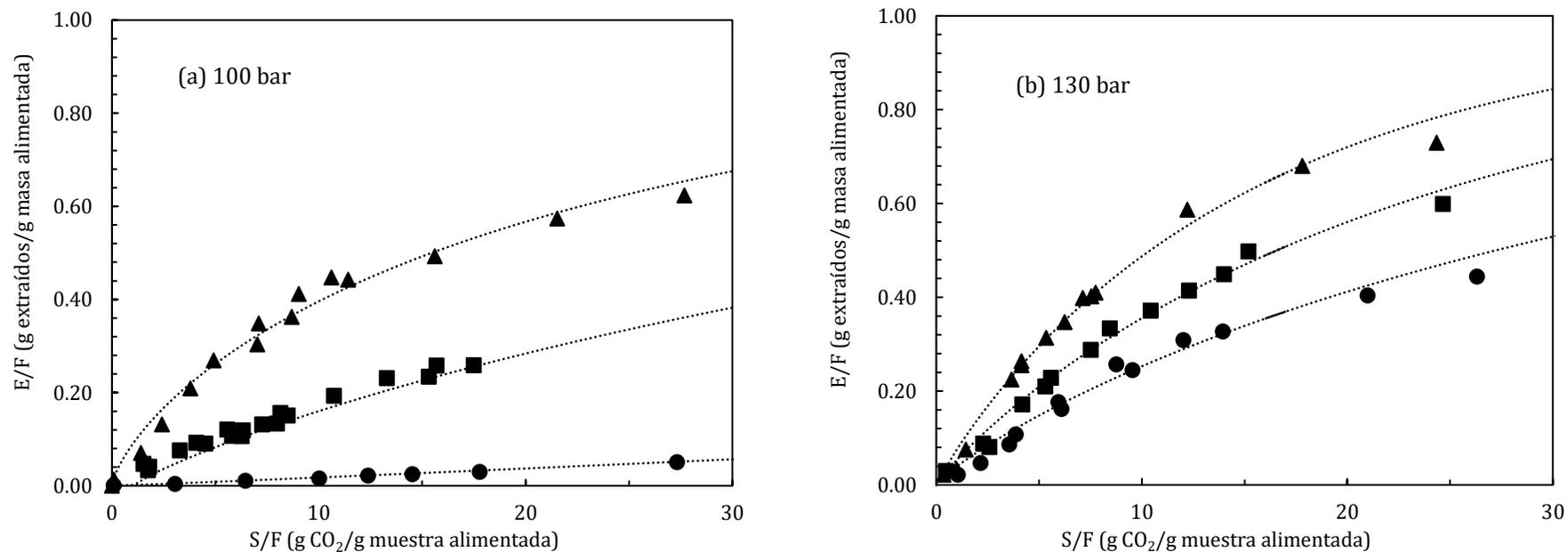


Figura 3.11. Rendimiento de extracción versus la relación solvente a alimentación acumulada (S/F) a lo largo de la extracción para la presión de: **a)** 100 bar y **b)** 130 bar. Símbolos: Datos experimentales a (▲) 301 K, (■) 315 K y (●) 323 K. Líneas punteadas: esbozadas para una mejor visualización de los datos experimentales. Composición del sustrato líquido inicial: 18.6 % en peso triacetín, 45.1 % en peso diacetín, 31.3 % en peso monoacetín y 5 % en peso glicerol

Las Figura 3.12 a 3.14 muestran la composición instantánea del extracto en base libre de CO₂ (yE^*_i , g de compuesto i / g extraído) a lo largo de la extracción respecto de la masa específica acumulada extraída de la celda (E/F) a las tres temperaturas estudiadas. En términos generales, la concentración de glicerol en el extracto es dos órdenes de magnitud menores que la de los acetatos. Este comportamiento indica que remover glicerol de la mezcla es simple. Por ejemplo, en este trabajo se observó que, utilizando CO₂ líquido a 100 bar, una etapa de equilibrio es suficiente para extraer hasta un 60 % de la masa alimentada con una concentración de glicerol menor a 3 g glicerol/ kg extraído. Por otra parte, respecto del fraccionamiento de triacetín, se observa que, a 301 K y 315 K y después de extraer el 40% de la masa alimentada ($E/F > 0.4$), la concentración de este cae drásticamente. Este comportamiento, con sólo una etapa de equilibrio, es señal de que el CO₂ presenta una muy buena selectividad entre triacetín y los otros acetatos (monoacetín y diacetín). Por último, en el ensayo a 323 K (Figura 3.14), el extracto contiene inicialmente más triacetín, hasta que se extrae el 20% de la masa inicial cargada en la celda, punto en el que comienza a concentrarse diacetín en el extracto. Como se mostró en la Figura 3.11, la operación a 323 K y 100 bar no arroja altos rendimientos de extracción y el consumo de solvente que conlleva esta condición es elevado comparado con las otras condiciones.

Las Figura 3.12 a 3.14 también muestran la simulación de la extracción discontinua mediante una etapa de equilibrio predicha con la GCA-EOS. Este es un desafío importante para la capacidad predictiva del modelo, que logra representar satisfactoriamente los datos experimentales. Es destacable, la precisión con la que la GCA-EOS describe la caída en la concentración de triacetín y diacetín en el extracto, así como el incremento en monoacetín y glicerol, con el avance de la extracción.

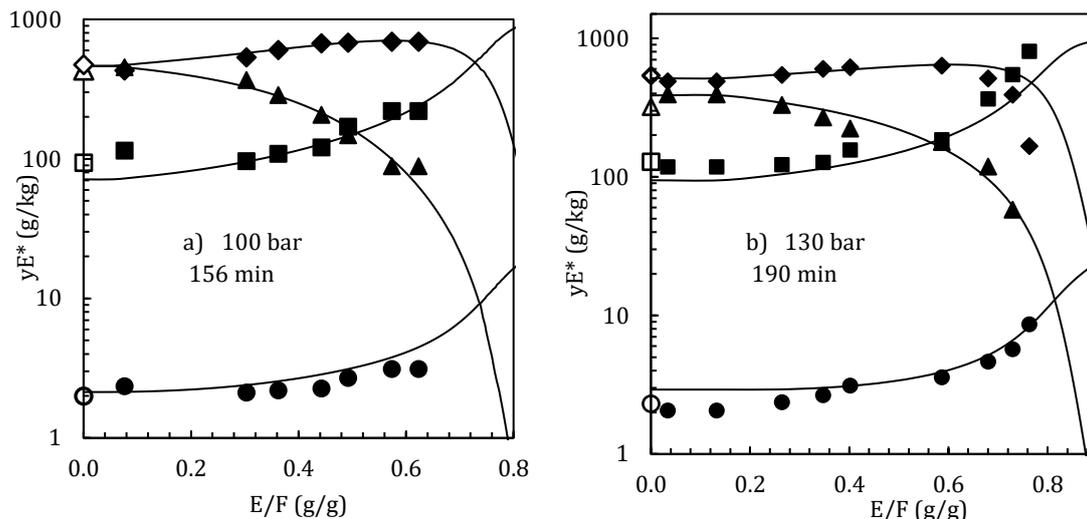


Figura 3.12. Composición del producto de tope en base libre de solvente a lo largo de la extracción experimental a 301 K. **a)** 100 bar. **b)** 130 bar. En cada gráfico se indica el tiempo de ensayo dinámico. Los símbolos representan los datos experimentales correspondientes a: (●) glicerol, (■) monoacetín, (◆) diacetín y (▲) triacetín. Los símbolos huecos corresponden al punto de rocío de la alimentación (ver Tabla 3.4) Composición másica de la mezcla inicial de acetatos: triacetín 18.6 %, diacetín 45.1%, monoacetín 31.3% y glicerol 5%. Líneas sólidas: predicción GCA-EOS.

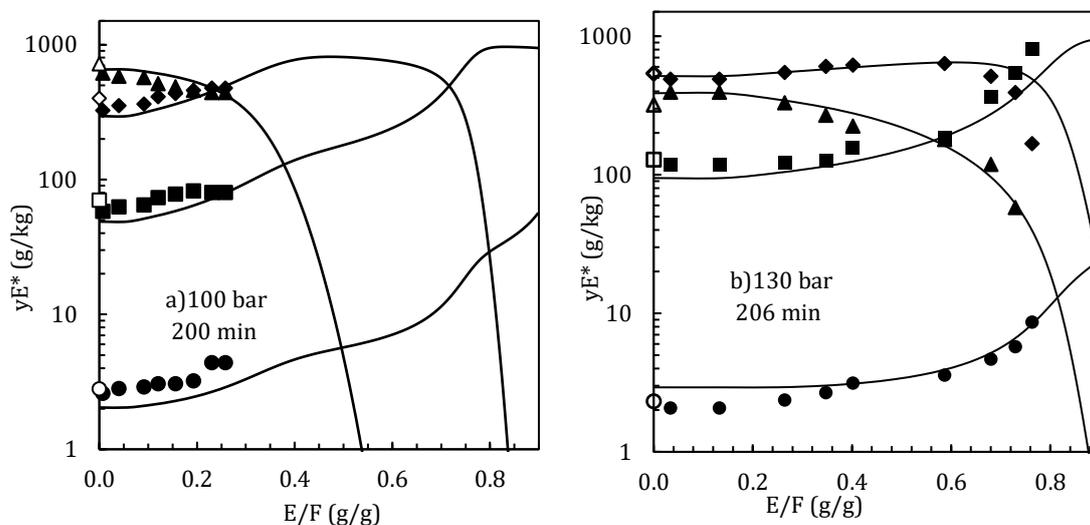


Figura 3.13. Composición del producto de tope en base libre de solvente a lo largo de la extracción experimental a 315 K. **a)** 100 bar. **b)** 130 bar. En cada gráfico se indica el tiempo de ensayo dinámico. Los símbolos representan los datos experimentales correspondientes a: (●) glicerol, (■) monoacetín, (◆) diacetín y (▲) triacetín. Los símbolos huecos corresponden al punto de rocío de la alimentación (ver Tabla 3.4) Composición másica de la mezcla inicial de acetatos: triacetín 18.6 %, diacetín 45.1%, monoacetín 31.3% y glicerol 5%. Líneas sólidas: predicción GCA-EOS.

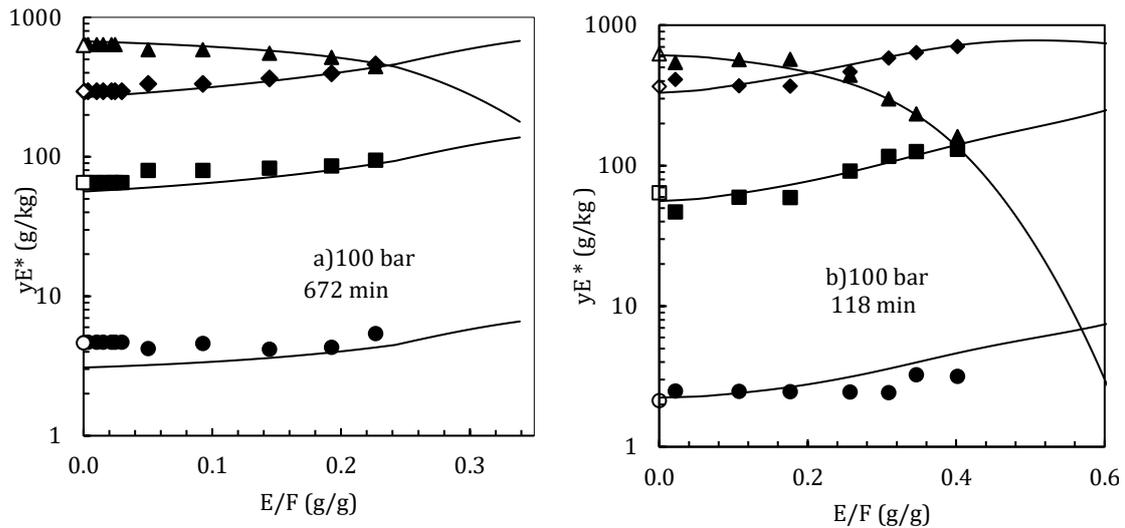


Figura 3.14. Composición del producto de tope en base libre de solvente a lo largo de la extracción experimental a 323 K. **a)** 100 bar y **b)** 130 bar. En cada gráfico se indica el tiempo de ensayo dinámico. Los símbolos representan los datos experimentales correspondientes a: (●) glicerol, (■) monoacetín, (◆) diacetín y (▲) triacetín. Los símbolos huecos corresponden al punto de rocío de la alimentación (ver Tabla 3.4) Composición másica de la mezcla inicial de acetatos: triacetín 18.6 %, diacetín 45.1%, monoacetín 31.3% y glicerol 5%. Líneas sólidas: predicción GCA-EOS.

Las Figura 3.15 a 17 muestran la composición másica libre de solvente (x_i^*) de la mezcla retenida en la celda de alta presión a lo largo de la extracción (E/F) para las distintas condiciones operativas estudiadas. Estas composiciones son estimadas a partir del balance de masa por componente (diferencia entre la masa inicial y la de los extractos colectados a lo largo de la extracción), con excepción de los símbolos huecos, correspondientes a la composición inicial de la mezcla alimentada y al residuo final, cuyas concentraciones se obtuvieron por cromatografía. La concentración de monoacetín en el refinado, ya sea operando con CO₂ supercrítico o en estado líquido, se incrementa en ambos casos desde 31.1% g/g a más del 60% g/g cuando el rendimiento global de la extracción supera el 50% de la masa alimentada. En paralelo, cuando se alcanza este nivel de fraccionamiento, tanto a 301 K como a 315 K, la concentración de glicerol en el refinado aumenta hasta alcanzar valores cercanos al 10% g/g.

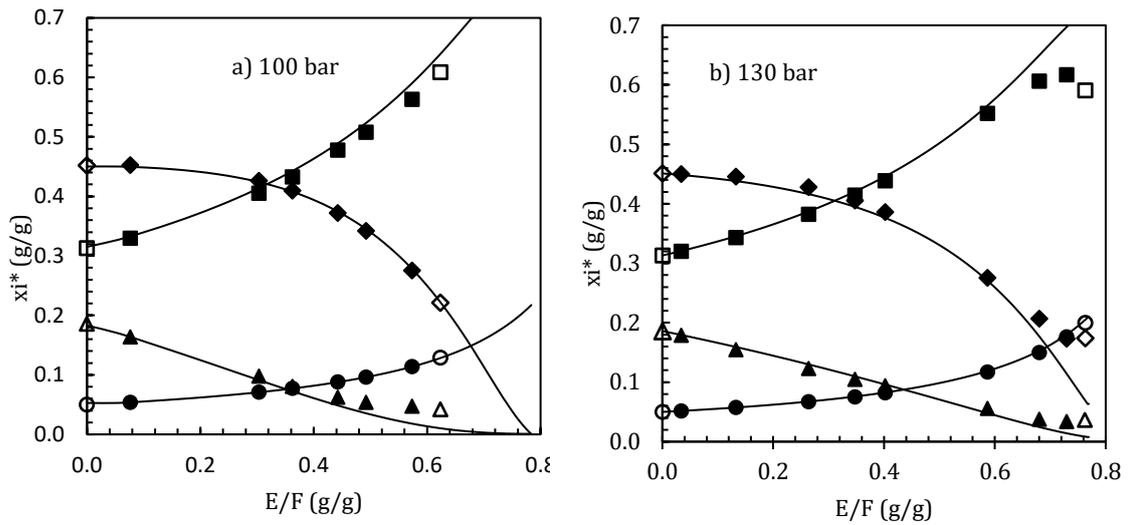


Figura 3.15. Composición másica del refinado en base libre de solvente a lo largo de la extracción a 301 K. **a)** 100 bar y **b)** 130 bar. Símbolos: composición experimental (●) glicerol, (■) monoacetín, (◆) diacetín y (▲) triacetín. Símbolos huecos: alimentación y refinado final cuantificada por análisis GC. Líneas sólidas: predicción GCA-EOS

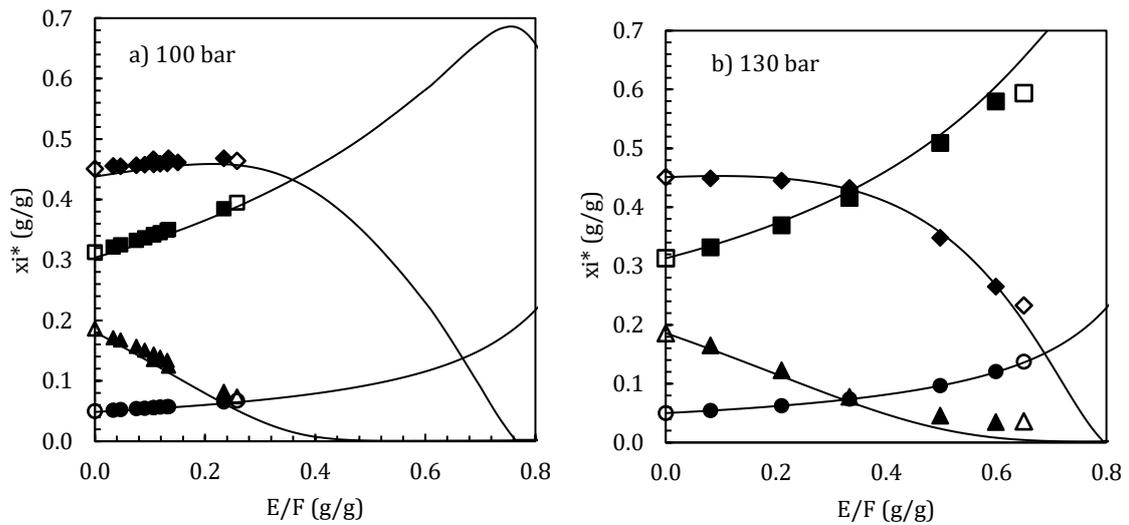


Figura 3.16. Composición másica del refinado en base libre de solvente a lo largo de la extracción a 315 K. **a)** 100 bar y **b)** 130 bar. Símbolos: composición experimental (●) glicerol, (■) monoacetín, (◆) diacetín y (▲) triacetín. Símbolos huecos: alimentación y refinado final cuantificada por análisis GC. Líneas sólidas: predicción GCA-EOS

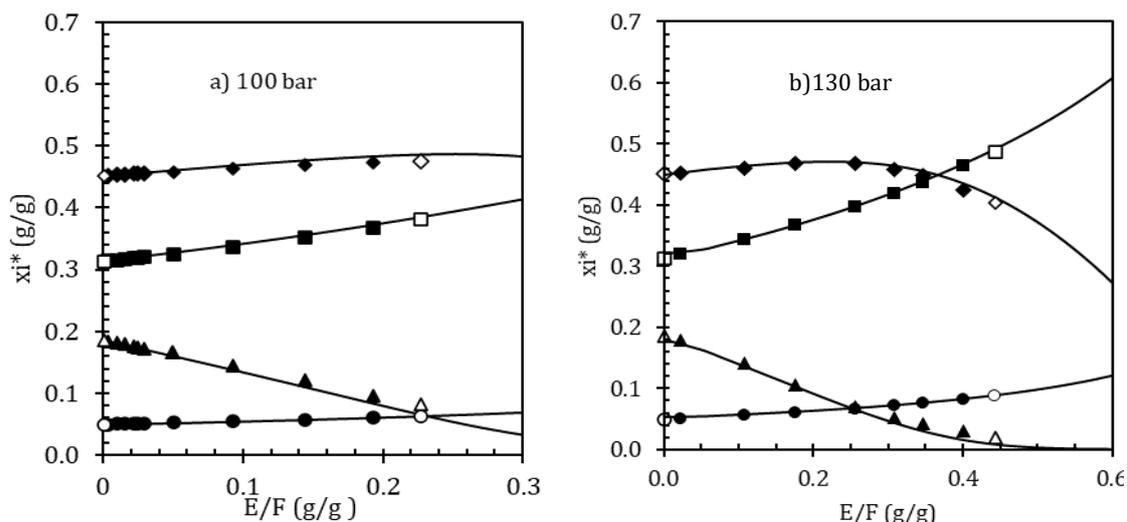


Figura 3.17. Composición másica del refinado en base libre de solvente a lo largo de la extracción a 323 K. **a)** 100 bar y **b)** 130 bar. Símbolos: composición experimental (●) glicerol, (■) monoacetín, (◆) diacetín y (▲) triacetín. Símbolos huecos: alimentación y refinado final cuantificada por análisis GC. Líneas sólidas: predicción GCA-EOS

La Figura 3.18 muestra la concentración de monoacetín y diacetín (y^*E_i) en base libre de solvente en el extracto y contenido relativo de CO₂ ($w^*_{CO_2}$, g CO₂/g Extracto libre de solvente) en función de la relación másica solvente a alimentación (S/F) utilizada en el proceso de extracción discontinua. El contenido relativo de CO₂ en el extracto ($w^*_{CO_2}$) responde a la masa de CO₂ instantánea que se requiere para obtener 1 g de extracto libre de CO₂. La Figura 3.18 muestra resultados de las corridas experimentales en las que se obtuvieron rendimiento y selectividad que pueden ser de interés para el proceso de fraccionamiento de diacetín y monoacetín (315 K-130 bar, y 301 K-100 bar). La figura también muestra la predicción del modelo, que representa correctamente los resultados experimentales, confirmando que la GCA-EOS es una herramienta robusta para el diseño de procesos de fraccionamiento de acetatos de glicerol.

Para una mejor comprensión de la Figura 3.18.a se presenta un ejemplo. Para un consumo de S/F de 16 g/g (1), el contenido instantáneo de CO₂ en el extracto es de 60 g CO₂ /g masa extraída (2), lo que indica un bajo poder solvente en ese momento del proceso. Por otra parte, en (3) y (4) se observa la concentración instantánea de monoacetín y diacetín en el

extracto, 0.11 y 0.64, respectivamente. En resumen, el caudal de solvente acumulado en el ejemplo representa una operación sostenida más tiempo del conveniente, ya que alcanza valores de consumo instantáneo de CO₂ muy elevados (en los que ya no tiene poder solvente porque se agotó la fracción soluble del extracto). En la figura se señala la zona operativa de mejor desempeño para realizar el fraccionamiento de diacetín y monoacetín. Se observa que, bajo las condiciones mostradas en las Figura 3.18.a y .b, es recomendable la utilización de una relación másica de solvente S/F menor a 10 g CO₂/g alimentación ya que evita una concentración de CO₂ en el extracto superior a 35 g/g. También se observa que existe un incremento en la concentración de diacetín en el extracto prácticamente lineal hasta 0.7 g diacetín/g Extracto, mientras la concentración de monoacetín se mantiene relativamente constante (0.1 g monoacetín/g Extracto).

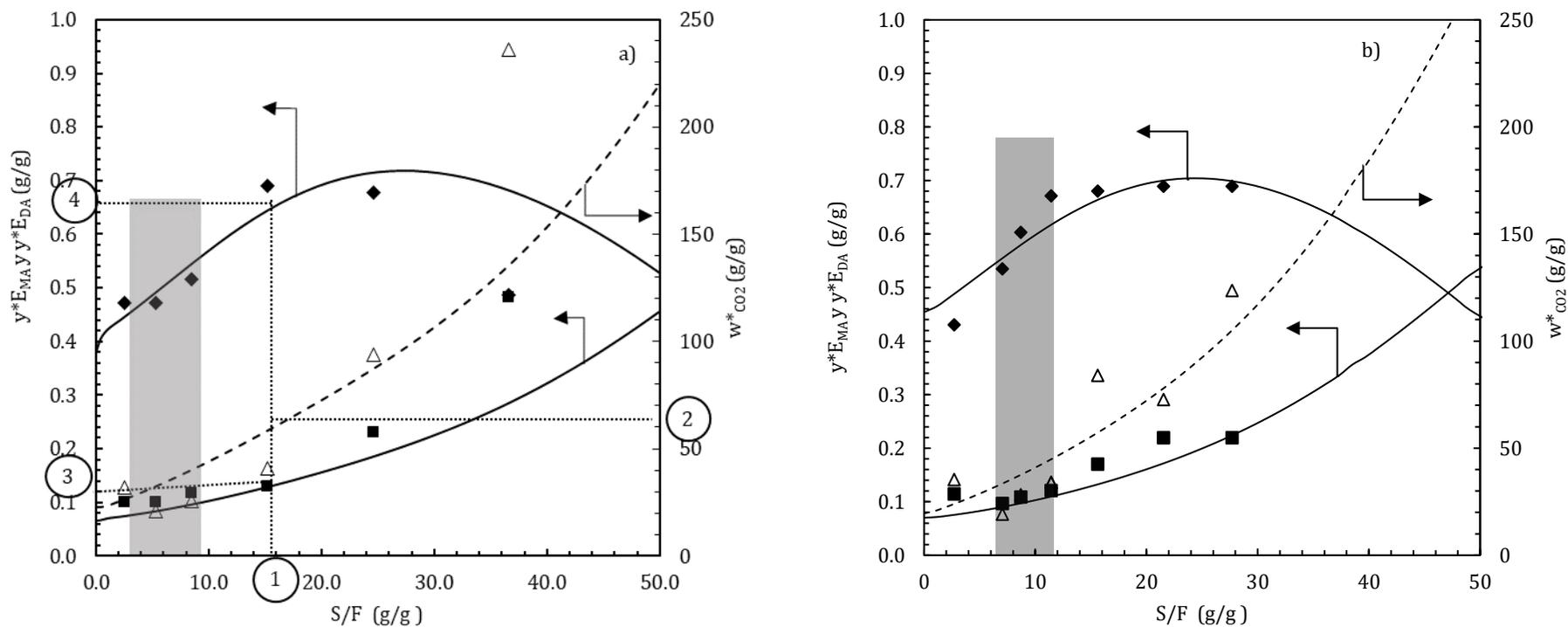


Figura 3.18. Diagrama de concentración de extracto y relación de CO₂ con el extracto versus S/F. Símbolos: datos experimentales. Concentración de (■) monoacetín (y^*_{EMA} : g monoacetín/g Extracto) y (◆) diacetín (y^*_{EDA} : g diacetín/g Extracto) en la fase extracto versus la relación de CO₂ con el extracto ($w^*_{CO_2}$: g CO₂/g Extracto) con la relación de solvente consumido acumulado a masa alimentada inicial a lo largo del fraccionamiento, (Δ) S/F mostrado en el eje secundario. Condiciones operativas: **a)** 315 K y 130 bar, **b)** 301 K y 100 bar. Líneas: predicciones GCA-EOS. Línea continua: y^*_{EMA} y y^*_{EDA} , línea punteada: S/F Región sombreada: operación con buen poder solvente de CO₂ y alta recuperación de monoacetín en el refinado.

3.5. Selectividad del CO₂ como solvente para fraccionar acetatos de glicerol

Diseñar un proceso de fraccionamiento requiere conocer los límites de heterogeneidad y la selectividad de los sustratos para establecer condiciones que aseguren el uso eficiente del solvente. Una vez comprobada la buena capacidad predictiva de la GCA-EOS, esta puede utilizarse para evaluar el comportamiento de la selectividad del CO₂ en una ventana operativa adecuada para llevar a cabo el proceso.

Los resultados mostrados en este capítulo, en particular la diferencia de solubilidad presentada por triacetín y glicerol, respecto de diacetín y monoacetín, permiten afirmar que es relativamente sencillo remover de la mezcla los compuestos triacetín y glicerol. Por otra parte, fraccionar monoacetín y diacetín representa un mayor desafío. Por ello, a continuación, se analiza el comportamiento del coeficiente de selectividad entre diacetín y monoacetín cuando se utiliza CO₂ como solvente. La Figura 3.19 muestra la selectividad de diacetín respecto a monoacetín en función de la presión, a diferentes temperaturas, para dos valores fijos de alimentación (masa CO₂ inicial/masa acetatos de glicerol) en una etapa de equilibrio.

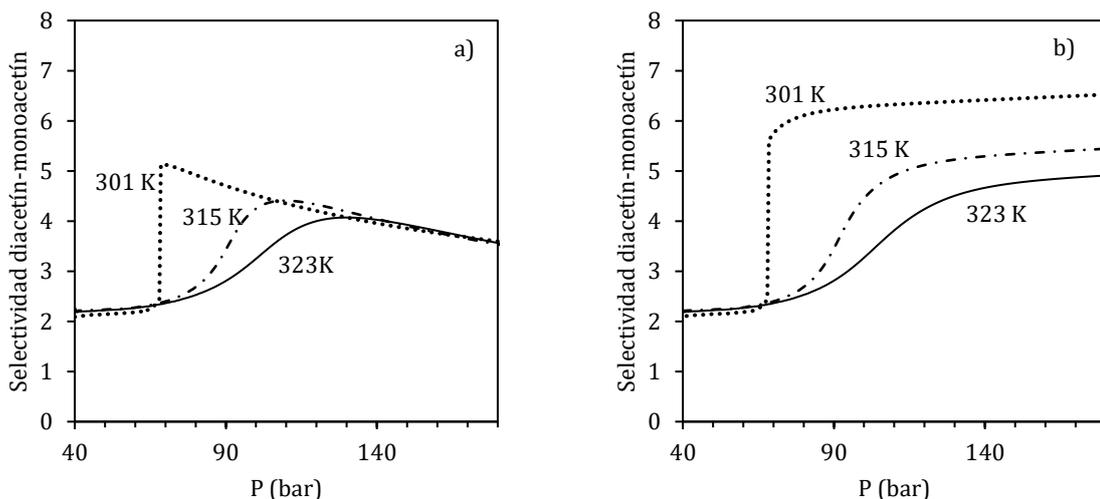


Figura 3.19. Selectividad de diacetín y monoacetín versus presión para las relaciones de masa alimentada de solvente/ masa de sustrato alimentada **a)** 2.5 y **b)** 7.5. Las temperaturas seleccionadas: (puntos) 301K (líneas y puntos) 315 K y (continua) 323K.

En ambos casos, existe una selectividad máxima que ocurre en la transición entre el equilibrio líquido-vapor (a baja presión) y el equilibrio líquido-líquido (a la temperatura subcrítica del CO₂) o equilibrio líquido-fluido (a temperatura supercrítica). Para menores relaciones de carga de solvente (Figura 3.19.a) la selectividad presenta un máximo para cada temperatura evaluada (a 70, 105 y 125 bar, respectivamente), y luego desciende con el incremento de la presión. Al aumentar la carga de solvente también se observa un aumento en la selectividad para cada temperatura con la presión, pero en este caso las solubilidades se mantienen con el aumento en presión. Para ninguno de los casos evaluados el aumento de la presión por encima de 140 bar mejora las selectividades. De esta manera el modelo permite definir presiones operativas favorables para el fraccionamiento de diacetín monoacetín.

Los ensayos en una etapa simple de extracción permiten confirmar experimentalmente la factibilidad técnica de usar CO₂ a alta presión para fraccionar la mezcla de acetatos de glicerol. Asimismo, la mezcla presenta un fuerte efecto de cosolvencia, ya que se logra extraer glicerol, cuya solubilidad en CO₂ es muy baja, aun encontrándose en bajas concentraciones en la alimentación. Los resultados muestran que la GCA-EOS predice correctamente la solubilidad binaria y multicomponente del sistema y validan la confiabilidad de la GCA-EOS como herramienta para la investigación y el diseño de tecnologías de procesamiento de la mezcla de acetatos de glicerol.

Anexo 3.A: Espectros GC-MS y curvas de calibración del método seleccionado

Esta sección presenta en una primera parte, los resultados de la cromatografía gaseosa con espectrómetro de masas para la mezcla de triacetín y glicerol, monoacetín y diacetín silanizados con MSTFA y el método cromatográfico detallado en el Capítulo 3 (Sección 3.2.3). Una segunda sección incluye las curvas de calibración de cada compuesto con este método. Estas curvas muestran la linealidad del método (parámetro necesario para mostrar su validez) y son las que permiten obtener el resultado numérico de la cuantificación de las muestras. La Figura 3.A.1 muestra el cromatograma obtenido para la mezcla, con los 6 picos identificados. En este caso no se puede ver el pico de solvente, piridina, que eluye a tiempos menores y fue excluido del análisis para preservar el detector del equipo.

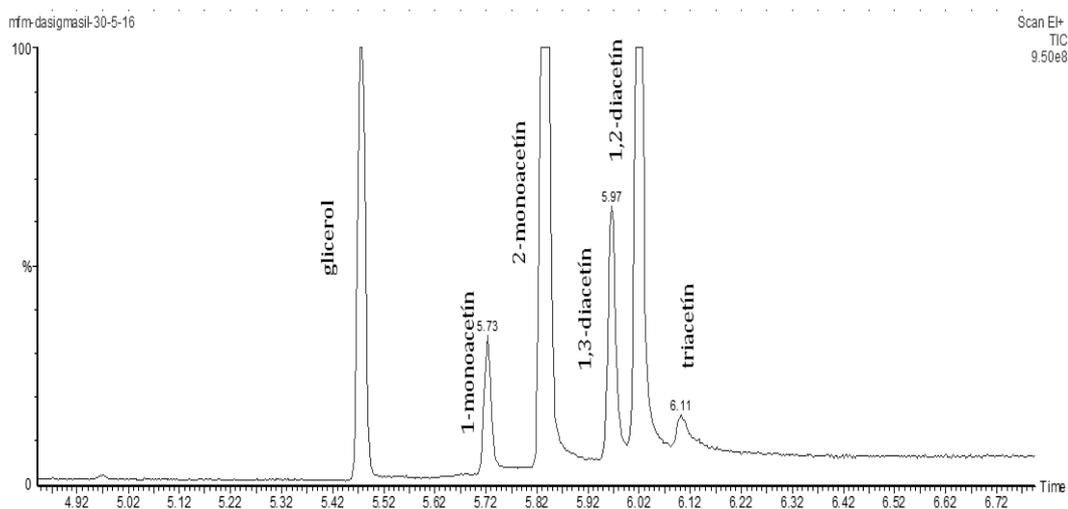


Figura 3.A.1. Cromatograma de la mezcla de acetatos de glicerol obtenida con el método desarrollado en esta tesis en el GC-masa Calurus 500 con columna capilar HP-5 y piridina como solvente

Cada uno de estos picos fue identificado con su espectro de masa asociado correspondiente a la molécula de interés o en aquellas que poseen grupos alcohol en sus formas derivatizadas. Las siguientes figuras muestran los espectros de masa obtenidos y las moléculas a las que corresponden.

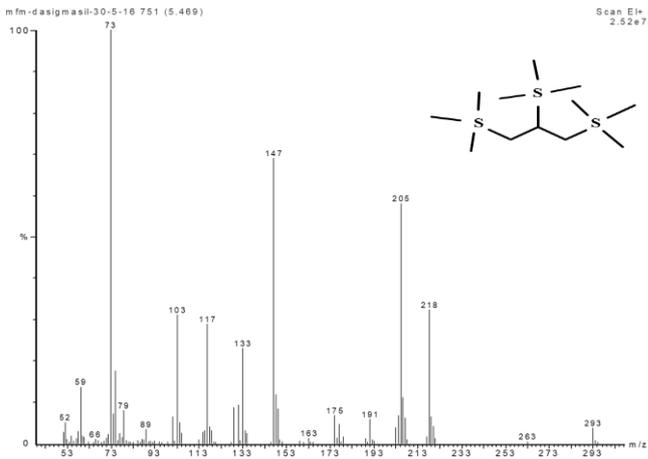


Figura 3.A.2. Espectro de masas y representación esquemática del trimetilsililglicerol. Producto obtenido al derivatizar glicerol

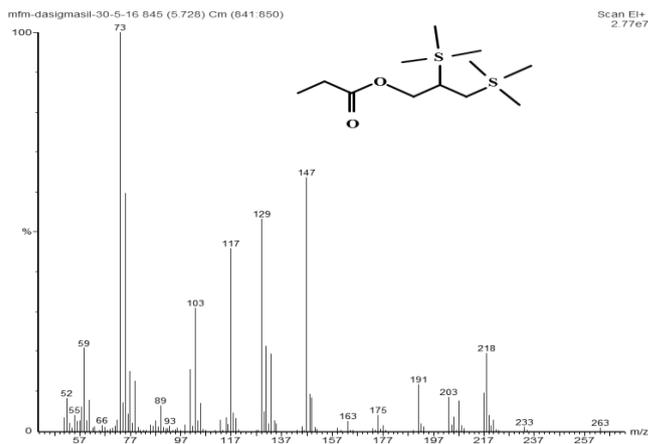


Figura 3.A.3. Espectro de masas y representación esquemática del 1-dimetilsilil-1-monoacetato de glicerol. Producto obtenido al derivatizar 1-monoacetín

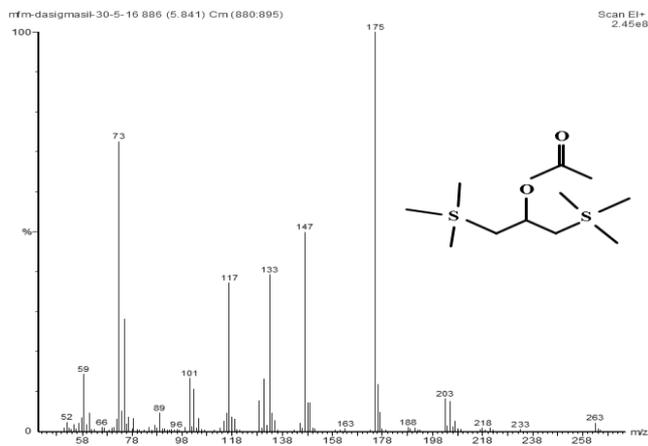


Figura 3.A.4. Espectro de masas y representación esquemática del 2-dimetilsilil-2-monoacetato de glicerol. Producto obtenido al derivatizar 2-monoacetín

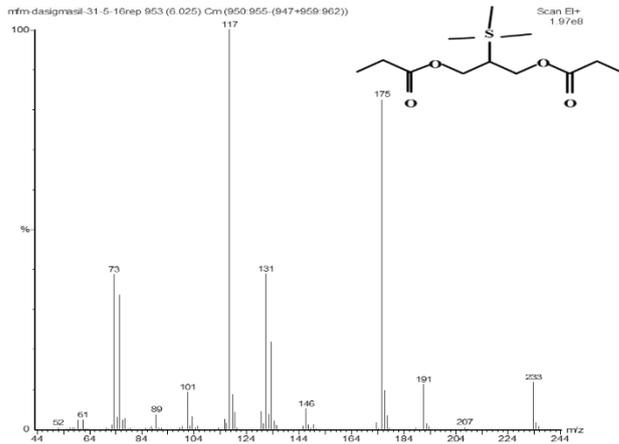


Figura 3.A.5. Espectro de masas y representación esquemática del 2-metilsilil-1,3-diacetato de glicerol. Producto obtenido al derivatizar 1,3-diacetín

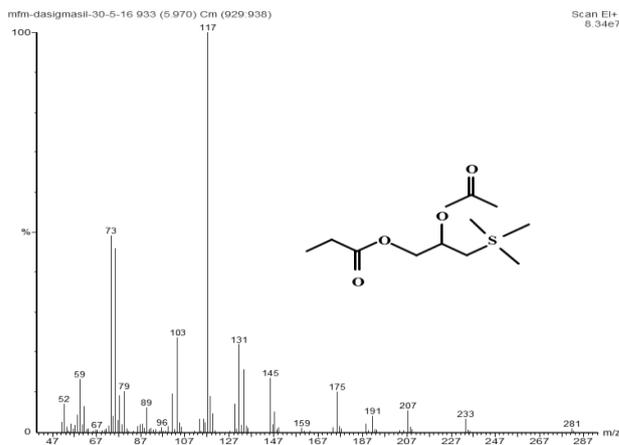


Figura 3.A.6. Espectro de masas y representación esquemática del 1-metilsilil-1,2-diacetato de glicerol. Producto obtenido al derivatizar 1,2-diacetín

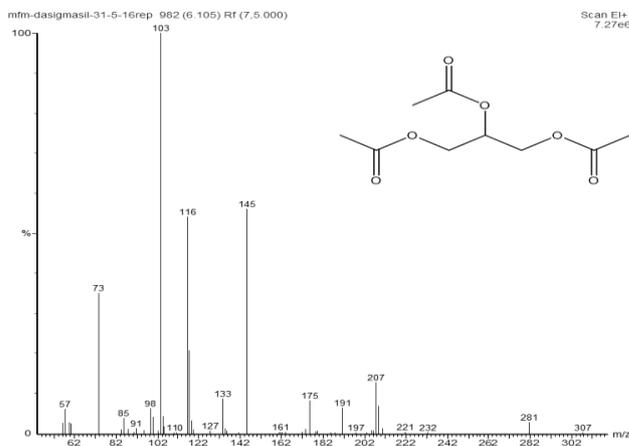


Figura 3.A.7. Espectro de masas y representación esquemática de triacetín

Las siguientes figuras muestran las curvas de calibración utilizadas para el método de cromatografía de las muestras derivatizadas. Las curvas de glicerol y triacetín son desarrolladas a partir de disoluciones de los estándares respectivos (glicerol pureza, 99.9% en peso y triacetín pureza, 99.0% en peso). Debido a que no se hizo distinción entre los

isómeros (de mono y diacetín) las relaciones de área a n-tetradecano en ambos casos son calculadas sumando el área de los dos picos correspondientes en cada caso.

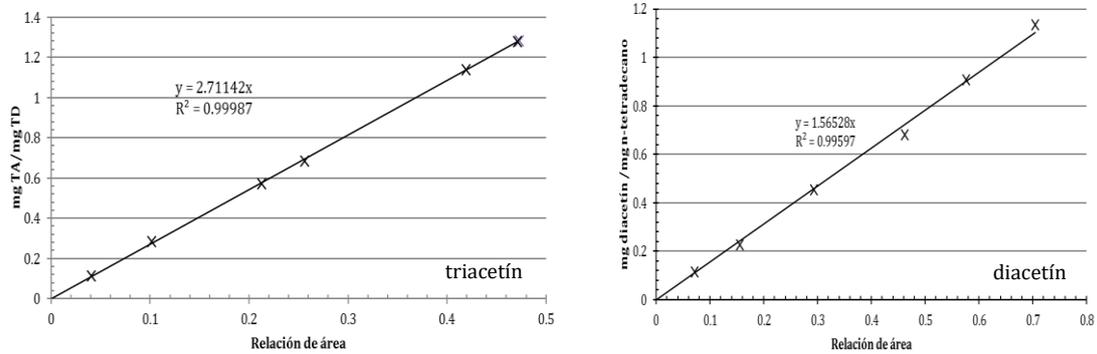


Figura 3.A.8. Curva de calibración y factor de respuesta de área versus masa para: a) triacetín. b) diacetín

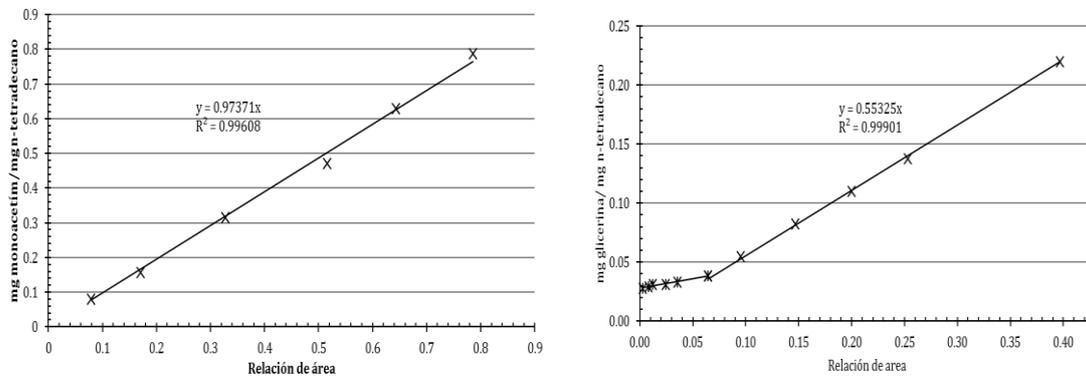


Figura 3.A.9. Curva de calibración y factor de respuesta de área versus masa para: a) monoacetín. b) glicerol

Anexo 3.B: Método cromatográfico alternativo con etanol como solvente

El método se detalla de la siguiente manera:

Columna: HP-5: 30m*0.32 mm *0.25 μm

Split: 30: 1

Gas carrier: H₂

Flujos de gases al detector:

- Aire: 400 mL/min
- H₂: 30 mL/min
- N₂: 20 mL/min

Solvente: Etanol

Volumen de inyección: 2 μl Estándar interno: Tetradecano

Temperatura Inyector: 280°C

Temperatura detector: 300°C

Horno:

Rampa (°C/min)	Temperatura final (°C)	Tiempo estático (min)
	80	1
3	90	1
30	280	5

Tiempo total de la corrida: 16.67 min.

Cromatograma esperado (en ausencia del estándar interno):

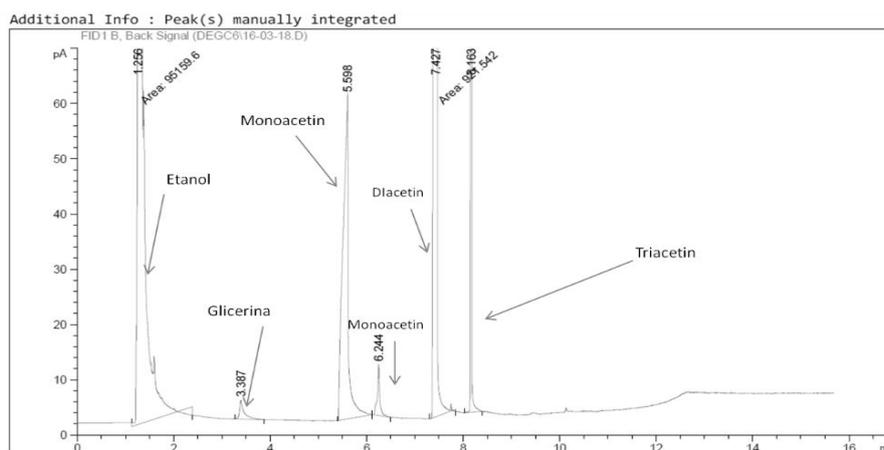


Figura 3.B.1. Cromatograma de la mezcla de acetatos de glicerol obtenida con el método desarrollado en esta tesis en el GC-FID Agilent con etanol como solvente.

Tabla 3.B.1. Compuestos incluidos, peso molecular y tiempos de elución correspondientes al método con etanol como solvente y sin derivatizar.

Compuesto	Peso molecular	Tiempo de elución (min)
Ethanol	46.07	1.27
Glicerol	92.09	3.38
Monoacetín	134.13	5.58
2-Monoacetn	134.13	6.24
Diacetín	176.17	7.43
Triacetín	218.21	8.15
n-Tetradecano	198.39	8.45

En este caso también el orden de elución de los compuestos fue corroborado en un GC-MS. Si bien el equipo no tenía la misma columna, si respetaba la fase estacionaria, por lo cual, la comparación es válida. La columna del GC-MS utilizada posee un beta (factor de separación) menor y en ese caso los picos de MA se ven superpuestos y se observan como un solo pico, la columna y el detector FID proveen una mejor resolución de la muestra y por eso permiten la separación de estos isómeros, igualmente la prueba en el GC-MS, permitió corroborar que el pico pequeño no corresponde a DA, ya que se separaron los picos de MA y DA. El pico de tiempo de elución de 7.3 min corresponde fehaciente a DA y no hay razón por la cual un isómero de DA pueda eluir a un tiempo menor, lo que sucede es que el pequeño pico de MA no se puede ver en el caso del GC-MS, ya que se encuentra dentro de la cola del pico anterior.

Anexo 3.C: Tablas de resultados de las extracciones semi-continuas

En esta sección se presentan los resultados experimentales de los fraccionamientos semi-continuas a alta presión de la mezcla de acetatos de glicerol con CO₂, discutidos en el Capítulo 3. Las Tabla 3.C.1 y Tabla 3.C.2, presentan la relación de masa de solvente a masa de muestra alimentada (S/F) de las corridas experimentales a las dos presiones ensayadas. Las tablas incluyen, para cada etapa de muestreo, el solvente utilizado (S_i/F), la masa extraída (E_i/F), ambos normalizados a la masa de muestra líquida alimentada y la composición, libre de solvente de la masa extraída.

Tabla 3.C.1. Resultados experimentales de las masas extraídas globales e individuales de los acetatos de glicerol a 100 bar.

Etapa	S/F acumulado	Muestra extracto E _i /F (g/g)	Solvente por etapa S _i /F (g/g)	Concentración del extracto en base libre de solvente			
				yE* _{glicerol}	yE* _{monoacetin}	yE* _{diaacetin}	yE* _{triacetin}
Temperatura = 301.2 K							
S1	2.7	0.076	2.7	2.35E-03	1.14E-01	4.30E-01	4.53E-01
S2	7.0	0.227	4.3	2.11E-03	9.64E-02	5.35E-01	3.67E-01
S3	8.7	0.059	1.7	2.19E-03	1.08E-01	6.03E-01	2.86E-01
S4	11.4	0.080	2.7	2.26E-03	1.21E-01	6.71E-01	2.06E-01
S5	15.6	0.050	4.2	2.69E-03	1.70E-01	6.80E-01	1.47E-01
S6	21.5	0.081	5.9	3.11E-03	2.20E-01	6.89E-01	8.87E-02
S7	27.7	0.050	6.2	3.11E-03	2.20E-01	6.89E-01	8.87E-02
Temperatura = 315.2 K							
S1	1.5	0.047	1.5	1.74E-03	7.08E-02	3.66E-01	5.61E-01
S2	1.8	0.033	0.2	1.39E-03	6.83E-02	3.22E-01	6.08E-01
S3	3.3	0.029	1.6	2.00E-03	7.97E-02	4.12E-01	5.06E-01
S4	4.5	0.015	1.2	4.17E-03	8.47E-02	4.06E-01	5.05E-01
S5	5.8	0.017	1.3	4.17E-03	8.47E-02	4.06E-01	5.05E-01
S6	6.3	0.073	0.5	1.39E-03	6.83E-02	3.22E-01	6.08E-01
S7	6.3	0.012	0.1	4.17E-03	8.47E-02	4.06E-01	5.05E-01
S8	7.3	0.013	0.9	4.17E-03	8.47E-02	4.06E-01	5.05E-01
S9	8.0	0.027	0.7	1.91E-03	8.65E-02	4.06E-01	5.05E-01
S10	8.5	0.020	0.5	4.17E-03	8.47E-02	4.06E-01	5.05E-01
S11	15.3	0.105	6.8	2.34E-03	1.00E-01	4.71E-01	4.27E-01
S12	17.5	0.027	2.2	2.63E-03	1.12E-01	5.76E-01	3.10E-01
Temperatura = 323.2 K							
S1	3.1	0.004	3.1	4.69E-03	6.53E-02	2.95E-01	6.35E-01
S2	6.5	0.007	3.4	4.69E-03	6.53E-02	2.95E-01	6.35E-01
S3	10.0	0.009	6.6	4.69E-03	6.53E-02	2.95E-01	6.35E-01
S4	12.4	0.013	5.8	4.69E-03	6.53E-02	2.95E-01	6.35E-01
S5	14.5	0.011	8.8	4.69E-03	6.53E-02	2.95E-01	6.35E-01
S6	17.8	0.019	9.0	4.69E-03	6.53E-02	2.95E-01	6.35E-01
S7	27.3	0.050	27.3	2.23E-03	7.97E-02	3.32E-01	5.86E-01
S8	47.0	0.043	19.7	2.23E-03	7.97E-02	3.32E-01	5.86E-01
S9	72.7	0.052	25.0	2.23E-03	8.29E-02	3.64E-01	5.51E-01
S10	99.7	0.048	27.0	2.23E-03	8.60E-02	3.96E-01	5.15E-01
S11	120.7	0.034	21.7	2.48E-03	9.44E-02	4.60E-01	4.43E-01

Tabla 3.C.2. Resultados experimentales de las masas extraídas globales e individuales de los acetatos de glicerol a 130 bar.

Etapa	S/F acumulado	Muestra extracto Ei/F (g/g)	Solvente por etapa Si/F (g/g)	Concentración del extracto en base libre de solvente			
				yE* _{glicerol}	yE* _{monoacetín}	yE* _{diacetín}	yE* _{triacetín}
Temperatura = 301 K							
S1	1.0	0.034	1.0	2.06E-03	1.18E-01	4.88E-01	3.92E-01
S2	3.2	0.098	2.2	2.06E-03	1.18E-01	4.88E-01	3.92E-01
S3	4.2	0.131	1.0	2.36E-03	1.22E-01	5.45E-01	3.30E-01
S4	6.3	0.083	2.1	2.66E-03	1.27E-01	6.02E-01	2.68E-01
S5	7.5	0.055	1.3	3.12E-03	1.56E-01	6.18E-01	2.23E-01
S6	11.2	0.185	3.7	3.58E-03	1.85E-01	6.33E-01	1.79E-01
S7	17.9	0.093	6.6	4.64E-03	3.65E-01	5.12E-01	1.18E-01
S8	24.5	0.050	6.5	5.71E-03	5.46E-01	3.90E-01	5.79E-02
S9	33.5	0.033	9.0	8.63E-03	8.05E-01	1.67E-01	1.93E-02
Temperatura = 315 K							
S1	2.6	0.081	2.6	2.27E-03	1.01E-01	4.72E-01	4.24E-01
S2	5.3	0.129	2.7	2.27E-03	1.01E-01	4.72E-01	4.24E-01
S3	8.4	0.123	3.1	2.51E-03	1.16E-01	5.15E-01	3.66E-01
S4	15.1	0.164	6.7	2.73E-03	1.30E-01	6.91E-01	1.76E-01
S5	24.6	0.101	9.5	2.82E-03	2.31E-01	6.77E-01	8.85E-02
S6	36.6	0.051	12.0	5.73E-03	4.82E-01	4.86E-01	2.65E-02
Temperatura = 323 K							
S1	1.1	0.022	1.1	2.50E-03	4.69E-02	4.10E-01	5.41E-01
S2	3.9	0.086	2.8	2.47E-03	5.96E-02	3.69E-01	5.68E-01
S3	5.9	0.091	3.1	2.46E-03	5.92E-02	3.67E-01	5.71E-01
S4	8.8	0.166	5.6	2.46E-03	9.16E-02	4.66E-01	4.40E-01
S5	12.0	0.143	6.4	2.43E-03	1.16E-01	5.83E-01	2.98E-01
S6	14.1	0.204	7.7	3.25E-03	1.26E-01	6.38E-01	2.33E-01
S7	17.7	0.198	10.0	3.18E-03	1.31E-01	7.05E-01	1.61E-01
S8	21.0	0.245	11.0	3.28E-03	1.35E-01	6.91E-01	1.71E-01

3.6. Referencias

- [1] M. Christov, R. Dohrn, High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999), *Fluid Phase Equilib.* 202 (2002) 153–218. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(02\)00096-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(02)00096-1).
- [2] J.M.S. Fonseca, R. Dohrn, S. Peper, High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005–2008), *Fluid Phase Equilib.* 300 (2011) 1–69. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.09.017>.
- [3] R. Dohrn, S. Peper, J.M.S. Fonseca, High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000–2004), *Fluid Phase Equilib.* 288 (2010) 1–54. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.08.008>.
- [4] R. Dohrn, G. Brunner, High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988-1993), *Fluid Phase Equilib.* 106 (1995) 213–282. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02703-H](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02703-H).
- [5] S. Peper, J.M.S. Fonseca, R. Dohrn, High-pressure fluid-phase equilibria: Trends, recent developments, and systems investigated (2009–2012), *Fluid Phase Equilib.* 484 (2019) 126–224. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.10.007>.
- [6] R. Dohrn, J.M.S. Fonseca, S. Peper, Experimental methods for phase equilibria at high pressures., *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 3 (2012) 343–67. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-062011-081008>.
- [7] N.S. Cotabarren, Ingeniería del equilibrio entre fases en biorrefinerías de base oleaginoso, Universidad Nacional del Sur, 2017.
- [8] N.A. Gañan, Extracción y fraccionamiento de biocidas de origen natural mediante el uso de fluidos supercríticos, Universidad Nacional del Sur, 2014.
- [9] C. Palla, P. Hegel, S. Pereda, S. Bottini, Extraction of jojoba oil with liquid CO₂ + propane solvent mixtures, *J. Supercrit. Fluids.* 91 (2014) 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.SUPFLU.2014.04.005>.
- [10] NIST open data base, (n.d.). <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [11] P. Elmer, TurboMass™ 5.4 GC/MS Software, (2008).
- [12] S. SE, NIST Standard Reference Database 1A. NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database (NIST 11) and NIST Mass Spectral Search Program, (2011).
- [13] M. Thompson, S.L.R. Ellison, R. Wood, Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 835–855. <https://doi.org/10.1351/pac200274050835>.
- [14] B. Han, D.Y. Peng, C.T. Fu, G. Vilcsak, An apparatus for phase equilibrium studies of carbon dioxide + heavy hydrocarbon systems., *Can. J. Chem. Eng.* 70 (1992) 1164–1171. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450700617>.
- [15] K.A. and S.S. H. Inomata, Measurement of vapor-liquid equilibria at elevated temperatures and pressures using a flow type apparatus, *Fluid Phase Equilib.* 29 (1986) 225–232. [https://doi.org/0378-3812/86/\\$03.50](https://doi.org/0378-3812/86/$03.50).
- [16] W.R. Adams, J.A. Zollweg, W.B. Streett, S.S.H. Rizvi, New apparatus for measurement of supercritical fluid-liquid phase equilibria, *AIChE J.* 34 (1988) 1387–1391. <https://doi.org/10.1002/aic.690340820>.
- [17] K. Chyliński, J. Gregorowicz, Solubilities of 1-propanol and 1,2-propanediol in supercritical carbon dioxide. New analytical procedure and measurements, *Fluid Phase Equilib.* 143 (1998) 163–172. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00290-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00290-2).
- [18] E.J. Henley, J.D. Seader, Batch distillation, in: *Equilibrium-Stage Sep. Oper. Chem. Eng.*, first, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981: p. 768.
- [19] J.F. Brennecke, C.A. Eckert, Phase equilibria for supercritical fluid process design, *AIChE J.* 35 (1989) 1409–1427. <https://doi.org/10.1002/aic.690350902>.
- [20] Y. Medina-Gonzalez, T. Tassaing, S. Camy, J.-S. Condoret, Phase equilibrium of the CO₂/glycerol system: Experimental data by in situ FT-IR spectroscopy and thermodynamic modeling, *J. Supercrit. Fluids.* 73 (2013) 97–107. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.11.012>.
- [21] H. Hammam, B. Sivik, Phase behavior of some pure lipids in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 6 (1993) 223–227. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(93\)90030-2](https://doi.org/10.1016/0896-8446(93)90030-2).
- [22] M.B. King, T.R. Bott, *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1993. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2138-5>.
- [23] K.W. Quirin, Löslichkeitsverhalten von fetten Ölen in komprimiertem Kohlendioxid im Druckbereich bis 2600 bar, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 84 (1982) 460–468. <https://doi.org/10.1002/lipi.19820841203>.
- [24] K.G. Liphard, G.M. Schneider, Phase equilibria and critical phenomena in fluid mixtures of carbon dioxide up to 423 K and 100 MPa, (1975) 805–814.
- [25] P.H. van Konynenburg, R.L. Scott, Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 298 (1980) 495–540. <https://doi.org/10.1098/rsta.1980.0266>.

Capítulo 4. Propiedades PVT de acetatos de glicerol saturados con CO₂

4.1. Introducción

Es ampliamente conocido, que la principal dificultad de diseñar tecnologías supercríticas es la fuerte sensibilidad que presenta la densidad (o volumen específico) con las condiciones operativas del proceso. Lograr un control adecuado de la densidad es fundamental por el impacto que esta tiene sobre el resto de las propiedades del sistema. Sin ir más lejos, cualquier revisión sobre tecnologías supercríticas [1] inicia con las particularidades que se observan respecto de las propiedades de transporte cuando se expone un sistema a sus condiciones cuasi-críticas. Así, por ejemplo, la capacidad calorífica y la conductividad térmica adquieren valores máximos, mientras que propiedades como la difusividad, viscosidad o tensión interfacial se asemejan a los de una fase gaseosa. Esta variación de las propiedades con las condiciones operativas es la que permite que las tecnologías supercríticas sean eficientes, ya que minimizan resistencias a la transferencia de masa y/o calor que son características de tecnologías convencionales que usan solventes líquidos.

Por otra parte, conocer el equilibrio entre fases también es esencial, como en cualquier proceso de separación. En el capítulo anterior se presentó el estudio de la solubilidad de los acetatos de glicerol en CO₂, y mediante una extracción discontinua se infiere el coeficiente de partición de cada sustrato entre la fase densa y la fase liviana. Sin embargo, ese tipo de datos, no permite conocer propiedades de la fase saturada densa que son necesarias para modelar las propiedades fisicoquímicas de la fase líquida. Por ello, es importante conocer el efecto de las condiciones operativas sobre el contenido de CO₂ en el sustrato a fraccionar, dato que no se obtiene con el método dinámico utilizado.

En el capítulo anterior, se introdujeron brevemente los métodos disponibles para medir comportamiento de fases. En este capítulo se presentan nuevos datos adquiridos mediante un método sintético con visualización directa. Sin embargo, para aumentar la precisión de datos de saturación, se confirma la visualización con el comportamiento PVT medido. En resumen, las propiedades volumétricas de interés en esta tesis se determinan en una celda de equilibrio con ventanas y de volumen variable [2]. La técnica empleada se ha reportado previamente en la literatura para evaluar la densidad de soluciones saturadas, y ha mostrado ser confiable para sistemas a alta presión [3–6].

En este capítulo, se presenta en primer lugar la calibración del método seleccionado, con mediciones del sistema binario triacetín + CO₂. A continuación, se muestran resultados análogos de ensayar la mezcla multicomponente de acetatos de glicerol saturada con CO₂ a temperaturas entre 298 K y 323 K. Por último, los nuevos datos obtenidos se modelan y contrastan con predicciones de GCA-EOS.

4.2. Materiales y métodos

4.2.1. Materiales

Los materiales utilizados para desarrollar las actividades experimentales fueron descritos en el capítulo anterior. Brevemente, consisten en CO₂ 99.99% en peso (N40 alta pureza, contenido de agua < 50 ppm, Air Liquide, Bahía Blanca), una mezcla de acetatos de glicerol, provista por Sigma Aldrich (Buenos Aires, Argentina) de composición detallada en la Tabla 3.1 (por cromatografía gaseosa) y triacetín puro (99% en peso, FLUKA).

4.2.2. Equipo experimental y procedimiento

Como se mencionó en la introducción, los puntos de saturación y propiedades volumétricas de la mezcla de acetatos de glicerol + CO₂ son medidos en una celda de volumen variable utilizando un método sintético, el cual permite evaluar transiciones de fases fluidas en equilibrio de una mezcla de composición conocida [7]. La Figura 4.1 muestra una imagen

del banco de pruebas donde se encuentra montado el equipo, y un diagrama esquemático donde se indican los principales equipos auxiliares que integran el sistema experimental.

La celda utilizada fue diseñada para trabajos previos, por lo que los detalles constructivos, sistemas de sellos y la validación de procedimientos de medición pueden ser encontrados en tesis previas del grupo de investigación [8,9]. En este trabajo, el sistema experimental se adaptó para cumplir con los objetivos de medición, principalmente con referencia a la carga de componentes, válvulas de muestreo y presurización del sistema.

La celda consiste en un dispositivo de tipo cilindro-pistón de cobre con un volumen total de 80 mL de temperatura y presión máxima de trabajo de 450 K y 130 bar, respectivamente. La celda cuenta con dos ventanas de vidrio (30 mm de diámetro y 20 mm espesor) que permiten evaluar visualmente el comportamiento de fases del sistema que se encuentra en el interior de la celda. La ventana frontal permite la visualización de las fases presentes y la ventana lateral iluminar el sistema con un LED que otorga luz fría y no interfiere en la temperatura de la celda. Ambos vidrios son partes removibles del equipo y la operación a alta presión se asegura con sellos de teflón y o'rings [8,9].

El cuerpo completo de la celda posee dos secciones, una de volumen constante, donde se alojan las conexiones, y otra sección de volumen variable, ya que por uno de sus extremos se desplaza un pistón de teflón con carga de bronce que permite el ajuste del volumen interno y el control de presión en la celda. Este pistón, de área transversal 3.377 cm², posee dos sellos Polypack que imposibilitan la contaminación de la celda con el fluido hidráulico que lo impulsa. El movimiento del pistón permite modificar el volumen de la celda entre 56 mL y 80 mL, con una incertidumbre de 0.7 mL. Por otra parte, un puente de inductancia acoplado y solidario a una regla calibrada es utilizado para determinar el volumen interno de la celda [9]. La posición del pistón se conoce gracias a una varilla fina metálica unida a él, que en su extremo libre posee material ferromagnético detectable por el puerto de inductancia móvil que se desplaza a lo largo de la regla, permitiendo localizar la posición.

Un agitador magnético interno, ubicado en la sección de volumen constante promueve la transferencia de calor y masa, permitiendo alcanzar el equilibrio en tiempos razonables para realizar la medición. Además, bobinas electromagnéticas externas provocan el movimiento de dos buzos magnéticos internos, generando la agitación interna del fluido en la celda.

La temperatura es establecida a través de un sistema de control proporcional (0-393.15K, ± 0.1 K, termocupla tipo K) que comanda la potencia de dos resistencias de acero de 200 W. A su vez, una camisa de aluminio de 20 mm de espesor, acoplada externamente a la celda, es usada como baño sólido para distribuir el calor de las resistencias eléctricas, que junto con la agitación interna promueven una temperatura uniforme en la celda. Asimismo, la celda se aloja en una caja aislante con un ventilador interno, que minimiza el efecto de oscilaciones en la temperatura ambiente sobre las mediciones. La temperatura interna de operación se mide de forma independiente al sistema de control, mediante un sensor PT-100 (± 0.01 K) montado en la celda, el cual ha sido previamente calibrado un bloque seco (IsoTech, Fast- cal series). La presión operativa se mide utilizando un transmisor de presión (Yoto, modelo PG300-600, de 0-600 bar con salida de 4-20 mA y precisión de 0.3 bar), conectado en la línea de alimentación del solvente, y la señal es registrada de manera continua a través de un registrador de datos (data-logger) durante todo el ensayo. El transmisor de presión fue previamente calibrado con una balanza de pesos muertos (Fluke 3224). Una válvula HPLC Rheodyne conectada a través de un capilar (1/16") a una trampa de líquido y totalizador de gas, permiten muestrear el sistema y determinar la composición global. Este sistema se ensambló en este trabajo de tesis, a los efectos de corroborar la composición global de carga en cada ensayo realizado.

El volumen interno se modifica con la acción de un generador de presión manual (HP modelo 62-6-10, 10000 psi - 30 mL volumen interno). Este generador utiliza un fluido hidráulico para el desplazamiento interno del pistón, sin riesgo de contaminación en la celda gracias a los sellos Polypack que posee, como muestra Hegel [8]. En el desarrollo de esta

tesis se utilizó aceite vegetal en el circuito hidráulico, luego de probar el uso de dos siliconas de distinta densidad que provocaron problemas de flujo en las líneas de menor diámetro (1/8") por su alta viscosidad.

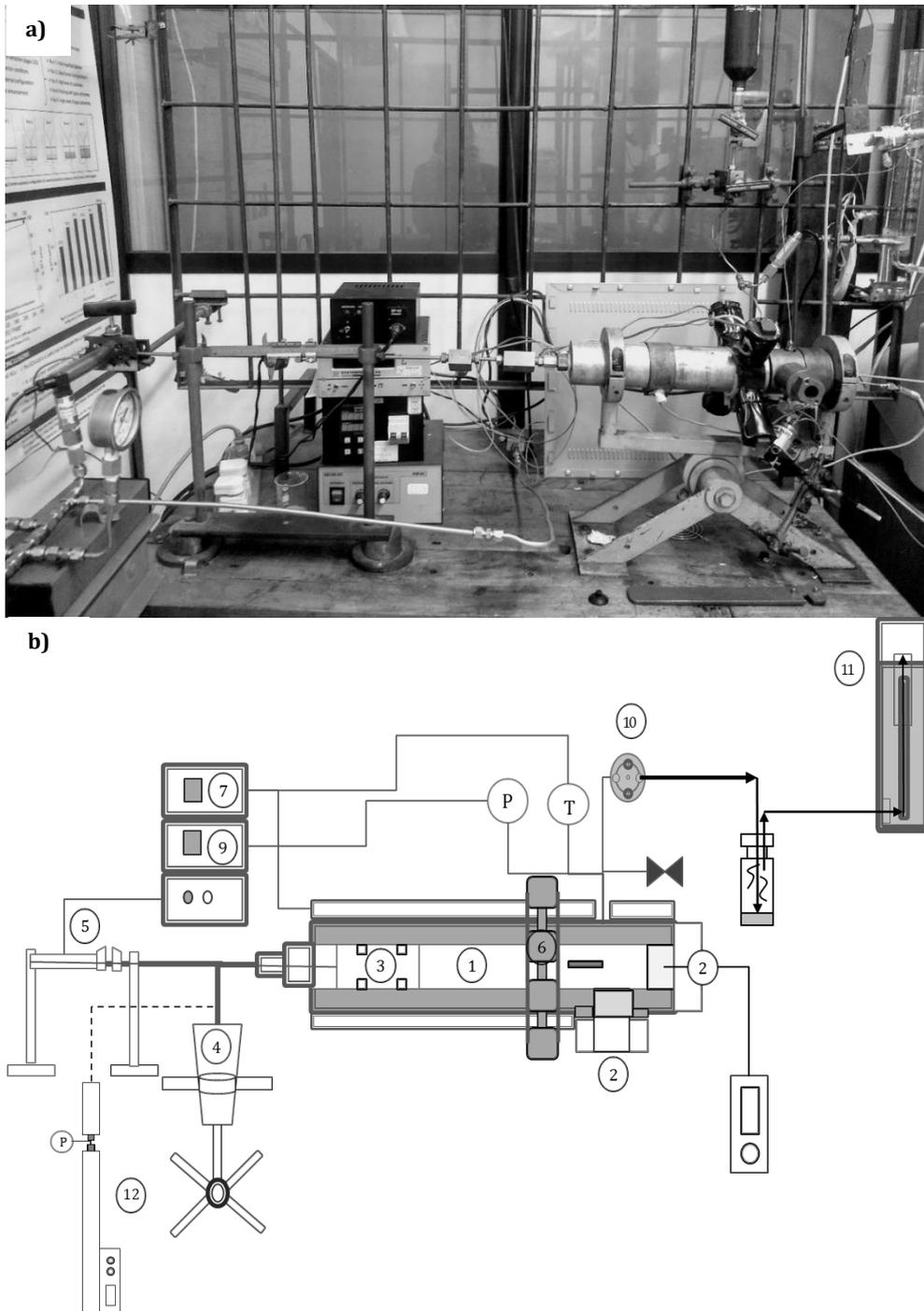


Figura 4.1. **a)** Fotografía del equipo experimental y sistemas auxiliares. **b)** Esquema de la configuración experimental utilizada para las mediciones de puntos de burbuja y volumen molar: (1) Celda de alta presión, (2) Ventanas de vidrio (3) Pistón móvil, (4) Generador de presión manual, (5) Puente de inductancia para determinar el volumen interno, (6) Agitador magnético, (7) Controlador de temperatura, (8) Sensor de temperatura, (9) Sensor de presión, (10) Válvula HPLC Rheodyne, (11) Totalizador de gas y (12) Bomba jeringa para alta presión.

Incorporación de la bomba de jeringa para alta presión

Eventualmente, el generador manual de presión se reemplaza por una bomba jeringa de alta presión, controlada electrónicamente, diseñada en PLAPIQUI y construida en el taller de electrónica y tornería de la UAT-CONICET, CCT-Bahía Blanca (ver fotografía y esquema en la Figura 4.2). La incorporación de la bomba jeringa al sistema de medición de la celda de volumen variable permite muestrear sin perturbar la presión del sistema con un solo operador.

Este equipo se diseñó siguiendo los lineamientos de las jeringas comerciales de alta presión y cuenta con un actuador lineal provisto de un sistema de control de posición. El vástago del actuador lineal (LINAK 6800 N, 12 V, 18-25 Amperes, ciclos de trabajo 20%) acciona un pistón que desplaza el fluido hidráulico comprimido dentro de un cilindro de acero inoxidable apto para altas presiones. El equipo permite controlar el volumen de carga y la presión de inyección lo que brinda seguridad en la manipulación del equipo. Un transmisor de presión (Nagano SML 20.0, 0-250 bar, salida de 10 V) ubicado en la descarga de la jeringa mide la presión operativa y comunica la señal al controlador del equipo, el cual acciona el actuador lineal para iniciar (o frenar) la operación según la presión de control. La línea de salida del cilindro a alta presión se encuentra también conectada a un manómetro de lectura local (Konnen, max. 400 bar, 1% fondo de escala) que permite visualizar la presión del sistema de forma directa para que el usuario abra o cierre eventualmente la válvula de alimentación en caso de un eventual problema operativo. El cilindro de alta presión cuenta con un volumen interno de 50 mL y actualmente su presión máxima de trabajo es de 200 bar (fijada por el manómetro instalado). El sistema de control de posición permite que el pistón avance a pasos de volumen de 0.7 a 1.7 mL. Asimismo, es posible fijar el volumen completo del recorrido entre 20 y 50 mL y el número de pasos del recorrido completo, (máximo 30). Sellos Polypack®, en serie y ubicados en la sección posterior de la jeringa, evitan fugas de fluido entre el cilindro de carga y el vástago interior, asegurando la correcta

operación. Tanto el actuador lineal como el cilindro de alta presión se montaron en una estructura móvil de acero al carbono.

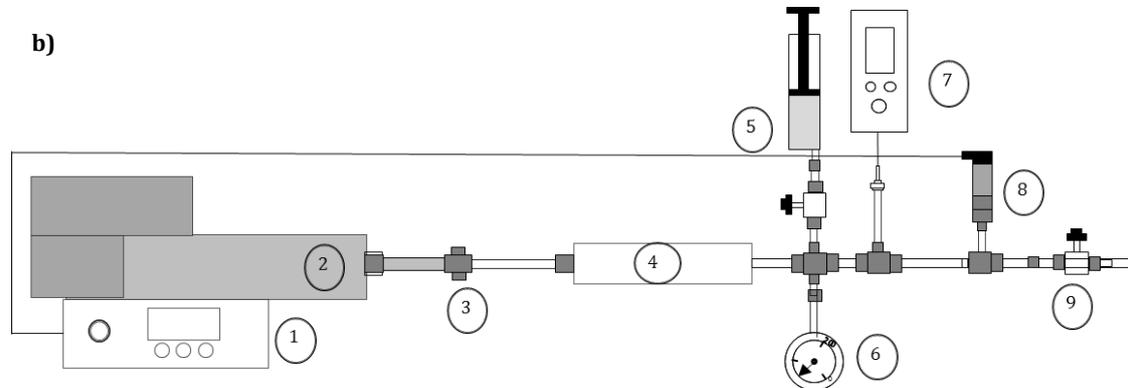
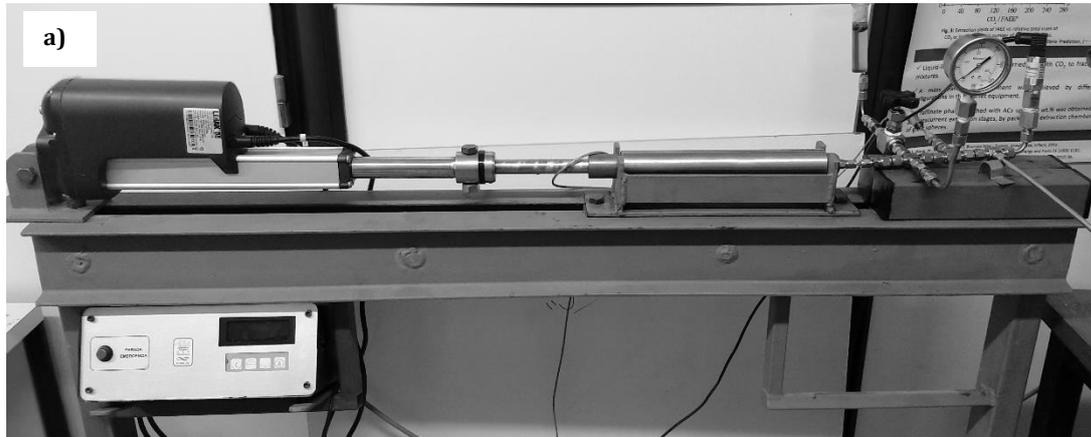


Figura 4.2. **a)** Bomba jeringa de alta presión diseñada en PLAPIQUI y construida en UAT-CONICET Bahía Blanca **b)** Esquema de la bomba jeringa: 1) Control de posición e inyección 2) Actuador lineal, 3) Vástago del actuador lineal, 4) Cilindro de alta presión, 5) Jeringa manual de alimentación de fluido hidráulico 6) Manómetro de lectura local, 7) Sensor de temperatura, 8) Transmisor de presión NAGANO 9) Válvula de paso del fluido a la celda de volumen variable

En cuanto al procedimiento experimental, previo a iniciar cada ensayo, la celda se purga con CO₂ en sucesivas cargas y descargas del solvente para eliminar el aire en el interior. A continuación, se inyecta la mezcla de acetatos de glicerol a presión atmosférica con una jeringa convencional y se mide la masa alimentada por diferencia de peso. Luego, se carga CO₂ desde un cilindro de alta presión (bamboletera) conectado a la celda de equilibrio a través de la línea de alimentación de diámetro 1/8". La masa alimentada de CO₂ también se determina por diferencia de peso en la bamboletera. Las masas de solvente y acetatos cargadas se determinan utilizando una balanza A&D modelo FX-3000i máximo 3200g ±0.01g. Esta no es una precisión adecuada para medir la concentración del sistema. La

determinación gravimétrica solo pretende conocer de forma simple la composición global del sistema durante el proceso de carga. Cabe destacar que la composición global del sistema es determinada con precisión mediante muestreo del fluido presente en la celda bajo condición monofásica. En este caso, las muestras son colectadas vía expansión del fluido a alta presión a una trampa de vidrio a través de una válvula HPLC Rheodyne (Modelo 7725) con un loop externo de 100 μl que contiene la muestra. La cantidad de acetatos colectados en la trampa de muestreo se determina gravimétricamente en balanza analítica (Sartorius Entris 224-15/32112417 0-200 g \pm 0.0001 g), y el contenido de CO_2 se mide por desplazamiento de volumen de gas, en un totalizador de vidrio graduado. La temperatura del sistema se controla a lo largo del ensayo, inicialmente se estabiliza por 30 hs y se muestrea 2 hs después. En tanto, los valores de presión se almacenan de manera continua y se registra el valor medio luego de 1 hora de alcanzar una variación en la señal menor a ± 0.5 bar. Cabe destacar que, en condición monofásica, los tiempos de estabilización son menores a los correspondientes a condición bifásica. Por último, la posición del pistón, que determina el volumen interno del sistema, es de lectura directa y se controla mediante el sistema hidráulico del generador manual de presión (o la bomba jeringa de alta presión). Durante la puesta en marcha, se observaron fluctuaciones en la posición del pistón provocadas por aire atrapado en el circuito del fluido hidráulico. En este sentido, la calibración del sistema fue crucial para ajustar la técnica.

La detección de punto de saturación se basa en la diferencia de compresibilidad que poseen un líquido y un fluido expandido. Para observarlo, se somete el sistema a cambios sucesivos de volumen a temperatura constante y se registra la presión. Así, el comportamiento volumétrico de la mezcla en la celda se registra a lo largo del ensayo. La reducción del volumen del sistema bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor ocasiona un incremento leve en la presión operativa, mientras que, en condiciones de fase líquida, una variación similar en el volumen provoca un drástico aumento de presión producto de la incompresibilidad típica de líquidos (ver Figura 4.3). La intersección entre las rectas que

determinan ambos comportamientos da lugar al punto de burbuja o saturación del líquido, cuya composición es conocida porque es la composición de la mezcla alimentada.

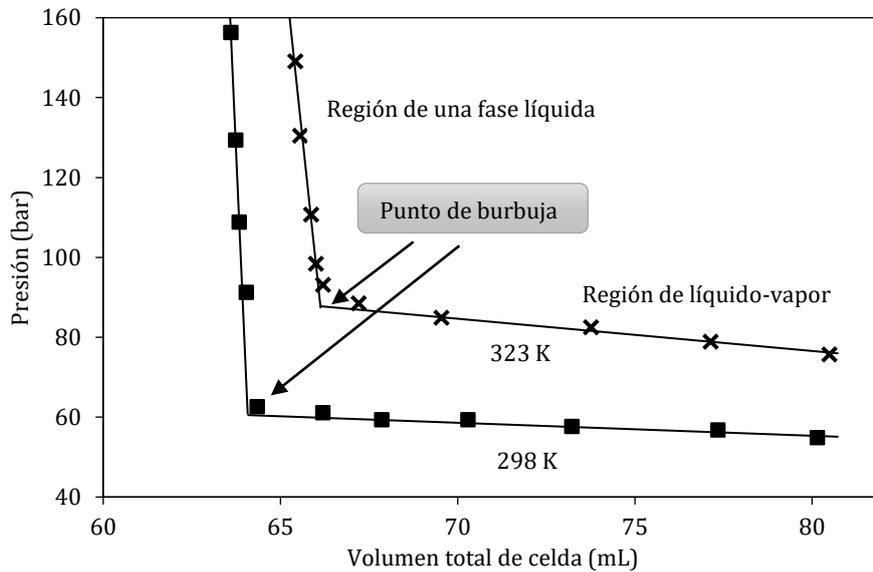


Figura 4.3. Ejemplo del comportamiento típico del volumen total de celda versus presión del sistema. Sistema: acetatos de glicerol + CO₂. Composición molar 5.4 % triacetín, 16.2 % diacetín, 14.9% monoacetín, 3.5% glicerol y 60.0 % CO₂

Para evaluar la operación del equipo y verificar la relación entre la posición del pistón y el volumen interno del equipo, el sistema se calibró con CO₂ puro. La respuesta lineal entre la posición del pistón y el volumen de la celda está determinada por la Ecuación 4.1.

$$V_{celda}(ml) = B - A * x_{posición\ pistón} \quad 4.1$$

El parámetro A (3.377 cm²) corresponde al área transversal del cilindro donde se desplaza el pistón y B (110.447 mL) es un parámetro referido al volumen máximo de la celda (94.28 mL), así la posición del pistón determina el volumen de la celda. Para ajustar el parámetro B con precisión, se correlacionan datos volumétricos de CO₂ a temperatura constante (en este caso a 309.1 K). La Figura 4.4.a muestra la correlación entre datos de NIST (línea discontinua) y datos medidos en la celda a partir de definir la densidad con la masa de CO₂ cargada al sistema y el volumen de la ecuación 4.1. A continuación, se verifica la correlación obtenida con datos isocóricos variando la temperatura. La Figura 4.4.b muestra el diagrama

presión-temperatura de CO₂ para la isocora de 0.498 g/mL, la buena correlación confirma que el parámetro B ha sido correctamente ajustado.

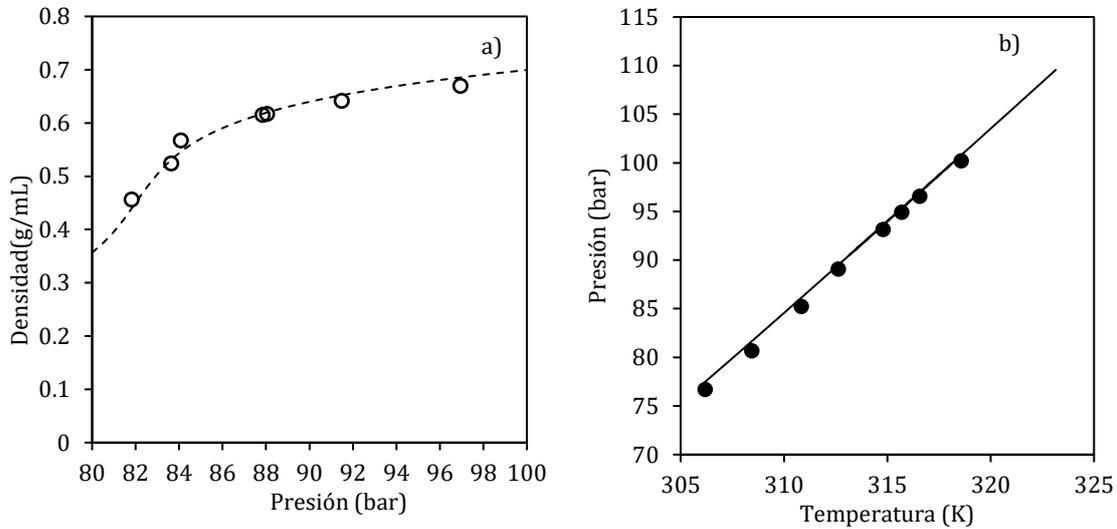


Figura 4.4. **a)** Diagrama densidad-presión de CO₂ a 309.1 K. Símbolos: datos calculados a partir del volumen determinado con la ecuación 4.1 **b)** Diagrama presión-temperatura de CO₂ a 0.498 g/mL. Puntos: datos experimentales. Línea: datos de NIST [10]. Desviación promedio 3.5%, máxima desviación 7%

4.2.3. Precisión en puntos de burbuja y densidad de líquido saturado

Si bien algunas variables reportadas en este capítulo fueron medidas directamente con un instrumento o sensor, otras fueron calculadas a partir de variables de medición directa (mediciones indirectas). Para definir el espacio de incertidumbres se considera una distribución rectangular de los datos. La Tabla 4.1 incluye las variables medidas, tipo de variable e instrumento utilizado para la medición con su rango de operación y exactitud. Se utiliza un factor de seguridad de incertidumbre (k) igual a 2 siguiendo la evaluación de incertidumbre sugerida por NIST [10].

Para las mediciones directas el error relativo se define según la Ecuación 4.2 y para las mediciones indirectas el error relativo según la Ecuación 4.3:

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\text{incertidumbre de medición}}{\text{valor medido}} \quad 4.2$$

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{f(x_n)} \sum_1^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} \Delta x_i \quad 4.3$$

Tabla 4.1. Variables medidas en determinación de puntos de burbuja y volúmenes molares de líquidos saturados, rangos de medición y precisión y errores.

Variable	Tipo de medición	Rango operativo	Precisión	Error máximo%
Temperatura	Directa	298-323 K	0.2 K	0.06
Presión	Directa	60 - 165 bar	0.3 bar	0.86
Posición del pistón	Directa	88.2 - 175 mm	0.2 mm	0.23
Volumen de celda	Indirecta	51.4 - 80.7 mL	0.7 mL	0.13
Masa de CO ₂ cargada	Directa	8.9 g - 60 g	0.1 g	1.12
Masa de mezcla de acetatos cargada	Directa	8.4 g - 50 g	0.01 g	0.12
Fración másica de CO ₂ en la celda	Indirecta	0.15 - 0.83 g/g	0.01 g/g	1.00
Volumen de líquido saturado	Indirecta	73-135 mL/mol	2.29 mL/mol	2.59
Volumen de CO ₂ extraído	Directa	20 - 500 mL	3 mL	0.25
Masa de CO ₂ extraída	Indirecta	0.9 - 2.16 g	0.0054 g	1.00
Masa de Acetatos extraída	Directa	20 - 300 mg	0.1 mg	0.03

4.2.4. Traslación de la GCA-EOS para modelar el volumen molar

Los capítulos previos muestran la buena capacidad de la GCA-EOS para representar el equilibrio de fases de la mezcla bajo estudio. Dado el interés en modelar tecnologías supercríticas, el ajuste de los parámetros de la GCA-EOS se realiza buscando alta precisión en la representación puntos críticos, lo que conlleva a una baja precisión en la representación del volumen molar de las fases en equilibrio. Esta limitación, es equivalente a la encontrada en ecuaciones de estado cúbicas de tres parámetros, e incluso en la mayoría de las ecuaciones derivadas de la SAFT. En las ecuaciones cúbicas, existen dos enfoques para solventar esta limitación. El más nuevo, es la incorporación de un cuarto parámetro dependiente de la densidad. Mientras, el más antiguo es realizar una traslación constante del volumen molar arrojado por la ecuación, conocida como traslación de Pénélox, quien demostró que la misma no afecta a la condición de equilibrio arrojada por la ecuación [11].

En esta tesis, la constante de traslación del volumen para cada sustancia pura se determina mediante el ajuste de datos experimentales. Por otra parte, la Ecuación 4.4 muestra la traslación de Pénélox expresada para el volumen molar de mezcla.

$$V = V_{GCA} - \sum_1^N \text{componentes } c_i x_i \quad 4.4$$

La Tabla 4.2 reporta las constantes de traslación ajustadas. En los casos de CO_2 , glicerol y triacetín las constantes fueron halladas a partir de datos de volumen molar de compuesto puro, como muestra la Figura 4.5. Para estos compuestos, en el rango de presión y temperaturas de interés se tomaron datos disponibles en NIST [12] y DIPPR [13]. Al incorporar las traslaciones en los componentes puros el modelo logra reproducir el volumen molar de cada compuesto con un error promedio de 4.24 % para triacetín, 1.19 % para glicerol y 3.18 % para CO_2 . Los valores de la Figura 4.5 también son importantes en esta tesis ya que, al momento de realizar mediciones de volumen molar de mezcla, definen el límite al que tenderá la mezcla en concentración 100 % de alguno de los compuestos.

Tabla 4.2. Valores de las correcciones de Pénélox correspondiente a cada compuesto de interés y fuentes de referencia utilizadas para el ajuste.

Componente	c_i Pénélox (mL/mol)	Temperatura y rango de presión (K, bar)	AARD (volumen molar) %	Referencia
Dióxido de carbono	-17	293-328 K, 30-110 bar	3.18	[12]
Triacetín	-76.5	293-328 K, 1 bar	4.24	[13]
Glicerol	-19.8	293-328 K, 1 bar	1.19	[13]
Mono y diacetín	-40	293 - 328 K, 1 bar	0.39	^a

^a Valor correlacionado a partir de los datos obtenidos en esta tesis para el volumen de la mezcla de acetatos de glicerol.

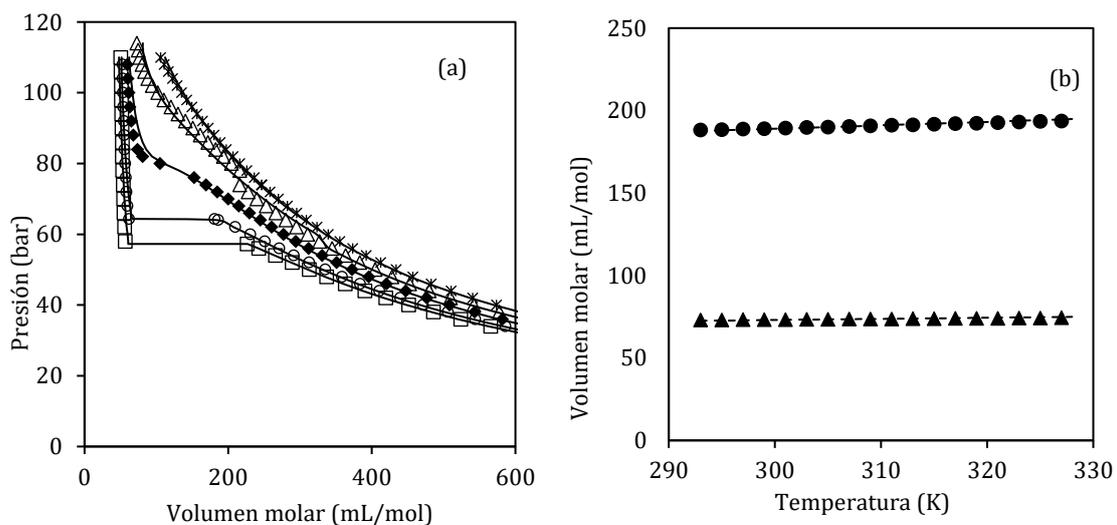


Figura 4.5. Datos de compuesto puro utilizados en el ajuste de la traslación de Pénélox. **a)** Diagrama presión-volumen del CO_2 [12] (AARD vol%=3.18). Símbolos: (\square) 293 K, (\circ) 298 K (\blacklozenge) 308 K, (\triangle) 318 K, ($*$) 328 K. **b)** Volumen molar a presión atmosférica de: (\blacktriangle) glicerol [13] (AARD vol%=1.19) y (\bullet) triacetín [13] (AARD vol%=4.24). Líneas: correlación de GCA-EOS con traslación de Pénélox.

En el caso de monoacetín y diacetín, ante la ausencia de datos volumétricos de compuesto puro, el procedimiento de ajuste de las constantes fue diferente. Se mide la densidad de la mezcla comercial y se correlaciona la constante de traslación al volumen molar inferido. Para la determinación de la densidad de la mezcla comercial de acetatos de glicerol se utiliza un picnómetro capilar de bulbo de borosilicato con capacidad de 25 mL (a 293 K, $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ mL), en el rango de temperaturas 298 K y 328 K. El volumen del picnómetro se calibra por gravimetría con agua destilada en el mismo rango de temperaturas para considerar la expansión térmica del vidrio. La calibración se realizó con datos de densidad de agua reportados en DIPPR [13].

Para completar el ajuste de las constantes de traslación de la GCA-EOS, se considera la misma traslación para monoacetín y diacetín, a fin de reducir los grados de libertad. Como puede observarse en la Tabla 4.2, esta constante es -40 mL/mol, un valor intermedio al de las constantes de traslación de glicerol y triacetín. La Figura 4.6 muestra la correlación de la GCA-EOS trasladada a los datos medidos en esta tesis, expresados como volumen molar y densidad de la mezcla comercial de acetatos de glicerol. En cuanto al desempeño de la GCA-EOS, en el volumen molar se obtiene una desviación de 0.4% respecto de los valores experimentales.

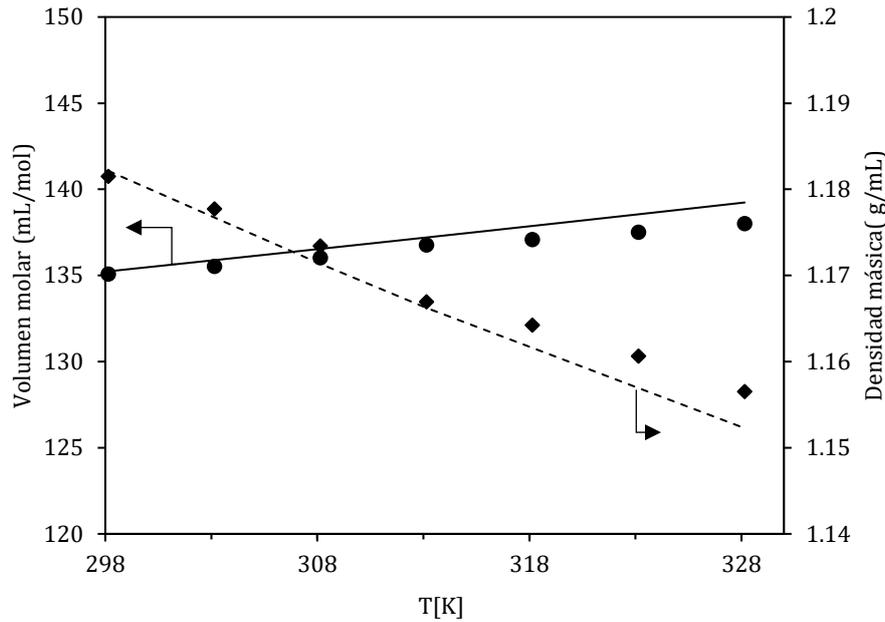


Figura 4.6. Volumen molar (eje izquierdo) y densidad másica (eje derecho) de la mezcla de acetatos de glicerol. Composición de la mezcla (base másica): 18.6 % triacetín, 45.1 % diacetín, 31.3 % monoacetín y 5.0 % glicerol. Símbolos: (●) volumen molar experimental medidos en esta tesis y (◆) su equivalente en densidad. Líneas: correlación de GCA-EOS con traslación. Desvío promedio: 0.4%.

4.3. Resultados y discusión

Como parte del trabajo de calibración de la técnica experimental, se miden en primer lugar, datos de puntos de saturación de la mezcla triacetín + CO₂, para la cual existen datos disponibles en literatura. Además, este sistema binario permite valorar la capacidad predictiva de los modelos desarrollados en un sistema bien definido. Por otra parte, estos datos son de importancia para el proceso de fraccionamiento de la mezcla de acetatos con CO₂. El producto de tope de una columna de fraccionamiento de acetatos de glicerol, en ciertas condiciones estará compuesto mayoritariamente por la mezcla triacetín + CO₂. Por lo tanto, las propiedades volumétricas de este sistema son relevantes para el diseño y la operación de los separadores aguas debajo de la columna.

4.3.1. Sistema binario triacetín + CO₂

La Tabla 4.3 reporta las mediciones experimentales obtenidas para el sistema binario triacetín + CO₂ en la celda de equilibrio. Como se observa, el volumen molar varía entre 138 mL/mol y 89.7 mL/mol en la región operativa del estudio. En el rango medido, el contenido

de CO₂ promueve a un descenso de hasta 35% en el volumen molar de la mezcla. A temperatura constante, el volumen molar de la mezcla triacetín+CO₂ decrece con la concentración de CO₂, y como es lógico, se observa un aumento en la presión de burbuja del sistema. Por ejemplo, el volumen molar a 313 K se reduce de 136.8 mL/mol a 91.3 mL/mol, cuando la concentración de CO₂ aumenta del 40% al 72 % molar. Sin embargo, esta misma propiedad en base másica tiene un comportamiento opuesto debido a la alta asimetría del sistema. Esto es, el volumen específico se incrementa desde 0.928 mL/g (136.8 mL/mol) a 0.984 mL/g (91.3 mL/mol) con el aumento de la concentración de CO₂.

Tabla 4.3. Puntos de burbuja y volumen molar del sistema binario triacetín + CO₂.

Temperatura (K)	Presión (bar)	Volumen molar (mL/mol)	Temperatura (K)	Presión (bar)	Volumen molar (mL/mol)
<i>X_{CO2} = 0.40 (w_{CO2} = 0.12)</i>			<i>X_{CO2} = 0.64 (w_{CO2} = 0.26)</i>		
298.2	18.9	136.4	298.2	39.3	97.8
308.1	22.6	136.7	308.1	47.6	98.9
313.2	24.7	136.8	313.2	51.1	99.
318.0	26.4	137.4	318.0	56.8	99.7
323.0	28.2	138.0	323.0	60.6	100.4
<i>X_{CO2} = 0.53 (w_{CO2} = 0.19)</i>			<i>X_{CO2} = 0.72 (w_{CO2} = 0.35)</i>		
298.2	24.3	114.3	298.2	50.5	89.7
308.1	33.0	114.9	308.1	51.8	90.8
313.2	37.0	115.1	313.3	58.0	91.3
318.0	39.8	115.3	318.2	62.1	91.9

Incertidumbre en composición molar de CO₂, 1%; en presión ± 0.6 bar (1.69%) y ± 2.29 mL/mol (2.05%) en volumen.

La medición de puntos de burbuja de este sistema binario también permite corroborar las mediciones experimentales realizadas en este trabajo por comparación de dichos valores con puntos de burbuja reportados en la literatura y con las predicciones de la GCA-EOS. La Figura 4.7.a incluye los puntos de burbuja medidos en este trabajo y los reportados en literatura por Florousse y col. [14], los cuales fueron incluidos en el ajuste de parámetros presentados en el capítulo 2. Respecto de la presión de burbuja, las predicciones de la GCA-EOS presentan un desvío promedio de 9.06% con los datos medidos en esta tesis.

La Figura 4.7.b muestra puntos de burbuja y volumen molar medidos en este trabajo y la predicción de la GCA-EOS en función de la concentración de CO₂ en el sistema. En la Figura 4.7.b se observa que la temperatura tiene una incidencia menor (dificilmente notable) en el volumen molar del sistema, a diferencia del efecto notable que tiene la concentración de CO₂. Además, la traslación del volumen molar de los componentes puros permite predecir satisfactoriamente el volumen molar de este sistema binario con una desviación relativa promedio del 4.09%.

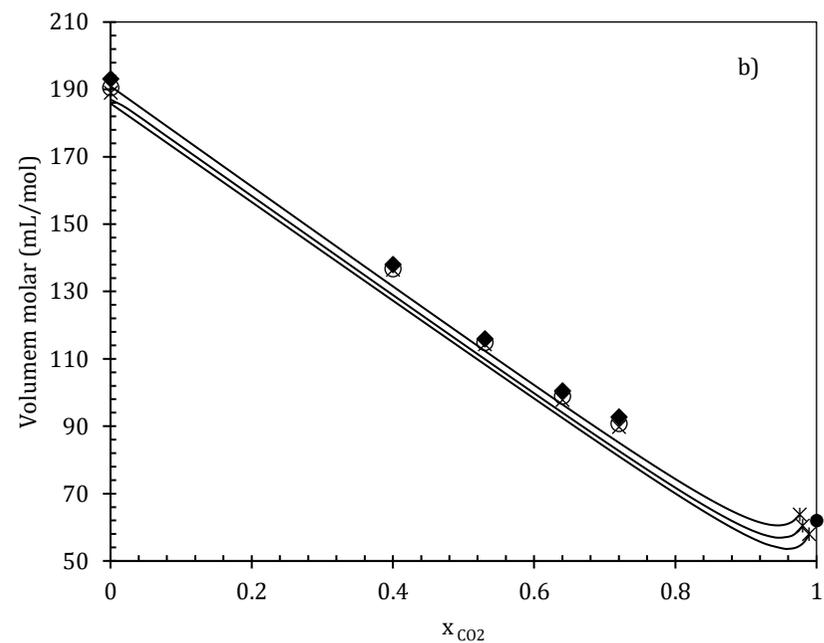
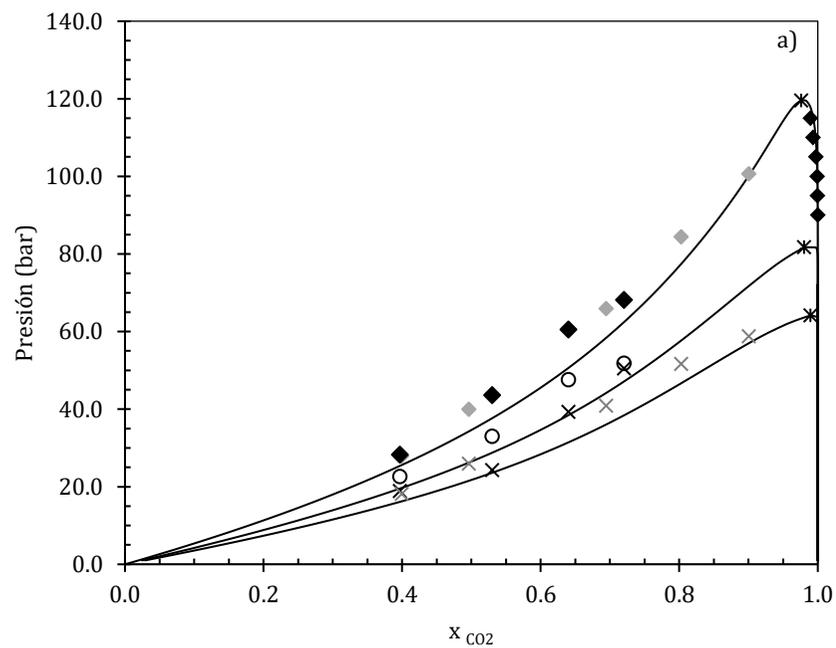


Figura 4.7. Sistema triacetín + CO₂. **a)** Presión de burbuja versus fracción molar de CO₂ a (×, esta tesis; × Florusse y col. [14]) 298 K, (○, esta tesis) 308 K y (◆, esta tesis; ◆ Florusse y col. [14]) 323 K, (*) composición crítica a la temperatura correspondiente. Líneas: predicción de GCA-EOS (desviación relativa promedio en presión 9.06%). **b)** Volumen de líquido saturado a 298 K (×), (○) 308 K y (◆) 323 K, (*) composición crítica a la temperatura correspondiente y (●) Volumen molar de CO₂ puro a 298K. Líneas: predicción de la GCA-EOS (desviación relativa promedio en volumen molar a los datos medidos en esta tesis 4.09%).

Es importante destacar que la figura anterior presenta el volumen molar bajo condiciones de saturación. La tendencia lineal presentada no responde a un comportamiento de solución ideal, que es lo que se puede afirmar si la tendencia lineal fuera a presión y temperatura constante. Sin ir más lejos, el volumen molar del sistema binario se aparta notablemente del volumen de solución ideal, como puede observarse en la Figura 4.8, que presenta el volumen en exceso para la mezcla a 308 K y 323 K. La figura también incluye la predicción de la GCA-EOS del volumen en exceso. Es importante destacar que esta propiedad es independiente de la traslación realizada para estimar el volumen molar con precisión. En el caso de los datos experimentales, el volumen ideal de la mezcla es estimado conociendo el volumen de los componentes puros (a partir de las fuentes [12] y [13]), bajo iguales condiciones de temperatura y presión de los ensayos. Para triacetín, sólo se encuentran disponibles datos de volumen molar a temperatura y presión atmosférica, por lo que se utilizan estos valores suponiendo que el efecto de la presión en el volumen molar del triacetín líquido es despreciable. Como puede observarse, el volumen de exceso es negativo bajo todas las condiciones. La predicción de la GCA-EOS para el volumen de exceso de líquido saturado en el rango de temperaturas evaluado del sistema binario tiene una desviación relativa promedio del 10.2%.

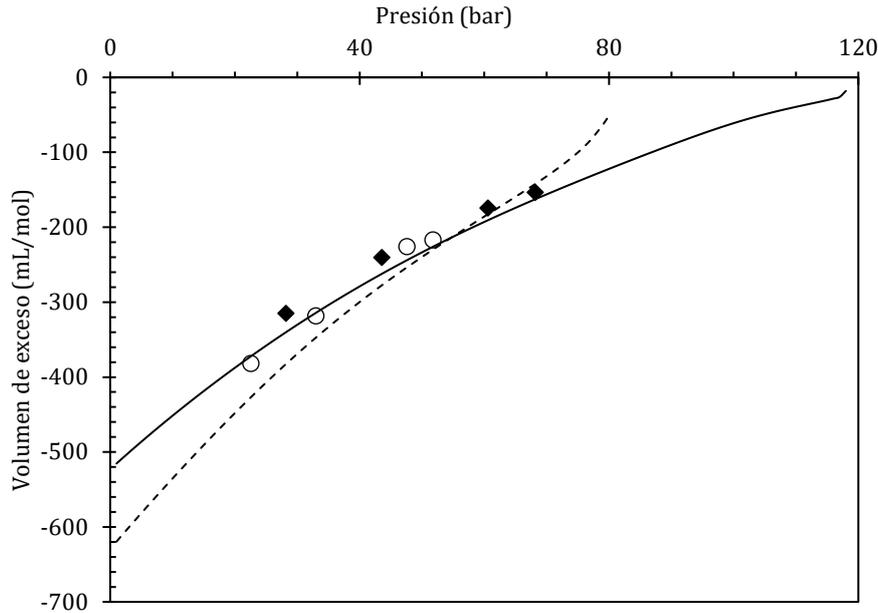


Figura 4.8. Volumen de exceso de líquido saturado a temperatura constante de triacetín + CO₂. Símbolos: datos experimentales a (○) 308K y (◊) 323 K. Líneas: predicción de la GCA-EOS (discontinua) a 308 K y (continua) a 323 K (error relativo promedio 10.2%)

4.3.2. Sistema multicomponente acetatos de glicerol + CO₂

Antes de ensayar este sistema, se identificaron con la GCA-EOS escenarios de fase para distintas composiciones de carga y se encontró una región de inmiscibilidad líquido-líquido a temperaturas inferiores a 305.5 K y alta concentración de CO₂ (mayor a 75 % molar). Dicha región de inmiscibilidad líquido-líquido también se observó posteriormente en la celda de equilibrio. Es importante destacar, que los datos de volumen molar de líquido saturado obtenidos en esta tesis corresponden a la región donde se predice completa miscibilidad en fase líquida (luego corroborado visualmente), esto es en transiciones de fase tipo líquido-vapor. La región de equilibrio líquido-vapor es la que reviste mayor interés en procesos de fraccionamiento. Conocer el límite de miscibilidad parcial es importante para hacer un uso eficiente del solvente en columnas rellenas a alta presión.

La Tabla 4.4 reporta puntos de burbuja y el volumen molar de líquido saturado de la mezcla de acetatos de glicerol saturada con CO₂, los cuales siguen una tendencia similar a los datos reportados para el sistema binario triacetín + CO₂. Sin embargo, la presión de saturación del

sistema multicomponente es más elevada, consistente con la mayor inmiscibilidad que presentan el resto de los sustratos con CO₂. Así, la mezcla de acetatos con 40% molar de CO₂ presenta una presión de burbuja de 45.6 bar a 313.2 K, mientras que el sistema binario triacetin+CO₂ alcanza una presión de 24.4 bar bajo condiciones similares de operación.

Tabla 4.4. Puntos de burbuja y volumen molar de la mezcla acetatos de glicerol + CO₂ medidos en esta tesis.

T (K)	P (bar)	V (mL/mol)	T (K)	P (bar)	V (mL/mol)
X _{CO2} 0.00 (0.00 fracción en peso)			X _{CO2} 0.55 (0.25 fracción en peso)		
298.2	Atmosférica	135.1	298.4	54.9	99.9
303.2	Atmosférica	135.5	308.3	62.6	100.3
308.2	Atmosférica	136.0	313.2	68.1	100.9
313.2	Atmosférica	136.8	318.2	72.5	101.4
318.2	Atmosférica	137.1	323.2	75.7	102.0
323.2	Atmosférica	137.5			
328.2	Atmosférica	138.0			
X _{CO2} 0.28 (0.10 fracción en peso)			X _{CO2} 0.60 (0.29 fracción en peso)		
308.2	29.0	134.0	298.2	60.5	92.6
313.2	31.8	134.0	301.2	62.0	94.0
318.2	33.8	134.0	308.2	66.1	94.8
323.2	36.7	134.5	311.7	71.4	95.3
			313.2	73.1	95.4
			318.2	81.1	96.0
			324.4	87.8	96.8
X _{CO2} 0.40 (0.15 fracción en peso)			X _{CO2} 0.66 (0.35 fracción en peso)		
298.2	39.1	119.0	297.7	62.2	77.3
308.2	44.2	119.5	308.5	78.3	79.9
313.2	45.6	120.0	313.3	88.8	79.6
318.2	50.3	120.3	318.5	100.9	80.0
323.2	53.0	121.0	323.4	110.0	80.3
X _{CO2} 0.51 (0.22 fracción en peso)			X _{CO2} 0.70 (0.40 fracción en peso)		
298.4	45.7	104.4	298.2	63.0	73.3
308.3	57.6	105.1	308.6	83.0	74.8
313.2	60.1	105.5	313.4	97.3	75.5
318.2	64.7	105.6	318.5	115.7	75.6
323.2	65.3	106.8			

Incertidumbre en composición molar de CO₂, 1%, en presión y volumen de ± 0.6 bar (1.02%) y ±2.29 mL/mol (2.23%), respectivamente.

La Figura 4.9 compara puntos de burbuja y volumen molar de la mezcla de acetatos saturada con CO₂ medidos en este trabajo con predicciones de la GCA-EOS de ambas propiedades. Los resultados indican que el modelo predice correctamente el comportamiento de la mezcla

multicomponente para las distintas isothermas. Las predicciones exhiben una desviación promedio en volumen y presión de burbuja de 13.42 % y 15.4 %, respectivamente. Es importante señalar, que este resultado cualitativo es 100 % predictivo, y que para dos de los componentes que forman la mezcla no se dispone de propiedades de componente puro. En cuanto a las propiedades volumétricas, el comportamiento observado es similar al del sistema binario triacetín + CO₂, donde el volumen molar decrece notablemente con la concentración de CO₂, mientras que la temperatura tiene un efecto poco significativo sobre el volumen de líquido saturado del sistema.

En el caso de la isoterma subcrítica (298 K), el modelo predice una región de equilibrio líquido-líquido a altas concentraciones de CO₂. Asimismo, como se muestra en la Figura 4.9, a esta temperatura se registraron tres fases en equilibrio en la celda a 61.6 bar para una carga de CO₂ del 92 % molar. Bajo estas condiciones, en concordancia con los datos experimentales, la GCA-EOS predice equilibrio líquido-líquido-vapor a presiones entre 64.1 y 64.4 bar.

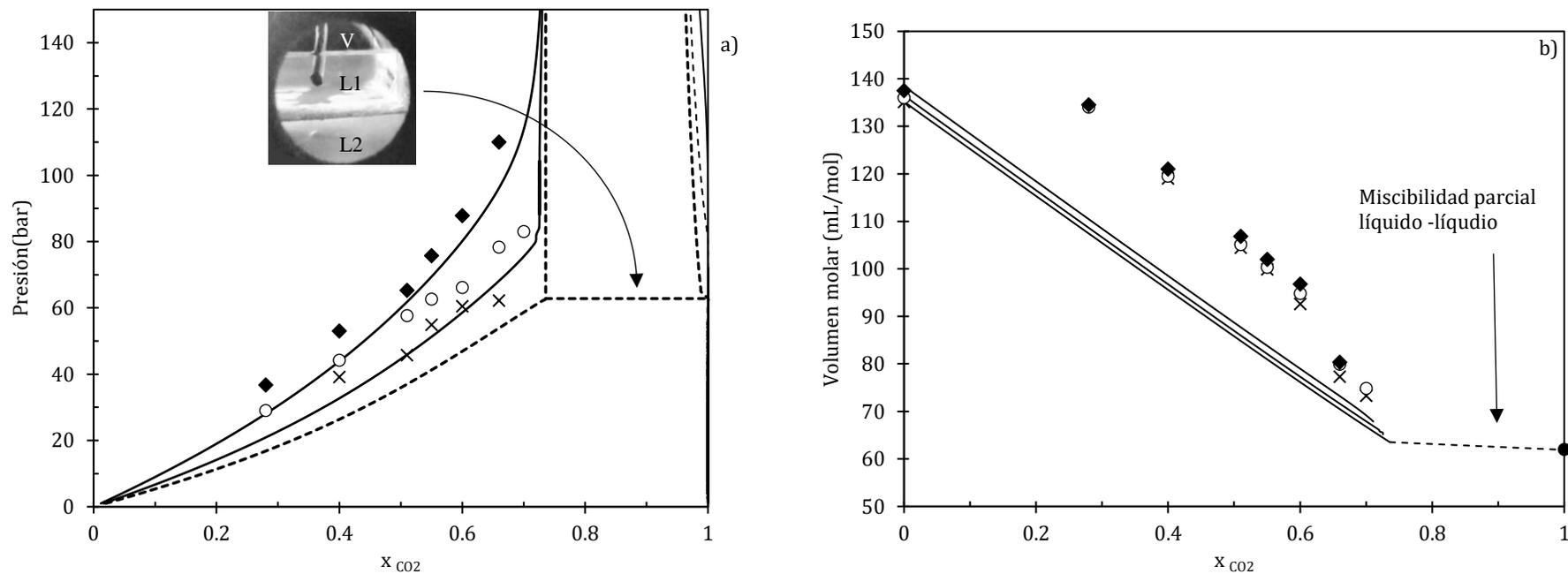


Figura 4.9. Sistema acetatos de glicerol+ CO₂ (x) 298 K, (o) 308 K y (♦)323 K. **a)** Presión de burbuja versus fracción molar de CO₂. Fotografía tomada a la celda a 298 K, 61.6 bar y 0.92 fracción molar global de CO₂ Líneas: predicción de la GCA-EOS (desviación relativa en presión 15.4%). **b)** Volumen molar de líquido saturado versus composición molar de CO₂. Líneas: predicción de la GCA-EOS. Desviación 13.4% volumen molar. (●) Volumen molar de CO₂ puro a 298K.

Al igual que en el sistema triacetín + CO₂, el volumen molar de la mezcla multicomponente presenta un apartamiento notable del volumen de solución ideal. La Figura 4.10 compara el volumen de exceso de líquido saturado experimental con la predicción de la GCA-EOS para las mismas condiciones. Para los datos experimentales, el volumen de mezcla ideal se estima a partir de datos de CO₂ puro a la temperatura y presión experimentales [12] y del volumen molar de la mezcla de acetatos de glicerol medidos en esta tesis por picnometría a presión atmosférica (reportados en la Tabla 4.4), lo que implica, nuevamente, suponer que la presión no tiene efecto significativo sobre el volumen molar del sustrato líquido. Al igual que en el sistema anterior, el volumen en exceso resulta negativo (entre -179 mL/mol a -13.7 mL/mol) en todo el rango de concentración de CO₂ medido. Se observa que, el apartamiento de la solución ideal es menor a mayor temperatura y concentración de CO₂. A modo de ejemplo, el volumen de exceso de la mezcla a 323 K es de -23.2 mL/mol para una concentración de CO₂ del 70 % molar, mientras que con un contenido de 28 % molar el volumen de exceso es de -134 mL/mol. Por su parte, la GCA-EOS predice de manera adecuada esta disminución del volumen en exceso con ambas variables. Incluso, el modelo sigue el comportamiento anómalo de los datos a 308 K, indicando que este comportamiento no es un error experimental, sino la consecuencia de estar a una temperatura de inminente aparición de inmiscibilidad líquido-líquido. Este comportamiento de la isoterma de 308 K, se investigó con más profundidad, mediante un análisis del factor de compresibilidad de las fases presentes en el rango de temperaturas estudiadas.

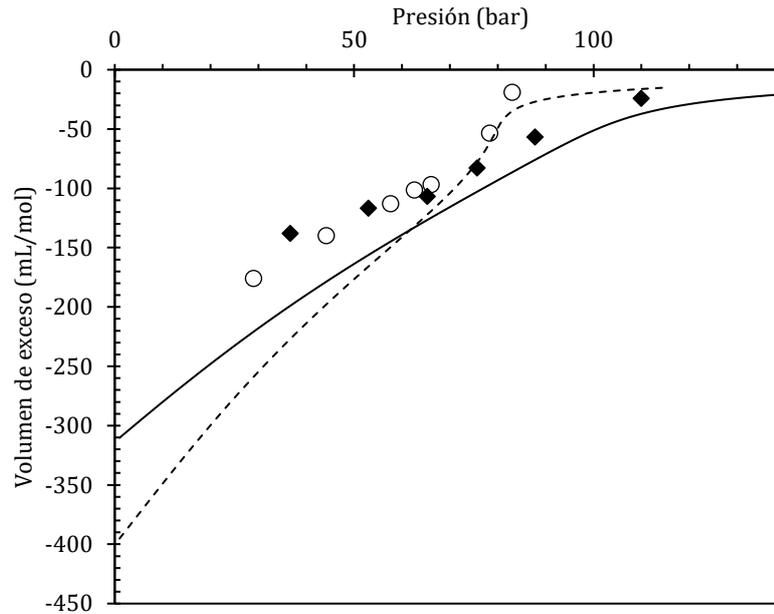


Figura 4.10. Volúmenes de exceso de la mezcla de acetatos de glicerol + CO₂ a dos temperaturas estudiadas. Símbolos: (○) 308K y (◊) 323 K. Líneas: predicción de la GCA-EOS.

La Figura 4.11 muestra la transición del equilibrio de fases de la mezcla a las tres temperaturas ensayadas. En todas las isotermas, a baja presión las fases en equilibrio corresponden a vapor y líquido saturadas. A temperaturas menores a 305.5 K el comportamiento del factor de compresibilidad con la presión revela la aparición de una tercera fase en un pequeño rango de presiones (de amplitud menor a un bar). Esta inmiscibilidad tipo líquido-líquido fue observada experimentalmente a 298 K y es posible predecirla con el modelo a partir de la discontinuidad de la curva correspondiente a la fase densa de esta isoterma en la Figura 4.11. A temperaturas superiores, cercanas a 305 K, no se observa la discontinuidad, manifestando la pérdida de la inmiscibilidad tipo líquido-líquido, pero la curva que representa la fase densa (menores Z) presenta aún un cambio en su pendiente debido a la cercanía de esta temperatura a las que presentan líquido-líquido. A mayores temperaturas (323 K) el comportamiento de esta curva es suave y no se observan cambios de pendientes bruscos.

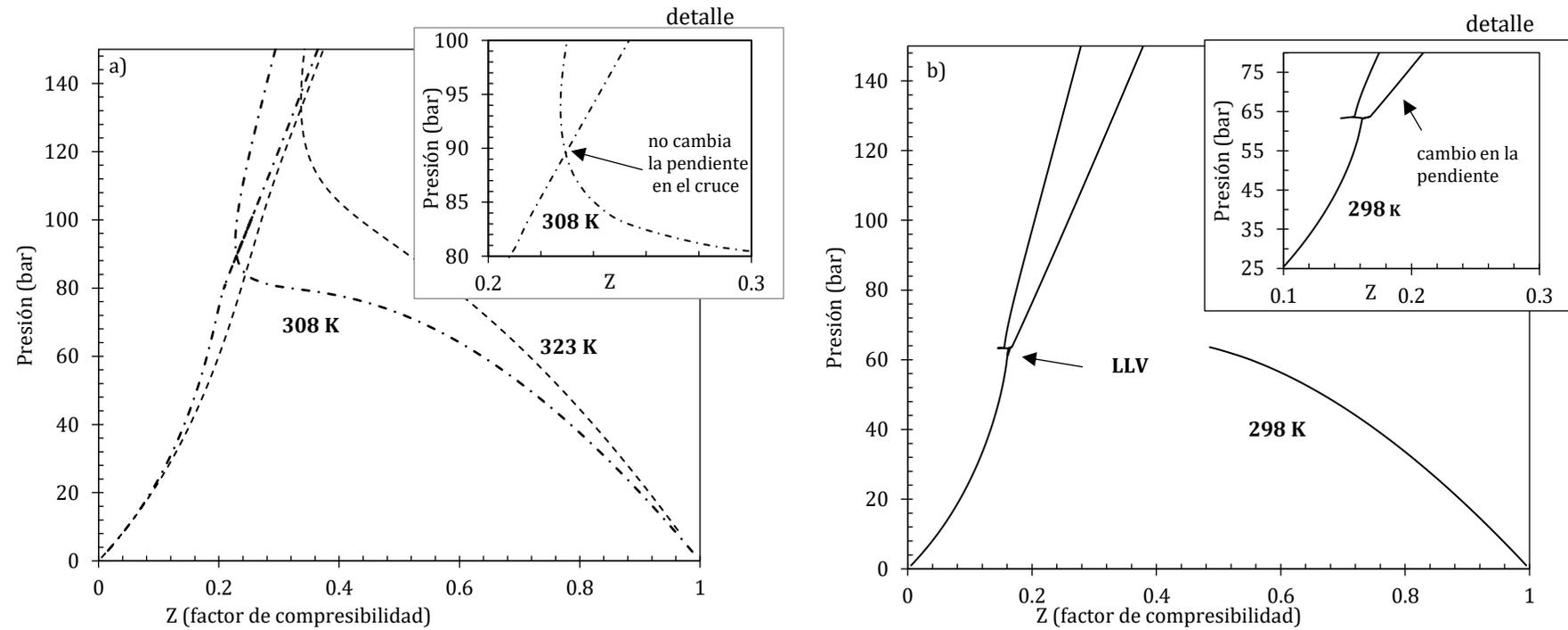


Figura 4.11. Comportamiento de fases del sistema acetatos de glicerol + CO₂ a (línea continua) 298 K, (líneas y puntos) 308 K y (línea discontinua) 323K, con la presión del sistema, predicciones de la ecuación GCA-EOS.

4.4. Referencias

- [1] G.H. Brunner, *Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media Fluid Science and Technology - Volume 1*, first edit, Elsevier Science & Technology Books, 2004.
- [2] S. Peper, J.M.S. Fonseca, R. Dohrn, High-pressure fluid-phase equilibria: Trends, recent developments, and systems investigated (2009–2012), *Fluid Phase Equilib.* 484 (2019) 126–224. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.10.007>.
- [3] E.J. Choi, S. Do Yeo, Critical properties for carbon dioxide + n-alkane mixtures using a variable-volume view cell, *J. Chem. Eng. Data.* 43 (1998) 714–716. <https://doi.org/10.1021/je9800297>.
- [4] M. Stievano, N. Elvassore, High-pressure density and vapor-liquid equilibrium for the binary systems carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-acetone and carbon dioxide- dichloromethane, *J. Supercrit. Fluids.* 33 (2005) 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2004.04.003>.
- [5] J.C. de la Fuente B, T. Fornari, E. Brignole, S. Bottini, Phase equilibria in mixtures of triglycerides with low-molecular weight alkanes, *Fluid Phase Equilib.* 128 (1997) 221–227. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(96\)03174-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(96)03174-3).
- [6] P.E. Hegel, G.D.B. Mabe, M.S. Zabaloy, S. Pereda, E.A. Brignole, Liquid - Liquid - Supercritical Fluid Equilibria for Systems Containing Carbon Dioxide, Propane, and Triglycerides, *J. Chem. Eng. Data.* 54 (2009) 2085–2089. <https://doi.org/10.1021/je800995r>.
- [7] R. Dohrn, J.M.S. Fonseca, S. Peper, Experimental methods for phase equilibria at high pressures., *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 3 (2012) 343–67. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-062011-081008>.
- [8] P.E. Hegel, *Equilibrio entre fases y procesamiento de aceites vegetales con fluidos supercríticos*, Universidad Nacional del Sur, 2007.
- [9] J.C.A. de la Fuente, *Equilibrio entre fases a altas presiones, en mezclas de aceites vegetales con solventes de bajo peso molecular*, Universidad Nacional del Sur, 1994.
- [10] B.N. Taylor, C.E. Kuyatt, NIST Technical Note 1297 1994 Edition, Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results, *Natl. Inst. Stand. Technol.* (1994) 1–20.
- [11] A. Pénélox, E. Rauzy, R. Fréze, A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, *Fluid Phase Equilib.* 8 (1982) 7–23. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)80002-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)80002-2).
- [12] NIST, NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2005. <https://doi.org/https://doi.org/10.18434/T4D303>.
- [13] Design Institute for Physical Properties, BYU-DIPPR®, Project 801 Evaluated Process Design Data, Thermophysical Properties Laboratory: Provo, UT, Am. Inst. Chem. Eng. (2003).
- [14] L.J. Florusse, T. Fornari, S.B. Bottini, C.J. Peters, Phase behavior of carbon dioxide—low-molecular weight triglycerides binary systems: measurements and thermodynamic modeling, *J. Supercrit. Fluids.* 31 (2004) 123–132. <https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2003.10.004>.

Capítulo 5. Viscosidad de acetatos de glicerol saturados con CO₂

5.1. Introducción

Las propiedades fisicoquímicas de las mezclas bajo procesamiento determinan los fenómenos hidráulicos y de transferencia de materia en las diferentes unidades de proceso. Según diferentes autores [1–8], la densidad y la viscosidad se encuentran dentro del grupo de propiedades más relevantes en términos de estudios ingenieriles y el diseño de procesos, en particular para procesos que involucran fluidos supercríticos, debido a la alta sensibilidad de ambas variables a las condiciones operativas [9–11]. Tal como se mostró en el capítulo anterior, sería un error estimar el volumen molar de la mezcla asumiendo solución ideal. Por otra parte, la mezcla a procesar es altamente viscosa. Sin embargo, en la medida que se encuentre saturada con CO₂, su viscosidad se reduce notablemente, beneficio buscado en el procesamiento supercrítico para eliminar resistencias a la transferencia de materia. Lamentablemente, no existen actualmente modelos específicos que permitan predecir cuantitativamente la viscosidad de esta mezcla. Por este motivo, uno de los objetivos de esta tesis es medir experimentalmente la viscosidad de la mezcla de acetatos de glicerol saturada con CO₂.

5.1.1. Revisión bibliográfica de viscosímetros para alta presión

Existen numerosas técnicas para medir la viscosidad, sin embargo, no todas ellas son adecuadas para sistemas a alta presión saturados con gases. A continuación, se hace una breve reseña de técnicas utilizadas en literatura específicamente para medir viscosidad de líquidos saturados con CO₂.

Los viscosímetros disponibles para este objetivo pueden clasificarse en tres tipos principales: i) de cilindro coaxial ii) de torsión; y iii) aquellos que infieren viscosidad por la

resistencia que ofrece el fluido a un objeto vibratorio u oscilante. En el primer tipo, se encuentran los clásicos viscosímetros capilares, en los que la viscosidad del fluido se determina a partir de la ecuación de Hagen-Poiseuille. La operación de un viscosímetro capilar consiste en el bombeo de un fluido de interés a través de un tubo de dimensiones conocidas, en el que se mide la caída de presión. Las mediciones en estos equipos son válidas sólo para bajos valores de Reynolds, ya que se debe asegurar flujo laminar. En este primer grupo, también se encuentran los viscosímetros por caída de bola (o buzo), que son los más usados en aplicaciones de alta presión en la literatura [12–18]. La medición precisa del tiempo de caída del buzo, en un fluido de densidad conocida, permite inferir la viscosidad de dicho fluido. A este tipo de viscosímetro, junto a los capilares, se los clasifica de tubo coaxial porque están encamisados para controlar la temperatura del ensayo con un fluido auxiliar.

El segundo grupo de viscosímetros, también conocidos como viscosímetros rotacionales, de platos paralelos o cilindros concéntricos, permiten medir la viscosidad de un fluido a través del torque requerido para rotar un elemento del equipo a cierta velocidad cuando se encuentra inmerso en el fluido que se examina a temperatura y presión fijas. Este sin dudas es el método más preciso, con modelos comerciales muy reconocidos [19–21] Por ejemplo, Anton-Paar Physical [22] y ThermoFisher Scientific [23] ofrecen reómetros que permiten medir viscosidades a temperaturas hasta 573 K y presiones de 1000 bar (en cámaras de titanio).

En el tercer grupo son numerosas las alternativas constructivas que se han investigado. El equipo de alambre vibrante permite obtener simultáneamente mediciones viscosidad y densidad. Su principio de funcionamiento consiste en medir la fuerza electromotriz (fem) desarrollada por un alambre vibratorio suspendido verticalmente en el fluido, entre los polos de un imán permanente, y tensado por la acción de un peso. Se aplica una corriente alterna a través del cable (o se induce un campo magnético [24]) y se registra la fem a partir

de la que se determina la amortiguación del fluido que es función de su densidad y viscosidad. En los últimos años, a partir de los resultados de la técnica de alambre vibrante, se desarrolló el viscosímetro de cuarzo vibrante [25]. Consiste en una celda de volumen variable con un cristal de cuarzo resonador. La medición de viscosidad se basa en utilizar un sensor piezoeléctrico sumergido en el fluido de medición, aplicar una corriente alterna que genera una fuerza magnética conocida y compararla con la frecuencia de amortiguación del fluido.

Se incluyen en el grupo anterior los viscosímetros de pistón oscilante, que infieren viscosidad midiendo el tiempo que le toma a un pistón (impulsado por un campo electromagnético) trasladarse una distancia específica a través del fluido de medición. Por su parte, el viscosímetro de torsión vibratorio basa su funcionamiento en conocer la amortiguación de un cilindro sumergido en el fluido de medición de manera similar a los viscosímetros oscilatorios de cuarzo [26].

La Tabla 5.1 resume el tipo de equipos que han sido utilizados para medir viscosidad de diversos sistemas saturados con CO₂ (también detallados). La tabla informa para cada método, el rango de temperatura y presión de los datos que se reportan y la referencia donde fueron publicados.

Tabla 5.1. Viscosímetros utilizados en mediciones de sistemas con CO₂ a alta presión

Equipo	Compuesto saturado con CO ₂	Presión max. (bar)	Temperatura (K)	Referencia
<i>Viscosímetros de cilindro coaxial</i>				
Capilar	Metil y etil-oleato, ácidos oleico y linoleico	350	313-333	[27,28]
Caída de objeto	Acetona, etanol, metanol, mezclas de polimetilmetacrilato y acetona, poliestireno, n-butano, mantequilla de cacao, tetrametilensulfona	350	298-498	[12-18].
<i>Viscosímetros rotacionales</i>				
Rotacional (de Couette)	Poliestireno, polietilenglicol, aceite de canola y estearín de canola	140	313-473	[19-21]
<i>Viscosímetro por objeto vibrante u oscilante:</i>				
Alambre vibrante	Escualeno, metano, mezclas de metano y propano	3200	203-473	[29-32]
Cuarzo vibrante	Etiltetradecanoato	250	313-353	[25]
Pistón oscilante	Líquidos iónicos, n-hexano, n-decano, n-tetradecano	1250	298-343	[33-35]
Torsión vibratoria	Polietilenglicol	150	353-373	[26]
Oscilador de frecuencia	Triestearín y aceite de colza	200	353-373	[36]

Los diferentes diseños de viscosímetros presentados en la Tabla 5.1 presentan limitaciones y ventajas constructivas detalladas en el trabajo de Dickmann [37]. En general, es importante la determinación de los rangos operativos de presión y temperatura. Como se mencionó, los viscosímetros capilares necesitan de un exhaustivo control del caudal (constante y bajo), lo cual conlleva la implementación adicional de un sistema de control de esta variable. En particular, los equipos rotacionales necesitan sellos particulares que permitan la rotación de un eje a alta presión. Si bien estos equipos son técnicamente reconocidos, el costo es una limitación importante a la hora de adquirir una unidad de estas características. Por su parte, los viscosímetros de pistón oscilante, sólo proveen datos en un rango de viscosidad limitado asociado a la magnetización efectiva del sistema y requieren equipos auxiliares complejos. Por último, los viscosímetros de caída corporal son de construcción simple (comparado con las otras propuestas de diseño) y permiten mediciones a media y alta presión. En este caso la precisión necesaria en el equipo radica en conocer con exactitud los tiempos de caída del objeto. Son equipos que permiten medir

en diferentes rangos de viscosidad modificando el buzo de caída tal como demostró Irving y col [38].

En esta tesis, se selecciona la técnica de caída de objeto para medir la viscosidad de la mezcla de acetatos de glicerol saturada con CO₂, en un equipo construido en talleres propios. En cuanto a la región operativa, está definida por resultados previos que indican que diacetín y triacetín pueden ser extraídos de la mezcla de acetatos de glicerol trabajando a presiones de 100 bar en el rango de temperaturas entre 300 K y 320 K. En este capítulo, también se modelan los nuevos datos de viscosidad reportados proponiendo modificaciones a la ecuación clásica de Litovitz [39] para incorporar la dependencia de la viscosidad con la concentración de CO₂.

5.2. Materiales y métodos

5.2.1. Materiales

Los materiales utilizados en este capítulo están descriptos de manera detallada en el Capítulo 3 de esta tesis. Brevemente, consisten en CO₂ 99.99% en peso (N40 alta pureza, contenido de agua < 50 ppm, Air Liquide, Bahía Blanca), una mezcla de acetatos de glicerol, provista por Sigma Aldrich (Buenos Aires, Argentina) de composición detallada en la Tabla 3.1 y triacetín (99% en peso, FLUKA).

5.2.2. Equipo experimental y procedimiento

En el marco de esta tesis se puso en marcha un viscosímetro de tipo caída de bola diseñado y construido en el laboratorio de Alta Presión de PLAPIQUI, en colaboración con el Laboratorio de Electrónica de la UAT-CONICET (CCT-Bahía Blanca). La temperatura y presión de operación máxima es 383 K y 200 bar, respectivamente. La Figura 5.1 muestra una fotografía del equipo y un esquema de la configuración del sistema. El diseño del equipo fue realizado en base a equipos detallados previamente en la literatura [14,40].

El viscosímetro consiste en un tubo principal de acero inoxidable 316 (1170 mm de longitud y 10.5 mm de diámetro interno), en el que se aloja el fluido de medición y un buzo ferromagnético. Es importante que el sistema presente una longitud de caída larga para lograr medir el tiempo de recorrido con buena resolución, sobre todo para usar el viscosímetro en rangos de baja viscosidad [41]. El tubo de caída es concéntrico a una camisa de calefacción conectada a un baño termostático circulante frío/calor (Cole-Parmer PolyStat@, 253-373 K, 6 L de reservorio, con bombeo forzado). Una termocupla tipo K, localizada en el fondo del tubo, y conectada a un lector (Testo 735-2, ± 0.1 K) permite conocer la temperatura dentro del equipo (sistema calibrado con baño de bloque seco Fast-cal médium Isotech). En la parte superior del equipo, se encuentra instalado un manómetro (Winters, 0-200 bar, $\pm 1\%$ fondo de escala) calibrado con balanza de pesos muertos (FLUKE P3224-3) para el rango operativo. Por otra parte, tres bobinas de cobre (5 vueltas de cobre por bobina), LVDT por sus siglas en inglés (Linear Variable Differential Transformer), instaladas a lo largo del tubo de forma equidistante, permiten conocer el tiempo de caída del buzo magnético. Estas bobinas, distanciadas a 186.5 mm entre ellas, están conectadas a una unidad registradora que permite conocer el tiempo de caída (detección entre 0.001 y 30 s) con una precisión de ± 1 ms. Para tiempos de caída mayores a 30 s, el equipo no registra el tiempo, pero muestra una señal de paso, por lo que permite registrar manualmente con el uso de un cronómetro. El equipo diseñado se encuentra ensamblado a una estructura que asegura su alineación durante la operación, lo que Irving y Barlow [38], afirman es fundamental para asegurar una caída del buzo perfectamente vertical por gravedad (y evitar movimientos aleatorios entre las paredes del tubo).

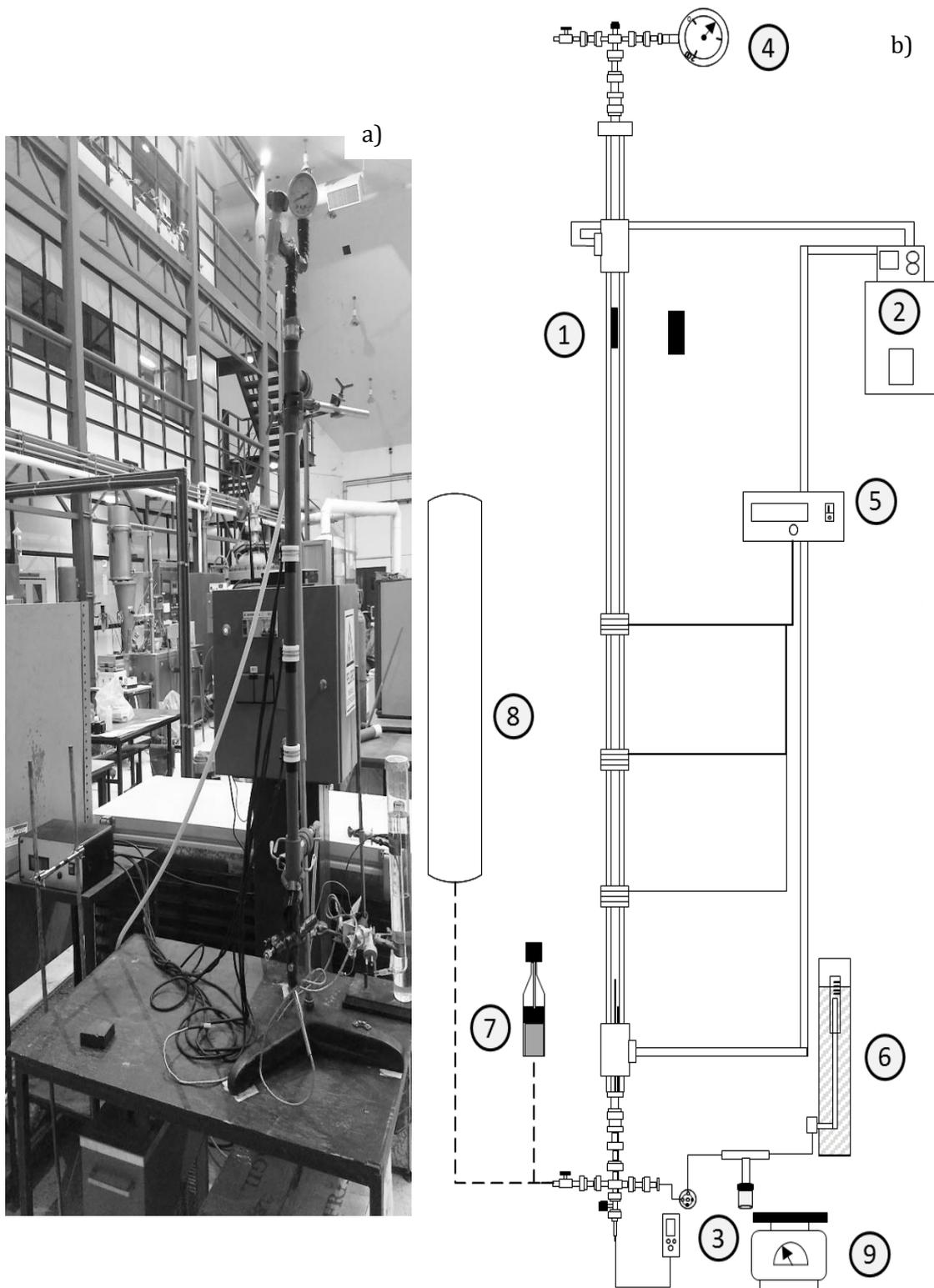


Figura 5.1. **a)** Fotografía del viscosímetro de alta presión. **b)** Configuración esquemática del sistema del viscosímetro de alta presión: (1) buzo magnético, (2) baño termostático, (3) sensor de temperatura, (4) sensor de presión, (5) registrador del tiempo de caída, (6) totalizador de gas, (7) jeringa de alimentación de acetatos de glicerol, (8) reservorio de CO₂, (9) balanza

La Figura 5.2 muestra la fotografía y esquema con dimensiones de la pieza (buzo) cuyo tiempo de caída en el tubo principal permite inferir la viscosidad. El buzo de 35 mm de largo total, consiste en dos cilindros magnéticos de ferrita cerámica y acero inoxidable 416 que le dan una densidad global de 6.431 g/mL (ρ_s , densidad del sólido). La relación entre el diámetro del buzo y el diámetro del tubo de caída es mayor a 0.93, para evitar caídas excéntricas durante la operación, relación que respeta sugerencias de trabajos anteriores [38,40,42]. La unidad constituida por el tubo principal, las conexiones de alimentación, válvulas y accesorios en el equipo, son de acero inoxidable 316, apto para alta presión, y son no-magnetizables.

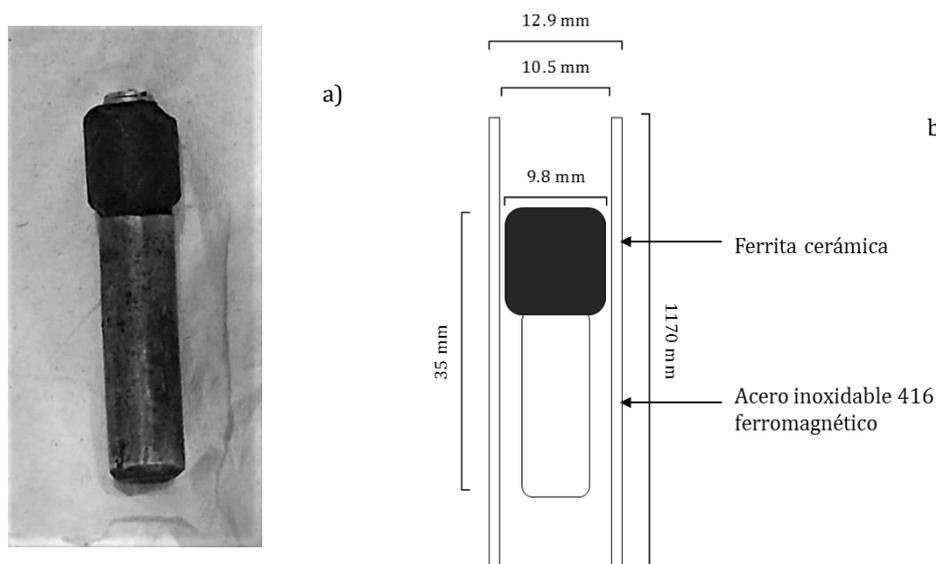


Figura 5.2. Buzo. **a)** Fotografía. **b)** Esquema del buzo y tubo de caída

El volumen interno del equipo (85.21 mL) es determinado mediante carga de masas conocidas de CO₂ a presión y temperaturas fijas, y por comparación con el comportamiento temperatura-presión de isocoras de CO₂ extraídas de NIST [43] (ver Capítulo 4 para más detalles de este procedimiento). En este caso, el volumen interno se determina en 10 ensayos sucesivos con una desviación máxima de 1.50 mL (1.7%).

En cuanto al procedimiento experimental, al igual que en celdas de equilibrio, el mismo inicia con la purga del equipo con CO₂ (circulación de fondo a tope del tubo) y posterior alimentación de acetatos de glicerol (en condiciones normales de P y T). La mezcla líquida

se alimenta con una jeringa convencional de 25 mL por la válvula del fondo del equipo. Y la masa cargada se determina por diferencia de peso de la jeringa en una balanza A&D modelo FX-3000i (máximo 3200g \pm 0.01g). A continuación, se controla la temperatura el baño a 283 K para facilitar la carga del CO₂ licuado a través de la válvula inferior. El CO₂ cargado en cada ensayo se determina también por diferencia de peso del reservorio de carga en la misma balanza. Estas determinaciones gravimétricas permiten fijar de manera práctica y aproximada la concentración del sistema.

Una vez finalizada la carga de sustratos y solvente, el control del baño termostático se fija a la temperatura deseada en el ensayo. Utilizando un imán permanente por fuera del equipo, se agita el sistema moviendo el buzo interno en sucesivas ocasiones y promoviendo también a homogeneizar la temperatura interna. El equipo se mantiene a temperatura y presión constante (de lectura directa en el manómetro del tope del equipo) por al menos 6 horas, a partir de este tiempo de estabilización, se realizan 10 mediciones de tiempo de caída, y dos horas más tarde, se repiten otras 10 mediciones. Luego de sucesivos ensayos, se identificó una incertidumbre promedio en el tiempo de caída de 10 ms.

Al igual que en la técnica empleada para medir puntos de burbuja, luego de las mediciones del tiempo de caída, se muestrea la solución líquida de interés mediante una válvula HPLC Rheodyne con lazo externo de 100 μ L, ubicada en el fondo del equipo. La salida de esta válvula se encuentra acoplada a una trampa de líquido (que permite determinar el contenido de sustrato en balanza analítica), y también un totalizador de gas a condiciones ambiente, el cual permite medir el contenido de CO₂ presente en la muestra. En esta tesis se midieron viscosidades de triacetín y de mezclas de acetatos de glicerol saturados con CO₂ a cinco temperaturas en el rango de 298 K - 323 K.

5.2.3. Calibración del viscosímetro

La relación entre la viscosidad de un fluido (μ) y el tiempo de caída (t) de una pieza en el mismo se encuentra documentada en la literatura [40,41] y se refiere a la siguiente ecuación:

$$\mu = k(\rho_s - \rho)t \quad 5.1$$

donde ρ_s y ρ son las densidades conocidas del sólido y del fluido, respectivamente.

La teoría de medición de viscosidades a partir de tiempos de caída se desarrolló durante el siglo pasado y fueron Lohrenz y col [44] quienes detallaron la relación entre μ y tiempo de caída. Para el caso particular del flujo anular en caída, una relación de diámetro de buzo a diámetro de tubo mayor a 0.93 minimiza los efectos de pérdida de excentricidad en la caída por posible formación de vórtices entre la pieza libre y el tubo. La constante k puede obtenerse por medio de ecuaciones que involucran las dimensiones del equipo para un buzo perfectamente cilíndrico [44,45]. Sin embargo, lo más frecuente es que este valor no sea constante ni determinado de forma teórica. Normalmente, la constante k es reemplazada por una función K del equipo, que a priori es dependiente del tiempo de caída del buzo, y se calibra midiendo fluidos de viscosidad y densidad conocida. Por ejemplo, Sen y Kiran [40], en mediciones de hidrocarburos, reportaron que para tiempos de caída breves la constante de calibración es función del tiempo de caída. En este caso, observan que la función K tiene una dependencia lineal con el tiempo.

$$K = at + b \quad 5.2$$

$$\mu = \{K(t)\}(\rho_s - \rho) \quad 5.3$$

En esta tesis, el viscosímetro se calibra con dos fluidos de referencia, de viscosidad conocida (glicerol y triacetín), en un rango de temperatura mayor al operativo en este estudio. Se eligen estos fluidos para calibrar rangos de alta velocidad de caída (triacetín caliente), intermedia (triacetín a baja temperatura) y de alta viscosidad (glicerol y triacetín, este último a muy baja temperatura). La función K (Ec. 5.2) se correlaciona a partir de la

densidad y viscosidad de referencia de ambos compuestos obtenidas de la base de datos DIPPR [46]. La Figura 5.3 muestra la calidad de la regresión obtenida a partir de los datos de glicerol y triacetín.

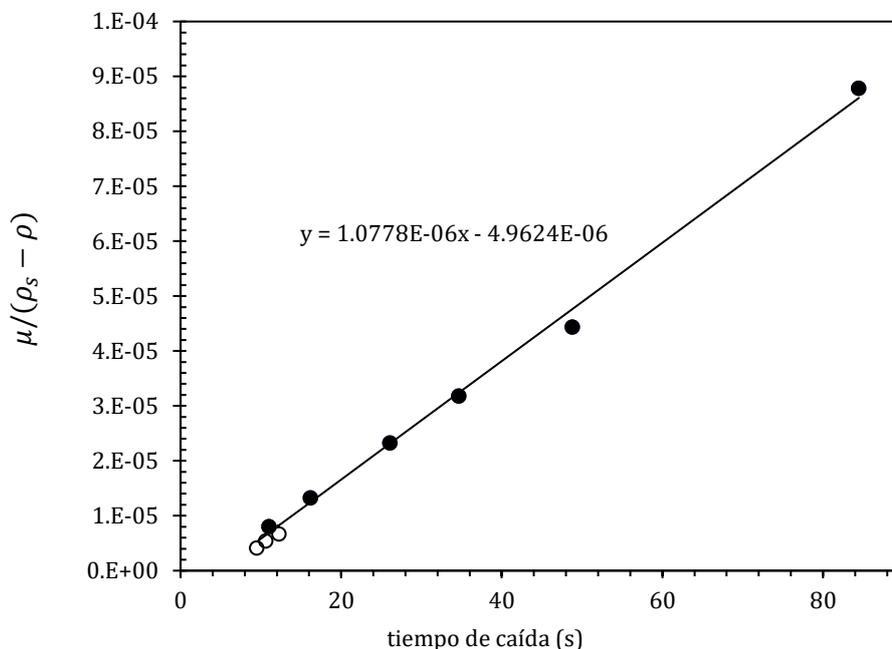


Figura 5.3. Relación de la viscosidad de (●) glicerol y (○) triacetín y diferencia de densidades versus el tiempo de caída en el viscosímetro. $R^2 = 0.99622$

La Tabla 5.2 muestra las tres funciones de K a partir de las regresiones de los datos de viscosidad, el rango de tiempo de caída, los coeficientes de regresión obtenidos, el fluido de calibración y el rango de viscosidades al que corresponden cada regresión. Como puede observarse, para tiempos de caída menores a 90 segundos se observa un comportamiento lineal de K con el tiempo.

Tabla 5.2. Calibración del viscosímetro. K para distintos rangos de tiempos de caída. Densidades y viscosidades de compuesto puro obtenidas en DIPPR [46]

t (s)	Funcionalidad de K (Pa.s/(kg/m ³))	R ²	Fluido de calibración	T (K)	μ (Pa.s)	ρ (kg/m ³)
0 - 2	$2.2 \cdot 10^{-7} t$	0.995	Triacetín	345-355	0.004-0.0042	1097-1108
1.5-10	$3.824 \cdot 10^{-7} t - 2.279 \cdot 10^{-8}$	0.997	Triacetín	298-338	0.004-0.0162	1116-1150
10 - 90	$1.079 \cdot 10^{-6} t - 5.186 \cdot 10^{-6}$	0.996	Glicerol y Triacetín	288-348	0.010-0.450	1140-1252

5.2.4. Modelado matemático de viscosidad de mezclas saturadas con CO₂

El objetivo de esta sección es proponer un modelo que permita evaluar la consistencia de los datos medidos y contar con una herramienta robusta para la interpolación de datos experimentales al momento de diseñar la columna de fraccionamiento. En particular, el interés es desarrollar un modelo que permita evaluar la dependencia de la viscosidad de la fase refinado con la temperatura y la concentración de CO₂ (x_{CO_2}). Para evaluar si la dependencia de la viscosidad con la temperatura es adecuada, los datos experimentales medidos en esta tesis se correlacionan siguiendo el modelo de Litovitz [39]. Este autor propone modificar la clásica dependencia del logaritmo de la viscosidad con la inversa de la temperatura, propuesta por Eyring [47], para correlacionar mejor la viscosidad de líquidos polares. Para ello, vincula el logaritmo de la viscosidad con la inversa de la temperatura elevada al cubo (Ecuación 5.4).

$$\mu = a \exp (b/RT^3) \quad 5.4$$

En base a los resultados de la ecuación de Litovitz [39], esta tesis propone incorporar la dependencia con la composición a través de una traslación del efecto de la temperatura, función de la densidad:

$$\mu = A e^{\left(\frac{B}{T-C(x_{CO_2})}\right)^3} \quad 5.5$$

En la Ecuación 5.5 los valores de A y B se mantienen constantes para cada sistema estudiado. En el modelo propuesto, la traslación de la temperatura se realiza a través del parámetro C, que es una función polinómica de la concentración de CO₂. Es importante destacar que este modelo semi-empírico tiene validez en el rango donde se han correlacionado los datos experimentales, y no se recomienda su uso para extrapolar datos a otras condiciones de temperatura y concentraciones de CO₂.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Sistema binario triacetín + CO₂

La Tabla 5.3 reporta los valores experimentales de viscosidades (μ) de mezclas binarias triacetín + CO₂ a las presiones de burbuja del sistema. Se observa que la viscosidad decrece acentuadamente tanto con la temperatura, como con el aumento en la concentración de CO₂. La Figura 5.4 muestra el comportamiento de la viscosidad con la temperatura para distintas composiciones del sistema bajo estudio. El modelo de Litovitz [39] representa adecuadamente las viscosidades medidas, ya que el logaritmo de las viscosidades muestra ser lineal con la inversa de la temperatura al cubo. La dependencia de la viscosidad con la temperatura es menos pronunciada para mezclas que contienen más de 60% mol/mol de CO₂, es decir, el aumento de la temperatura operativa sólo promueve leves reducciones en la viscosidad del sistema.

Tabla 5.3. Viscosidades de líquido saturado de triacetín + CO₂ medidas.

Temperatura (K)	Presión (bar)	μ (mPa.s)	Temperatura (K)	Presión (bar)	μ (mPa.s)
<i>X_{CO2} = 0.42 (0.13 fracción en peso)</i>			<i>X_{CO2} = 0.63 (0.26 fracción en peso)</i>		
298.2	19.8	5.77±0.078	298.2	39.3	2.83±0.012
308.2	24.4	4.65±0.097	308.2	47.6	2.59±0.011
313.2	26.8	4.39±0.009	313.2	51.1	2.51±0.001
318.2	28.7	3.91±0.013	318.2	56.8	2.40±0.003
323.2	30.9	3.52±0.012	323.2	60.6	2.36±0.001
<i>X_{CO2} = 0.50 (0.17 fracción en peso)</i>			<i>X_{CO2} = 0.68 (0.30 fracción en peso)</i>		
298.2	22.7	5.16±0.019	298.2	46.0	2.59±0.013
308.2	29.9	4.24±0.013	308.2	50.1	2.45±0.010
313.2	33.4	3.85±0.013	313.2	55.2	2.34±0.011
318.2	35.8	3.55±0.009	318.2	60.0	2.29±0.011
323.2	39.0	3.27±0.006	323.2	65.1	2.26±0.010
<i>X_{CO2} = 0.56 (0.202 fracción en peso)</i>					
298.2	27.3	4.52±0.021			
308.2	35.9	3.85±0.006			
313.2	39.8	3.42±0.020			
318.2	43.2	3.31±0.008			
323.2	47.0	3.11±0.004			

Incertidumbre en la composición de CO₂ 1%

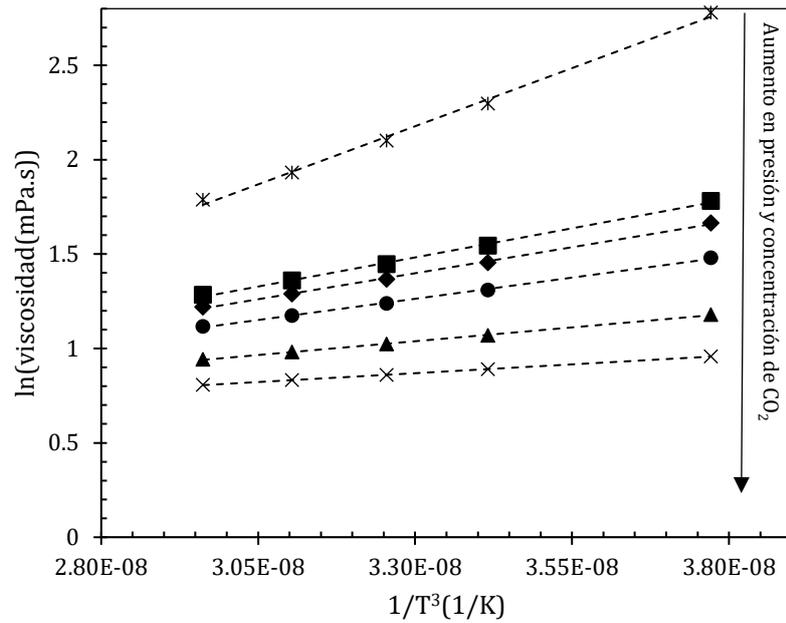


Figura 5.4. Comportamiento del logaritmo natural de la viscosidad de triacetín + CO₂ versus 1/T³, relación propuesta por Litovitz [39]. Símbolos: datos experimentales de esta tesis o referencia. (*)0.00 (DIPPR [48]), (■) 0.42, (◆) 0.50, (●) 0.55, (▲) 0.63 y (×) 0.68 concentración molar de CO₂. Líneas: Ecuación de Litovitz original, ajustada para cada isopleta.

La Figura 5.5 muestra el desempeño del modelo modificado de Litovitz, con la incorporación de dependencia con la concentración de CO₂ a través de un tercer parámetro (C). Esta correlación permite describir los datos con una desviación promedio de 3.36%. Los parámetros de este modelo se detallan en la Tabla 5.4 y el comportamiento del parámetro C con la concentración de CO₂ se ilustra luego, junto al resultado obtenido para el del sistema acetatos de glicerol + CO₂ (ver Figura 5.8 de la siguiente sección).

Tabla 5.4. Parámetros de la ecuación de Litovitz modificada (Ecuación 5.5) para correlacionar las viscosidades de líquido saturado de mezclas triacetín + CO₂

A (mPa.s)	1.552
B (K ³)	165.02
C (K)	$-1416.8 * x_{CO_2}^4 + 976.2 * x_{CO_2}^3 + 7.793 * x_{CO_2}^2 - 129.87 * x_{CO_2} + 173.51$

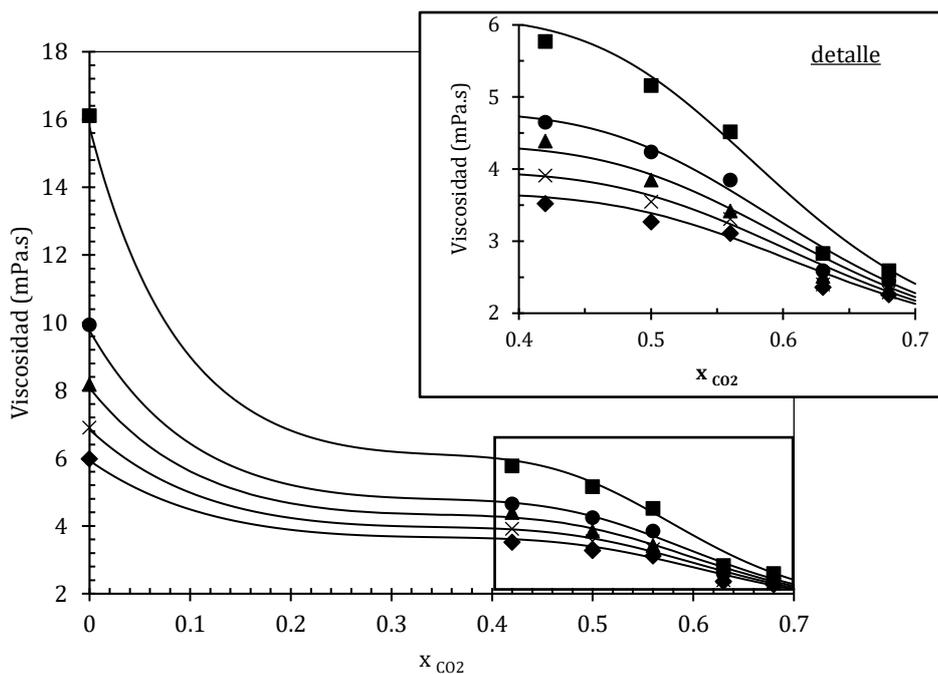


Figura 5.5. Viscosidad del sistema binario triacetín + CO₂. Datos experimentales a: (■) 298 K, (●) 308 K, (▲) 313 K, (×) 318 K, (◆) 323 K. Líneas: Modelo Litovitz modificado, (desviación relativa promedio 3.36%).

Vale la pena resaltar que la correlación propuesta de Litovitz es válida para el rango de concentración de CO₂ de las mediciones experimentales. Además, se consideraron los valores de viscosidad de triacetín puro como referencia para hallar los parámetros propuestos. Debido a la abrupta caída en la viscosidad del sistema binario entre 0 y 30% de concentración molar de CO₂, el modelo debe considerarse una estimación cualitativa en este rango, mientras que para el rango entre 40 y 70% las predicciones tienen valor cuantitativo (con desviaciones promedio menores al 3.76%).

5.3.2. Sistema multicomponente acetatos de glicerol + CO₂

La Tabla 5.5 muestra las viscosidades de la mezcla de acetatos de glicerol saturada con CO₂ a alta presión medidas en esta tesis. Al igual que en la mezcla anterior, la viscosidad decrece notablemente con la temperatura y con el aumento de concentración de CO₂ en el sistema. En este caso, como determinan sus puntos de burbuja, las presiones de trabajo fueron mayores en relación al sistema triacetín + CO₂.

Los valores de viscosidad de la Tabla 5.5 varían notablemente a presiones menores a 70 bar, en el rango de temperatura analizado en esta tesis (≈ 13.1 mPa.s a 298 K y 36 bar a ≈ 2.4 mPa.s a 323 K y 65 bar). A presiones mayores a 70 bar, la reducción en la viscosidad de las mezclas con la temperatura es menos notable. Este mismo resultado puede verse reflejado en la Figura 5.6, donde la viscosidad disminuye con la concentración de CO₂, pero esta tendencia se atenúa a concentraciones mayores al 50 % molar de CO₂.

Tabla 5.5. Viscosidades de líquido saturado de la mezcla de acetatos de glicerol + CO₂ medidas en esta tesis.

Temperatura (K)	Presión (bar)	μ (mPa.s)	Temperatura (K)	Presión (bar)	μ (mPa.s)
<i>x_{CO2} 0.00 (0.00 fracción en peso.)</i>			<i>x_{CO2} 0.49 (0.21 fracción en peso)</i>		
293.2	Atmosférica	112.87±1.176	298.2	46	8.39±0.096
298.2	Atmosférica	79.34±0.443	308.2	56	5.29±0.045
303.2	Atmosférica	47.99±0.723	313.2	59	4.57±0.040
308.2	Atmosférica	34.10±0.374	318.2	63	3.81±0.020
313.2	Atmosférica	19.12±0.355	323.2	65	2.41±0.043
318.2	Atmosférica	14.32±0.105			
328.2	Atmosférica	8.97±0.058			
<i>x_{CO2} 0.36 (0.13 fracción en peso)</i>			<i>x_{CO2} 0.56 (0.26 fracción en peso)</i>		
298.2	36	13.13±0.176	298.2	55	2.14±0.036
308.2	39	8.48±0.050	308.2	63	1.99±0.030
313.2	41	7.22±0.074	313.2	68	1.97±0.023
318.2	44	6.18±0.052	318.2	72	1.91±0.041
323.2	47	5.43±0.025	323.2	76	1.90±0.024
<i>x_{CO2} 0.42 (0.17 fracción en peso)</i>			<i>x_{CO2} 0.59 (0.28 fracción en peso)</i>		
298.2	40	11.62±0.133	298.2	61	1.05±0.034
308.2	46	7.51±0.045	308.2	66	0.99±0.021
313.2	48	6.10±0.074	313.2	73	0.96±0.018
318.2	52	5.39±0.034	318.2	81	0.96±0.025
323.2	55	4.98±0.022	323.2	88	0.92±0.020
<i>x_{CO2} 0.46 (0.19 fracción en peso.)</i>			<i>x_{CO2} 0.63 (0.31 fracción en peso.)</i>		
298.2	44	10.34±0.059	298.2	62	0.97±0.018
308.2	50	6.79±0.060	308.2	71	0.97±0.018
313.2	54	5.75±0.056	313.2	80	0.95±0.012
318.2	58	4.57±0.032	318.2	91	0.94±0.015
323.2	61	3.86±0.053	323.2	99	0.91±0.015

Incertidumbre de 1% en la composición molar de CO₂

La Figura 5.6 muestra que los datos del sistema acetatos de glicerol + CO₂ siguen la tendencia del modelo de Litovitz [39] de la misma manera que los datos del sistema binario

con triacetín. En este sistema, también se observa un cambio en el comportamiento de la viscosidad al superar concentraciones del 50% en CO₂. Para mezclas que presentan mayor concentración de solvente, el efecto de la temperatura sobre la viscosidad se ve atenuado notablemente.

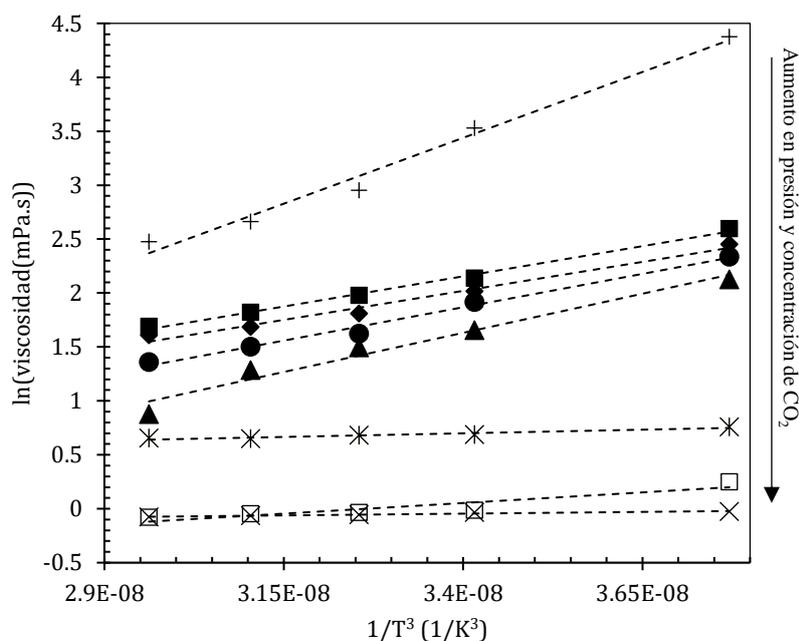


Figura 5.6. Logaritmo natural de la viscosidad versus $1/T^3$, relación propuesta por Litovitz [39]. Símbolos: (+)0.00, (■) 0.36, (◆) 0.42, (●) 0.46, (▲) 0.49, (*) 0.56, (×)0.59 y (□) 0.63 composición molar de CO₂. Líneas: Ecuación original propuesta por Litovitz, ajustada para cada isopleta.

Un comportamiento similar de la viscosidad y la presión operativa fue reportado para aceites de pescado y aceites vegetales saturados con CO₂ [21,49] (como se observó previamente en el estudio de puntos de burbuja, la presión de saturación está directamente relacionada con la concentración de CO₂). Seifried y Temelli [49] midieron viscosidades de aceites de pescado saturado con CO₂ y observaron que la viscosidad de este sistema disminuye con el aumento de presión, efecto que luego se atenúa hasta llegar a valores que parecen constantes (en ese sistema las viscosidades toman valores cercanos a 2.6 mPa.s a partir de los 90 bar, a 313 K). La misma atenuación fue observada por Jenab y Temelli [21] en la viscosidad de aceite de canola saturado con CO₂ a temperaturas entre 313 K y 348 K. Para el sistema con aceite de canola + CO₂, a presiones mayores a 80 bar, la variación de la

viscosidad con la temperatura se reduce notablemente y los valores se estabilizan entre 4 y 5 mPa.s dependiendo de las condiciones operativas.

Por último, la Figura 5.7 muestra que el modelo de Litovitz modificado permite reproducir la viscosidad de la mezcla de acetatos de glicerol saturada con CO₂ como una función de la temperatura y concentración de CO₂. Los parámetros del modelo se reportan en la Tabla 5.6. De la misma manera que para triacetín + CO₂ los parámetros A y B dependen del sistema de estudio y el C tiene una funcionalidad polinomial con la concentración. En este caso, para ajustar la dependencia del parámetro C con la composición de CO₂ se inicializa el optimizador con los parámetros obtenidos para el sistema binario triacetín + CO₂. La Figura 5.8 muestra que las correlaciones presentan el mismo comportamiento global y sólo difieren a altas concentraciones de CO₂, donde la viscosidad del sistema con acetatos de glicerol baja más rápidamente. En este caso, el modelo de Litovitz modificado presenta una desviación promedio con los datos de 10.2%, mayor a la obtenida para el sistema binario triacetín + CO₂. Es importante resaltar que en el caso de mezclas de acetatos saturadas con CO₂, se midieron viscosidades por debajo de 1mPa.s, cerca del límite de detección de la técnica experimental. Los parámetros de la Tabla 5.6 se correlacionaron con datos en el rango de concentraciones de 35 % a 68 % molar de CO₂. Como en el caso del sistema binario, se tuvo en cuenta la viscosidad de la mezcla de acetatos sin CO₂ como valor de referencia, lo que equivale a considerar el límite físico del valor de la viscosidad. Sin embargo, la correlación no tiene validez entre dicho límite y la concentración de 35% de CO₂, ya que para ello hace falta incorporar más datos experimentales.

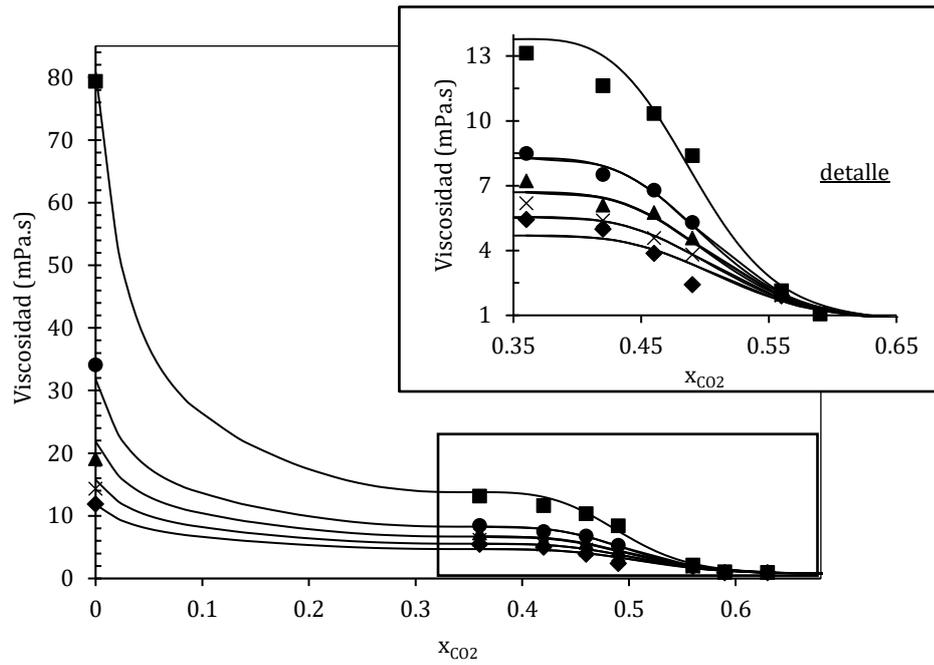


Figura 5.7. Viscosidades de la mezcla acetatos de glicerol + CO₂ versus composición molar de CO₂. Símbolos: (■) 298 K, (●) 308 K, (▲) 313 K, (×) 318 K, (◆) 323 K. Líneas: Modelo de Litovitz modificado (desviación relativa promedio: 10.2%)

Tabla 5.6. Parámetros de la ecuación de Litovitz modificada (Ecuación 5.5) para correlacionar las viscosidades de líquido saturado de mezclas de acetatos de glicerol + CO₂

A (mPa.s)	0.710
B (K ³)	221.27
C (K)	$-19724 * x_{CO_2}^5 + 21900 * x_{CO_2}^4 - 8943.9 * x_{CO_2}^3 + 1778.3 * x_{CO_2}^2 - 233.3 * x_{CO_2} + 166.43$

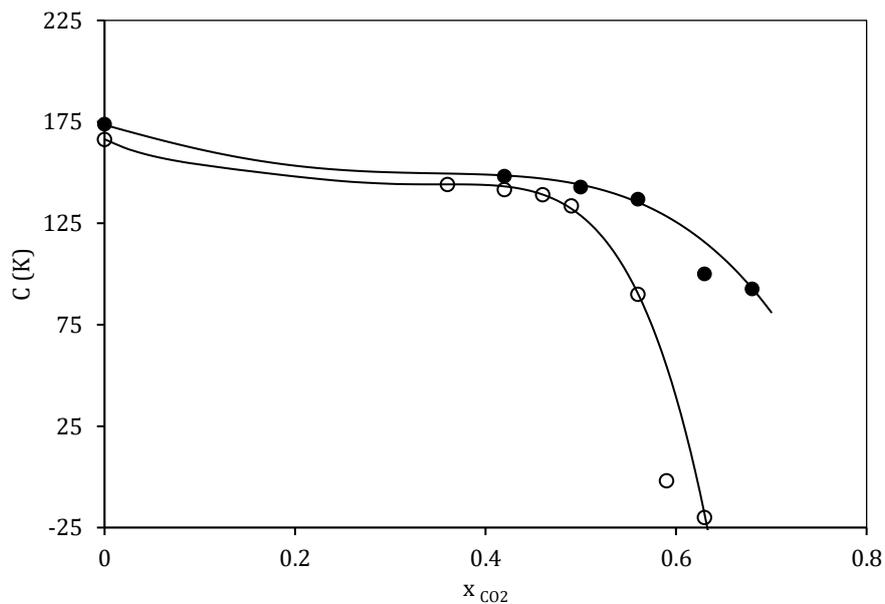


Figura 5.8. Parámetro C como función de la concentración de CO₂. Puntos llenos y huecos, corresponden a los valores óptimos de C para la correlación de Litovitz a composición constante de CO₂ + triacetín y CO₂ + acetatos de glicerol, respectivamente. Líneas: polinomios de tendencia de la Tabla 5.4 y Tabla 5.6 obtenidos por regresión de cuadrados mínimos

5.4. Referencias

- [1] M. Mukhopadhyay, *Natural extracts using supercritical carbon dioxide*, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 2000.
- [2] G. Brunner, *Supercritical fluids: technology and application to food processing*, *J. Food Eng.* 67 (2005) 21–33. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.060>.
- [3] U. Fleck, C. Tiegs, G. Brunner, Fractionation of fatty acid ethyl esters by supercritical CO₂: High separation efficiency using an automated countercurrent column, *J. Supercrit. Fluids.* 14 (1998) 67–74. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00100-4](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00100-4).
- [4] D. Song, A.F. Seibert, G.T. Rochelle, Mass Transfer Parameters for Packings: Effect of Viscosity, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 718–729. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04396>.
- [5] A. Bejarano, P.C. Simões, J.M. del Valle, Fractionation technologies for liquid mixtures using dense carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 107 (2016) 321–348. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.09.021>.
- [6] O.J. Catchpole, J.C. Von Kamp, J.B. Grey, Extraction of Squalene from Shark Liver Oil in a Packed Column Using Supercritical Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4318–4324. <https://doi.org/10.1021/ie9702237>.
- [7] M. Perrut, V. Perrut, Supercritical fluid applications in the food industry, in: *Gases Agro-Food Process.*, Elsevier Inc., 2019: pp. 483–509. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812465-9.00020-7>.
- [8] C.A. Pieck, *Development of tools for the implementation of an industrial-scale supercritical fractionation process*, AIX-MARSEILLE, 2015.
- [9] K. Onda, H. Takeuchi, Y. Okumoto, Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns, *J. Chem. Eng. Japan.* 1 (1968) 56–62. <https://doi.org/10.1252/jcej.1.56>.
- [10] R. Billet, M. Schultes, Predicting mass transfer in packed columns, *Chem. Eng. Technol.* 16 (1993) 1–9. <https://doi.org/10.1002/ceat.270160102>.
- [11] H. Kister, *Distillation Design*, First, McGraw-Hill Education, Michigan, 1992.
- [12] R. Sih, M. Armenti, R. Mammucari, F. Dehghani, N.R. Foster, Viscosity measurements on saturated gas-expanded liquid systems—Ethanol and carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 43 (2008) 460–468. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.08.001>.
- [13] R. Sih, F. Dehghani, N.R. Foster, Viscosity measurements on gas expanded liquid systems—Methanol and carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 41 (2007) 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.09.002>.
- [14] R. Sih, N.R. Foster, Viscosity measurements on saturated gas expanded liquid systems—Acetone and carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 47 (2008) 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.07.004>.
- [15] B. Calvignac, E. Rodier, J.-J. Letourneau, P. Vitoux, C. Aymonier, J. Fages, Development of an improved falling ball viscometer for high-pressure measurements with supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2010) 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.07.012>.
- [16] E. Kiran, Y.L. Sen, Viscosity of Polymer Solutions in Near-Critical and Supercritical Fluids, (1992) 104–120. <https://doi.org/10.1021/bk-1992-0514.ch009>.
- [17] K. Liu, E. Kiran, Viscosity, Density and Excess Volume of Acetone + Carbon Dioxide Mixtures at High Pressures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 5453–5462. <https://doi.org/10.1021/ie070274w>.
- [18] K. Liu, F. Schuch, E. Kiran, High-pressure viscosity and density of poly(methyl methacrylate) + acetone and poly(methyl methacrylate) + acetone + CO₂ systems, *J. Supercrit. Fluids.* 39 (2006) 89–101. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.12.018>.
- [19] M.J. Wingert, S. Shukla, K.W. Koelling, D.L. Tomasko, L.J. Lee, Shear viscosity of CO₂-plasticized polystyrene under high static pressures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 5460–5471. <https://doi.org/10.1021/ie800896r>.
- [20] K.J. Pepper, T. Masson, D. De Focatiis, S.M. Howdle, Can a combination of poly(ethylene glycol) and dense phase carbon dioxide improve processing of polylactide? A high pressure rheology investigation, *J. Supercrit. Fluids.* 133 (2018) 343–348. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.10.014>.
- [21] E. Jenab, F. Temelli, Viscosity measurement and modeling of canola oil and its blend with canola stearin in equilibrium with high pressure carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 58 (2011) 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.05.001>.
- [22] A. Paar, <https://www.anton-paar.com/mx-es/productos/detalles/camara-de-presion/>, (n.d.).
- [23] ThermoFisher, <https://www.thermofisher.com/search/browse/category//Rheometers+%26amp%3B+Viscometers>, (n.d.).
- [24] J. Zambrano, M.C. Martín, A. Moreau, E.I. Concepción, J.J. Segovia, Viscosities of binary mixtures containing 2-butanol + hydrocarbons (2,2,4-trimethylpentane or 1,2,4-trimethylbenzene) at high pressures for the implementation of second generation biofuels, *J. Chem. Thermodyn.* 125 (2018) 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.05.027>.
- [25] H.H. Franken, J.H. Knoetze, C.E. Schwarz, Concurrent measurement of high-pressure binary phase equilibrium, density and dynamic viscosity, *J. Supercrit. Fluids.* 133 (2018) 444–454. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.11.008>.
- [26] M. Iguchi, Y. Hiraga, K. Kasuya, T.M. Aida, M. Watanabe, Y. Sato, R.L. Smith, Viscosity and density of poly(ethylene glycol) and its solution with carbon dioxide at 353.2 K and 373.2 K at pressures up to 15

- MPa, *J. Supercrit. Fluids.* 97 (2015) 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.10.013>.
- [27] P. Kashulines, S.S.H. Rizvil, P. Harriott, J.A. Zollweg, Viscosities of fatty acids and methylated fatty acids saturated with supercritical carbon dioxide, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68 (1991) 912–921. <https://doi.org/10.1007/BF02657535>.
- [28] M.E. Yener, P. Kashulines, S.S.H. Rizvi, P. Harriott, Viscosity measurement and modeling of lipid-supercritical carbon dioxide mixtures, *J. Supercrit. Fluids.* (1998). [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(97\)00036-3](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(97)00036-3).
- [29] S.Z.S. Al Ghafri, F.F. Czubinski, E.F. May, Viscosity measurements of (CH₄ + C₃H₈ + CO₂) mixtures at temperatures between (203 and 420) K and pressures between (3 and 31) MPa, *Fuel.* 231 (2018) 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.087>.
- [30] C.R. Locke, P.L. Stanwix, T.J. Hughes, M.L. Johns, A.R.H. Goodwin, K.N. Marsh, G. Galliero, E.F. May, Viscosity of {xCO₂ + (1 - X)CH₄} with x = 0.5174 for temperatures between (229 and 348) K and pressures between (1 and 32) MPa, *J. Chem. Thermodyn.* 87 (2015) 162–167. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.03.007>.
- [31] S. Kurt A. G., P. Doug, C. Meghan D., S. Anil, T. J. P. Martin, M. Geoffrey C., M. Mark, New Experimental Data and Reference Models for the Viscosity and Density of Squalane, *J. Chem. Eng. Data.* 60 (2015) 1211–1212. <https://doi.org/10.1021/je501147a>.
- [32] F. Ciotta, G. Maitland, M. Smietana, J.P.M. Trusler, V. Vesovic, Viscosity and density of carbon dioxide + 2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane (Squalane), *J. Chem. Eng. Data.* 54 (2009) 2436–2443. <https://doi.org/10.1021/je800894y>.
- [33] A. Ahosseini, E. Ortega, B. Sensenich, A.M. Scurto, Viscosity of n-alkyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids saturated with compressed CO₂, *Fluid Phase Equilib.* 286 (2009) 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.07.013>.
- [34] A. Ahosseini, A.M. Scurto, Viscosity of imidazolium-based ionic liquids at elevated pressures: Cation and anion effects, *Int. J. Thermophys.* 29 (2008) 1222–1243. <https://doi.org/10.1007/s10765-008-0497-7>.
- [35] K. Kian, A.M. Scurto, Viscosity of compressed CO₂-saturated n-alkanes: CO₂/n-hexane, CO₂/n-decane, and CO₂/n-tetradecane, *J. Supercrit. Fluids.* 133 (2018) 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.10.030>.
- [36] P. Ilieva, A. Kilzer, E. Weidner, Measurement of solubility, viscosity, density and interfacial tension of the systems tristearin and CO₂ and rapeseed oil and CO₂, *J. Supercrit. Fluids.* 117 (2016) 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.07.014>.
- [37] J.S. Dickmann, M.T. Devlin, J.C. Hassler, E. Kiran, High pressure volumetric properties and viscosity of base oils used in automotive lubricants and their modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 17266–17275. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03484>.
- [38] J.B. Irving, A.J. Barlow, An automatic high pressure viscometer, *J. Phys. E.* 4 (1971) 232. <http://stacks.iop.org/0022-3735/4/i=3/a=017>.
- [39] T.A. Litovitz, Temperature dependence of the viscosity of associated liquids, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 1088–1089. <https://doi.org/10.1063/1.1700671>.
- [40] Y.L. Sen, E. Kiran, A new experimental system to study the temperature and pressure dependence of viscosity, density, and phase behavior of pure fluids and solutions, *J. Supercrit. Fluids.* 3 (1990) 91–99. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(90\)90013-C](https://doi.org/10.1016/0896-8446(90)90013-C).
- [41] R. Sih, F. Dehghani, N.R. Foster, Viscosity measurements on gas expanded liquid systems-Methanol and carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* (2007). <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.09.002>.
- [42] M.C.S. Chen, J.A. Lescarboursa, G.W. Swift, The effect of eccentricity on the terminal velocity of the cylinder in a falling cylinder viscometer, *AIChE J.* 14 (1968) 123–127. <https://doi.org/10.1002/aic.690140122>.
- [43] NIST, NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2005. <https://doi.org/https://doi.org/10.18434/T4D303>.
- [44] J. Lohrenz, G.W. Swift, F. Kurata, An experimentally verified theoretical study of the falling cylinder viscometer, *AIChE J.* 6 (1960) 547–550. <https://doi.org/10.1002/aic.690060408>.
- [45] K.D. Tilly, N.R. Foster, S.J. Macnaughton, D.L. Tomasko, Viscosity Correlations for Binary Supercritical Fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 681–688. <https://doi.org/10.1021/ie00027a028>.
- [46] Design Institute for Physical Properties, BYU-DIPPR, Project 801 Evaluated Process Design Data, (1998).
- [47] R.H. Ewell, H. Eyring, Theory of the Viscosity of Liquids as a Function of Temperature and Pressure, *J. Chem. Phys.* 5 (1937) 726–736. <https://doi.org/10.1063/1.1750108>.
- [48] Design Institute for Physical Properties, BYU-DIPPR®, Project 801 Evaluated Process Design Data, Thermophysical Properties Laboratory: Provo, UT, Am. Inst. Chem. Eng. (2003).
- [49] B. Seifried, F. Temelli, Viscosity and rheological behaviour of carbon dioxide-expanded fish oil triglycerides: Measurement and modeling, *J. Supercrit. Fluids.* 59 (2011) 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.07.010>.

Capítulo 6. Fraccionamiento continuo de acetatos de glicerol

6.1. Introducción

Como se mencionó en capítulos anteriores, el diseño de una unidad de fraccionamiento con CO_2 requiere, no sólo de un buen entendimiento del comportamiento de fases del sistema, sino también de los fenómenos hidrodinámicos y de transferencia de masa que gobiernan el proceso [1]. Este capítulo presenta aspectos teóricos a tener en cuenta en la puesta en marcha de una columna piloto de fraccionamiento supercrítico (próximo capítulo) y en el diseño conceptual de un tren de separación (Capítulo 8). El objetivo de este capítulo es poner a trabajar los modelos desarrollados en los capítulos anteriores, confiando en su robustez, comprobada en base a datos experimentales específicos para el sistema bajo estudio. Estos modelos permiten diseñar escenarios de fase y propiedades favorables para el fraccionamiento, lo que se define como un problema típico de ingeniería de equilibrio de fases.

Las condiciones operativas que controlan la operación de una columna son temperatura, presión, relación de solvente a alimentación (S/F), número de etapas de equilibrio y relleno utilizado. Definir estas variables depende fuertemente del sustrato a fraccionar y de los requerimientos del proceso. Por otra parte, la velocidad de transferencia de masa, íntimamente ligada a la eficiencia del proceso de separación, determina la altura de unidad de transferencia en lechos empacados. En estos lechos, también es importante evaluar, puntos de inundación y el líquido retenido en el relleno (hold-up). En este sentido, la caída de presión en el lecho y el hold-up definen el comportamiento fluidodinámico del sistema. El hold-up de líquido es la suma de la masa de sustrato retenida por el relleno sin flujo de solvente (hold-up estático) y la masa de líquido que es retenida en operación estable (hold-up dinámico). La inundación es un punto de referencia, donde la caída de presión en el

equipo aumenta considerablemente, ocasionando fenómenos indeseados en la operación. Físicamente, la torre se llena de líquido, deja de producir refinado por fondo y la fase liviana arrastra el líquido contenido, observándose espuma en el tope de la columna [2].

En una primera parte, este capítulo aborda la selección de las condiciones operativas (temperatura, presión, relación de solvente utilizada) para el fraccionamiento de dos mezclas de acetatos de glicerol. Cabe mencionar que la influencia del número de etapas en el fraccionamiento se abordará en el último capítulo de esta tesis. En una segunda sección, se evalúa la influencia de las propiedades fisicoquímicas en la predicción de la velocidad de transporte de materia a través del cálculo del coeficiente de transferencia de masa y de la caída de presión en la columna.

6.2. Ingeniería del equilibrio entre fases

La ingeniería del equilibrio entre fases, a través de un análisis sistemático, permite definir límites de la región factible de operación, e incluso seleccionar las condiciones operativas más favorables de un proceso que, por ejemplo, maximicen rendimientos de producción minimizando consumo de solvente y/o energía [3].

El estudio que se presenta a continuación, se basa en simulaciones de múltiples etapas de equilibrio realizadas con la subrutina GC-EXTRACT [4], la cual permite simular columnas de fraccionamiento con solvente. GC-EXTRACT es una rutina en código Fortran 77 basada en los algoritmos desarrollados por Michelsen [5,6] y Kehat & Ghitis [7] para la resolución de una columna de extracción multicomponente. Este algoritmo plantea una columna con alimentaciones y número de etapas de equilibrio conocidas a presión constante y temperatura por etapa especificada por el usuario. GC-EXTRACT fue utilizada con éxito para diseñar y simular fraccionamientos con CO₂ de mezclas de acilglicéridos [8], aceites esenciales [9] y aceites cítricos y de pescado [10], entre otras aplicaciones. La versión usada en esta tesis cuenta con el modelo GCA-EOS entre sus paquetes termodinámicos e incluye el cálculo de las densidades de fase en cada etapa de equilibrio.

La obtención de la mezcla de acetatos de glicerol mediante la esterificación de glicerol con ácido acético es una reacción reversible. Independientemente de la tecnología de producción, al final de la reacción se obtiene una mezcla de productos y reactivos. En el caso de triacetín, es posible obtenerlo como producto mayoritario utilizando exceso de ácido acético mediante remoción de agua en línea y así promover la esterificación completa [11,12]. Sin embargo, cuando los productos de interés son diacetín y monoacetín, el equilibrio químico dificulta la posibilidad de producir cualquiera de ellos con alta pureza, y los procesos de separación de esta mezcla cobran importancia.

Las mezclas comerciales de acetatos, como la utilizada en este trabajo de tesis, son obtenidas por síntesis convencional [13] y poseen una relación molar aproximada triacetín, diacetín y monoacetín de 1:2:1 (proporción másica 1:1.6:0.6), pudiendo contener residuos de glicerol (reactivo en exceso). Por otro lado, en literatura se encuentran antecedentes de resultados con selectividades que favorecen a la producción de monoacetín. En particular, utilizando una tecnología alternativa, Rastegari y col. [14] llevaron a cabo la reacción en un equipo de operación continua en medio supercrítico con CO₂ a 373 K y presión entre 1-160 bar. De esta manera obtuvieron un 55% de conversión de glicerol y una selectividad mayor al 90% hacia monoacetín. La diferencia en composición de los productos de distintas tecnologías señala que es importante investigar las consecuencias sobre el proceso de separación de la concentración de alimentación.

A continuación, se compara el fraccionamiento de dos mezclas sintéticas con distinta proporción entre los productos de reacción y libre de glicerol. Se excluyó glicerol del estudio ya que su fraccionamiento no representa un desafío, debido a su baja solubilidad en CO₂ (como se mostró en el capítulo 3). El triacetín también presenta una diferencia notable de solubilidad respecto de los otros dos acetatos, y es importante tener en cuenta su presencia en el análisis del sistema, justamente por su alta solubilidad en el solvente, que perturba el fraccionamiento de monoacetín y diacetín por su efecto de cosolvencia.

Una de las mezclas analizadas representa el producto comercial (Sigma Aldrich) libre de glicerol y la segunda mezcla es el producto reportado [14] cuando la reacción se lleva a cabo en medio de CO₂ supercrítico. Mientras que la primera mezcla tiene cantidades comparables de los tres compuestos, la segunda se caracteriza por un muy bajo contenido de triacetín, además de ser mayoritariamente monoacetín. La Tabla 6.1 muestra la composición de ambas mezclas. La mezcla con mayor contenido de monoacetín (A) corresponde a la reportada en el trabajo de Rastegari y col. [14] en condiciones de 393 K, 80 bar y relación ácido acético a glicerol de 2.

Tabla 6.1 Composición en peso de las mezclas analizadas

Mezcla	Monoacetín (% g/g)	Diacetín (% g/g)	Triacetín (% g/g)	Referencia
A (con CO ₂ como medio de reacción)	67	30	3	[14]
B (por síntesis convencional)	19	50	31	[13]

6.2.1. Selección de condiciones operativas

A continuación, se plantean diferentes escenarios de diseño y se discute el efecto de la temperatura, la presión y la relación másica solvente-alimentación (S/F) en el proceso de fraccionamiento, basado en predicciones de la GCA-EOS. Por ejemplo, la Figura 6.1 compara la envolvente de fases de las dos mezclas bajo estudio con una cantidad arbitraria de CO₂ (S/F=3.75 g/g). Como es lógico, la Mezcla A presenta una región heterogénea más amplia porque contiene más monoacetín (el menos miscible en CO₂ de los tres acetatos de glicerol). Según las predicciones del modelo, la Mezcla A presenta dos fases incluso por encima de 500 bar a temperaturas cercanas a la temperatura crítica del CO₂. Por otro lado, para la misma cantidad de CO₂, el límite de heterogeneidad de la Mezcla B, no sólo se encuentra a menor presión, sino que también muestra una elevada dependencia con la temperatura. Lo cual significa que, una columna operando cerca de este límite, podría ser compleja de controlar en correcto funcionamiento.

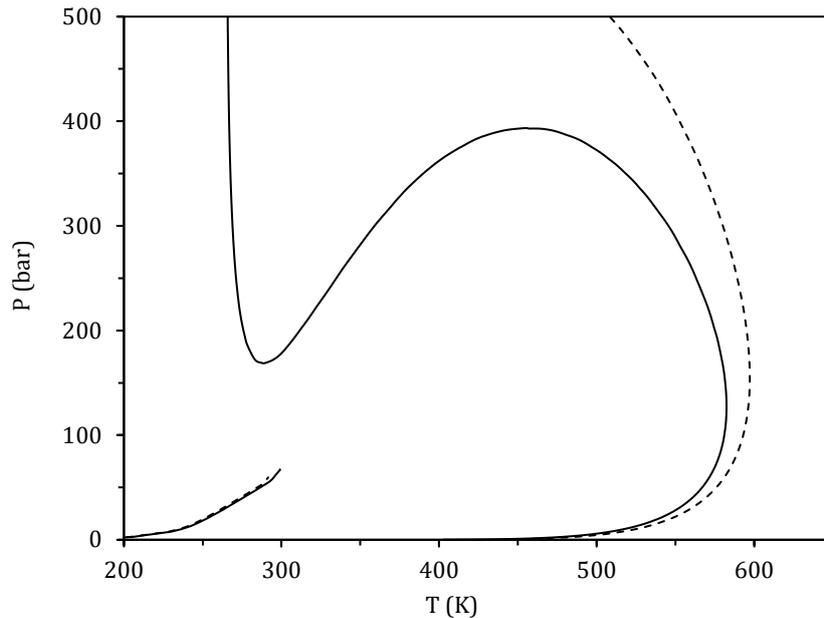


Figura 6.1. Predicción de la GCA-EOS de envolventes de fases de las mezclas para $S/F = 3.75$ g/g. Líneas: (línea discontinua) Mezcla A, con mayor contenido de monoacetín, (línea continua) Mezcla B.

También es importante conocer el efecto de las variables operativas sobre la selectividad del solvente por los sustratos, y así establecer condiciones que aseguren un uso eficiente del mismo. La Figura 6.2 muestra la selectividad de diacetín respecto a monoacetín en función de la presión, a temperaturas cercanas a la crítica del solvente, para un valor fijo de S/F de 3.75 g/g. Para ambas mezclas, existe una selectividad máxima en presión, que ocurre en torno a la transición entre el equilibrio líquido-vapor y el equilibrio líquido-líquido a temperatura subcrítica y a presiones mayores a temperatura supercrítica. Como se puede ver, la Mezcla A muestra una selectividad mucho mayor que la Mezcla B, como consecuencia de la cosolencia entre los sustratos más marcada en la segunda mezcla. La mayor presencia de un compuesto parcialmente soluble como triacetín, que actúa como cosolvente para los otros acetatos, hace más complejo el fraccionamiento de monoacetín y diacetín. Esto también explica la aparición de presiones que limitan la región de heterogeneidad de fases para el mismo rango operativo (ver Figura 6.2) sólo en la Mezcla B. A las dos menores temperaturas, el valor óptimo de presión (máxima selectividad) es similar para ambas mezclas. Por el contrario, a 323 K, la mezcla B alcanza máxima selectividad alrededor de los 121 bar, mientras que la Mezcla A lo hace en torno a 140 bar. Cabe destacar que la

selectividad máxima, en este último caso, no necesariamente es la presión más favorable, ya que la curva alcanza el máximo con baja curvatura por lo que aumentos de presión por encima de 130 bar no provocan mejoras sustanciales en la selectividad.

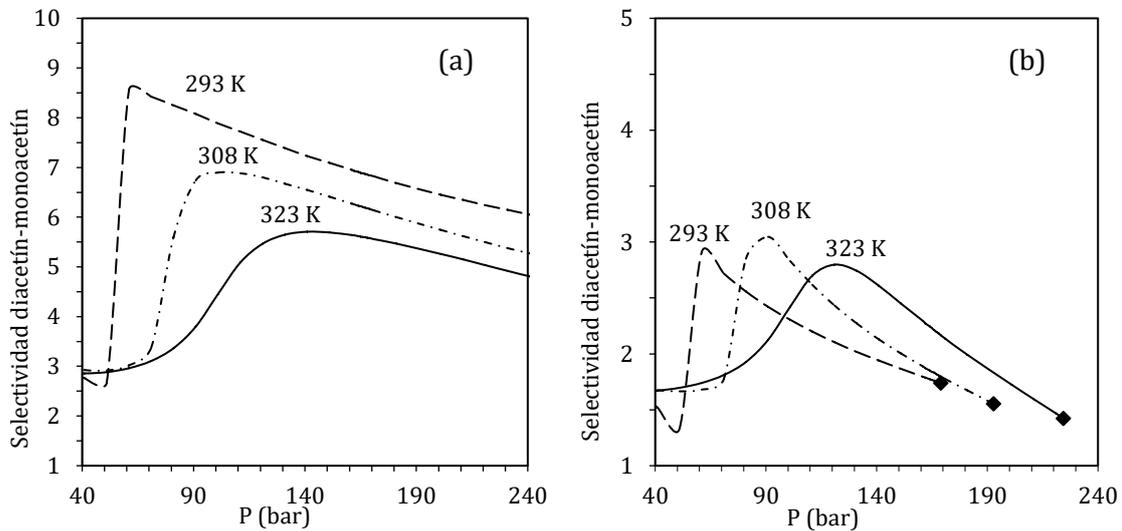


Figura 6.2. Selectividad isotérmica de diacetín y monoacetín versus presión en el rango 293-323 K y $S/F=3.75$ g/g. Para **a)** Mezcla A. **b)** Mezcla B. Símbolos: (◆) corresponden a la presión límite de heterogeneidad.

Para entender el efecto de la concentración de la alimentación sobre la eficiencia de separación de etapas de equilibrio, se comparan simulaciones del fraccionamiento de ambas mezclas bajo condiciones consistentes con la discusión descrita anteriormente. Esta evaluación se realiza para 5 etapas teóricas de equilibrio contracorriente, a una temperatura ligeramente supercrítica (308 K) y 95 bar. Cabe señalar que, en el último capítulo de esta tesis, se amplía el análisis sobre estas variables en el contexto de realizar el diseño conceptual de un tren de purificación de acetatos de glicerol.

La Figura 6.3 muestra recuperación y concentración de monoacetín libre de solvente (w^*), en el refinado, en función de la cantidad específica de solvente utilizada (S/F) para ambas mezclas. Como puede observarse, en el caso de la Mezcla A, con 5 etapas teóricas es factible alcanzar una alta concentración de monoacetín en el producto garantizando una elevada recuperación del mismo. Por el contrario, en el caso de la mezcla con alto contenido de triacetín (Mezcla B), un refinado de alta pureza sólo se logra a expensas de una baja

recuperación del sustrato de interés, indicando que es necesario incorporar reflujo de líquido en el diseño del extractor bajo las condiciones evaluadas.

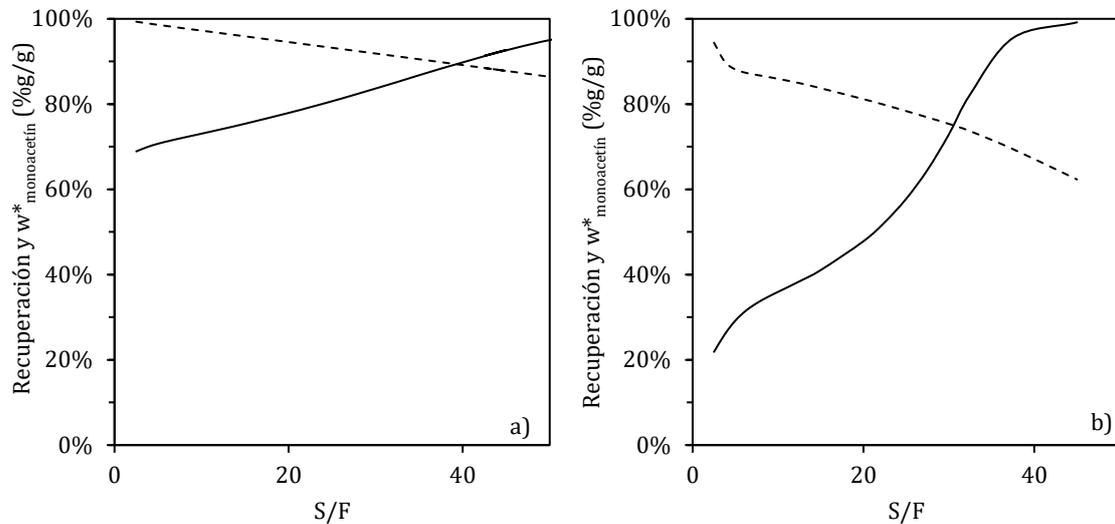


Figura 6.3. Recuperación (línea discontinua) y composición de monoacetín ($w^*_{\text{monoacetin}}$, línea continua) en el refinado a 308 K, 95 bar y 5 etapas teóricas **a)** Mezcla A. **b)** Mezcla B

Por último, con el afán de profundizar el análisis sobre la Mezcla B, se simulan extractores también de 5 etapas teóricas de equilibrio a 308 K, y en este caso especificando la relación S/F en 3.75 g/g. La Figura 6.4 muestra la recuperación en fase extracto de los tres sustratos en función de la presión de operación. Según predicciones de la GCA-EOS, a presiones mayores a 100 bar la pérdida de monoacetín en fase liviana supera los valores deseados (más del 15%). Por otra parte, a presiones menores a 80 bar, el diacetín recuperado no alcanza al 10% de lo alimentado. Esta dificultad en el corte diacetín-monoacetín fue comentada previamente (Capítulo 3) en función de las solubilidades de cada acetato en CO_2 determinadas a partir de la mezcla comercial. En resumen, el mayor desafío en el diseño del extractor se encuentra en el corte diacetín- monoacetín cuando la alimentación presenta un contenido elevado de triacetín.

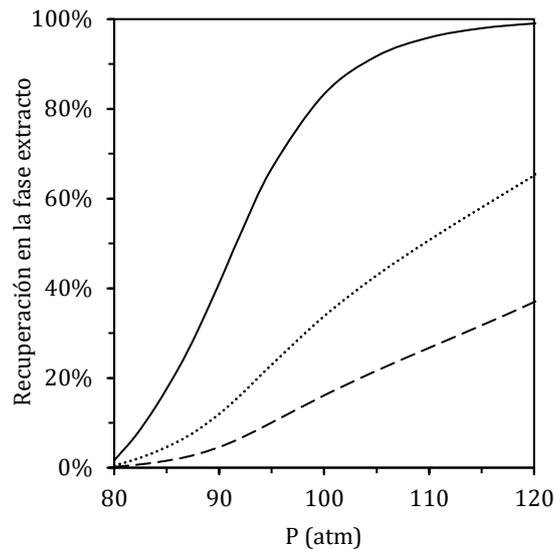


Figura 6.4. Fraccionamiento contracorriente de la Mezcla B en 5 etapas teóricas a 308 K y $S/F=3.75$. Recuperación de (línea continua) triacetín, (puntos) diacetín y (línea discontinua) monoacetín en la fase extracto.

6.3. Propiedades de transporte en lecho empacado

Como se comentó en la introducción, poner en marcha una columna empacada obliga a considerar aspectos fluidodinámicos y su consecuencia sobre la resistencia a la transferencia de sustratos entre las fases del contactor. En este caso, parámetros como caudales internos, tipo de relleno y propiedades fisicoquímicas de las fases que fluyen contracorriente, son las variables clave a considerar en el diseño. Si bien conocer con rigurosidad el comportamiento de ambas fases es necesario, es frecuente asumir que la fase liviana presentará características similares a las del solvente puro, dada la baja solubilidad que presentan sustratos no volátiles en el CO_2 . Es importante destacar, que la viscosidad cumple un rol determinante en la resistencia a la transferencia de sustratos hacia la fase extracto, y esta se encuentra íntimamente vinculada a la densidad de la fase densa, variable que en el caso de sistemas cuasi críticos presenta una alta sensibilidad a las condiciones operativas.

La predicción de propiedades volumétricas y de viscosidad de los fluidos que intervienen en un proceso de separación supercrítico, en ausencia de datos experimentales, resulta muy

compleja. En literatura, es frecuente encontrar diseños basados en la estimación de dichas propiedades asumiendo comportamiento de solución ideal, lo que puede arrojar errores importantes en la ingeniería conceptual.

Esta sección busca mostrar la importancia de utilizar datos rigurosos de las propiedades fisicoquímicas de la fase líquida (densidad y viscosidad, ver capítulos 4 y 5) en el diseño de columnas de fraccionamiento a alta presión. Para ello, se evalúan, con métodos propuestos en literatura, el punto de inundación de lecho empacado, la cantidad de líquido retenido por el relleno en la columna de fraccionamiento (hold up) y el coeficiente de transferencia de masa de la fase líquida (k_L).

6.3.1. Correlaciones para estimar propiedades hidráulicas y coeficiente de transferencia de masa

Seader y col. [15] definen el punto de inundación de una columna como el punto operativo (caudales de líquido y fase liviana) en el que la fuerza de arrastre del solvente es tal que bloquea el flujo descendente del líquido, es decir que no se obtiene caudal de refinado. Según Strigle [16], esta definición de punto de inundación no es precisa y señala que la caída de presión en la columna está directamente asociada a la cantidad de líquido retenida. El punto de inundación no es un punto de operación factible, ya que, con pequeños cambios en el caudal de solvente o de líquido, la caída de presión en el equipo aumenta rápidamente y la operación se vuelve inestable. Sin embargo, en este punto, la relación de caudales permite una transferencia de masa óptima entre las fases, ya que la fase liviana se eleva en forma de burbujas a través de una capa líquida continua, y el área de intercambio es máxima. La capacidad máxima de transferencia de masa estable, para una columna operando a contracorriente, generalmente se encuentra justo debajo del punto de inundación.

Existen numerosas correlaciones, como la de Ergún, que permiten el cálculo de la caída de presión y porcentajes de inundación, a partir de los caudales operativos y las propiedades fisicoquímicas de ambas fases. Un método ampliamente utilizado en fraccionadores

supercríticos para el cálculo de caídas de presión e inundación es el de Eckert y Leva [2]. Estos autores proponen una correlación gráfica entre el parámetro de flujo X y el factor de capacidad de la fase liviana Y, corregido por viscosidad (ver Figura 6.5) [2]. Por definición X e Y (ejes de la Figura 6.5), son función de las características del relleno a través del factor de empaque (F_p), las propiedades de las fases por la densidad (ρ_L y ρ_G), y viscosidad de la fase líquida (μ_L) y los caudales operativos (L' y G' corresponden a las velocidades superficiales de las corrientes pesada y liviana, respectivamente).

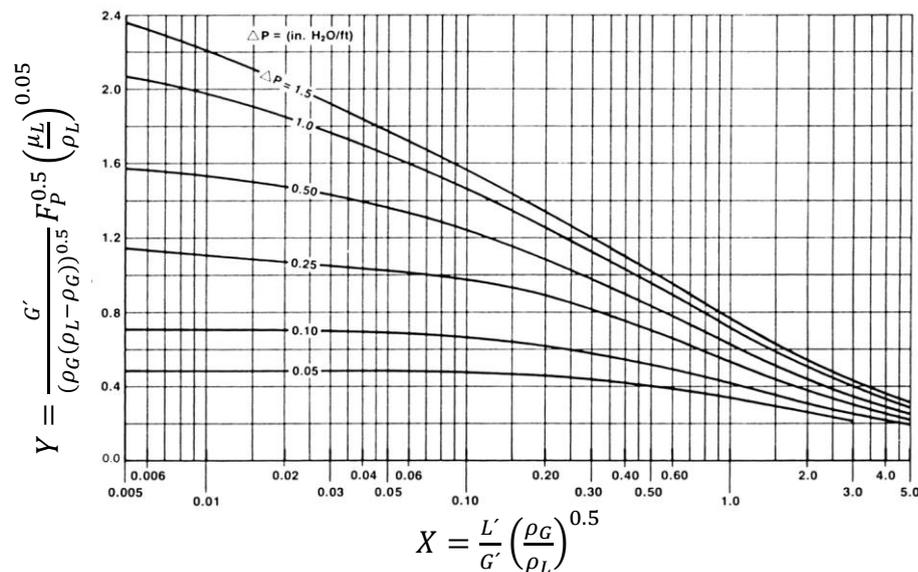


Figura 6.5 Correlación de Eckert y Leva, tomado de Kister [2], para determinar caída de presión en lecho empacado. Válida para rellenos aleatorios de baja capacidad ($F_p > 60$).

El hold-up suele reportarse como volumen de líquido por unidad de volumen de relleno o por unidad de longitud de relleno. En particular, Billet y Schultes [17] desarrollaron en base a datos experimentales una correlación adimensional para el cálculo del hold-up (ecuaciones 6.1 a 6.5) en función del relleno, el diámetro de columna, caudales y propiedades fisicoquímicas del sistema:

$$h_L = \left[12 \frac{Fr_L}{Re_L} \right]^{1/3} \left[\frac{a_h}{a} \right]^{2/3} \tag{6.1}$$

$$Re_L = \frac{v_L \rho_L}{a \mu_L} \qquad Fr_L = \frac{v_L^2 a}{g} \tag{6.2-3}$$

$$\frac{a_h}{a} = C_h Re_L^{0.5} Fr_L^{0.1} \qquad \text{For } Re_L < 5 \tag{6.4}$$

$$\frac{a_h}{a} = 0.85 C_h Re_L^{0.25} Fr_L^{0.1} \qquad \text{For } Re_L > 5 \tag{6.5}$$

donde v_L y ρ_L son velocidad superficial y densidad, respectivamente, del líquido que cae por la columna, g la aceleración de la gravedad, a área específica de relleno, a_h área hidráulica específica y C_h una constante característica empírica del relleno. En este modelo, C_h y a son parámetros característicos del relleno utilizado. La Tabla 6.2 reporta todos los parámetros que caracterizan al relleno seleccionado (anillos Raschig 1/4").

Es sabido que, en fraccionadores supercríticos, la resistencia dominante a la transferencia de masa se encuentra en la fase líquida, por lo tanto, se debe estimar el coeficiente de transferencia del lado del líquido (k_L). En esta tesis se selecciona el modelo de Onda y col. [18], para el cálculo del k_L (ver Ecs. 6.6-11) que fue desarrollado para rellenos aleatorios. Catchpole y col. [19] aplican este modelo en el fraccionamiento de aceite de tiburón con CO₂ supercrítico en una columna rellena de escala piloto.

$$k_L \left(\frac{\rho_L}{\mu_L g} \right)^{\frac{1}{3}} = 0.0051 \left[\frac{v_L}{\mu_L a_w} \right]^{\frac{2}{3}} (Sc_L)^{-\frac{1}{2}} (a \cdot d_p)^{0.4} \tag{6.6}$$

$$\frac{a_w}{a} = 1 - \exp \left(-1.45 Re_L^{0.1} Fr_L^{-0.005} We_L^{0.2} \left(\frac{\sigma}{\sigma_c} \right)^{-0.75} \right) \tag{6.7}$$

$$Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \qquad Re_L = \frac{v_L}{a \mu_L} \tag{6.8-9}$$

$$We_L = \frac{v_L^2}{a \rho_L \sigma} \qquad Fr_L = \frac{a_w v_L^2}{g \rho_L^2} \tag{6.10-11}$$

donde, σ y d_p representan la tensión superficial y el diámetro nominal del relleno y σ_c la tensión superficial crítica, la cual toma el valor de 61 dyn/cm para el relleno cerámico. Con el valor de la constante mostrada en la Ec. 6.6, k_L se obtiene en unidades de m/h. Los coeficientes de difusión de la fase líquida (D_L) fueron predichos a partir de la ecuación de Wilke-Chang [20] (usando la viscosidad del líquido y el peso molecular promedio) sugerida por Sassiati [21] para líquidos saturados con CO₂. La tensión superficial, fue estimada con la correlación de Weinaug y Katz [22]. Los valores de D_L , σ y σ_c utilizados se reportan en la Tabla 6.3.

Tabla 6.2. Parámetros característicos del relleno, anillos cerámicos Raschig ring 1/4" de Seader y col. [15]

F_p (ft ² /ft ³)	a (m ² /m ³)	ξ , Porosidad	C_h	C_L	d_p (plg)
1600	71.9	0.62	1.094	1.13	0.25

Tabla 6.3. Parámetros necesarios para evaluar h_L y k_L para aplicar las Ecs. 6. 6-11. σ_c valor sugerido por [23] para rellenos cerámicos, σ calculada a partir de la correlación de Weinaug y Katz [22] y D_L a partir de la correlación de Wilke-Chang [20].

σ_c [dynes/cm]	σ [dyn /cm]	D_L [m/h ²]
61	5	5.98*10 ⁻⁰⁵

6.3.2. Influencia de propiedades fisicoquímicas

El objetivo de esta sección es evaluar el efecto de las propiedades determinadas en esta tesis, densidad y viscosidad, sobre el diseño de columnas fraccionamiento con CO₂. Como se mostró en la sección anterior, estas propiedades afectan directamente el cálculo de punto de inundación, hold-up de líquido y coeficientes de transporte de masa.

La columna de fraccionamiento de acetatos de glicerol con CO₂, en condiciones normales de operación, presenta una fase extracto cuya concentración de solvente suele ser mayor al 98% molar, por lo que las propiedades de transporte, al menos en etapas preliminares de diseño, se podrían considerar similares a las del solvente puro. Por otra parte, la fase refinada (o fase líquida), si bien está compuesta mayoritariamente por acetatos de glicerol, está saturada con CO₂ y exhibe concentraciones significativas de solvente (comúnmente mayores al 50 % mol/mol), lo que dificulta estimaciones simples de la viscosidad y propiedades volumétricas. Además, como desafío adicional, el solvente generalmente se encuentra en condiciones supercríticas, lo que torna más difícil la estimación de las propiedades físicas de la Mezcla. A modo de ejemplo, los grandes volúmenes de exceso calculados en el Capítulo 4 (ver Sección 4.3.2), indican que el volumen molar de solución ideal puede presentar discrepancias importantes con respecto al comportamiento real del sistema.

La Figura 6.6 presenta las propiedades de líquido saturado reportados en los capítulos anteriores (puntos de burbuja, volumen molar y viscosidad), de forma conjunta para relacionar estas propiedades con el diseño de una columna de extracción supercrítica. Como fue discutido previamente (Capítulo 4), para una concentración de CO₂ fija, la temperatura tiene una fuerte influencia en la presión de burbuja del sistema, no así en el volumen molar.

Establecida la temperatura y presión operativa de la columna, la concentración de CO₂ puede ser estimada a partir de la Figura 6.6.b. Conocido el contenido de CO₂ en fase líquida se determina su volumen molar y viscosidad mediante las Figura 6.6.a y Figura 6.6.c, respectivamente.

A modo de ejemplo, la Figura 6.6 señala la condición operativa de una columna de fraccionamiento operando a 313 K y 90 bar. En este caso, el refinado contiene 65% molar de CO₂ (Figura 6.6. b), y presenta un volumen molar y viscosidad de 82 ml/mol y 0.95 mPa.s (Figura 6.6.a y Figura 6.6.c), respectivamente. Estas propiedades, bajo hipótesis de solución ideal toman valores de 102 ml/mol y 5.74 mPa.s, respectivamente, lo que implica desvíos de 25% y 500% para cada una.

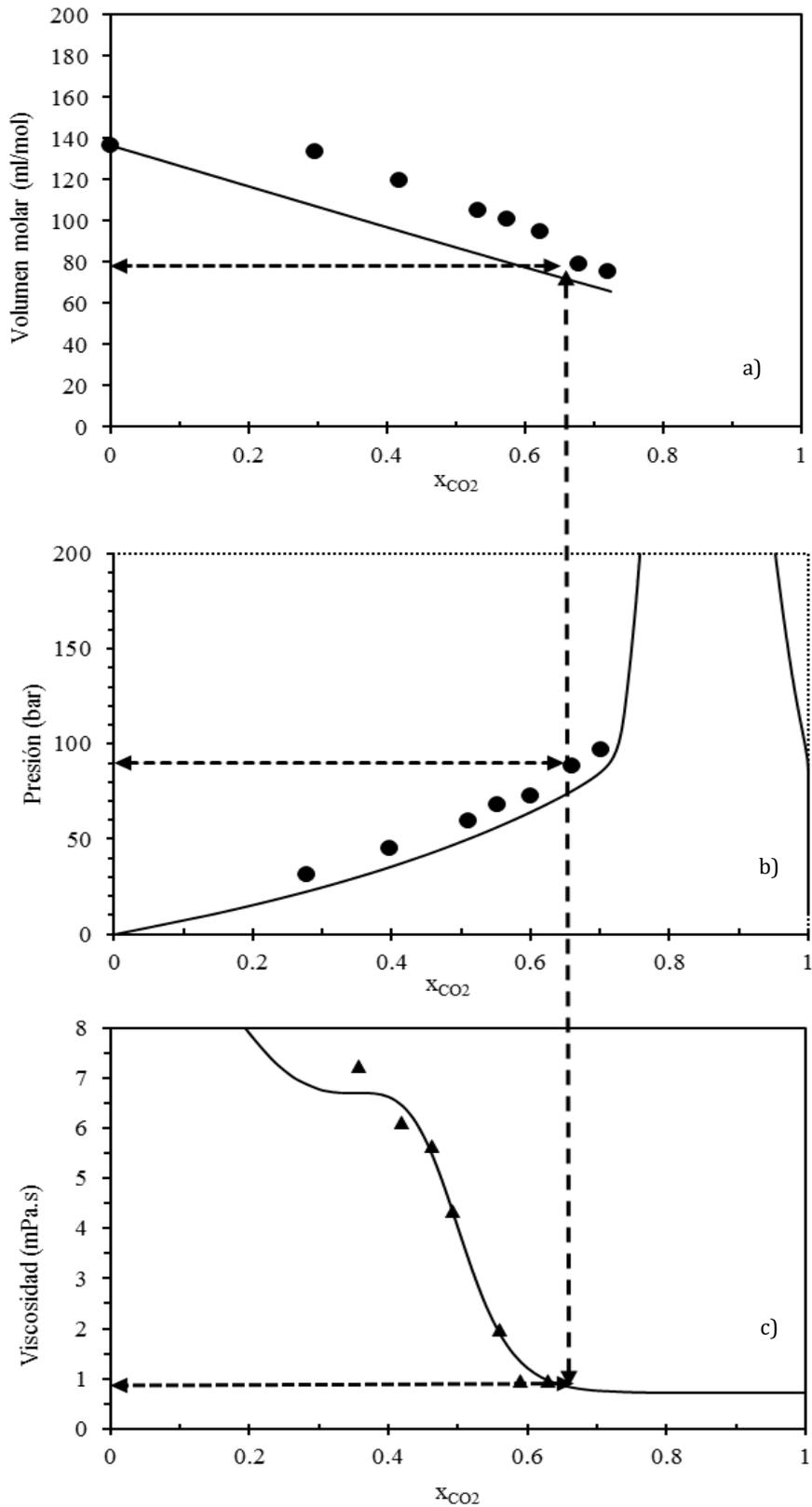


Figura 6.6. Propiedades de líquido saturado de mezclas de acetatos de glicerol con CO₂. Figuras **a**, **b** y **c**: volumen molar, presión de burbuja y viscosidad en función de la concentración molar de CO₂ a 313 K, respectivamente. Líneas: Figs. a) y b) predicción de GCA-EOS, c) modelo de Litovitz modificado

A partir de las propiedades físicas y las correlaciones para rellenos aleatorios [2], es posible calcular el porcentaje de inundación de la columna y la caída de presión. A continuación, se analiza la operación a 313 K y 90 bar de una columna piloto de 0.06 m de diámetro interno, con relleno aleatorio (anillos Raschig ¼") y relación S/F de 4 kg CO₂/kg acetatos de glicerol alimentado. Estas condiciones operativas se proponen en base a los resultados de la ingeniería del equilibrio entre fases. Para las propiedades de la fase liviana, se asume aquellas correspondientes a CO₂ puro [24] bajo la consideración de que la influencia del soluto disuelto es despreciable.

Según Bolles y Fair [25], para reducir la resistencia a la transferencia de masa en la columna y maximizar los rendimientos de separación, el sistema debe operar al 80% de su capacidad hidráulica. La Figura 6.7 muestra como varía el porcentaje de inundación en la columna respecto del caudal de líquido descendente estimado utilizando tanto propiedades reales de la mezcla (línea continua) como asumiendo solución ideal (línea discontinua). Como puede observarse, diseñar para un 80% de inundación, implica operar la columna con un caudal de 27 kg/h en este ejemplo. Es importante resaltar que, en caso de diseñar asumiendo propiedades de solución ideal, el caudal estimado hubiera sido de 16.8 kg/h de alimentación, y por lo tanto en la operación real de la columna se tendría un porcentaje de inundación notablemente menor al previsto. Visto de otra manera, considerando las propiedades de solución ideal, sería necesario incrementar el caudal de líquido al menos un 60% respecto del valor calculado (desde 16.8 kg/h a 27 kg/h).

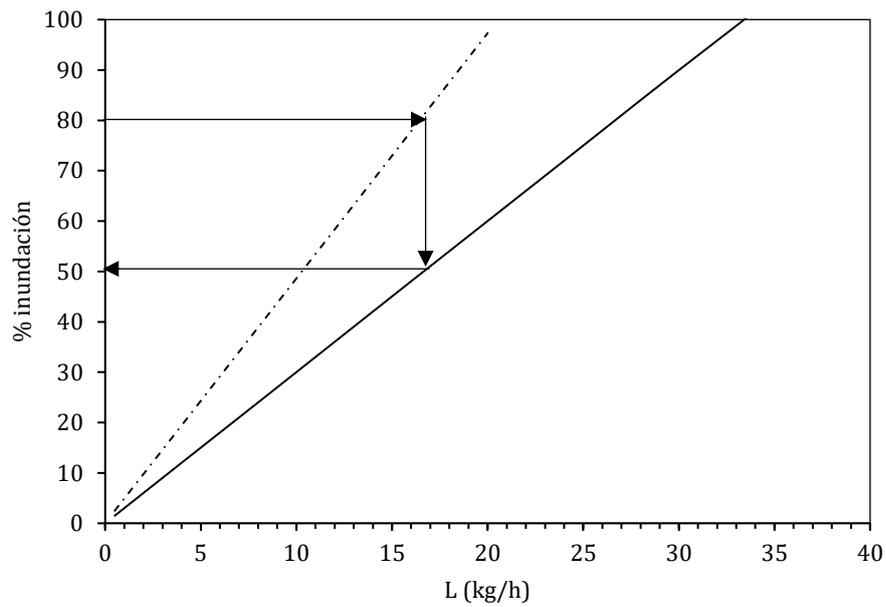


Figura 6.7. Porcentaje de inundación versus caudal de líquido, con una relación másica de solvente a caudal de líquido de 4 kg CO₂/kg líquido. Líneas: (continua) propiedades de mezcla, (discontinua) hipótesis solución ideal.

La Tabla 6.4 compara los valores de porcentaje de inundación, caída de presión y coeficientes de transferencia de masa determinados mediante propiedades estimadas bajo hipótesis de solución ideal (con su caudal consecuente de 16 kg/h), con aquellos obtenidos a partir de usar las propiedades rigurosas. Los parámetros de h_L y k_L reportados en la Tabla 6.4 son calculados siguiendo el desarrollo de Billet y Schultes [17] y Onda [18], respectivamente. Además de densidad y viscosidad, las otras propiedades necesarias (σ , σ_c , D_L y las propiedades del relleno) se reportaron en las Tablas 6.2 y 6.3.

Tabla 6.4 .Porcentaje de inundación [2] , caída de presión, hold-up de líquido [17] y coeficiente de transferencia de masa de la fase líquida [18] estimados a partir de propiedades bajo la suposición de mezcla ideal o propiedades medidas en esta tesis. Temperatura 313 K, presión 90 bar, 0.06 m diámetro de columna, relación de 4 kg CO₂/kg líquido.

	Propiedades solución ideal	Propiedades de mezcla
	$\mu_L: 5.74 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	$\mu_L: 0.95 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
	$\rho_L: 853.4 \text{ kg/m}^3$	$\rho_L: 1037.8 \text{ kg/m}^3$
Porcentaje de inundación (%)	80	50
L (caudal Kg/h)	16	16
ΔP (mm H ₂ O/m)/ ΔP (bar)	926/0.09	243/0.24
Hold-up de líquido (m ³ /m ³ de relleno)	0.117	0.058
Coefficiente de transferencia de masa de la fase líquida (k_L) [m/seg]	$9.89 \cdot 10^{-6}$	$4.61 \cdot 10^{-5}$

Como se mencionó, los caudales determinados considerando solución ideal ocasionan que el proceso opere al 50% del punto de inundación, lo cual es menos eficiente en términos de la transferencia de masa. Por otra parte, respecto del hold-up de líquido en la columna, suponer solución ideal conlleva a estimar una mayor cantidad de refinado soportado en el material de empaque. Además, el coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida resulta menor (mayor resistencia), consistente con una mezcla más viscosa y un porcentaje de inundación mayor.

En resumen, suponer solución ideal provocaría un sobredimensionamiento de la altura de la unidad de extracción, ya que el coeficiente de transferencia de masa real es mayor. Además, también es importante destacar que el error en el dimensionamiento de la columna puede trasladar problemas a los equipos auxiliares de bombeo. Estos equipos subdimensionados, por suponer propiedades de mezcla ideal, podrían hacer inviable incrementar el caudal para llegar a operar en la región de carga y mejorar la transferencia de masa.

6.4. Referencias

- [1] G. Brunner, N.T. Machado, Process design methodology for fractionation of fatty acids from palm fatty acid distillates in countercurrent packed columns with supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids.* 66 (2012) 96–110. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.02.012>.
- [2] H. Kister, *Distillation Design, First*, McGraw-Hill Education, Michigan, 1992.
- [3] E.A. Brignole, *Supercritical fluid extraction of alcohols from water.*, Institutet for Kmiteknik, Danmarks Tekniske Højskole, 1985.
- [4] E.A. Brignole, P.M. Andersen, A. Fredenslund, Supercritical fluid extraction of alcohols from water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 254–261. <https://doi.org/10.1021/ie00062a013>.
- [5] L. Michelsen, T. Højskole, The isothermal flash problem. Part I: Stability, *Fluid Phase Equilib.* 9 (1982).
- [6] M.L. Michelsen, The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation, *Fluid Phase Equilib.* 9 (1982) 21–40. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)85002-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)85002-4).
- [7] E. Kehat, B. Ghitis, Simulation of an extraction column, *Comput. Chem. Eng.* 5 (1981) 171–180. [https://doi.org/10.1016/0098-1354\(81\)85006-5](https://doi.org/10.1016/0098-1354(81)85006-5).
- [8] N.S. Cotabarrén, *Ingeniería del equilibrio entre fases en biorrefinerías de base oleaginosas*, Universidad Nacional del Sur, 2017.
- [9] N.A. Gañan, *Extracción y fraccionamiento de biocidas de origen natural mediante el uso de fluidos supercríticos*, Universidad Nacional del Sur, 2014.
- [10] S.N. Espinosa, *Procesamiento supercrítico de productos naturales. Modelado, análisis y optimización*, Universidad Nacional del Sur, 2001.
- [11] J. Sun, X. Tong, L. Yu, J. Wan, An efficient and sustainable production of triacetin from the acetylation of glycerol using magnetic solid acid catalysts under mild conditions, *Catal. Today.* 264 (2016) 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.011>.
- [12] H. Rastegari, H.S. Ghaziaskar, M. Yalpani, A. Shafiei, Development of a Continuous System Based on Azeotropic Reactive Distillation to Enhance Triacetin Selectivity in Glycerol Esterification with Acetic Acid, *Energy and Fuels.* 31 (2017) 8256–8262. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01068>.
- [13] M. Rezayat, H.S. Ghaziaskar, Continuous extraction of glycerol acetates from their mixture using supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2011) 937–943. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.027>.
- [14] H. Rastegari, H.S. Ghaziaskar, From glycerol as the by-product of biodiesel production to value-added monoacetin by continuous and selective esterification in acetic acid, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 856–861. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.04.023>.
- [15] J.D. Seader, E.J. Henley, D. Keith Roper, *Separation Process Principles Chemical and Biochemical Operations*, Third edit, John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [16] R.F. Jr. Strigle, *Packed tower design and applications: random and structured packings*, Second, Houston, Texas, 1994.
- [17] R. Billet, M. Schultes, Fluid dynamics and mass transfer in the total capacity range of packed columns up to the flood point, *Chem. Eng. Technol.* 18 (1995) 371–379. <https://doi.org/10.1002/ceat.270180602>.
- [18] K. Onda, H. Takeuchi, Y. Okumoto, Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns, *J. Chem. Eng. Japan.* 1 (1968) 56–62. <https://doi.org/10.1252/jcej.1.56>.
- [19] O.J. Catchpole, J.C. Von Kamp, J.B. Grey, Extraction of Squalene from Shark Liver Oil in a Packed Column Using Supercritical Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4318–4324. <https://doi.org/10.1021/ie9702237>.
- [20] C.R. Wilke, P. Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE J.* 1 (1955) 264–270. <https://doi.org/10.1002/aic.690010222>.
- [21] P.R. Sassiá, P. Mourier, M.H. Caude, R.H. Rosset, Measurement of Diffusion Coefficients in Supercritical Carbon Dioxide and Correlation with the Equation of Wilke and Chang, *Anal. Chem.* 59 (1987) 1164–1170. <https://doi.org/10.1021/ac00135a020>.
- [22] C.F. Weinaug, D.L. Katz, Surface Tensions of Methane-Propane Mixtures, *Ind. Eng. Chem.* 35 (1943) 239–246. <https://doi.org/10.1021/ie50398a028>.
- [23] J.L. Bravo, J.R. Fair, Generalized Correlation for Mass Transfer in Packed Distillation Columns, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21 (1982) 162–170. <https://doi.org/10.1021/i200016a028>.
- [24] NIST, *NIST Chemistry WebBook*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2005. <https://doi.org/https://doi.org/10.18434/T4D303>.
- [25] J.R. Bolles, W.L. Fair, Performance and design of packed distillation columns, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. Institution Chem. Eng. Symp. Ser.* 56 (1979) 33-35-3.3-89.

Capítulo 7 Ensayos piloto de fraccionamiento de acetatos de glicerol

*"A veces no importa si el gato está vivo o muerto,
lo que importa es saber armar la caja"
El gato y la caja (2020)*

7.1 Introducción

El fraccionamiento continuo y contracorriente de mezclas utilizando CO₂ a alta presión es una tecnología ampliamente probada en mezclas de origen natural, tal como se mostró en la revisión del Capítulo 1 (Sección 1.3.1). Respecto de la mezcla de acetatos de glicerol, en el Capítulo 3, se demuestra que su fraccionamiento utilizando CO₂ es técnicamente factible. No obstante, en este capítulo se reportan resultados del trabajo experimental realizado en esta tesis para la prueba de concepto de la tecnología de fraccionamiento en una columna de operación continua escala piloto. Además, se selecciona un método para estimar la altura equivalente de etapa teórica (HETS, por su sigla en inglés) experimental.

El método de etapas teóricas equivalentes de equilibrio busca representar la separación mediante etapas discretas que alcanzan equilibrio perfecto. En cada etapa las fases refinado y extracto se ponen en contacto y los componentes distribuyen según lo fije el criterio del equilibrio entre fases a la temperatura, presión y composición de la etapa, sin considerar la resistencia a la transferencia de masa para el pasaje sustratos de una fase a la otra. Por el contrario, el método de unidades de transferencia supone un cambio continuo de concentraciones a lo largo de la columna. Para el cálculo de la altura de unidad de transferencia (HTU) existen diferentes correlaciones y enfoques, que en todos los casos dependen de la velocidad de la transferencia de masa en el sistema, que a su vez depende de temperatura, presión, características del equipo y flujos operativos [1].

Para el caso de lechos empacados, el HTU de columnas multietapas se corresponde con la altura de relleno equivalente al plato teórico o a la etapa de equilibrio (HETP o HETS). Si bien la HETS se pueden estimar de manera experimental (cociente entre altura de columna y número de etapas efectivas) [2,3], Seader [1] afirma que es recomendable obtener la altura de relleno a partir de correlaciones de la teoría de transferencia de masa. Hay que tener en cuenta que la HETS estimada mediante el mencionado cociente requiere de un modelo termodinámico preciso que permita calcular el número de etapas de equilibrio que efectivamente tuvieron lugar en la columna.

La regla del pulgar más difundida para diseño de columnas rellenas de diámetro pequeño ($d_i < 0.30$ m) recomienda considerar un HETP de 0.30 m [4]. Sin embargo, es importante destacar que en el fraccionamiento con CO_2 , se observa que la altura equivalente de unidad de transferencia difiere fuertemente con las condiciones operativas [2].

7.1.1 *Tipos de rellenos de columnas rellenas*

El relleno dentro de la columna cumple la función de aumentar (y homogeneizar) el área de transferencia de masa entre los fluidos que circulan en ella. Es importante que el relleno posea un elevado factor de área superficial por unidad de volumen, una buena porosidad (para evitar inundación), y que sea inerte y económico [4].

Existen dos grandes grupos de rellenos para una columna de fraccionamiento, rellenos estructurados y rellenos aleatorios (ver Figura 7.1). Comúnmente, los rellenos estructurados refieren a empaques de mallas metálicas (placas finas de metal corrugado) [5], aunque también existen desarrollos experimental y comercial (Sulzer Ltd.) de rellenos estructurados a base de fibras de carbón huecas o materiales poliméricos [6-8] que permiten trabajar en atmósferas corrosivas. Los rellenos estructurados son ampliamente utilizados en el ámbito industrial ya que son menos sensibles a problemas de mala

distribución, generan menor caída de presión y poseen una alta eficiencia con menor hold-up [4].

Por otra parte, los rellenos aleatorios fueron los primeros en desarrollarse y hay ejemplos de su uso tanto en la industria petroquímica como en el procesamiento de ácidos, sodio o potasio [9]. Estos se pueden adquirir de diferentes formas (ver Figura 7.1.b) siendo los anillos Raschig, Pall, Saddles y Lessing los más comunes y ampliamente estudiados. En cuanto al material los empaques metálicos se prefieren por su resistencia y mojabilidad. Los cerámicos presentan menor resistencia y, dependiendo del tipo de mezcla, mejor mojabilidad y se adaptan a medio corrosivos. Los rellenos plásticos (mayormente polipropileno en uso a escala piloto o industrial) cuentan con buena resistencia mecánica, pero a bajos caudales ciertos líquidos no presentan una mojabilidad aceptable [10].

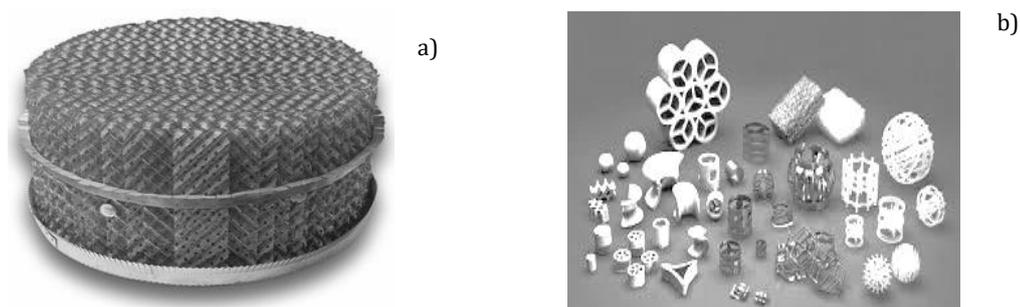


Figura 7.1. Tipos de rellenos comerciales. **a)** Rellenos estructurados. **b)** Rellenos aleatorios.

7.2 Materiales y métodos

7.2.1 Materiales

La mezcla a fraccionar en la columna de alta presión es una mezcla comercial adquirida a Sigma Aldrich, Buenos Aires, Argentina. La técnica analítica para determinar concentración de los productos se encuentra descriptas en el Capítulo 3. En este caso, se utilizó un lote de mezcla comercial diferente y su composición se reporta en la Tabla 7.1. El CO₂ utilizado para

los fraccionamientos continuos fue de grado industrial adquirido en cilindros de 25 kg. a Air Liquide (pureza $\text{CO}_2 > 99.8\%$, impureza, $\text{O}_2 < 100$ ppm y $\text{H}_2\text{O} < 40$ ppm).

Tabla 7.1. Composición másica de la mezcla de acetatos de glicerol provista por Sigma Aldrich. Lote MKBW1464V.

Compuesto	w_i (g/g)
Triacetín	0.233
Diacetín	0.487
Monoacetín	0.252
Glicerol	0.028

7.2.2 Equipo experimental

Las Figura 7.2 y 7.3 muestran fotografías y un esquema del prototipo piloto de operación continua, diseñado y construido en PLAPIQUI. El sistema permite realizar ensayos a alta presión de fraccionamiento y extracción, y la puesta en marcha de la columna de fraccionamiento se realizó por primera vez en el marco de esta tesis. El sistema de fraccionamiento consiste en una columna empacada con alimentaciones independientes de sustrato y solvente (CO_2), y un separador secundario de alta presión hacia donde se dirige el extracto del tope de la columna. Actualmente, la configuración de operación del sistema es a contracorriente. A continuación, se detallan los equipos que componen el sistema y su operación.



Figura 7.2. Fotografías del prototipo de fraccionamiento y extracción

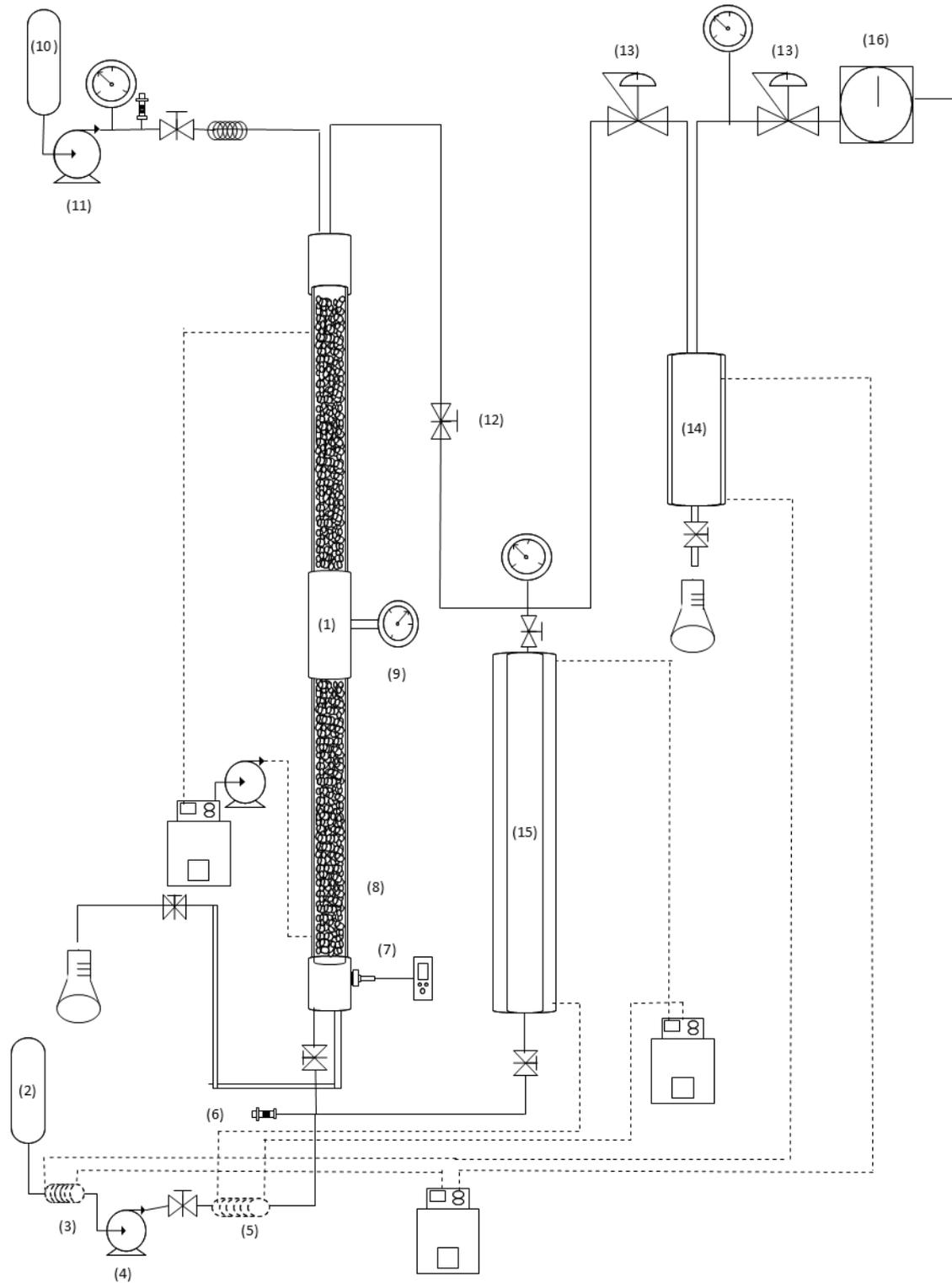


Figura 7.3. Esquema del prototipo de fraccionamiento y extracción utilizado en esta tesis. (1) columna rellena de fraccionamiento, (2) recipiente de CO₂ fresco, (3) coil de enfriamiento del CO₂, (4) bomba de alimentación de CO₂, (5) precalentador de ingreso del CO₂ a la columna, (6) válvula de alivio, (7) sensor de temperatura, (8) camisa calefactora, (9) lector de presión de columna, (10) recipiente contenedor de la mezcla a fraccionar, (11) bomba de alimentación, (12) válvula de salida de extracto, (13) Válvula reguladora de presión (BPR), (14) separador, (15) extractor, (16) totalizador de gases

Columna de fraccionamiento continuo

El corazón del sistema de fraccionamiento es una columna de acero inoxidable que consiste en un tubo sin costuras (barras perforadas) apto para uso a alta presión, con un diámetro interno 19 mm y altura total 4 m. La presión y temperatura máximas del equipo están determinadas por los sellos instalados en las uniones y los sensores de presión elegidos. En la configuración actual se utilizan sellos de tipo O'rings y un manómetro apto para operar hasta 400 bar y 373 K.

La Figura 7.4 muestra un esquema básico de la columna rellena con líneas de alimentación y de obtención de producto. Normalmente, el producto líquido se alimenta desde el tope de la columna y cae por gravedad, mientras el CO₂ en condiciones supercríticas se bombea desde el fondo y fluye enriquecido hacia arriba. Todas las líneas de alimentación son de acero inoxidable diámetro interno de 1/8". En el tope se ubica la línea de extracto, mediante un conector recto macho de 1/8", y la línea de alimentación. Esta última, entra 250 mm en el cuerpo de la columna través de un conector recto macho de 1/8" pasante, montado en el cabezal superior. El montaje de la alimentación y la línea de extracto evitan el arrastre de la alimentación por efecto de la velocidad de la fase liviana ascendente. Por su parte, el cabezal del fondo posee un tubo de colección de producto refinado, y una línea de 1/8" que alimenta el CO₂ a través de un conector recto macho pasante de 1/8". Esta línea de alimentación de solvente también se ubica 250 mm dentro de la columna, y evita la pérdida CO₂ alimentado durante la descarga del producto refinado, el cual se acumula en el fondo de columna sin contacto con el solvente fresco. La alimentación mediante pasantes por dentro de la columna determina una altura efectiva de relleno en el equipo es de 3.50 m.

La columna consta de dos secciones con camisas de termostatación independientes, lo cual permite utilizar dos temperaturas de trabajo. La pieza que sirve de unión de estas dos secciones posee dos conexiones para alimentar a una altura intermedia entre tope y fondo, y/o instalar sensores de presión y temperatura. Actualmente, se encuentra conectado un

lector de presión Nuova Fima (400 bar de fondo de escala, ± 2.5 bar). La Figura 7.5.a muestra en detalle la unión de las dos secciones de la columna. Para garantizar una operación estable a alta presión, la unión y los cabezales (de tope y fondo) constan de orificios para dos sellos de 2.62 mm de espesor de tipo O'rings (Parker, Argentina) de polímero a base de nitrilo (temperatura máxima 394 K recomendado para uso estático o dinámico a alta presión). Los círculos negros en la Figura 7.5 corresponden a los alojamientos para los O'rings. Las roscas y el espesor de la unión (30 mm) también fueron especialmente diseñados para operación a alta presión y la misma es usada en los cabezales. La Figura 7.5.b representa a los cabezales inferior y superior ya que son idénticos. Respecto a las camisas calefactoras, estas son dos tubos de acero inoxidable de diámetro exterior de 100 mm. que recubren el cuerpo de la columna en todo su largo, y por las que se hace circular agua para controlar la temperatura en cada sección. Por otra parte, la presión se mantiene constante a través de una válvula reguladora de presión (BPR Tescom, Presión max 10000 psi) instalada en la línea de tope (descarga de extracto) de la columna.

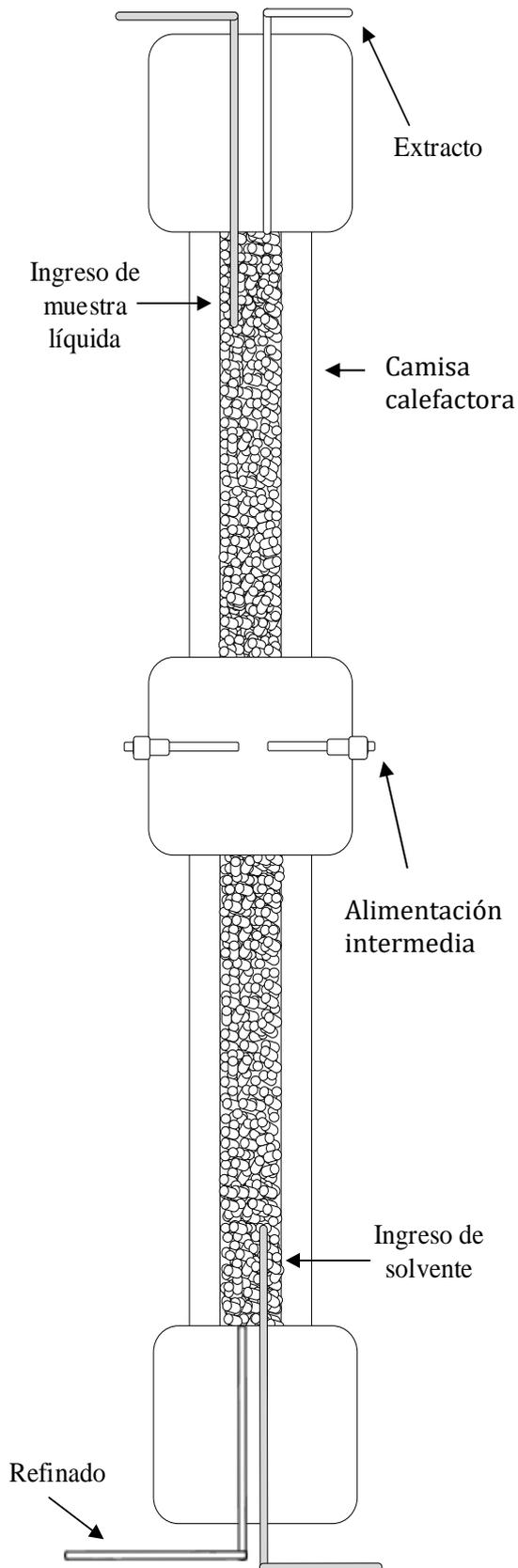


Figura 7.4. Esquema simplificado de la columna de fraccionamiento rellena con las líneas de alimentación.

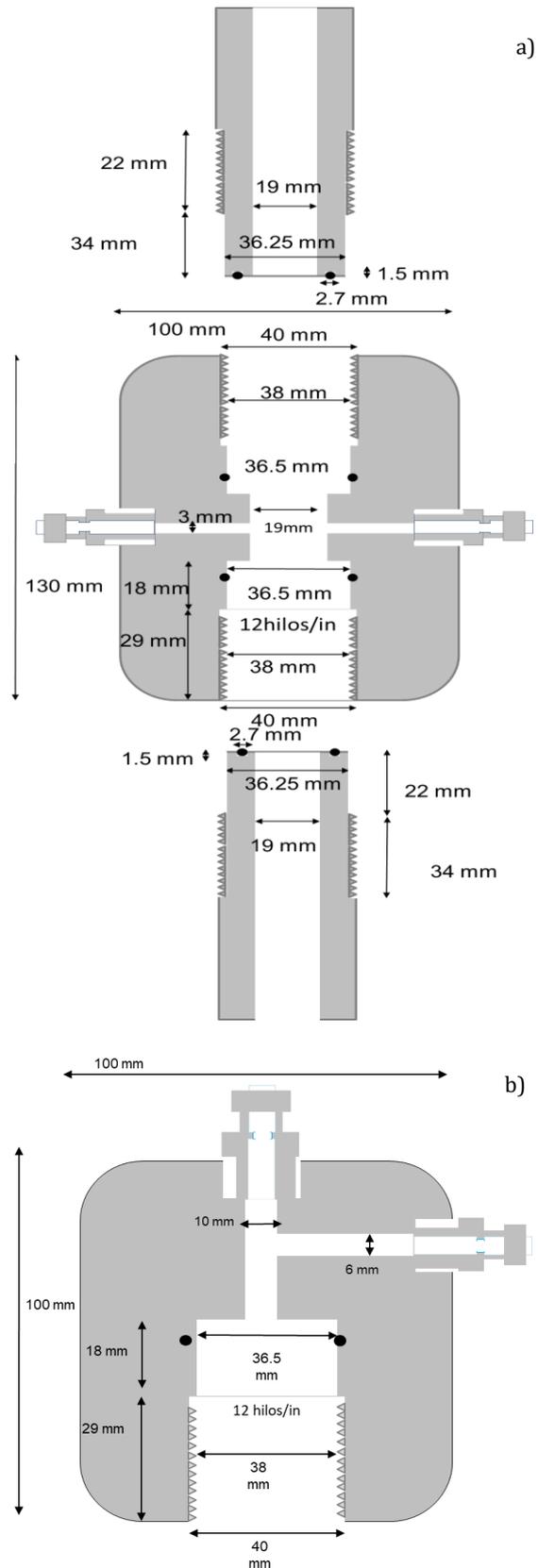


Figura 7.5. Detalle de las uniones de las secciones de la columna. a) intermedia, b) cabezal superior

En esta tesis se utilizaron rellenos de tipo aleatorio en la columna de fraccionamiento. La Figura 7.6, presenta las dos alternativas ensayadas, anillos tipo Raschig cerámicos y virutas de teflón. Ambos materiales son inertes y cumplen con las características deseables de un relleno de columna. La Figura 7.7 muestra las dimensiones características de los anillos utilizados. Estos tienen un diámetro nominal de 6 mm lo que genera una relación de 3.33 diámetro de la columna a diámetro del relleno. Las propiedades de los rellenos utilizados se reportan en la Tabla 7.2, en particular la densidad lineal es un dato útil para la carga de la columna. En este caso el relleno de virutas de teflón provee mayor porosidad. Las determinaciones de porosidad, hold-up y densidad aparente se realizaron en cilindros de vidrio de 25 mL y 18 mm de diámetro. Se realizaron sucesivas pesadas del cilindro cargado con una masa (y volumen) conocido de relleno y un líquido de densidad conocida (agua destilada). Para ambos rellenos, la columna se cargó de forma independiente por cada tramo (gracias a la unión intermedia descrita previamente), para lograr uniformidad en la carga y una buena distribución del relleno.

Tabla 7.2. Propiedades de los rellenos utilizados: Densidad aparente y lineal y porosidad.

Relleno	Densidad aparente (kg/m ³)	Densidad lineal (kg/m)	Porosidad (%)
Virutas de teflón	214.4	0.051	80.0 ± 1.50
Anillos cerámicos	373.1*	0.117	73.2 ± 1.74

*La densidad del anillo cerámico es de 4744 kg/m³



Figura 7.6. Rellenos utilizados en esta tesis en columnas de vidrio de diámetro equivalente al de la columna de fraccionamiento utilizada.

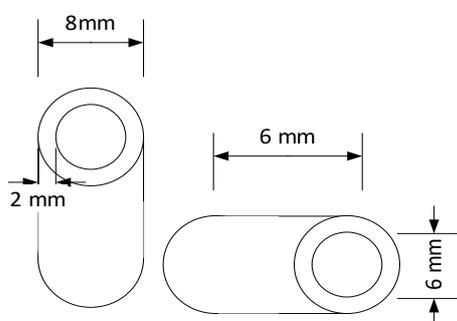


Figura 7.7. Dimensiones del relleno Raschig 6 mm diámetro nominal. Relación $D_{col} / d_{relleno}$ 3.33. Área interfacial [11] $771.90 \text{ m}^2/\text{m}^3$

Alimentación de sustrato

La mezcla de acetatos se alimenta por tope de la columna con una bomba dosificadora desde un cilindro de carga (500 mL de volumen) a presión (1.5 barg) ubicado 2.9 m por debajo del tope de la columna. La bomba dosificadora, de desplazamiento positivo a émbolo buzo modelo DE-AP 06/70 Dosivac, es accionada por un motor eléctrico IP55 normalizado (ver Figura 7.8). La bomba posee un pistón de 6.5 mm de diámetro, su presión máxima es de 637 bar, y permite operar en un rango de caudal entre 0.25 y 2.4 L/h, con una potencia de hasta 0.75 HP. Las uniones de succión y descarga de la bomba son de tipo NPT $\frac{1}{4}$ ". La línea de succión al cilindro de alimentación es también de $\frac{1}{4}$ ", mientras que la descarga de la bomba es una línea de $\frac{1}{8}$ " de diámetro nominal. La bomba dosificadora se utilizó con caudales próximos al mínimo, con el regulador de vueltas seteado entre 0 y 2. La descarga de la

bomba está conectada a un manómetro de Bourdon (Winters, Presión máx. 200 bar, $\pm 1.5\%$ fondo de escala) y a una válvula de alivio mediante acople "T".

Durante los ensayos, los caudales se verificaron manualmente por intervalos de 1 min, a través de la válvula de alivio seteada en 95 bar (presión de operación). Si bien, esta válvula de alivio se incorpora al sistema como medida de seguridad, también permite realizar mediciones de caudal de manera segura, previas a la operación continua, ya que la misma regula la presión de descarga de la bomba que a su vez establece el caudal de operación.

La línea de alimentación a la columna en el tope (ver Figura 7.9) posee un sistema de calefacción eléctrico externo (trace heating) que permite ajustar la temperatura de alimentación. Este sistema se compone de una resistencia tipo cuerda calefactora de 250 Watts, un transformador eléctrico y un controlador de temperatura. Para mejorar el control de la temperatura de alimentación, el tubo se aisló del ambiente en la sección de la línea en contacto con la resistencia.

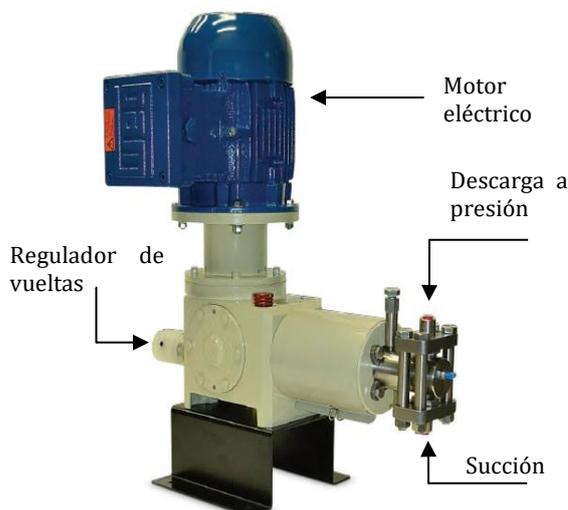


Figura 7.8. Bomba Dosivac DE-AP 06/70, utilizada la alimentación del sustrato.

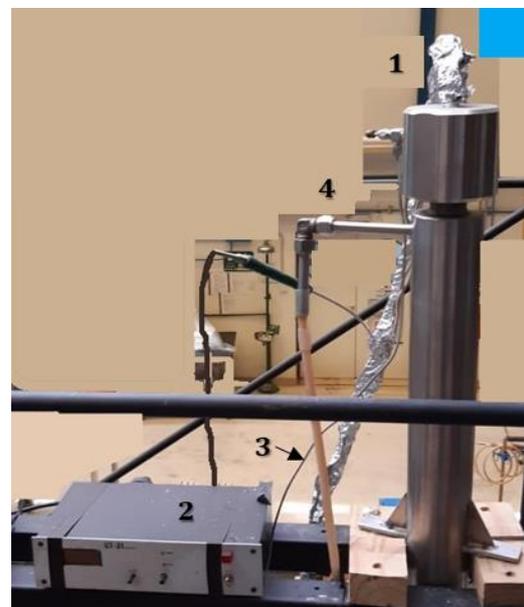


Figura 7.9. Tope de la columna y conexiones: (1) Línea de alimentación. (2) Controlador de calefacción de tope. (3) Línea de descarga de extracto (4). Línea de descarga de fluido calefactor.

Alimentación del solvente

La Figura 7.10 es una imagen del fondo de la columna donde se muestran las conexiones de ingreso del CO₂ a la columna y al extractor, así como el cabezal de fondo de la columna. Las válvulas de ingreso que se muestran en la imagen son las que permiten alternar el uso de ambos equipos (columna o extractor). El solvente se bombea desde un recipiente a temperatura ambiente hacia la columna que se encuentra a mayor temperatura. La adecuación de la temperatura del solvente se realiza en el precalentador, que consiste en un intercambiador concéntrico donde el fluido que circula por la camisa externa de PVC es agua destilada a temperatura controlada por un baño termostático (Vicking D100, rango operativo 278-373 K, precisión 0.5 K). Posterior al paso por el precalentador, el CO₂ pasa por una válvula de alivio seteada en 300 bar que fue instalada como elemento de seguridad en caso de fallas operativas en la alimentación del solvente. La operación de la columna se realiza con la válvula de ingreso al extractor completamente cerrada, y se habilita el ingreso a la columna por la válvula de tipo aguja conectada al cabezal. En el segundo orificio del cabezal se ubica una termocupla tipo K, con vaina 1/8", que permite sensar la temperatura de fondo dentro de la columna. La imagen de la Figura 7.10, muestra también la línea de fondo de columna, con diámetro nominal de 1/2" y 200 mm de longitud que permite acumular refinado (por gravedad), el cual es extraído periódicamente por la válvula de descarga de refinado, ubicada más arriba sobre el panel estructural de operación (ver Figura 7.2).

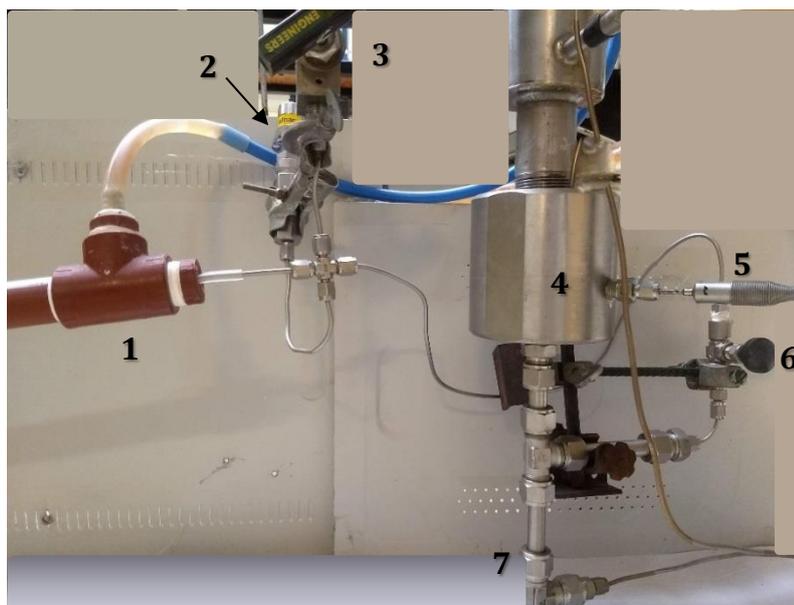


Figura 7.10. Fondo de columna y conexiones: (1) línea de solvente precalentado (2) válvula de alivio. (3) ingreso del solvente al extractor (4) cabezal de fondo. (5) sensor temperatura de fondo (6) válvula de ingreso de solvente a la columna (7) línea de producto refinado

El sistema posee, actualmente, dos equipos para el bombeo del solvente (CO_2), los cuales se muestran en la Figura 7.11. Inicialmente, se instaló un compresor de alta presión Newport Scientific de diafragma con motor eléctrico (que puede operar con gases o líquidos). El uso de este compresor conlleva un alto consumo eléctrico, elevado ruido durante su operación y problemas recurrentes en las válvulas de retención o “check valves” del equipo. Este problema está relacionado con el encendido y apagado del equipo, y en particular al control de la temperatura de alimentación de solvente. Estas incomodidades motivaron la instalación de una bomba neumática de la firma Maximator, modelo M-37 (L), presión y temperatura máximas de 460 bar y 333 K, respectivamente, que funciona con aire lubricado a presión controlada (2-10 bar). Los laboratorios de PLAPIQUI cuentan con un sistema de aire comprimido a baja presión como línea de servicio, y su uso requirió la instalación de una válvula reguladora con trampa de agua (Presión máxima 10 bar) y un sistema de lubricación (Figura 7.12). Las conexiones de salida y entrada de la bomba neumática son 3/8” BSP, por lo que fueron necesarios conectores para pasar a conexiones tipo NPT 1/4”.

Para un caudal de CO₂ de 30 g/min y presión de descarga de 95 bar, la presión de aire de succión necesaria fue de 4 bar (con descarga atmosférica).

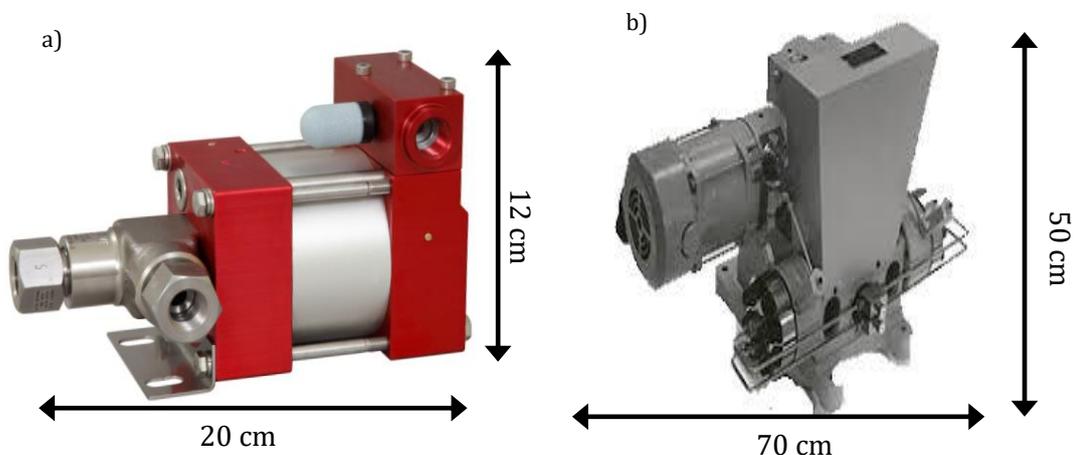


Figura 7.11. **a)** Bomba Neumática Maximator M37 para CO₂. **b)** Compresor Newport Scientific de alta presión

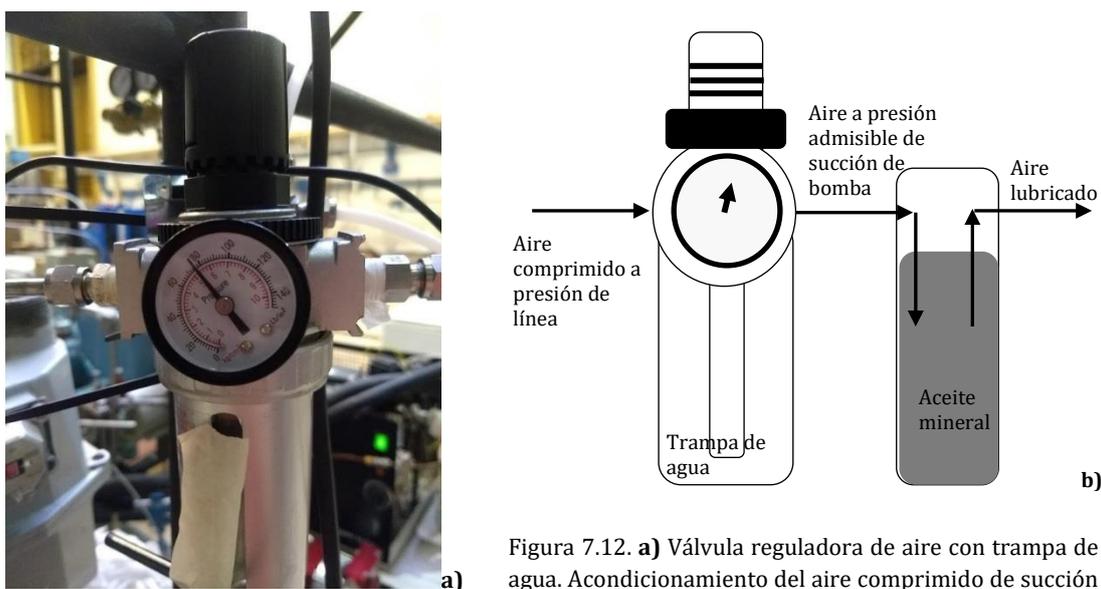


Figura 7.12. **a)** Válvula reguladora de aire con trampa de agua. Acondicionamiento del aire comprimido de succión a la bomba neumática. **b)** Sistema completo de acondicionamiento de aire comprimido

Caudal de solvente

Para los ensayos el caudal promedio de CO₂ alimentado a la columna es de 26.6 g/min (14.5 L/min en CNTP) lo cual implica un tiempo de residencia estimado de 18 minutos entre la entrada y salida del equipo a una velocidad de desplazamiento interno de 0.20 m/min.

Gironi y Maschietti [12] muestran una velocidad de solvente similar (0.25 m/min) en una columna de 20 mm de diámetro interno para el desterpenado de aceite esencial de limón con CO₂. Sin embargo, en su caso el tiempo de residencia en el equipo fue sólo de 4.7 min, ya que la columna utilizada era de menor longitud (1.16 m). Hoshino y col. [13] presentan velocidades de solvente similares en el fraccionamiento de extractos alcohólicos de lúpulo. En cambio otros autores (Ruivo y col. [14] y Riha-Brunner [15]), en fraccionamientos a escala piloto de aceites con CO₂ y bajo condiciones de temperatura y presión similares a los ensayos de esta tesis (313 K - 323 K y 96 bar - 115 bar), trabajan con velocidades de solvente mayores (0.7 y 2.4 m/min). En base a los trabajos reportados en la literatura, se concluye que el caudal de CO₂ seleccionado para la operación continua es propicio para asegurar una buena transferencia de masa entre refinado y extracto.

Recuperación de productos

Tal como se menciona más arriba, el producto refinado se obtiene directamente a través de una válvula conectada a la línea del fondo de la columna, y su despresurización provoca la eliminación del CO₂ disuelto en el refinado. En el caso del extracto, el contenido de solvente presurizado es sustancial, por lo que la recuperación del producto de tope se realiza en un separador donde se expande el extracto a 25 bar para bajar el poder solvente del CO₂ y logra precipitación de los sustratos extraídos en una segunda fase. El separador se ubica después de la válvula reguladora de presión (BPR) que controla la presión de la columna a 95 bar y permite operar a presión constante la unidad. En el caso del separador, este se controla con una segunda válvula BPR ajustada en 25 bar (Tescom, P max 800 psi). El recipiente es un cilindro de acero inoxidable de 50 mL, en cuyo fondo se encuentra una válvula que permite colectar el extracto a presión ambiente con menor contenido de CO₂. Este recipiente es termostatzado con agua que fluye por una camisa externa. Para los ensayos de fraccionamiento de acetatos de glicerol el separador se opera a temperatura de 268 K y 25

bar (condición bifásica para la composición del extracto de la columna). Las extracciones de muestra líquida se realizan de manera periódica.

Sistema de termostatación

Para finalizar la descripción de los sistemas auxiliares, y teniendo en cuenta que en la configuración actual la columna opera a temperatura constante, se listan detalles sobre los baños termostáticos. La conexión entre los baños termostáticos y las respectivas camisas térmicas se esquematizan en línea punteada en la Figura 7.3 y corresponden a mangueras de PVC o silicona. La camisa calefactora que cubre la columna contiene agua destilada que circula a la temperatura deseada (en este caso 313.2 K) desde un baño termostático modelo Haake N3B (573 K max., precisión 0.2 K). La bomba interna de este baño termostático no es suficiente para superar los 4 m de columna de agua que se requieren para operar la columna, por lo que se instaló una bomba centrífuga (Rowa Mini RW9) que impulsa el agua por la camisa.

El precalentamiento del solvente, así como la camisa calefactora del extractor se encuentran conectados a un baño termostático modelo Vicking D100 (278 - 373 K, precisión 0.5 K), normalmente seteado 3 K por encima de la temperatura operativa del fraccionamiento.

El solvente que ingresa a la bomba neumática (o al compresor) se mantiene en estado líquido gracias a un baño refrigerante Haake EK-51-1 (rango 223 - 313 K, precisión ± 1 K), operado a 268 K. El agua fría de este equipo circula en serie por la camisa que mantiene refrigerado el separador descrito en la sección anterior, por impulso de una pequeña bomba adicional sumergible (caudal máximo 300 L/h).

7.2.3 Procedimiento experimental

A continuación, se describen las tareas para llevar adelante un ensayo de fraccionamiento típico, una vez que la columna se encuentra cargada con el relleno correspondiente y se han realizado pruebas de funcionamiento para verificar pérdidas en las líneas y recipientes. Es

fundamental testear hermeticidad con solvente puro a la presión de operación en días previos a realizar los ensayos. Todos los elementos que se nombran se encuentran esquematizados en la Figura 7.3.

En primer lugar, se carga sustrato al tanque de alimentación (máximo al 80% de su volumen), se conecta el fondo de este recipiente a la línea de succión de la bomba y el tope a la línea de aire comprimido para generar una sobrepresión de espacio de cabeza de 1.5 barg. Luego, se termostatiza la columna (a 313 K) encendiendo el servicio auxiliar correspondiente (Haake N3B). También se enciende el sistema de refrigeración Haake EK-51-1, que regula la temperatura de la alimentación de solvente y del separador (encendiendo también la bomba correspondiente). Asimismo, se activa el baño calefactor de la alimentación de solvente fresco a la columna (Vicking D100). Con todo el sistema de termostatización en funcionamiento, se esperan dos horas para estabilizar la temperatura de todas las unidades. A continuación, se presuriza la columna con CO₂ fresco, en esta etapa se verifican las conexiones de alimentación. Cuando se alcanza la presión de la columna se abre la válvula de salida de tope y se regula la presión de la columna con su BPR. Se recomienda en este paso regular también la presión en el separador con la segunda BPR. Estos últimos pasos, pueden realizarse el día anterior al fraccionamiento, de esta manera la columna ya se encuentra cargada con la cantidad necesaria de CO₂ y sólo debe termostatizarse nuevamente por lapso de dos horas. Una hora antes del comienzo de la operación debe encenderse también, el control de temperatura del ingreso de la alimentación por tope.

Una vez estabilizada la columna de alta presión, bajo carga de solvente, se procede al bombeo del sustrato. A tal fin, se activa la bomba dosificadora (Dosivac DE-AP 06/70) mientras se mantiene cerrada la válvula de ingreso a la columna lo que permite medir manualmente el caudal operativo, a través de la válvula de alivio en la descarga de la bomba (la medición se efectúa por quintuplicado). Para controlar este caudal se puede utilizar

tanto el regulador de desplazamiento de carrera del pistón de la bomba, como la presión de succión del recipiente de carga de los sustratos. Para caudales bajos de 1-2 g/min, la bomba se utiliza en la posición del regulador menor a 2 y la presión operativa se controla en 1.5 barg en el tanque de alimentación. Una vez fijado el caudal, se habilita su ingreso a la columna y se espera el tiempo necesario para que el líquido alimentado en el tope escurra por gravedad a través del relleno y alcance nivel en la trampa ubicada en el fondo de la columna (ver Figura 7.4 y Figura 7.10).

El tiempo de bombeo de acetatos de glicerol sin circulación de CO₂ para mojar el relleno con el sustrato, se determinó a través de pruebas de flujo efectuadas a presión atmosférica y una temperatura tal que la viscosidad de la mezcla de acetatos sea similar a la viscosidad de la mezcla en presencia de CO₂, es decir, en la operación de la columna, lo que permite evaluar también el hold up del relleno. El tiempo requerido de bombeo fue de 25 minutos (a 313 K y 95 bar) para la mezcla a fraccionar. Es importante mantener un cierto nivel de líquido en el fondo ya que éste actúa de sello hidráulico durante la operación, evitando pérdida del solvente fresco que se alimenta por el fondo de la columna. Para verificar la llegada del sustrato al fondo de la columna se abre la válvula de descarga de refinado.

Luego de 25 minutos de flujo de sustrato, se inicia el bombeo del CO₂ manteniendo cerrado el paso por columna, y habilitando el paso del solvente por el extractor hasta regular y estabilizar el caudal de solvente. Dicho caudal se mide con un totalizador de gases ubicado en la descarga del separador. Una vez que el caudal de solvente se estabiliza, se habilita su paso a la columna, se abren válvulas al separador y se cierran las válvulas del extractor, iniciando así la operación continua de la columna de fraccionamiento.

La operación continua se lleva adelante por 120 min y cada 3-4 minutos se descargan los productos de tope y fondo para evitar el aumento del nivel de líquido en los recipientes. Las muestras se colectan por intervalos de 10 a 20 minutos en recipientes de vidrio (Erlemeyers

o balones de boca ancha) para determinar el caudal de las corrientes y su posterior análisis. La toma de las muestras se realiza con guantes aislantes ya que los productos obtenidos en el separador de tope pueden contener CO₂ sólido a temperatura criogénica. Para determinar la masa de las muestras obtenidas durante el ensayo, se utilizó una balanza de laboratorio (A&D, max 3200g, ±0.01g), siendo en general la masa de refinados y extractos del orden de 15 g y 1.5 g, respectivamente.

Por último, pruebas preliminares en columnas de vidrio de 25 mL y diámetro similar a la columna de fraccionamiento (19 mm), permiten observar el comportamiento del sustrato líquido sobre los dos rellenos ensayados. Estas pruebas se realizan a 333 K y presión atmosférica, y a un caudal constante de líquido de 1.5 g/mL. La temperatura es superior a la planificada para el fraccionamiento supercrítico con el objetivo de representar una condición de viscosidad similar a la que posee el líquido que desciende por la columna a 313 K y saturado con CO₂. Para el relleno de virutas de teflón, se determina un hold-up dinámico de 0.125 m³/m³, mientras que en el caso del relleno cerámico el hold-up hallado fue de 0.03 m³/m³. En secciones siguientes, se comparará este valor de referencia con el predicho por ecuaciones semiempíricas.

7.3 Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados de la puesta en marcha del sistema de fraccionamiento. Los ensayos de operación continuo se realizaron a 95 bar y 313.15 K, condición que corresponde a una densidad de CO₂ de 580.01 kg/m³.

7.3.1 Ensayos con relleno de virutas de teflón

Las primeras pruebas de puesta en marcha de la columna se efectúan utilizando virutas de teflón como relleno (ver Figura 7.6). El ensayo de fraccionamiento de la mezcla de acetatos se realiza por triplicado, y los resultados se muestran en la Tabla 7.3. Se opera en forma continua durante 70 minutos, luego de bombear durante 30 minutos sólo el sustrato para

mojar el relleno. Los análisis de composición se realizan sólo para el primer y segundo ensayo, a las muestras tomadas a los 45 min de operación continua. Los resultados se presentan en base libre de solvente (w_i^*) ya que el esquema experimental actual no permite conocer la fracción de CO₂ presente en los productos.

Tabla 7.3. Ensayos en columna rellena de virutas de teflón a 313 K y 95 bar, muestras tomadas a 45 min de operación. Caudal alimentación 1.51g/min (± 0.1 g/min) y relación solvente alimentación, S/F, 33 g/g (± 4 g/g).

Compuesto	Alimentación, w_i^* (g/g)	Extracto, w_i^* (g/g)	Refinado, w_i^* (g/g)	Recuperación en el extracto %
Triacetín	0.23	0.630	0.070	81.9
Diacetín	0.49	0.320	0.560	20.0
Monoacetín	0.25	0.050	0.340	5.9
Glicerol	0.03	0.001	0.031	1.3

w_i^* : composición libre de solvente

Si bien la composición de los productos de los ensayos aparenta un resultado positivo, los caudales de producto no lograron estabilizarse a lo largo de la experiencia. La Figura 7.13 muestra el comportamiento de los caudales de extracto y refinado observados en estos ensayos a lo largo de la operación. Se observa que el caudal de refinado decae en los ensayos con el tiempo de operación, mientras esta tendencia no se evidenció en los caudales de extracto. En contra de lo esperado y predicho por las simulaciones, los caudales de extracto libre de solvente son más altos que los del refinado. Este comportamiento (luego de chequear las corrientes de ingreso a la columna) indica que la columna se inunda durante la operación, en principio por una obturación en la sección baja de la columna causada por la aglomeración del relleno de teflón. En efecto, una inspección de la columna, permitió corroborar que el relleno no se encontraba distribuido uniformemente, y se observaron tramos de relleno compactados que no permitían el flujo del sustrato junto al CO₂ ascendente. Cabe destacar que este relleno fue previamente ensayado en la celda de medición de solubilidades (Capítulo 3) y no presentó mayores inconvenientes.

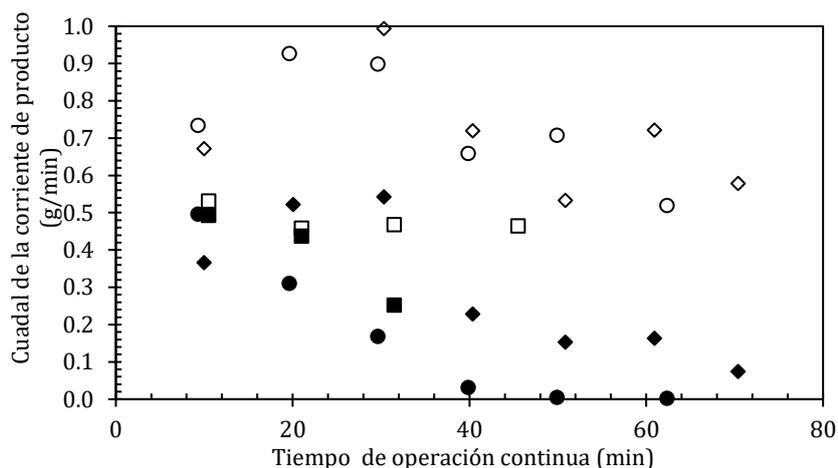


Figura 7.13. Caudal de refinado y extracto en columna rellena con virutas de teflón operando a 313 K y 95 bar. Los símbolos llenos y vacíos corresponden a refinado y extracto, respectivamente: (● y ○) primer ensayo, (◆ y ◇) segundo ensayo y (■ y □) tercer ensayo.

7.3.2 Pruebas con relleno cerámico cilíndrico

Luego de los problemas de inundación observados con el relleno de teflón, se realizan tres ensayos de fraccionamiento utilizando cilindros cerámicos (d_i 6 mm) como relleno. La Tabla 7.4 presenta los resultados obtenidos en este caso. Por su parte, la Figura 7.14 muestra el comportamiento de los caudales de ambos productos a lo largo del tiempo de operación. Con el relleno cerámico se logra operar la columna durante 160 minutos sin observar variaciones significativas en el caudal de refinado a partir de la primera hora de operación. Los caudales de la Tabla 7.4 en cada ensayo fueron medidos de manera independiente. La alimentación se especifica regulando la bomba, y los caudales de refinado y extracto corresponden al promedio de las últimas tres muestras, luego que el sistema comienza a operar en estado estacionario. El caudal de CO_2 se determina por lectura directa del totalizador de gases. En los ensayos realizados se observó una relación másica extracto/refinado estable, en torno a 0.43 (promedio), en contraposición con el comportamiento del relleno anterior (virutas de teflón).

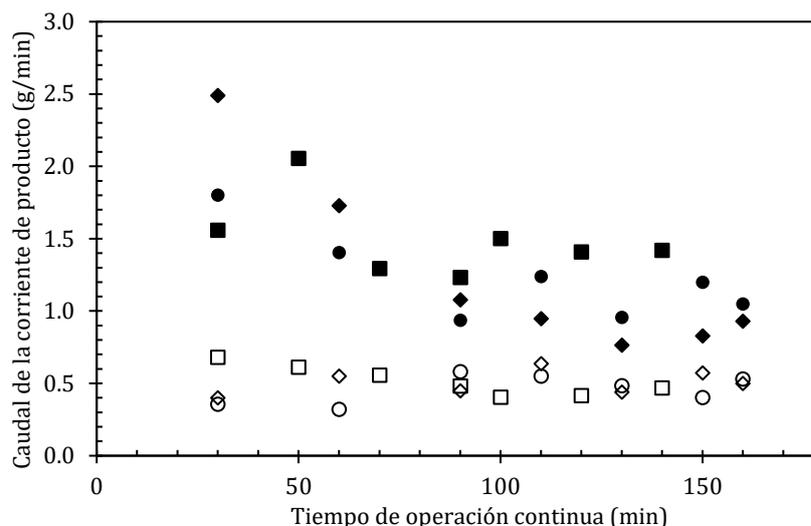


Figura 7.14. Caudal de refinado y extracto en columna rellena con relleno cerámico operando a 313 K y 95 bar. Los símbolos llenos y vacíos corresponden a refinado y extracto, respectivamente: (● y ○) Primer ensayo, (◆ y ◇) Segundo ensayo, (■ y □) Tercer ensayo.

Tabla 7.4. Ensayos en columna rellena de anillos cerámicos de 6mm de diámetro a 313 K y 95 bar. Resultados promedio luego de una hora de operación (al alcanzar estado estacionario).

	Caudal de alimentación (g/min)	Caudal de solvente (g/min)	Caudal de extracto (g/min)	Caudal de refinado (g/min)	Error en balance de masa global
Ensayo 1	1.62±0.10	30.3±2	0.43±0.05	1.41±0.18	11.9 %
Ensayo 2	1.47±0.10	26.2±2	0.52±0.12	0.90±0.10	3.5%
Ensayo 3	1.46±0.10	23.2±2	0.51±0.10	1.08±0.15	7.8%
Promedio*	1.52±0.20	26.6±4	0.49±0.15	1.13±0.46	6.6%

*Estos valores se tomaron como referencia para los cálculos de número de etapas del ensayo

Los productos de tope y fondo obtenidos en la columna presentaron un aspecto visual claramente diferente, la Figura 7.15 muestra la imagen de un refinado y un extracto, donde se puede observar la diferencia de color que presentan los productos. Además, al mover los recipientes se percibe una deferencia notable en la viscosidad de ambos productos. La Tabla 7.5 reporta las composiciones de refinado y extracto obtenidas en la operación a 313 K y 95 bar. Como puede observarse, el refinado posee sólo un 2% de triacetín. Así, el contenido de triacetín se reduce en un orden de magnitud respecto a la composición de la mezcla alimentada. Por otra parte, la fase extracto contiene menos del 0.2% de glicerol y sólo un

4% de monoacetín, indicando que en los ensayos se logró un corte efectivo entre monoacetín y diacetín.

Tabla 7.5. Composiciones de los productos obtenidos en los ensayos de fraccionamiento a 313 K y 95 bar, 1.52 g/min de alimentación de mezcla comercial, 26.6 g/min CO₂.

	w_i* en la alimentación	w_i* en el Extracto	w_i* en el Refinado	Recuperación % en el extracto
Triacetín	0.233	0.619±0.0012	0.020±0.0041	80.4
Diacetín	0.487	0.339±0.0122	0.535±0.0396	21.0
Monoacetín	0.252	0.041±0.0102	0.386±0.0204	4.9
Glicerol	0.028	0.001±0.0008	0.055±0.0100	1.5



Figura 7.15. Extracto y refinado obtenido en el procesamiento de la mezcla comercial de acetatos de glicerol con CO₂

7.3.3 Determinación del número de unidades de transferencia

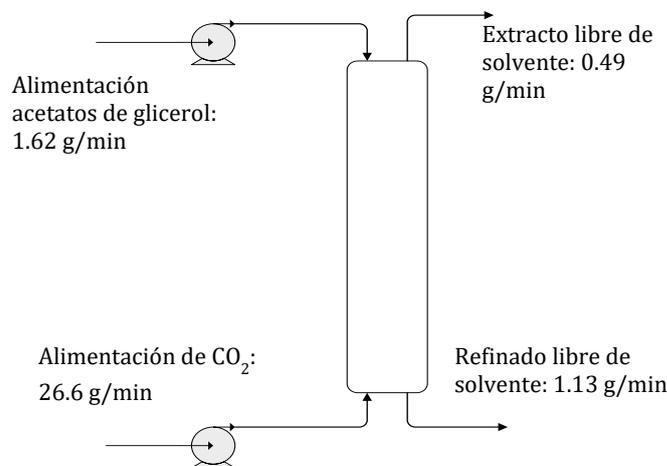


Figura 7.16. Esquema básico de la simulación del ensayo en GC-EXTRACT

Como se presenta en los capítulos anteriores, el modelo GCA-EOS permite describir el comportamiento de fases del sistema CO₂ + acetatos de glicerol. La simulación del ensayo experimental (esquematizado en la Figura 7.16) arroja que la columna consta de 4 etapas de equilibrio, lo que permite inferir un valor promedio de HETS de 0.88 m (considerando la altura efectiva de relleno de 3.50 m). El cálculo del número de etapas de equilibrio se lleva a cabo con la subrutina GC-EXTRACT [16], de manera tal que se reproduzcan las concentraciones de los compuestos en ambas fases. La Tabla 7.6 compara la concentración libre de CO₂ de los productos obtenidos con las composiciones predichas por la GCA-EOS. La simulación de 3 o 5 etapas de equilibrio no resulta en diferencias importantes en la concentración de triacetín, sin embargo, 3 y 5 etapas resultan en una composición de monoacetín en el extracto que se desvía -14% y +21%, respectivamente.

Tabla 7.6. Composiciones máxicas de los productos obtenidos en los ensayos de fraccionamiento y predicción de la GCA-EOS para el fraccionamiento en 4 etapas a 313 K y 95 bar y alimentaciones de 1.52 g/min para los acetatos y 26.6 g/min de solvente.

	w_i^* alimentación	w_i^* en el Extracto		w_i^* en el Refinado	
		Exp.	GCA-EOS	Exp.	GCA-EOS
Triacetín	0.233	0.619±0.0012	0.623	0.020±0.0041	0.029
Diacetín	0.487	0.339±0.0122	0.332	0.535±0.0396	0.568
Monoacetín	0.252	0.041±0.0102	0.044	0.386±0.0204	0.361
Glicerol	0.028	0.001±0.0008	0.001	0.055±0.0100	0.042

Caída de presión

Para medir la caída de presión en una columna es necesario contar con transductores de presión de alta precisión (menor a un 1 bar) adecuados para alta presión. Por ejemplo, Stockfleth y Brunner [17] utilizan sensores de presión con precisión de $1 \cdot 10^{-4}$ y $5 \cdot 10^{-4}$ bar en la evaluación hidráulica de columnas de alta presión. La instrumentación actual de la columna no permite sensar la caída de presión del equipo, por lo que, en este trabajo, se infiere a partir de la correlación presentada en el Capítulo 6 para columnas rellenas.

A partir de los datos de caudales del ensayo a 313 K y 95 bar, así como de las propiedades físicas de cada fase, se calcula a partir de la correlación generalizada de caída de presión (Figura 6.1 del Capítulo 6). Esta correlación se seleccionó para el cálculo por ser válida para rellenos random, y ha sido contrastada con cientos de datos de literatura [4]. Kister [4], comenta que las caídas de presión obtenidas a partir de ella son conservativas, particularmente para rellenos pequeños (caso de los anillos Raschig de 6 mm) y sistemas no acuosos con parámetro de flujo (X) bajos (0.03-0.3). El caso bajo análisis (X=0.045 e Y=0.02, Tabla 7.7), se corresponde con una caída de presión menor a 0.05 plg H₂O/pie de altura (4.2 mmH₂O/m) de relleno. Cabe destacar que la ubicación del punto operativo, muestra un %inundación menor al 10%, apartado de la región operativa recomendada (alrededor del 80%,) y en consecuencia se corresponde con el alto valor de HETS, cercano al metro, y casi el triple del sugerido por Kister [4] para operaciones en columnas de diámetro pequeño.

Tabla 7.7. X e Y para ingreso a la correlación presentada en la Figura 6.1 del caso experimental y caída de presión obtenida.

X	Y	inH ₂ O/ft _{relleno}	mmH ₂ O/m _{relleno}
0.045	0.020	<0.05	<4.2

Hold-up

La Tabla 7.8 muestra valores de hold-up predichos con distintos modelos propuestos en literatura. Las propiedades fisicoquímicas de las fases necesarias para los cálculos se listan en la Tabla 7.9, a partir de las fuentes indicadas en la misma tabla.

Tabla 7.8. Hold-up calculado a partir de los modelos referenciados para el caso experimental a 313 K y 95 bar

Autores	Modelo para el cálculo	Ecuación	h _L (m ³ líquido/ m ³ relleno)
Billet y Shultes [18]	$h_L = \left[12 \frac{Fr_L}{Re_L} \right]^{1/3} \left[\frac{a_h}{a} \right]^{2/3}$ $Re_L = \frac{u_L \rho_L}{a \mu_L} \quad Fr_L = \frac{u_L^2 a}{g}$ $\frac{a_h}{a} = C_h Re_L^{0.5} Fr_L^{0.1} \text{ para } Re_L < 5$	7.1-7.4	0.012
Suess y col [19]	$h_L = c a^{0.83} L'^x \left(\frac{\mu_L}{\mu_{w,0}} \right)^{0.25}$ $c = 0.169 \text{ y } x = 0.37 \text{ } L' < 40 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$	7.5	0.026
Olujic y col [20]	$h_L = a \delta$ $\delta = \left(\frac{3 \mu_L u_L}{\rho_L g a \text{ sen} 45^\circ} \right)^{1/3}$	7.6 y 7.7	0.029
Mersmann y Deixler [21]	Aproximado por gráfica en referencia [21]	-	0.025
Ensayo experimental preliminar	-	-	0.03

Los autores presentados en la Tabla 7.8, fueron seleccionados en base a los ensayos experimentales reportados por Ruivo y col. [22] en una columna rellena de fraccionamiento a contracorriente con CO₂. Ruivo y col. [22] señalan que la ecuación de Billet-Schultes [18] subestima el hold-up, y como se muestra en la Tabla 7.8, dicho modelo arroja el valor que más se aparta (0.012 m³ /m³) entre todos los autores. Si bien el ensayo experimental preliminar carece de la precisión deseada, las ecuaciones de Suess y col. [19], Mersmann y Deixler [21], y Olujic y col. [20] predicen valores cercanos al observado. Si bien el modelo de Olujic y col.[20] es muy sencillo, estima el h_L como el producto del área disponible de relleno por el espesor del film de líquido, fue utilizada con buenos resultados en columnas con anillos cerámicos (datos reportados en Mackoviack [23]). Este modelo, así como la predicción de Mersmann y Deixler [21] son recomendados por Mackoviack [23] para casos con flujo de líquido laminar (como es el caso de los ensayos diseñados) con desvíos menores al 20%, en concordancia con los valores reportados en la Tabla 7.8.

Tabla 7.9. Propiedades fisicoquímicas de las fases adoptadas para el cálculo del h_L y el HTU y HETS para el fraccionamiento de acetatos de glicerol con CO₂ a 313 K y 95 bar.

Símbolo	Propiedad	Valor	Fuente	Unidades
a	Área interfacial del relleno	771.9	Billet and Schultes [11]	m ² /m ³
ε	Porosidad	0.73	Billet and Schultes [11]	m ³ /m ³
C_h, C_L y C_v	Parámetros característicos del relleno	1.09 1.13 y 0.03	Billet and Schultes [11]	-
D_g	Coefficiente de difusividad del gas	1.20*10 ⁻⁸	Catchpole [24] y su corrección de 1997.	m ² /seg
u_g	Velocidad superficial de la fase liviana	1.385	Dato del ensayo	kg/m ² seg
μ_g	Viscosidad de la fase liviana	4.88*10 ⁻⁵	Solvente puro, NIST [25]	Pa.seg
ρ_g	Densidad de la fase liviana	637.9	Solvente puro, NIST [25]	kg/m ³
d_p	Diámetro de partícula del relleno	0.006	Parámetro del relleno	m
μ_L^a	Viscosidad del líquido	3.35	Dato experimental, esta tesis	kg/m.h
ρ_L^a	Densidad del líquido	1037.5	Dato experimental, esta tesis	kg/m ³
a_w	Área mojada (de transferencia)	512.7	Onda y col. [26]	m ² /m ³
$\mu_{w,0}$	Viscosidad del agua a 20°C	0.001	NIST [25]	Pa.seg
D_L^a	Coefficiente de difusividad del líquido	1.659*10 ⁻⁸	Wilke-Chang[27]	m ² /seg
u_L	Velocidad superficial de la fase líquida	0.080	Dato del ensayo	kg/m ² seg
σ^a	Tensión superficial	10	Wainaug-Katz, recomendada [28]	dynas/cm
σ_L	Tensión superficial crítica	61	Relleno cerámico [29]	dynas/cm
L	Flujo molar	1.145*10 ⁻³	Dato del ensayo	kmol/h
A	Área transversal de la columna	3.110 ⁻⁴	D _{col} =0.002m	m ²

^a Las propiedades del refinado fueron calculadas con la composición predicha por la GCA-EOS.

Número de etapas de equilibrio

A continuación, se compara el HETS estimado a partir del número de etapas que predice GC-EXTRACT para el ensayo experimental con el que se puede inferir a partir de la altura de unidad de transferencia (HTU) estimada por correlaciones y en base a las propiedades reportadas en la Tabla 7.9. El HETS bajo condiciones de flujo molar total constante (sin reacción) está relacionado con el HTU según la Ecuación 7.8.

$$HETS = HTU \frac{\ln \lambda}{\lambda - 1} \quad \text{con } \lambda \neq 1 \quad \lambda = m \frac{G'}{L'} \quad 7.8 \text{ y } 7.9$$

Las propiedades fisicoquímicas utilizadas en los cálculos se reportan en la Tabla 7.9. Para el cálculo de la HETS (a través de la HTU) se siguieron los pasos detallados por Coker [10] para el H_{OL} , basados en el coeficiente global de transferencia de masa K_{La} , el cual se estima a partir de las resistencias individuales k_{ga} y k_{La} calculadas con las ecuaciones de Onda y col. [26] (Ecs 7.10-7.12) que complementan las ecuaciones del modelo presentadas en el capítulo anterior (ver Sección 6.3.1).

$$k_g \left[\frac{kmol}{atmm^2h} \right] = 2.00 \frac{aD_g}{RT} \left(\frac{v_g}{a\mu_g} \right)^{0.7} \left(\frac{\mu_g}{\rho_g D_g} \right)^{1/3} (ad_p)^{-2} \quad 7.10$$

$$\frac{1}{K_L a} = \frac{1}{mk_g aP} + \frac{1}{k_L a \rho} \quad 7.11$$

$$HTU = H_{OL} = \frac{L}{AK_L a} \quad 7.12$$

Siguiendo el enfoque de Onda y col. [26] y con los datos del ensayo a 313 K y 95 bar, se determina 0.81 m de HETS (HTU 0.6 m). Onda y col. [26] señalan que el modelo que proponen puede presentar un desvío hasta del 30% del valor real de HETS, lo que se agudiza en columnas de más un metro de altura total. Las resistencias de cada fase pueden compararse a partir de su aporte en la ecuación 7.11, en este caso el término de la fase liviana tiene el valor de $13.8 \frac{kg}{sm^3}$ y el de la fase pesada $0.16 \frac{kg}{sm^3}$. Dado que el aporte de la fase liviana en la ec 7.11 es sumamente mayor en el sistema (la relación con $K_L a$ en esta ecuación es inversa), es posible concluir que la resistencia dominante se encuentra en la fase líquida.

Por otra parte, el método de cálculo de coeficientes de transferencia de masa presentado por Billet y Schultes (Ecuaciones 7.13-7.22) [18] fue aplicado por Ruivo y col.[22] a ejemplos de fraccionamiento supercrítico con desviaciones promedio de un 27%. En el caso del fraccionamiento de acetatos arrojó un HETS de 1.15 m, predicción que está en el orden de lo predicho por la GCA-EOS y el modelo de Onda. Si bien en la literatura se presentan otros modelos de cálculo, muchos de ellos han sido desarrollados para casos de flujo de líquido turbulento o para rellenos estructurados, por lo que las ecuaciones incluyen parámetros del relleno que no se encuentran disponibles para los anillos utilizados en esta tesis.

$$d_h = 4\varepsilon/a \quad Re_{Lh} = \frac{u_L \rho_L d_h}{\mu_L} \quad We_{Lh} = \frac{u_L^2 d_h \rho_L}{\sigma} \quad Fr_{Lh} = \frac{u_L^2}{g d_h} \quad 7.13-16$$

$$\frac{a_{ph}}{a} = 1.5(ad_h)^{-0.5} Re_{Lh}^{-0.2} We_{Lh}^{0.75} Fr_{Lh}^{-0.45} \quad 7.17$$

$$H_L = \frac{1}{C_L} \left(\frac{1}{12} \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{4h_l \varepsilon}{D_L a u_L} \right)^{1/2} \frac{u_L}{a} \left(\frac{a}{a_{ph}} \right) \quad 7.18$$

$$Re_v = \frac{v_v \rho_v}{a \mu_v} \quad Sc_v = \frac{\mu_v}{\rho_v D_g} \quad 7.19-7.20$$

$$H_G = \frac{1}{C_v} (\varepsilon - h_l)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{4\varepsilon}{a^4} \right)^{\frac{1}{2}} Re_v^{-\frac{3}{4}} Sc_v^{-\frac{1}{3}} \left(\frac{u_v a}{D_g a_{ph}} \right) \quad 7.21$$

$$HTU = H_{OL} = H_L + \frac{L}{mG} H_g \quad 7.22$$

En la literatura se pueden encontrar valores HETS para fraccionamientos con CO₂ en columnas de diámetro pequeños desde 0.38 m para el caso de fraccionamiento de aceite de limón [12] hasta 2.4 m, reportado por Brunner y Machado [2] en el fraccionamiento de destilados de aceite de palma. Si bien se toman como referencia los valores encontrados en literatura, es difícil hacer una analogía, ya que depende fuertemente del sistema a fraccionar, las condiciones operativas, así como de las características constructivas del equipo. En principio los resultados obtenidos en esta tesis muestran una altura equivalente teórica de la unidad de transferencia cercana al metro (0.88 m).

Anexo 7.A: Simulación de la columna experimental a distintas relaciones de caudales operativos

En los ensayos experimentales presentados se logró la validación de los modelos presentados en capítulos anteriores y realizar el fraccionamiento de la mezcla con el sistema construido. Los resultados del ensayo presentado muestran que se logró un extracto con bajo contenido de monoacetín y un refinado en el que el contenido de triacetín del 3% g/g. Asimismo, los productos obtenidos no poseen una concentración en monoacetín ni triacetín para ser considerados puros. Si bien el ensayo experimental se trabajó con una relación solvente alimentación (S/F) determinada, es posible predecir el comportamiento del equipo experimental para otras relaciones, combinando los resultados del cálculo de HETS y la herramienta GC-EXTRACT.

En este caso, la altura total de la columna se considera fija (3.5 m de altura efectiva de relleno), así como la temperatura, presión y caudal de la mezcla de acetatos alimentadas. Para un dado S/F se evalúa la HETS con las ecuaciones de transferencia de masa, y luego a partir de este valor y la altura de la columna, se determina el número de etapas teóricas. La Tabla 7.1 contiene el resultado de las simulaciones de la columna a distintos caudales de solvente lo que implica un cambio en la HETS y de esta manera en el número de etapas equivalentes. Al aumentar el caudal de solvente, y mantener el resto de las variables operativas fijas, el número de etapas teóricas en la columna disminuye, ya que aumenta la HETS. El efecto de S/F en la composición de monoacetín en el extracto es baja ya que esta composición se mantiene casi constante en 4% g/g, mientras que en el refinado la recuperación de este compuesto aumenta con relaciones de solventes altas hasta el 38% g/g (partiendo de 25% g/g monoacetín alimentado). Estas simulaciones muestran que no es posible concentrar los compuestos en un equipo a contracorriente simple y es necesario plantear operaciones con reflujo para mantener las altas recuperaciones del compuesto en el fondo con una mayor concentración. Asimismo, en una operación de esta columna a

contracorriente simple parece ser apropiado disminuir la relación de solvente alimentado (a 12/15) para obtener concentraciones similares con mejores recuperaciones de monoacetín en el fondo.

Tabla 7.10. Influencia de la relación solvente/alimentación g/g en una columna de 3.5 m de altura efectiva de relleno a 313 K y 95 bar, para fraccionar una mezcla de acetatos cuya composición corresponde a la Tabla 7.1.

S/F	HETS (m)	N	W _{triacetín*} Extracto	W _{monoacetín*} Extracto	W _{triacetín*} Refinado	W _{monoacetín*} Refinado	Recuperación monoacetín en el refinado (%)	Extracto*/F (g/min/g/min)
27	1.17	3	0.57	0.05	0.02	0.38	92.87	0.38
19	0.88	4	0.62	0.04	0.03	0.36	94.07	0.34
15	0.71	5	0.67	0.04	0.06	0.34	95.45	0.28
12	0.58	6	0.68	0.04	0.10	0.32	96.28	0.24
9	0.44	8	0.68	0.04	0.14	0.30	97.29	0.17
7	0.35	10	0.68	0.04	0.17	0.28	97.92	0.13

Extracto*/F, refiere al caudal extracto en base libre de solvente/caudal de sustratos alimentado

7.4 Referencias

- [1] J.D. Seader, E.J. Henley, D. Keith Roper, Separation Process Principles Chemical and Biochemical Operations, Third edit, John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [2] G. Brunner, N.T. Machado, Process design methodology for fractionation of fatty acids from palm fatty acid distillates in countercurrent packed columns with supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids.* 66 (2012) 96–110. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.02.012>.
- [3] M. Sato, M. Kondo, M. Goto, A. Kodama, T. Hirose, Fractionation of citrus oil by supercritical countercurrent extractor with side-stream withdrawal, *J. Supercrit. Fluids.* (1998). [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00065-5](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00065-5).
- [4] H. Kister, Distillation Design, First, McGraw-Hill Education, Michigan, 1992.
- [5] R.F. Jr. Strigle, Packed tower design and applications: random and structured packings, Second, Houston, Texas, 1994.
- [6] V. Bessou, D. Rouzineau, M. Prévost, F. Abbé, C. Dumont, J.P. Maumus, M. Meyer, Performance characteristics of a new structured packing, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 4855–4865. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.05.029>.
- [7] F. Jin, G. Zhang, Y. Jin, Y. Watanabe, A. Kishita, H. Enomoto, A new process for producing calcium acetate from vegetable wastes for use as an environmentally friendly deicer, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 7299–7306. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.081>.
- [8] L. Spiegel, W. Meier, Distillation columns with structured packings in the next decade, *Chem. Eng. Res. Des.* 81 (2003) 39–47. <https://doi.org/10.1205/026387603321158177>.
- [9] R.H. Perry, Chemical Engineers Handbook, seventh, McGraw-Hill, 1997.
- [10] A.K. Coker, Packed Towers, in: Ludwig's Appl. Process Des. Chem. Petrochemical Plants, Elsevier, 2010: pp. 483–678. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-8366-1.10014-3>.
- [11] R. Billet, M. Schultes, Fluid dynamics and mass transfer in the total capacity range of packed columns up to the flood point, *Chem. Eng. Technol.* 18 (1995) 371–379. <https://doi.org/10.1002/ceat.270180602>.
- [12] F. Gironi, M. Maschietti, Continuous countercurrent deterpenation of lemon essential oil by means of supercritical carbon dioxide: Experimental data and process modelling, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 651–661. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.10.008>.
- [13] Y. Hoshino, M. Ota, Y. Sato, R.L. Smith, H. Inomata, Fractionation of hops-extract-ethanol solutions using dense CO₂ with a counter-current extraction column, *J. Supercrit. Fluids.* 136 (2018) 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.02.005>.
- [14] R. Ruivo, M.J. Cebola, P.C. Simões, M.N. da Ponte, Fractionation of edible oil model mixtures by supercritical carbon dioxide in a packed column. Part I: Experimental results, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1706–1711. <https://doi.org/10.1021/ie000747y>.
- [15] V. Riha, G. Brunner, Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 17 (2000) 55–64. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00038-8](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00038-8).
- [16] E.A. Brignole, P.M. Andersen, A. Fredenslund, Supercritical fluid extraction of alcohols from water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 254–261. <https://doi.org/10.1021/ie00062a013>.
- [17] R. Stockfleth, G. Brunner, Holdup, pressure drop, and flooding in packed countercurrent columns for the gas extraction, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 347–356. <https://doi.org/10.1021/ie000466q>.
- [18] R. Billet, M. Schultes, Predicting mass transfer in packed columns, *Chem. Eng. Technol.* 16 (1993) 1–9. <https://doi.org/10.1002/ceat.270160102>.
- [19] P. Suess, L. Spiegel, Hold-up of Mellapak structured packings, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 31 (1992) 119–124. [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(92\)85005-M](https://doi.org/10.1016/0255-2701(92)85005-M).
- [20] Ž. Olujić, A.B. Kamerbeek, J. De Graauw, A corrugation geometry based model for efficiency of structured distillation packing, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* (1999). [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(99\)00068-9](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(99)00068-9).
- [21] Mersmann A. Deixler A., Packungskolonnen, *Transp. Der Verfahrenstechnik.* 58 (1986) 419–447. https://doi.org/10.1007/978-3-642-25149-8_13.
- [22] R. Ruivo, M.J. Cebola, P.C. Simões, M. Nunes da Ponte, Fractionation of edible oil model mixtures by supercritical carbon dioxide in a packed column. 2. A mass-transfer study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 2305–2315. <https://doi.org/10.1021/ie0106579>.
- [23] J. Mackowiak, Fluid Dynamics of Packed Columns: Principles of the Fluid Dynamic Design of Columns for Gas/Liquid and Liquid/Liquid Systems, first, 2009.
- [24] O.J. Catchpole, M.B. King, Measurement and Correlation of Binary Diffusion Coefficients in Near Critical Fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1828–1837. <https://doi.org/10.1021/ie00031a024>.
- [25] NIST, NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2005. <https://doi.org/https://doi.org/10.18434/T4D303>.
- [26] K. Onda, H. Takeuchi, Y. Okumoto, Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns, *J. Chem. Eng. Japan.* 1 (1968) 56–62. <https://doi.org/10.1252/jcej.1.56>.
- [27] C.R. Wilke, P. Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE J.* 1 (1955) 264–270. <https://doi.org/10.1002/aic.690010222>.
- [28] B. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, The Properties of Gases and Liquids, Fifth edit, 2001.

- [29] <https://doi.org/10.1063/1.3060771>.
O.J. Catchpole, J.C. Von Kamp, J.B. Grey, Extraction of Squalene from Shark Liver Oil in a Packed Column Using Supercritical Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4318–4324.
<https://doi.org/10.1021/ie9702237>.

Capítulo 8. Diseño conceptual de columnas de fraccionamiento de acetatos de glicerol

En este capítulo, se discute el diseño conceptual de columnas rellenas con el objetivo de producir monoacetín y diacetín de alta pureza, a partir de una mezcla de concentración similar a la disponible en el mercado. Se selecciona dicha mezcla modelo, ya que es la que presenta mayor dificultad de fraccionamiento por el elevado contenido de triacetín, tal como se mostró en el Capítulo 6. Los resultados presentados a continuación son la recopilación de simulaciones de columnas isobáricas llevadas a cabo en el entorno de GC-EXTRACT, rutina detallada en el Capítulo 6 que cuenta con la GCA-EOS en su paquete termodinámico.

Una operación continua para fraccionar tres compuestos requiere de al menos dos columnas. Dado el elevado costo de capital asociado a tecnologías de alta presión, se planifica un proceso por lotes, esto es, en la misma columna llevar a cabo inicialmente la refinación de monoacetín a partir de la mezcla comercial, y a continuación, lo propio para refinar diacetín a partir del extracto de la primera separación. Los resultados discutidos en capítulos anteriores muestran que es más difícil el corte triacetín/diacetín que el de monoacetín/diacetín, por ello se refina primero monoacetín. En función de las necesidades de ambos fraccionamientos, se definirá el diseño de una única columna multifunción.

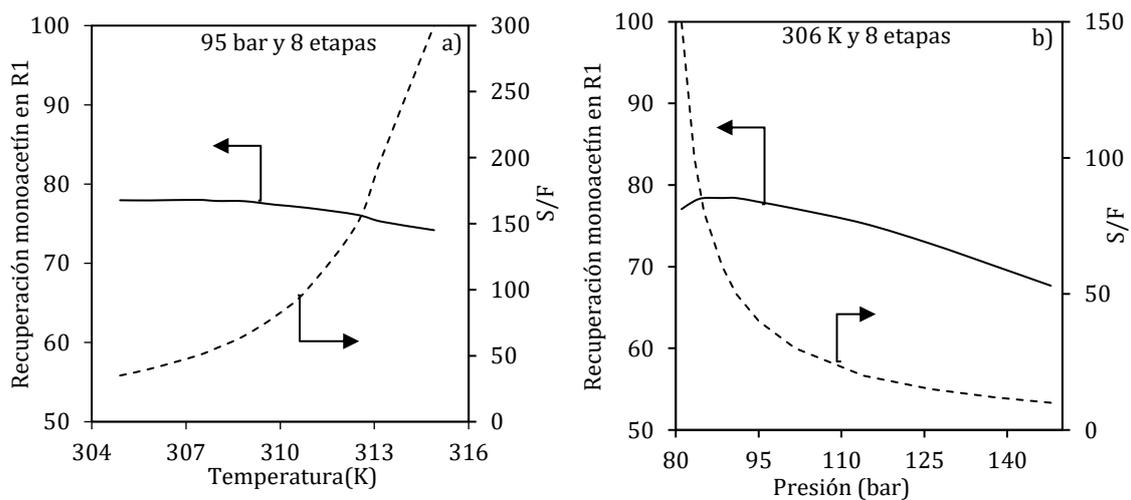
8.1. Refinación de monoacetín

La alimentación a la primera columna consiste en la mezcla comercial libre de glicerol, esto es, 23.3% g/g triacetín, 48.7% g/g diacetín y 28.0%g/g monoacetín. Respecto del trabajo de separación que debe realizar la unidad, se especifica una calidad de monoacetín al 95% en peso, y se pretende alcanzar una recuperación de monoacetín en el refinado (R1) de por lo

menos 95%. En primer lugar, se evalúa si es posible llevar a cabo el fraccionamiento de manera simple, en columna de extracción isotérmica contracorriente con CO₂.

8.1.1. Fraccionamiento isotérmico a contracorriente

La Figura 8.1 muestra el efecto de la temperatura, presión y número de etapas de equilibrio sobre el consumo de solvente (S/F, relación másica de solvente a alimentación) y sobre la recuperación de fondo del producto menos volátil cuando se especifica su concentración en refinado igual a 95%. El efecto de temperatura y presión se evalúa para una columna de 8 etapas (Figura 8.1 a y b), valor que se mostró aproximadamente adecuado en Capítulo 6. Respecto del consumo de solvente, se observa un efecto pronunciado de la temperatura y la presión. Por el contrario, el efecto de estas variables sobre la recuperación de monoacetín en refinado no es tan significativo, en este caso para el rango de condiciones evaluadas la recuperación se mantiene entre 70 y 80%. Para evitar un consumo muy elevado de CO₂, se recomienda operar a temperaturas por debajo de 310 K y presiones superiores a 90 bar. Respecto al efecto del número de etapas, se observa en la Figura 8.1.c que, a partir de 8 a 10 etapas, no se logran mejoras sustanciales en el consumo de solvente ni en la recuperación de monoacetín.



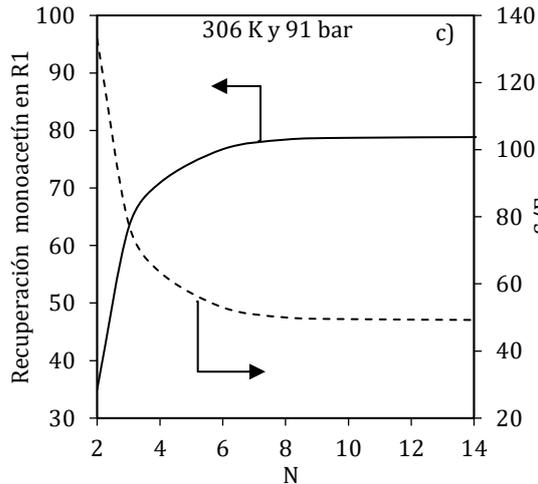


Figura 8.1. Predicción con GCA-EOS del efecto de **a)** temperatura, **b)** presión y **c)** número de etapas de equilibrio en el consumo de solvente (S/F, eje derecho, línea discontinua) y sobre la recuperación de monoacetín en el producto de fondo (eje izquierdo, línea continua). Especificaciones: concentración (kg/kg) de alimentación (23.3% triacetín, 48.7% diacetín y 28% monoacetín) y de producto refinado (95% monoacetín).

Según las simulaciones realizadas, en una columna de operación isotérmica, se recomiendan aproximadamente 10 etapas de equilibrio operando a 306 K, 91bar y con una relación S/F 49.5 g/g para obtener la recuperación máxima de monoacetín en el refinado. La Tabla 8.1 presenta composiciones y caudales de las corrientes involucradas si este fuera el caso. El análisis de las simulaciones muestra que la máxima recuperación de monoacetín en el refinado es del 78.9%, la cual no se considera suficiente, y podría mejorarse incorporando reflujo en el tope de la columna.

Tabla 8.1. Caudales (kg/h) y composición (kg/kg) de alimentación (F₁), solvente (S₁), extracto(E₁) y refinado (R₁) para una operación con 10 etapas a 306 K, 91 bar y S/F de 49.5 g/g. Recuperación monoacetín en el refinado, 78.5%

	F ₁ 305.9K 91bar		S ₁ , CO ₂ 305.9K 91bar		E ₁ 305.9K 91bar		R ₁ 305.9K 91bar	
	Caudal (kg/h)	w (kg/kg)	Caudal (kg/h)	w (kg/kg)	Caudal (kg/h)	w _i * (kg/kg)	Caudal (kg/h)	w _i * (kg/kg)
Triacetín	4.66	0.233	-	-	4.66	0.314	0	0.000
Diacetín	9.74	0.487	-	-	9.49	0.610	0.25	0.050
Monoacetín	5.60	0.28	-	-	1.20	0.076	4.40	0.950
CO ₂	-	-	990.0	1	988.2	-	1.8	-
Total	20	1	990	1	1003.55	1	6.45	1

w*, composición libre de solvente

8.1.2. Fraccionamiento no isotérmico con reflujo interno

La operación de una columna con punto caliente (hot finger) genera un reflujo interno por gradiente de temperatura. Este modo de operación para fraccionamiento con CO₂ fue sugerido por Eisenbach¹ e implementado por Espinosa² en el fraccionamiento de aceite de naranja. Generar reflujo mediante un punto caliente en tope de la columna es muy conveniente porque no requiere de recipientes adicionales de elevado costo, adecuados para alta presión.

Para simular este caso, y en base a los resultados anteriores, se considera una columna de 11 etapas. Esto es, diez etapas inferiores de operación isotérmica (303.15 K) y una etapa superior que corresponde al punto caliente o hot finger. Esto significa que la alimentación desciende a la segunda etapa de equilibrio. Se selecciona una temperatura levemente menor a la sugerida para la operación isotérmica para otorgar una mayor amplitud al rango de temperaturas operativas de la primera etapa. La Figura 8.2 muestra el efecto de la temperatura de la primera etapa y la presión de operación, igual que antes, sobre el S/F requerido para cumplir el objetivo de pureza (refinado 95% g/g monoacetín) y sobre la recuperación de monoacetín. La Figura 8.2.a muestra que cuanto mayor es la temperatura de la primera etapa mayor es la recuperación, consistente con un mayor reflujo interno, sin embargo, también aumenta el consumo de solvente (S/F) necesario. Como puede observarse, incorporando en la operación reflujo interno es posible alcanzar recuperaciones por encima del 95%. Además, operar a presiones menores a 100 bar conlleva a un elevado consumo de solvente. Por otra parte, es interesante notar que

¹ W. Eisenbach, *Supercritical Fluid Extraction: a Film Demonstration.*, *Berichte Der Bunsengesellschaft/Physical Chem. Chem. Phys.* 88 (1984) 882–887. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19840880922>.

² S.N. Espinosa, *Procesamiento supercrítico de productos naturales. Modelado, análisis y optimización*, Universidad Nacional del Sur, 2001.

presiones por encima de 140 no permiten alcanzar una recuperación del 95% de monoacetín. En este caso, se recomienda operar una columna de 11 etapas con un punto caliente de 323.15 K, a 116 bar y S/F=79. La Tabla 8.2 reporta composiciones y caudales de las corrientes para la operación descrita que permite obtener monoacetín al 95% con una recuperación también del 95%. En resumen, se comprueba que existen condiciones que permiten alcanzar el objetivo de recuperación, sin embargo, esto implica un elevado consumo de solvente. Por ello, a continuación, se evalúa si es posible reducir el consumo de solvente mediante operación con reflujo externo.

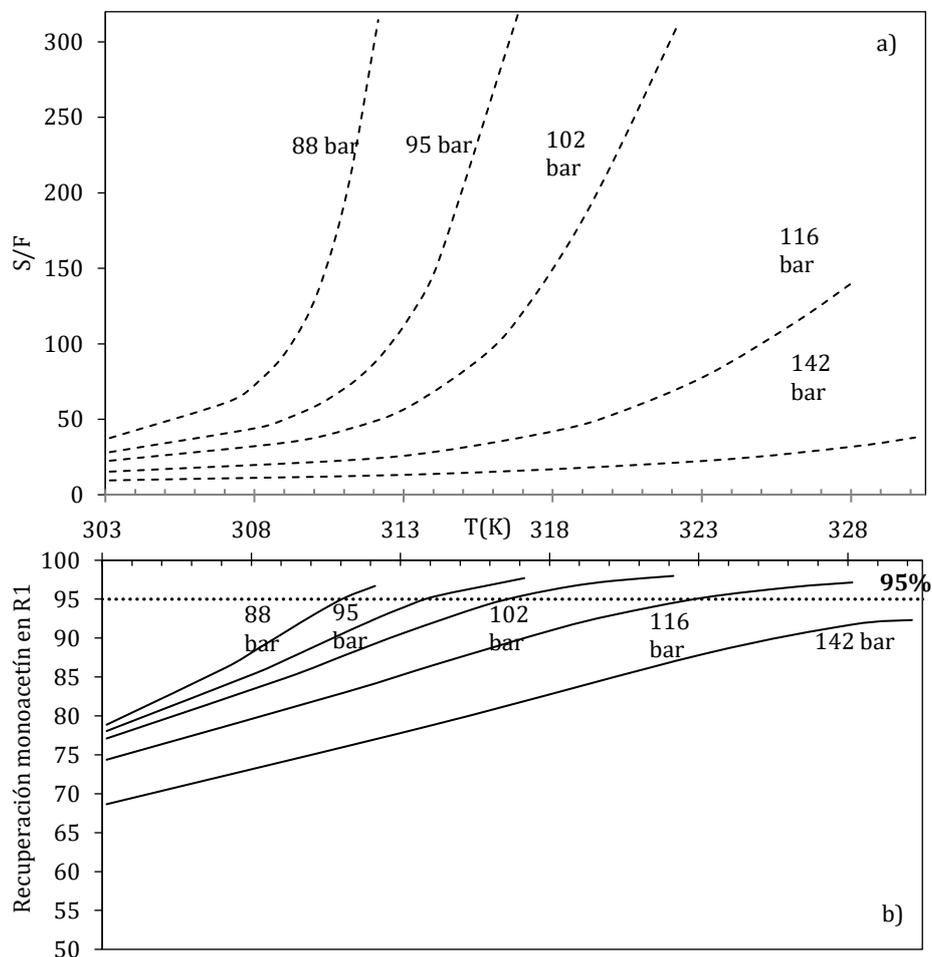


Figura 8.2. Purificación de monoacetín al 95% (kg/kg) en columna de 11 etapas de equilibrio (alimentación en etapa 2). Las 10 inferiores a 303.15 K y con reflujo interno por hot finger en la primera etapa. Efecto de temperatura de la primera etapa y presión de columna sobre **a)** consumo de solvente (S/F) y **b)** recuperación de monoacetín.

Tabla 8.2. Caudales (kg/h) y composición (kg/kg) de la alimentación (F_1), solvente (S_1), extracto (E_1) y refinado (R_1), para una operación con un punto caliente de 11 etapas a 116 bar y 303.15 K (etapas 2-11), 323.15 K de temperatura etapa 1 y S/F de 79 kg/kg. Recuperación monoacetín en refinado 95% kg/kg.

	F_1 303.15K, 116bar		S_1, CO_2 303.15K, 116bar		E_1 323.15K, 116bar		R_1 303.15K, 116bar	
	Caudal (kg/h)	w (kg/kg)	Caudal (kg/h)	w (kg/kg)	Caudal (kg/h)	w* (kg/kg)	Caudal (kg/h)	w* (kg/kg)
Triacetín	4.66	0.233	-	-	4.66	0.324	0.0	0.000
Diacetín	9.74	0.487	-	-	9.47	0.657	0.27	0.050
Monoacetín	5.60	0.28	-	-	0.27	0.019	5.33	0.950
CO ₂	-	-	1580.0	1	1577.4	-	2.6	
Total	20	1	1580	1	1591.8	1	8.2	1

8.1.3. Fraccionamiento isotérmico con reflujo externo

Mediante la operación de la columna simple contracorriente con 10 etapas de equilibrio a 306 K, 91 bar y S/F 50 se logra recuperar un 78.5% de monoacetín. En busca de una mayor recuperación, se plantea incorporar reflujo de la corriente de tope, mientras se mantienen la presión, temperatura y número de etapas halladas en el caso de la operación simple. En este caso, sólo se pretende evaluar el efecto independiente del reflujo y la sensibilidad termodinámica de esta variable sobre los objetivos del proceso. Definir valores óptimos del conjunto de variables que determinan la separación requiere de una optimización del proceso que está fuera del alcance de esta tesis.

La relación de reflujo r se define como la relación entre el caudal de reflujo que retorna a la columna (L_r), y el producto de tope retirado del separador (P_t). Las herramientas de simulación con las que se cuentan al momento de realizar esta tesis y que integran el modelo termodinámico GCA-EOS, no tienen incorporada la operación con reflujo externo. Para analizar este caso, se simula de manera iterativa la columna con tres alimentaciones a T y P fijas en la rutina GC-EXTRACT, y el producto de tope (E_1) se alimenta a un separador externo a T_{sep} y P_{sep} . Parte del producto de fondo de este separador se retorna a la columna como alimentación a la primera etapa, mientras que parte se recoge como producto de tope de la

primera columna. Esta simulación se realiza en sucesivos pasos, hasta lograr convergencia en los caudales individuales. En particular, se aplicó el criterio de convergencia sobre la diferencia cuadrática de los caudales por componentes, en la corriente que retorna a la columna desde el separador. El algoritmo de cálculo se lleva adelante con T, P y S/F fijos, para distintos valores de r. La Figura 8.3 presenta un esquema del algoritmo de cálculo descrito. En todos los casos simulados, se considera un condensador parcial a 55 bar y 323 K. Las condiciones del separador fueron seleccionadas para obtener una baja solubilidad de los acetatos en el CO₂ y no arrastrar el producto al reciclo de solvente (de esta manera la solubilidad de triacetín, el más soluble de los acetatos en el CO₂ es de $2.5 * 10^{-8}$ g/kg CO₂). Se descartan presiones menores para que la recompresión del solvente no implique una relación de compresión mayor a 2 respecto de la presión operativa de la columna.

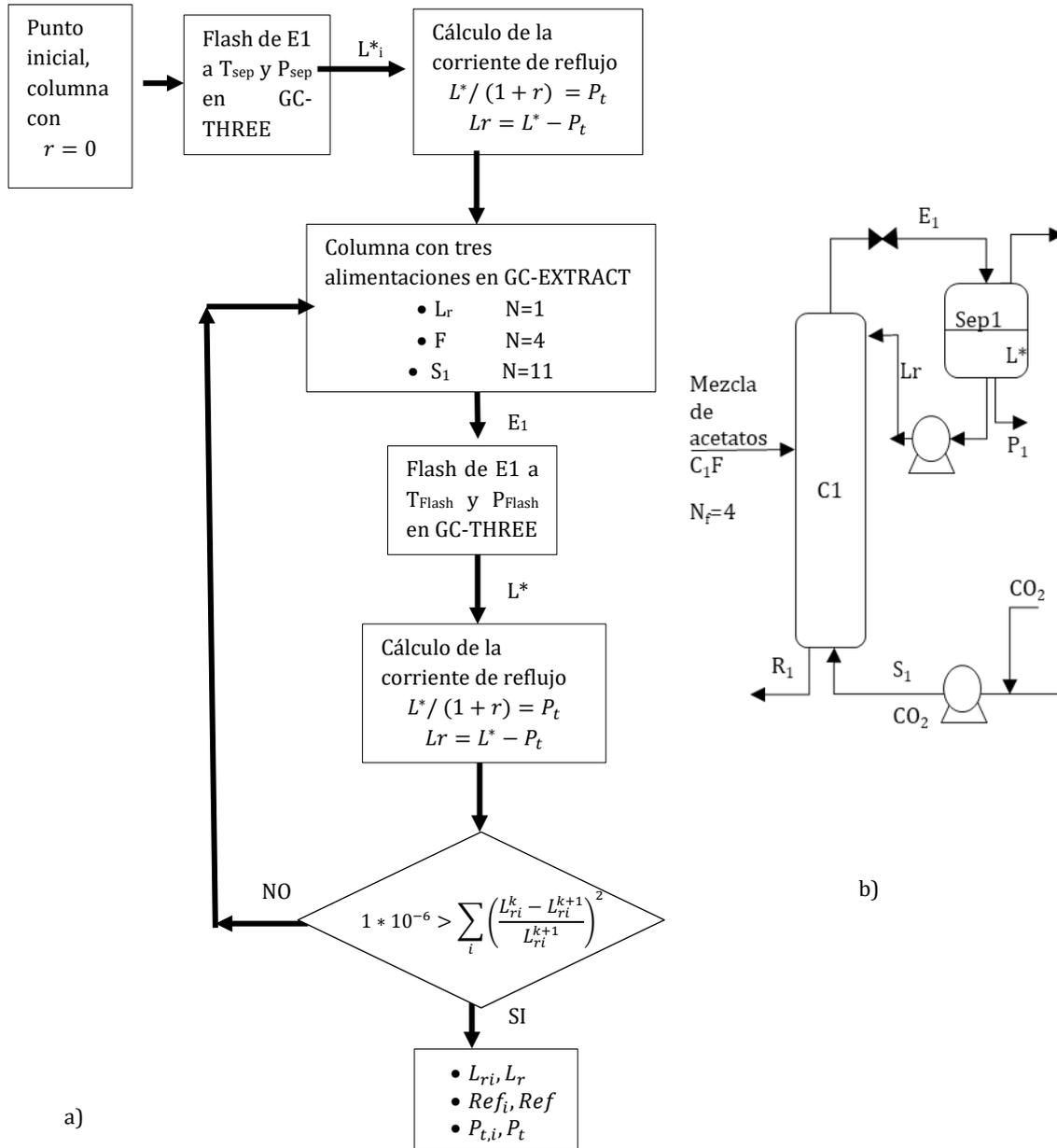


Figura 8.3. **a)** Algoritmo de cálculo para la simulación de columnas con reflujo externo utilizando el modelo termodinámico GCA-EOS. **b)** Esquema y presentación de las corrientes involucradas en la operación de la columna con reflujo externo.

Para determinar el caudal de solvente requerido, se inician las simulaciones con las condiciones obtenidas en columna isotérmica con y sin punto caliente. De esta manera, la Figura 8.4 muestra la recuperación y composición de monoacetín en el refinado para distintas relaciones de reflujo, especificando S/F en los valores recomendados para operación isotérmica (50 kg/kg) y con punto caliente (79 kg/kg). En este caso, la alimentación ingresa en la cuarta etapa para contar con 3 etapas de concentración de triacetín en la fase liviana.

Como se puede observar, operando con reflujo externo, sólo en el caso de S/F más elevado es posible obtener pureza y recuperación superiores a 95%, operando con una relación de reflujo molar mayor a 2. Sin embargo, el comportamiento de la concentración del monoacetín, independiente de la relación de reflujo, indica que este caudal de solvente es exagerado. Por ello, se repite la simulación para un S/F de 65, valor mínimo en el que se alcanza 95% en pureza y recuperación (ver Figura 8.5), para una relación de reflujo molar de 1.62. La Tabla 8.3 reporta caudales individuales y composición de todas las corrientes involucradas.

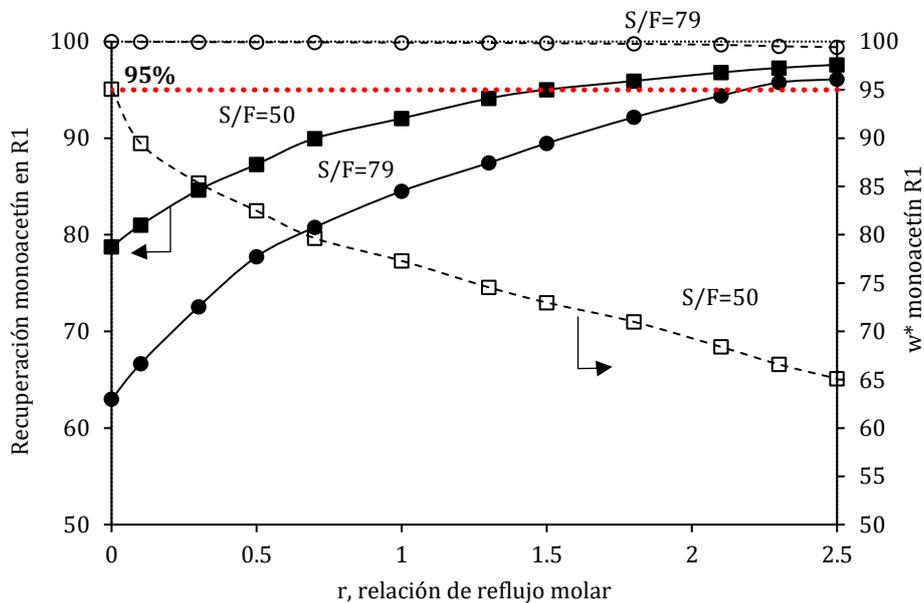


Figura 8.4. Efecto de la relación de reflujo molar sobre la recuperación y composición de monoacetín en el refinado en una columna de 10 etapas a 305.9 K y 91 bar, con alimentación en etapa 4. Líneas continuas, eje izquierdo: recuperación, línea discontinua, eje derecho: composición de monoacetín libre de solvente en R1. Símbolos: (■ y □) S/F =50 kg/kg y (● y ○) S/F=79 kg/kg. Línea de puntos (roja): especificaciones de 95%

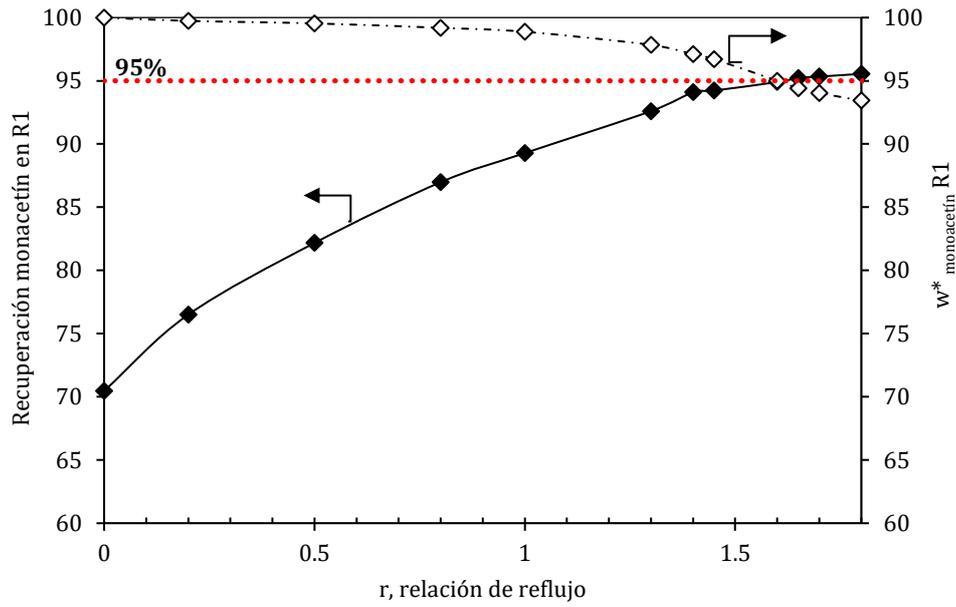


Figura 8.5. Efecto de la relación de reflujo molar sobre la recuperación y composición de monoacetín en el refinado en una columna de 10 etapas a 305.9 K y 91 bar, alimentada en etapa 4 y S/F de 65 kg/kg. Líneas continuas, eje izquierdo: recuperación, línea discontinua, eje derecho: composición de monoacetín libre de solvente en R1 ($w^*_{\text{monoacetín}}$). Línea de puntos (roja): especificaciones de 95%

Tabla 8.3: Caudales (kg/h) y composición (kg/kg) de la alimentación (F_1), solvente (S_1), extracto(E_1), refinado (R_1), producto de tope (P_{t1}) y líquido que retorna a la columna (L_{r1}) para un fraccionamiento en 10 etapas con reflujo externo a 91 bar y 305.9 K, S/F 65 g/g. etapa de alimentación 4 y relación de reflujo molar de 1.62 (reflujo externo retorna de un condensador parcial a 323K y 55 bar). Recuperación de monoacetín en refinado 95% kg/kg.

	F_1 305.9 K, 91bar		S_1, CO_2 305.9 K, 91bar		E_1 305.9 K, 91bar		R_1 305.9 K, 91bar		P_{t1} 323K, 55 bar		L_{r1} 305.9 K, 91bar	
	Caudal (kg/h)	w (kg/kg)	Caudal (kg/h)	w (kg/kg)	Caudal (kg/h)	w* (kg/kg)	Caudal (kg/h)	w* (kg/kg)	Caudal (kg/h)	w* (kg/kg)	Caudal (kg/h)	w* (kg/kg)
Triacetín	4.66	0.233	-	-	12.20	0.324	0.000	0.000	4.66	0.324	7.54	0.324
Diacetín	9.74	0.487	-	-	24.76	0.657	0.30	0.050	9.44	0.657	15.32	0.657
Monoacetín	5.60	0.28	-	-	0.72	0.019	5.33	0.950	0.27	0.019	0.45	0.019
CO ₂	-	-	1300	1	1305.4	-	2.20	-	4.66	-	7.55	-
Total	20	1	1300	1	1343.0	1	7.83	1	19.03	1	30.86	1

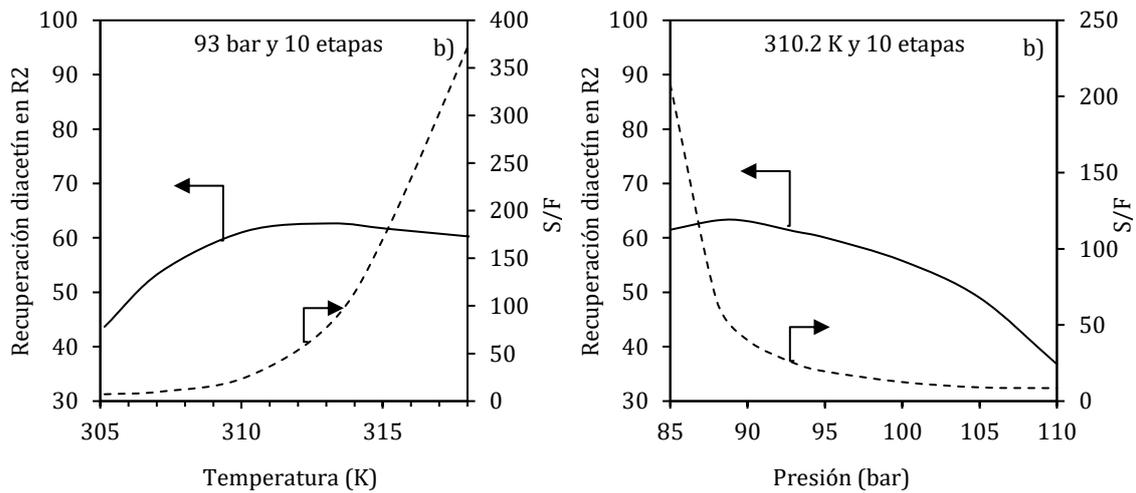
8.2. Refinación de diacetín

Al igual que en el caso anterior, se pretende determinar condiciones que permitan recuperar 95% del diacetín alimentado (no incluye el 3% perdido en la fase refinado del primer fraccionamiento), con una pureza de 95%. En este caso, la alimentación es el producto de tope del fraccionamiento anterior: 1.9% monoacetín, 65.7% diacetín y 32.4% triacetín. Para determinar condiciones operativas convenientes se hace un análisis similar, considerando los tres modos de operación: columna isotérmica sin reflujo, columna con punto caliente y columna con reflujo externo. No se espera que la columna isotérmica pueda cumplir las especificaciones, sin embargo, este modo simple de operación permite analizar zonas operativas con consumo moderado de solvente. Dada la alta recuperación y concentración especificadas para la primera separación, esta segunda etapa representa fraccionar una mezcla prácticamente binaria triacetín + diacetín. Sin embargo, es importante destacar que la presencia de casi 2% de monoacetín en la alimentación, fija un límite en la pureza del refinado. Bajo hipótesis de separación perfecta, la máxima concentración de diacetín que se puede lograr con la mezcla alimentada es 97.2%. Además, este residuo de monoacetín proveniente de la etapa previa, hace más exigente la separación, ya que alcanzar 95% de pureza implica que sólo puede haber una presencia de 2.8% del compuesto clave liviano (triacetín) en el refinado, en lugar del 5% permitido en la separación anterior.

8.2.1. Fraccionamiento isotérmico a contracorriente

La Figura 8.6 muestra el efecto de la temperatura, presión y número de etapas de equilibrio en el consumo de solvente y la recuperación de diacetín en el refinado (R2). El rango de presión y temperatura evaluado se basa en resultados de simular el fraccionamiento de los compuestos claves, libres de monoacetín. De la misma manera que en el fraccionamiento anterior, la temperatura y presión tienen una gran influencia en el consumo de solvente. En

cuanto al efecto del número de etapas, la Figura 8.6.c inicia el análisis a partir de 6 etapas debido a que es el mínimo número que permite alcanzar 95% kg/kg de diacetín en el refinado. Asimismo, a partir de 10 etapas no se observan mejoras sustanciales en el consumo de solvente o la recuperación. De los resultados mostrados en la Figura 8.6 se infiere que la recuperación de diacetín en el refinado no supera el 64% en ningún caso, confirmando que mediante la operación isotérmica no es factible refinar diacetín de alta pureza evitando mermas. Como condición más favorable de esta operación se obtiene un 61% de recuperación en la operación de una columna de 10 etapas de equilibrio a 310.2 K, 93 bar y S/F de 25.



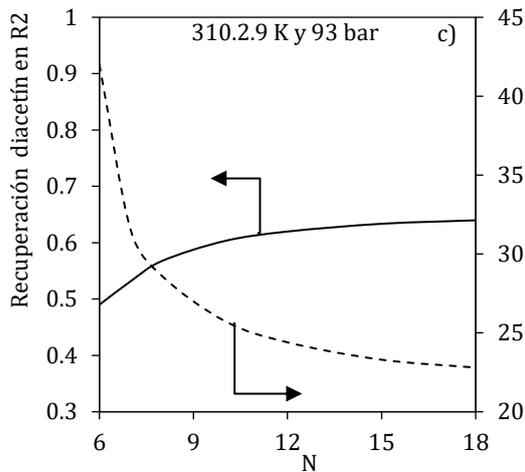


Figura 8.6. Predicción de GCA-EOS del efecto de: **a)** temperatura, **b)** presión y **c)** número de etapas de equilibrio en el consumo de solvente (S/F, eje derecho, línea discontinua) y sobre la recuperación de monoacetín en el producto de fondo (eje izquierdo, línea continua). Especificaciones: concentración (kg/kg) de alimentación: 32.4% triacetín, + 65.7% diacetín y 1.9% monoacetín y de producto refinado (95% kg/kg diacetín).

8.2.2. Fraccionamiento no isotérmico con reflujo interno

Como se discutió más arriba, el punto caliente en el tope de la columna genera un reflujo interno que contribuye a aumentar la recuperación del compuesto refinado. Sin embargo, conlleva el efecto negativo de aumentar el caudal de solvente necesario para alcanzar la pureza deseada. En ese caso, se agrega a las 10 etapas anteriores (isotérmicas) una etapa adicional más caliente y la alimentación desciende a la etapa 2.

La Figura 8.7 muestra resultados de las simulaciones de la unidad y el efecto de la temperatura del punto caliente. En este caso, es importante destacar que la ordenada al origen representa el resultado de la columna isotérmica. Como puede observarse, bajo este modo de operación, la recuperación del diacetín se incrementa con el punto caliente y es mayor cuanto más elevada es la temperatura de este. Sin embargo, también en este caso se alcanza un valor límite, alrededor de 80%, y bajo las condiciones simuladas, conlleva a aumentar el caudal de solvente a valores inaceptables. La sensibilidad que presentan los resultados con la temperatura del punto caliente, son una característica típica de sistemas cercanos al estado crítico. La precisión del modelo en esa etapa de equilibrio es clave para que los resultados de la simulación sean adecuados. En tal sentido, es importante destacar

que el modelo fue validado con datos experimentales justamente en ese rango de condiciones operativas. También llama la atención el efecto de la presión, en tecnologías de extracción esta variable suele tener un efecto positivo sobre el consumo de solvente, sin embargo, como se muestra en la Figura 8.7, en la mezcla bajo estudio, la presión también tiene un efecto negativo sobre la selectividad del solvente. Por ello, aumentar la presión resulta en una pérdida notable en la recuperación de diacetín.

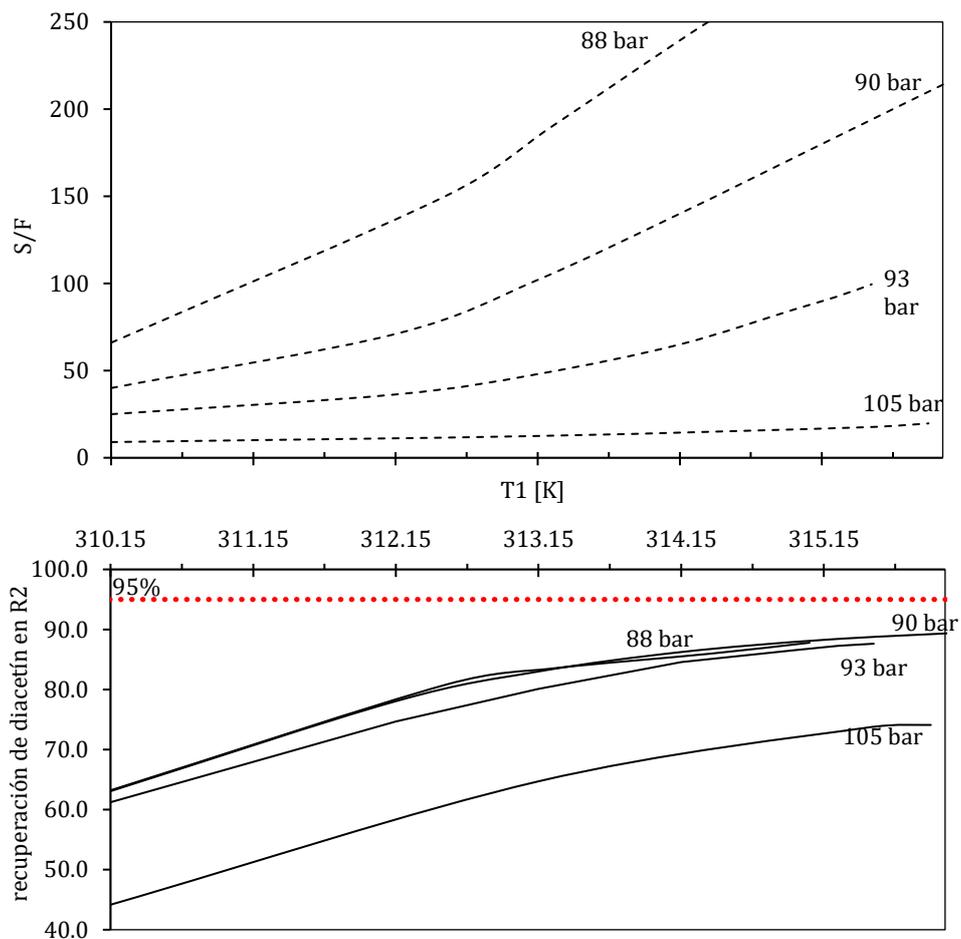


Figura 8.7. Purificación de diacetín al 95 % (g/g) en una columna de 11 etapas de equilibrio, las primeras 10 a 310.15K y reflujo interno por hot finger en la primera etapa. Efecto de temperatura de la primer etapa y presión de columna sobre **a)** Consumo de solvente (S/F). **b)** Recuperación de diacetín. Alimentación: triacetín 32.4% en peso + diacetín 65.7% en peso + monoacetín. Línea de puntos (roja): especificación de 95%

En base a los resultados, en caso de operar con reflujo interno en columna de 11 etapas, se recomienda usar un punto caliente de sólo 4 K por encima de la temperatura de la columna a presión de 93 bar. De esta forma se alcanza una recuperación de 84.6% de diacetín al 95%

utilizando una relación solvente alimentación de 65. Las composiciones y caudales por compuesto de todas las corrientes involucradas en este caso se muestran en la Tabla 8.4. Si bien es posible seleccionar condiciones de mayor recuperación, estas implican un consumo de solvente excesivo.

Tabla 8.4. Caudales (kg/h) y composiciones (kg/kg) de la alimentación (F₂), solvente (S₂), refinado (R₂) y extractos (E₂) para una operación con un punto caliente de 11 etapas a 93 bar, 310.15 K, (etapas 2-11) 314.15 K de temperatura etapa 1 y S/F 65 kg/kg. Recuperación de diacetín en el refinado de 84.6%.

	F ₂ 310.15K, 93 bar		S ₂ , CO ₂ 310.15K, 93 bar		E ₂ 314.15K, 93 bar		R ₂ 310.15K, 93 bar	
	Caudal (kg/h)	w (kg/kg)	Caudal (kg/h)	w (kg/kg)	Caudal (kg/h)	w* (kg/kg)	Caudal (kg/h)	w* (kg/kg)
Triacetín	4.66	0.324	-	-	4.48	0.752	0.18	0.021
Diacetín	9.47	0.657	-	-	1.46	0.245	8.01	0.950
Monoacetín	0.27	0.019	-	-	0.02	0.003	0.25	0.029
CO ₂	-	-	935.87	1	926.64	-	9.23	-
Total	14.40	1	935.87	1	932.6	1	17.67	1

8.2.3. Fraccionamiento isotérmico con reflujo externo

La Figura 8.8 muestra los resultados de la operación con reflujo externo variable, donde el separador trabaja a 323 K y 55 bar (mismas condiciones que en el caso anterior). En este caso, las condiciones de la columna son 310.15 K y 93 bar, con alimentación en la etapa 4. En primer lugar, se analiza el efecto de la relación de reflujo para distintos consumos de solvente en el rango de 25 a 65 kg/kg (valores obtenidos para la operación isotérmica y la de hot finger, respectivamente).

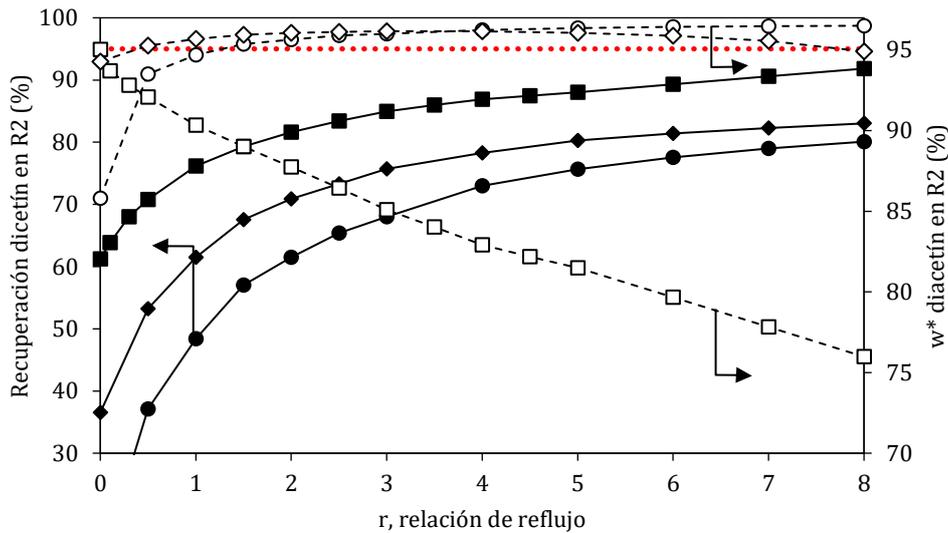


Figura 8.8. Efecto de la relación de reflujo molar en la recuperación y composición de diacetín en R2 en una columna de 11 etapas, a 310.15 K, 93 bar, con alimentación en la etapa 4. Líneas continuas, eje izquierdo: recuperación, líneas discontinuas, eje derecho: composición de diacetín libre de solvente en R2 ($w^*_{\text{diacetín}}$). Símbolos: (■ y □) S/F=25 kg/kg, (◆ y ◇) S/F=45 kg/kg y (● y ○) S/F=65 kg/kg. Línea de puntos (roja): especificaciones de 95%

Como puede observarse, la refinación de diacetín demanda relaciones de reflujo mayores que las observadas para purificar monoacetín. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el caudal de tope es inferior al extracto de la primera separación, aproximadamente la mitad. Por lo que una relación de reflujo molar elevada no implica caudales de reflujo proporcionalmente mayores. A diferencia del caso anterior, no se logra una recuperación del 95% del diacetín en especificación. En este caso, cabe destacar que se observa un efecto negativo del caudal de solvente sobre la recuperación de diacetín. Al igual que en el caso anterior, se simula una condición de caudal intermedio entre los extremos de columna isotérmica (S/F=25) y columna con punto caliente (S/F=65), con el objetivo de mejorar recuperación manteniendo concentración de diacetín refinado. Por ejemplo, fijando un caudal de solvente específico de 45 kg/kg, con una columna de 11 etapas (alimentada en la etapa 4) a 310.2 K y 93 bar, y con una relación de reflujo molar de 8, se obtiene diacetín al 95% y una recuperación de 83%.

La Figura 8.9 muestra una amplificación del eje secundario (concentración de diacetín refinado) de la Figura 8.8. El comportamiento de la curva de composición de refinado con el

aumento de la relación de reflujo sugiere que disminuir el caudal de solvente tendría el doble beneficio de reducir la relación de reflujo que permite obtener diacetín al 95% y aumentar la recuperación de este. Así, se realizan simulaciones para caudales de solvente específico entre 35 y 55 kg/kg (ver Figura 8.10).

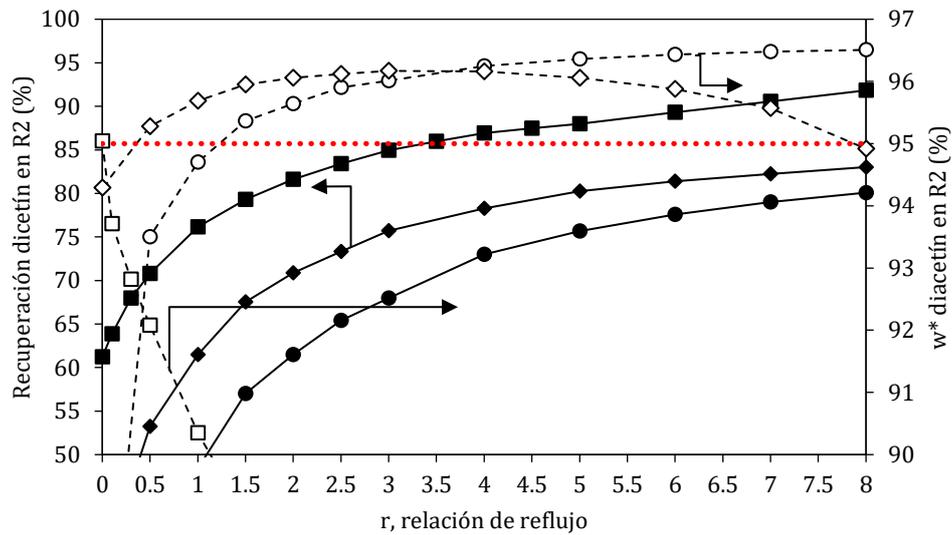


Figura 8.9. Efecto de la relación de reflujo molar en la recuperación y composición de diacetín en R2 en una columna de 11 etapas, a 310.15 K, 93 bar, con alimentación en la etapa 4. Líneas continuas, eje izquierdo: recuperación, líneas discontinuas, eje derecho: composición de diacetín libre de solvente en R2 ($w^*_{\text{diacetín}}$). Símbolos: (■ y □) S/F = 25 kg/kg, (◆ y ◇) S/F=45 kg/kg y (● y ○) S/F=65 kg/kg. Línea de puntos (roja): especificación pureza de 95%.

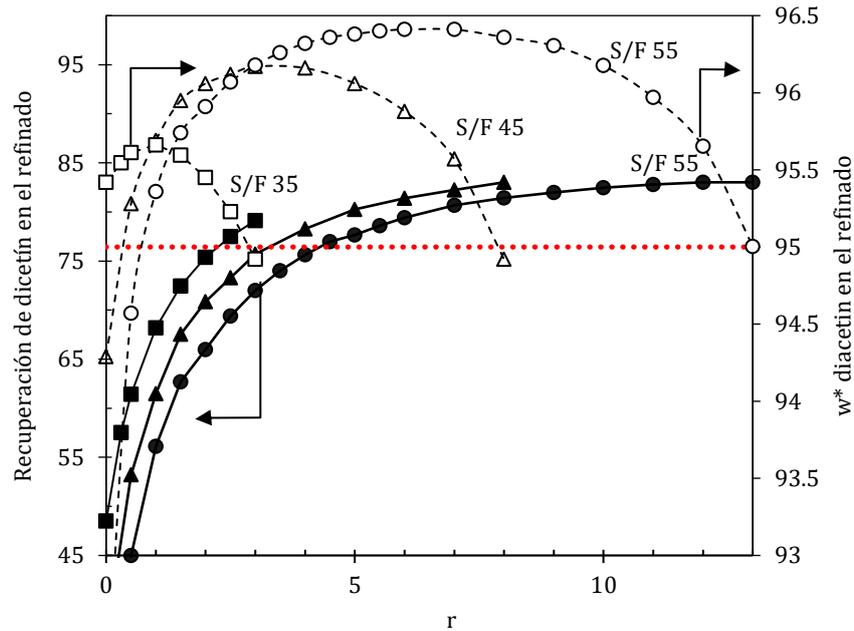


Figura 8.10. Efecto de la relación de reflujo molar en la recuperación y composición de diacetín refinado en columna de 11 etapas a 310.15 K y 93 bar, con alimentación en la etapa 4. Líneas continuas, eje izquierdo: recuperación, líneas discontinuas, eje derecho: composición de diacetín libre de solvente en refinado (w^* diacetín). Símbolos: (■ y □) S/F=35 kg/kg, (▲ y △) S/F=45 kg/kg y (● y ○) S/F=55 kg/kg.

Como puede observarse en la Figura 8.10, reducir el caudal de solvente efectivamente permite reducir la relación de reflujo que es necesaria para obtener diacetín al 95%. Sin embargo, en todos los casos la recuperación alcanza un valor por debajo de la especificación deseada. La Figura 8.11 resume el efecto del caudal de solvente sobre las dos variables de interés, y permite observar que la recuperación tiende a un valor máximo de 83%. Cabe destacar que, para S/F mayor a 50, se observa que la selectividad triacetín-diacetín tiende a uno en la primera etapa de la columna. Motivo por el cual, aumentar el caudal de solvente no mejora el trabajo de separación. En conclusión, bajo las condiciones simuladas (columna de 11 etapas a 310K y 93 bar, y alimentada en la etapa 4), se recomienda utilizar un caudal de solvente específico de 45 kg/kg, con una relación de reflujo de 8, como se señaló en la discusión de la Figura 8.8. La Tabla 8.5 reporta caudales y composiciones de todas las corrientes involucradas bajo estas condiciones.

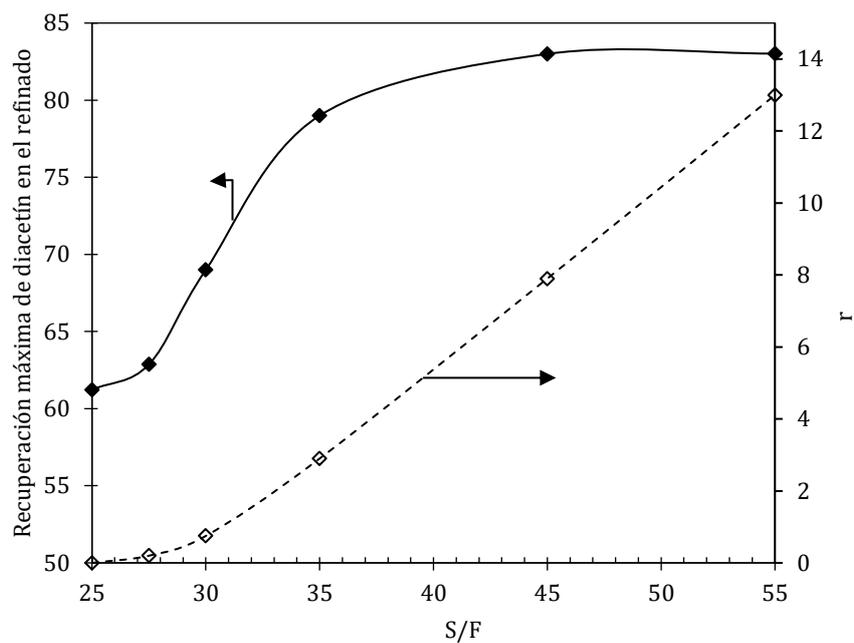


Figura 8.11. Efecto del caudal de solvente específico (S/F) en la (línea discontinua, eje derecho) relación de reflujo molar y (línea continua, eje izquierdo) recuperación de diacetín con 95% de pureza. Columna de 11 etapas de equilibrio a 310.2 K 93 bar, alimentada en la etapa 4.

Tabla 8.5. Caudales (kg/h) y composición (kg/kg) de las corrientes: alimentación (F₂), solvente (S₂), extracto(E₂), refinado (R₂), producto de tope (P_{t2}) y líquido que retorna a la columna (Lr₂) para un fraccionamiento en 11 etapas con reflujo externo a 310.15 K, 93 bar, S/F 45 kg/kg, etapa de alimentación 4 y relación de reflujo molar 8 (reflujo externo retorna de un condensador parcial a 323K y 55 bar). Recuperación de diacetín en el refinado de 83.0%.

	F₂, C₂		S₂, CO₂		E₂		R₂		P_{t2}		Lr₂	
	310.15 K, 93 bar		310.15 K, 93 bar		310.15 K, 93 bar		310.15 K, 93 bar		323 K, 55 bar		310.15 K, 93 bar	
	Caudal	w	Caudal	w	Caudal	w*	Caudal	w*	Caudal	w*	Caudal	w*
	(kg/h)	(kg/kg)	(kg/h)	(kg/kg)	(kg/h)	(kg/kg)	(kg/h)	(kg/kg)	(kg/h)	(kg/kg)	(kg/h)	(kg/kg)
Triacetín	4.66	0.324	-	-	37.89	0.736	0.16	0.019	4.50	0.736	33.39	0.736
Diacetín	9.47	0.657	-	-	13.52	0.263	7.86	0.949	1.61	0.263	11.91	0.263
Monoacetín	0.27	0.019	-	-	0.09	0.001	0.26	0.032	0.01	0.001	0.08	0.001
CO ₂	-	-	647.90	1	647.90	-	9.13	-	2.19	-	9.13	-
Total	14.40	1	647.90	1	699.40	1	17.41	1	8.31	1	54.51	1

A continuación, la Tabla 8.6 resume las condiciones de operación sugeridas para ambos fraccionamientos bajo cada uno de los modos de operación evaluados. En el primer caso (refinación de monoacetín), la incorporación del reflujo interno posibilita recuperaciones del 95% del producto deseado en la corriente de refinado, logrando una mejora sustancial respecto de la operación isotérmica que no supera el 79%. Sin embargo, esta mayor recuperación conlleva un mayor consumo de solvente, el cual se incrementa en un 60% (de 49.5 a 79 kg/kg). Con el objetivo de reducir el consumo de solvente se simuló una columna con reflujo externo. Esta alternativa requiere de 65 kg/kg para lograr las especificaciones de recuperación y pureza.

En el segundo fraccionamiento (refinación de diacetín), la separación es más difícil y con una operación isotérmica sólo se obtiene una recuperación del 61% de diacetín al 95% kg/kg en el refinado. La incorporación de un punto caliente en la columna elevó la recuperación de diacetín, con la desventaja de incrementar el consumo de solvente en un 150% (de 25 a 65). La operación con reflujo externo permite en esta columna trabajar con una relación S/F un 30% menor respecto a la operación de punto caliente, para obtener recuperaciones de 83% de diacetín al 95% en el refinado.

Tabla 8.6. Resumen de las condiciones sugeridas para la purificación de diacetín y monoacetín de una mezcla comercial (libre de glicerol)

	T etapas 2-N (K)	P (bar)	N	N _F	S/F (kg/kg)	T etapa 1 (K)	(/ i) _R (%)
Refinación de monoacetín, Concentración (kg/kg) alimentación: 23.3% triacetín, 48.7% diacetín y 28.0 % monoacetín							
Modo operación:							i=monoacetín
Isotérmica	305.9	91	10	1	49.5	305.9	78.9
Con reflujo interno	303.2	116	11	2	79	323.2	95.0
Con reflujo externo (r=1.62)	305.9	91	10	4	65	305.9	95.0
Refinación diacetín: Concentración (kg/kg) alimentación: 32.4% triacetín, 65.7% diacetín y 1.9 % monoacetín							
Modo operación:							i=diacetín (en la etapa de fraccionamiento)
Isotérmica	310.2	93	10	1	25	310.2	59.5 (61.3)
Con punto caliente	310.2	93	11	2	65	314.2	82.1 (84.6)
Con reflujo externo (r=8)	310.2	93	11	4	45	310.2	81.6 (83.1)

Los resultados presentados señalan que es factible la purificación de los acetatos de glicerol con CO₂ supercrítico a partir de una mezcla de composición similar a la adquirida comercialmente. Alcanzar recuperaciones mayores al 95% parece ser posible sólo con la incorporación de reflujo por tope, el cual se discute mediante dos operaciones alternativas. La elección entre la operación con reflujo interno o externo requiere de una optimización con análisis económico, incorporando costos de capital y operativos de cada alternativa.

El principal objetivo del estudio presentado es cuantificar la sensibilidad termodinámica de las variables de campo que definen el diseño de un tren de separación para purificar mono y diacetín. La pureza y recuperaciones deseadas se fijaron de manera arbitraria, considerando una calidad de grado técnico para ambos reactivos. Por supuesto, existen numerosos diseños alternativos para este tren de separación, por ejemplo, si fuera de interés la producción de mezclas binarias (ver Capítulo1). Por otra parte, en lo que refiere al proceso completo, incluyendo etapas de síntesis, el tren de purificación puede generar mezclas de composición alternativas para alimentar al reactor, y afectar la conversión de equilibrio. En cualquier caso, las herramientas de simulación desarrolladas en esta tesis permiten hacer un diseño adecuado cualquiera sea el objetivo que se proponga. Por último, y no menos importante, los modelos a contribución grupal desarrollados permiten extender los estudios realizados en esta tesis a otras reacciones de valorización de glicerol u otros alcoholes con ácidos carboxílicos en general. Son numerosos los ácidos carboxílicos y dicarboxílicos que surgen como producto principal y/o secundario de varias rutas de conversión de biomasa que se proponen en literatura³.

³ [1] M. González Prieto, M. Fortunatti Montoya, P.E. Hegel, S. Pereda, Supercritical reactors for the production of advanced bio-fuels: A review, *J. Supercrit. Fluids.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.11.020>.

Capítulo 9 Conclusiones y trabajos a futuro

En las últimas décadas el avance de la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal ha provocado un aumento en la oferta de glicerol crudo. En línea con este desarrollo productivo, el volumen de exportación de glicerol crudo aumentó 10 veces en la última década. Sin embargo, la producción de glicerol en el país presenta importantes fluctuaciones en el tiempo debido al impacto de políticas intermitentes que limitan la producción de biodiesel, generando serias dificultades en el sector. En consecuencia, resulta esencial desarrollar alternativas que mejoren la economía del proceso, como por ejemplo la valorización del glicerol subproducto, y que contribuyan a que la rentabilidad de producir biodiesel sea independiente de las políticas de subsidios al sector.

Entre las vías de valorización propuestas, la acetilación de glicerol es atractiva en el contexto de biorrefinerías, ya que permite integrar subproductos de biorrefinerías de base oleosa, carbohidratos o incluso lignocelulósica, ya que varias tecnologías de conversión de biomasa producen bio-oils con un importante contenido de ácido acético. Entre los productos de alto valor agregado de la acetilación, se encuentran monoacetín y diacetín con numerosas aplicaciones. Sin embargo, aún es un desafío tecnológico la purificación de estos evitando las elevadas mermas que se obtienen con tecnologías convencionales. Para ello, en esta tesis, se propone llevar a cabo el fraccionamiento de acetatos de glicerol con CO₂ a alta presión.

La selección del CO₂ como solvente se fundamenta en resultados satisfactorios de esta tecnología en la purificación de productos naturales, en particular de mezclas de ésteres a temperaturas moderadas y alta presión. Esta tecnología es considerada sustentable por su bajo impacto ambiental y por la calidad de los productos que se obtienen en el proceso. Con el objetivo de determinar factibilidad técnica de fraccionar mezclas de acetatos de glicerol utilizando CO₂ como solvente, este trabajo de tesis inicia con investigaciones básicas para determinar el comportamiento termodinámico del sistema bajo estudio y el desarrollo de

modelos matemáticos validados para simular unidades de fraccionamiento y diseñar ventanas operativas factibles. Es importante destacar que la mezcla bajo estudio involucra dos compuestos (monoacetín y diacetín) para los que se carece de propiedades de componente puro. Además, los mismos no están disponibles en alta pureza para determinar sus propiedades. En consecuencia, el modelado matemático representa un desafío importante.

Para representar el equilibrio de fases de la mezcla de acetatos con CO₂ se seleccionó el modelo termodinámico GCA-EOS por su capacidad predictiva. La extensión de la GCA-EOS presentada en el Capítulo 2 permite modelar el comportamiento multifásico de ésteres mono y polifuncionales con un solo set de parámetros, a partir del cual se pueden realizar predicciones confiables para ésteres no involucrados en la parametrización. Además, las predicciones de la GCA-EOS del comportamiento de mezclas con ésteres y alcoholes polifuncionales (como etilenglicol y sus acetatos) sugiere que la extensión del modelo es adecuada para los objetivos de esta tesis. La GCA-EOS resulta una herramienta vital para realizar diseño experimental, evaluar los resultados obtenidos, y es indispensable para determinar condiciones operativas del proceso de purificación propuesto.

La validación del modelo termodinámico se realiza con nuevos datos de equilibrio adquiridos en este trabajo de tesis mediante un método dinámico. La diferencia entre las solubilidades de los compuestos confirma que la mezcla de acetatos de glicerol puede ser fraccionada con CO₂ a alta presión (tanto en estado supercrítico como líquido). Además, por el tipo de técnica experimental, los ensayos sostenidos en el tiempo permiten llevar a cabo una extracción semicontinua, en la que se concluyó que empleando hasta 10 g de CO₂/g alimentación, el sistema presenta un alto rendimiento de extracción de triacetín y diacetín con bajo contenido de monoacetín. El proceso semicontinuo mostró ser viable a 100 bar y temperaturas entre 301 K y 315 K. Este estudio también indica que la mezcla de acetatos presenta un fuerte efecto de cosolventancia, ya que se observa glicerol en el extracto a pesar de

su baja solubilidad en CO₂. El contraste de las predicciones de la GCA-EOS con los ensayos presentados en el Capítulo 3 permite validar la robustez del modelo para predecir el equilibrio entre fases de la mezcla de acetatos de glicerol con CO₂ a alta presión.

En el Capítulo 4, se presentan nuevos datos de puntos de burbuja y volumen molar de los sistemas triacetín+CO₂ y acetatos de glicerol+CO₂. El rango de las variables operativas se especifica en función de su validez para el posterior diseño del fraccionamiento. El volumen molar medido muestra importantes diferencias respecto del volumen de solución ideal. Además, se corroboró experimentalmente una inmiscibilidad líquido-líquido predicha por la GCA-EOS a temperatura subcrítica. Esta inmiscibilidad denota un límite operativo para el uso eficiente del solvente en la unidad de fraccionamiento. Para modelar el volumen molar de la mezcla se incorporó una traslación de tipo Pénélox a la GCA-EOS, obteniéndose así una descripción apropiada del comportamiento PVT del sistema acetatos de glicerol + CO₂.

Para cuantificar la resistencia a la transferencia de materia del sistema bajo estudio, se midieron datos de viscosidad de los sistemas triacetín+CO₂ y acetatos de glicerol + CO₂ en condiciones de líquido saturado. Para ello, se construyó un viscosímetro de caída de bola adecuado para alta presión. La viscosidad de los sistemas medidos presenta alta sensibilidad con la temperatura y responde adecuadamente a la tendencia propuesta por el modelo de Litovitz para mezclas de compuestos que asocian. Además, en el rango de condiciones operativas de interés, la viscosidad tiende a un valor mínimo tanto al aumentar la temperatura como la composición de CO₂. En esta tesis, se propone una modificación a la ecuación de Litovitz que permite correlacionar adecuadamente la dependencia de la viscosidad con la temperatura y composición de CO₂.

Luego de caracterizar la mezcla bajo estudio, en la segunda parte de esta tesis, se presentan los resultados de aplicar los modelos desarrollados al diseño de unidades de fraccionamiento. Las simulaciones con la GCA-EOS muestran la alta dependencia de la

selectividad con la composición de la mezcla a fraccionar, confirmando nuevamente el efecto de la cosolvencia que existe entre los acetatos de glicerol (Capítulo 6). Así, en alimentaciones con alto contenido de triacetín se muestra la dificultad de refinar monoacetín sin perder una fracción importante de este en el extracto. Además, de acuerdo con los resultados reportados en el Capítulo 6, suponer solución ideal para determinar propiedades fisicoquímicas conduce a errores importantes en el diseño. De este modo, determinar caudales operativos para una columna existente puede causar una subestimación de los servicios de bombeo respecto del caudal necesario para que la operación de la columna alcance la región de carga adecuada.

En el marco de esta tesis se realizó la puesta en marcha de una columna rellena de operación continua de escala piloto para el fraccionamiento de una mezcla comercial de acetatos de glicerol con CO₂ supercrítico como solvente. Los ensayos se efectuaron en una columna de 4 m de altura, operando a 95 bar y 313 K. Se utilizó CO₂ comercial como solvente, y se probó su bombeo mediante un compresor para alta presión y una bomba de accionamiento neumático. Por otra parte, se fijaron caudales de líquido bajos, aproximadamente 1 a 2 g/min. de alimentación de mezcla a fraccionar. En primer lugar, se evaluaron dos rellenos, viruta de teflón y anillos cerámicos, y se seleccionó el segundo en función de los problemas operativos que acarreó el uso de viruta de teflón sin dispositivos adicionales de redistribución de líquido a lo largo de la columna.

Utilizando anillos cerámicos, se determina que la altura equivalente de una etapa de equilibrio es de 88 cm bajo las condiciones ensayadas (313 K, 95 bar, 1.5 g/min sustrato 26.6 g/min solvente). Si bien la columna fracciona de manera efectiva la mezcla de acetatos, la unidad opera fuera de la región de carga recomendada (80% del punto de inundación), provocando una operación de baja eficiencia, lo que explica la elevada altura de unidad de transferencia obtenida en las experiencias.

Para terminar este trabajo de tesis, en el último capítulo, se presenta el diseño conceptual de dos columnas de fraccionamiento a alta presión de la mezcla comercial estudiada (libre de glicerol) para producir monoacetín y diacetín grado técnico. Se evalúa el fraccionamiento por lotes, utilizando una misma columna para refinar primero monoacetín, y en una segunda etapa diacetín. Las simulaciones indican que una columna de 11 etapas, alimentada en la etapa 4, permite llevar a cabo la refinación de los dos reactivos. En ambos casos se muestra que la operación isotérmica contracorriente presenta una baja recuperación en refinado. Por ello, también se comparan alternativas de operación con un punto caliente en tope (reflujo interno) y con reflujo externo convencional. Del análisis de sensibilidad termodinámica se selecciona temperatura y presión de operación que eviten un elevado consumo de solvente. Esto es, alrededor de 306 K y 91 bar para refinar monoacetín y 310 K y 93 bar para refinar diacetín. Es interesante destacar que la columna de 3.5 m de altura efectiva, puesta en marcha en este trabajo de tesis y operada en su región de carga óptima, permitiría establecer 11 etapas de equilibrio (considerando una altura equivalente de etapa teórica de 30 cm).

Existen numerosas alternativas a considerar a la hora de hacer el diseño conceptual de un proceso con múltiples productos. Esta tesis se centra en el fraccionamiento de acetatos de glicerol, no sólo por interés en la purificación de monoacetín y diacetín, sino también en la etapa de síntesis. Como se mencionó en la introducción, la acetilación de glicerol se trata de una reacción reversible, y por tanto el modelo termodinámico desarrollado permite explorar condiciones de reacción que presente menor selectividad hacia triacetín, lo cual mejora la economía atómica del proceso y, como se concluye de esta tesis, facilita el trabajo de purificación. En cualquier caso, las herramientas de simulación desarrolladas permiten hacer un diseño adecuado para el objetivo que se proponga. Por último, y no menos importante, los modelos a contribución grupal desarrollados permiten extender los estudios realizados en esta tesis a otras reacciones de valorización de glicerol u otros

alcoholes con ácidos carboxílicos en general. En este sentido, cabe destacar que el estado del arte en biorrefinerías señala un rol protagónico a los ácidos carboxílicos y dicarboxílicos que surgen como producto de varias rutas de conversión de biomasa.

En cuanto a trabajos futuro que se desprenden esta tesis, se pueden señalar actividades que se vinculan de forma directa al objetivo planteado y líneas de investigación que dan continuidad al desarrollo de herramientas para la ingeniería del equilibrio entre fases de procesos sustentables.

Entre las actividades directas, se destacan:

- A partir de los límites de la región operativa encontrados en el Capítulo 8, y conociendo la sensibilidad termodinámica del sistema, optimizar el proceso de fraccionamiento incorporando la evaluación económica del proceso, esto es minimizando costos de capital y de operación.
- Estudiar en mayor detalle relaciones de bombeo solvente/alimentación en el prototipo de alta presión para evaluar la operación en una región de carga más eficiente. Realizar pruebas en la columna de fraccionamiento utilizando temperaturas diferentes en la primera y segunda sección de la columna para corroborar resultados de operación con un punto caliente (reflujo interno).
- Producir monoacetín y diacetín de alta pureza para determinar sus propiedades de compuesto puro: presión de vapor, densidad y viscosidad.
- Producir fracciones de mezcla de acetatos con distinta proporción de monoacetín, diacetín y triacetín para evaluar el efecto de la composición de sustratos sobre la viscosidad de líquido saturado.
- Continuar con el desarrollo de un método cromatográfico para la determinación de acetatos de glicerol que no requiera derivatización, lo cual disminuiría los costos de la analítica y permitiría su incorporación en línea.

Respecto de trabajo a futuro para la continuidad de líneas de investigación, se visualizan las siguientes áreas:

- Incorporar la GCA-EOS a una rutina de predicción de equilibrio químico en sistemas reactivos y explorar regiones que favorezcan la síntesis de cada uno de los acetatos. El modelo permitirá evaluar ventanas operativas y el efecto de la incorporación de solventes, como CO₂ o hexano, que han sido propuestos en la literatura para favorecer la selectividad de uno de los acetatos de glicerol sobre los restantes.
- Desarrollar un modelo matemático para describir viscosidad de mezclas en base a la entropía residual predicha por la GCA-EOS para compuestos puros y mezclas. Este enfoque ya fue adoptado con otras ecuaciones de estado y arroja buenos resultados para sistemas en los que el modelo de partida presenta buen desempeño en la representación del equilibrio de fases.
- Esta es la segunda tesis doctoral que se desarrolla en el grupo de investigación sobre purificación de acilglicéridos. En la primera, se consideraron acilglicéridos de cadena larga (ácidos grasos de alto peso molecular). En contraposición, en esta tesis se investigó el fraccionamiento de acilglicéridos obtenidos a partir de ácido acético. En este contexto, el desarrollo de modelos termodinámicos a contribución grupal pretende generar herramientas válidas para productos de esterificación de alcoholes, independientemente del ácido carboxílico utilizado como reactivo. En consecuencia, el próximo desafío natural es la investigación de otras reacciones reversibles de esterificación.