



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Tecnologías para el desarrollo de biorefinerías de base oleaginosas

Guillermo Daniel Soto

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2014

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 el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre el 25 de Agosto de 2009 y el 10 de Marzo de 2014, bajo la dirección de la Dra. Susana Beatriz Bottini y de la Dra. Selva Pereda

Guillermo Daniel Soto



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el / / , mereciendo la calificación de(.....)

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Agradezco mucho a todas las personas que han colaborado en diferentes formas para la realización de esta tesis.

A mis directoras, a Susana por darme la posibilidad de realizar este trabajo, por su permanente guía y apoyo, por transmitirme su experiencia y sus conocimientos y por la generosidad de sus consejos. A Selva, por su guía y apoyo a lo largo de estos años, por la formación, la colaboración y su disponibilidad en cada etapa.

A todo el grupo de Termodinámica. A mis directores de planta, mis directores experimentales. A Guillermo Mabe, por su gran aporte técnico y humano, por la sabiduría de sus consejos, por tantas charlas y colaboración en la planta, por su generosidad y amistad, muchas gracias William. A Pablo, de quien tuve la oportunidad de aprender muchísimo de su experiencia y conocimientos, gracias por la generosidad, la paciencia, el apoyo, la amistad y la dedicación con este proyecto.

A Esteban y Marcelo por la amabilidad, las clases, charlas y las buenas recomendaciones. A Gloria y Clarisa, gracias por toda la colaboración y el apoyo con las técnicas de laboratorio, por la disponibilidad y la generosidad, por tantos ricos cafés y el buen sentido del humor. A Forbito, gracias por la colaboración en GC y HPLC, por las entretenidas “discusiones” de política y fútbol, un grande. A Mariana, Naty, Camila y Ticiana, por las charlas, la buena onda, excelentes compañeras. A Francisco, el último compañero de oficina, muchas gracias por los buenos mates, los buenos ratos y charlas. A los amigos cordobeses, Alexis, Juan M., Juan R., Nico, José, Huguito y Gera, un grupo fuera de serie, por hacerme sentir como un cordobés más, por todas las juntadas, por tantos buenos ratos, asados y guitarreadas. A Miguer y sobrino, los personajes misioneros, por las juntadas y la amistad.

A todo el IDTQ, especialmente a Belén, Raquel, Martín, Laura, Alfonsina, Luz y Fernanda por las charlas y la buena onda característica de RITeQ.

Al grupo de Alimentos, por facilitarme el espacio y los equipos para realizar gran parte del trabajo. A Federico D., gracias por la colaboración en HPLC.

Al grupo de Catálisis y en particular a Claudio M. y Andrea E. por la colaboración en GC-MS.

A Beto, Claudio, Gustavo y Ariel por la colaboración en construcción, reparación y mantenimiento de instalaciones y equipos.

A Nora, Elsa, Ani, Adriana O., Silvia R. y Silvia C. por la atención, la generosidad y la amabilidad con que me facilitaron cada trámite.

A la Comisión de Actividades Complementarias, por la buena onda y tantos buenos recuerdos.

A todos los compañeros del fútbol y de los asados, por tantos buenos ratos: Andrés C., Diego G., Gustavo M., Jerónimo M., Aníbal B., Eduardo L., Manu, Charly H., Lito P., Facu, Juan L., Benja, Diego B., Diego R., Edu X. y de basket Luis C., Guillermo D. y Fede A.

A mis compañeros de los distintos grupos, Jime, Vanina, Ceci, Esperanza, Agus, Pepe, Edu H., Aníbal, Angel, Chipy, Pipi, Claudio, Fer R., Consuelo, Lau G., Elisa, Paula, Daniela, Ana G., Ana A., Vivi y Clara por las charlas, juntadas y la buena onda.

A mis compañeros de Colombia, Andrés, Pili y Jorge que me abrieron las puertas en la casita de Ascasubi en el final de la carrera, mi agradecimiento por la generosidad, la buena onda y por los buenos momentos que compartimos. También a Julie, Fer “el pana” y Antonio “el parce”. A Mayra y Caro, por la amistad, el cariño y la buena onda.

A mis padres, a Tito y a Teresa, por apoyarme en mis proyectos, alentarme y acompañarme en mi vida, por el cariño y el amor que me dieron siempre.

A mis hermanos y a mis amigos de Mar del Plata que siempre están presentes, acompañándome con el cariño y la buena onda y muy especialmente a mis sobrinitos, Sofía y Máximo.

A Naty, gracias por estar en cada momento, a pesar de la distancia y el tiempo, por apoyarme siempre y seguir compartiendo la vida juntos.

Guille

RESUMEN

El objetivo general de este trabajo de tesis es estudiar procesos de transformación de la biomasa de origen agroindustrial, en biodiesel y compuestos de alto valor agregado. Se llevaron a cabo estudios experimentales y de modelado termodinámico de procesos de reacción (transesterificación e hidrólisis) y separación, que incluyeron aspectos cinéticos y de comportamiento de fases.

Los objetivos específicos planteados incluyen:

- Estudiar la cinética de transesterificación de aceites con metanol y etanol supercrítico a través de ensayos experimentales realizados en un reactor tubular continuo, analizando el efecto de la presencia de agua y ácidos grasos libres en la mezcla reactiva. Se estudiaron en particular la etanólisis de aceite de girasol alto oleico con etanol absoluto y azeotrópico y la metanólisis de aceite de coco con y sin agregado de ácidos grasos libres.
- Estudiar el procesamiento de borras provenientes del proceso de desgomado de aceites vegetales a fin de obtener ésteres de ácidos grasos por alcoholísis supercrítica y ácidos grasos por hidrólisis subcrítica.
- Aplicar criterios de la ingeniería del equilibrio entre fases para proponer un proceso de fraccionamiento que permita recuperar monoglicéridos del producto de reacciones de transesterificación parcial de aceites vegetales.

En el Capítulo 1 se introducen los métodos catalíticos de síntesis de biodiesel y las técnicas no-catalíticas que utilizan alcoholes en condiciones supercríticas.

En el Capítulo 2 se presentan los equipos y procedimientos experimentales utilizados para llevar a cabo estudios de transesterificación e hidrólisis de aceites vegetales y borras, y el fraccionamiento de los productos de la metanólisis parcial de aceite de girasol.

En el Capítulo 3 se detallan los modelos termodinámicos aplicables al cálculo de propiedades de las mezclas involucradas en los procesos de reacción y de separación estudiados en esta tesis. Se describe brevemente la disciplina de la ingeniería del equilibrio entre fases y su aplicación al desarrollo de procesos de reacción y separación.

En el Capítulo 4, se presentan los estudios de cinética de transesterificación supercrítica llevados a cabo en un reactor tubular continuo, utilizando como reactivos metanol, etanol absoluto y azeotrópico, aceite de girasol alto oleico y aceite de coco con distintos grados de acidez.

En el Capítulo 5, se detallan los estudios de alcoholísis supercrítica e hidrólisis a alta presión, de borras provenientes del proceso de desgomado de aceites vegetales.

En el Capítulo 6 se presentan los resultados del estudio experimental y teórico del equilibrio entre fases de mezclas de ésteres, monoglicéridos y dióxido de carbono y su aplicación en el estudio de un proceso de extracción líquido-líquido de ésteres y monoglicéridos de alta pureza con CO₂.

En el Capítulo 7, finalmente se resumen las conclusiones generales de la tesis y se discuten posibles trabajos futuros.

ABSTRACT

The overall objective of this thesis is to study processes for the transformation of agroindustrial biomass into biodiesel and high added value products. Experimental and thermodynamic studies were carried out on reaction (transesterification and hydrolysis) and separation processes, involving kinetic and phase behavior aspects.

The specific objectives include:

- To investigate the kinetics of the transesterification of oils with supercritical methanol and ethanol, in experimental studies carried out in a continuous tubular reactor, analyzing the effect of water and free fatty acids contents in the reaction mixture. These studies included the ethanolysis of high-oleic sunflower oil with absolute and azeotropic ethanol and the methanolysis of coconut oil with and without the addition of free fatty acids.
- To study the supercritical alcoholysis and subcritical hydrolysis of gums coming from the degumming process of vegetable oils, to obtain fatty acid esters and fatty acids, respectively.
- To apply phase equilibrium engineering tools to propose a process to recover monoglycerides from the products obtained in the partial transesterification of vegetable oils.

Chapter 1 discusses the catalytic and non - catalytic technologies applied and proposed for the synthesis of biodiesel from vegetable oils.

The experimental equipment and procedures used to carry out the alcoholysis and hydrolysis of vegetable oils and gums, as well as the fractionation of the

reaction products obtained in the partial methanolysis of sunflower oil, are presented in Chapter 2.

Chapter 3 describes the thermodynamic models used in the calculation of the density and phase equilibrium conditions of the mixtures involved in the reaction and separation processes. Also, the phase equilibrium engineering discipline is briefly described and its application to the development of reaction and separation processes is presented.

The kinetic studies on the continuous supercritical transesterification of high-oleic sunflower and coconut oils are presented in Chapter 4, based on the results of experiments carried out in a tubular reactor.

Chapter 5 reports the results obtained in the supercritical alcoholysis and high-pressure hydrolysis of gums coming from the degumming process of vegetable oils.

Chapter 6 contains experimental and theoretical phase equilibrium studies on mixtures containing fatty acid esters, monoglycerides and carbon dioxide. An extraction process with carbon dioxide is proposed for the fractionation and purification of monoglycerides.

Finally, in Chapter 7 the general conclusions of the thesis are summarized and possible future work is discussed.

Índice de Contenido

CAPÍTULO 1: Introducción	1
1.1 Biocombustibles.....	2
1.2 Síntesis de biodiesel mediante catálisis homogénea alcalina.....	7
1.3 Síntesis de biodiesel mediante catálisis homogénea ácida	12
1.4 Síntesis de biodiesel mediante catálisis enzimática	13
1.5 Síntesis de biodiesel mediante catálisis heterogénea	15
1.6 Síntesis de biodiesel con alcoholes supercríticos	17
1.6.1 <i>Factores que afectan el proceso de transesterificación supercrítico.</i>	19
1.6.1.a <i>Temperatura</i>	19
1.6.1.b <i>Descomposición térmica de los alquil ésteres.</i>	22
1.6.1.c <i>Efecto de la presión</i>	23
1.6.1.d <i>Efecto de la relación molar alcohol:aceite</i>	24
1.6.1.e <i>Efecto del contenido de agua y los ácidos grasos libres en las materias primas.</i>	25
1.7 Comparación de las distintas tecnologías de síntesis de biodiesel	29
1.8 Comportamiento de fases de mezclas reactivas.	30
1.9 Referencias.....	35
CAPÍTULO 2: Equipos y procedimientos experimentales	45
2.1 Transesterificación continua de aceites vegetales.....	46
2.1.1 <i>Reactor continuo de alta presión</i>	47
2.1.2 <i>Celda para la determinación visual de la transición de fases</i>	58
2.2 Alcohólisis e hidrólisis de borras de aceites vegetales	60
2.2.1 <i>Reactor batch de alta presión</i>	60
2.2.2 <i>Celda de volumen constante para la medición de densidades a alta temperatura y presión</i>	66
2.3 Fraccionamiento supercrítico de monoglicéridos.....	68
2.3.1 <i>Extractor Soxhlet de alta presión</i>	69
2.3.2 <i>Celda de volumen variable para la medición del equilibrio entre fases</i>	72
2.4 Referencias.....	74

CAPÍTULO 3: Modelos termodinámicos para el diseño experimental..... 75

3.1 Ecuación de estado GCA-EOS.....	77
3.1.1 <i>Parámetros GCA-EOS utilizados en esta tesis</i>	83
3.2 Ecuación de Peng-Robinson	85
3.2.1 <i>Parámetros de la ecuación PR utilizados en esta tesis</i>	87
3.3 Ingeniería del equilibrio entre fases en sistemas reactivos.....	89
3.4 Referencias.....	90

CAPÍTULO 4: Transesterificación supercrítica de aceites vegetales en un reactor continuo 93

4.1 Densidad de las mezclas reactivas.....	95
4.2 Cálculo del tiempo de residencia en reactores supercríticos	100
4.3 Cinética de las reacciones de transesterificación	101
4.4 Transesterificación supercrítica de aceite de girasol alto oleico con etanol absoluto	102
4.5 Transesterificación supercrítica de aceite de girasol con etanol azeotrópico.	109
4.6 Transesterificación de aceite de coco.....	114
4.6.1 <i>Transición de fases del sistema metanol + aceite de coco</i>	115
4.6.2 <i>Resultados obtenidos en la metanólisis de aceite de coco</i>	120
4.7 Conclusiones	127
4.8 Referencias.....	130

CAPÍTULO 5: Etanólisis e hidrólisis de borras de aceites vegetales 135

5.1 Etanólisis supercrítica de borras de aceite de girasol.....	136
5.1.1. <i>Resultados de la etanólisis de SOGs</i>	138
5.1.2. <i>Resultados etanólisis de SOGspretratadas</i>	145
5.2. Hidrólisis de borras de aceite de soja	151
5.2.1 <i>Ensayos preliminares de hidrólisis de borras</i>	153
5.2.2 <i>Ensayos de hidrólisis de borras emulsificadas</i>	163
5.3 Conclusiones	167
5.4 Referencias.....	169

CAPÍTULO 6: Producción y purificación supercrítica de monoglicéridos	173
6.1. Metanólisis de aceite de girasol alto oleico.....	175
6.2 Equilibrio entre fases en la purificación de monoglicéridos.....	178
6.3 Separación de monoglicéridos y metilésteres con CO ₂	186
6.3.1 <i>Ensayos experimentales</i>	186
6.3.2 <i>Simulación Matemática</i>	187
6.4. Conclusiones	191
6.5 Referencias	193
CAPITULO 7: Conclusiones y trabajo a futuro	195
APÉNDICE A.....	201
1. <i>Caracterización de borras</i>	201
2. <i>Análisis de productos oleosos por cromatografía gaseosa</i>	203
3. <i>Análisis de productos oleosos por cromatografía gaseosa con</i> <i>espectroscopía de masas</i>	206
4. <i>Referencias</i>	207
APÉNDICE B	211

Índice de Figuras

Figura 1.1: Reacción de transesterificación de triacilglicerol	3
Figura 1.2: Diagrama de flujo del proceso de producción de biodiesel mediante catálisis alcalina	8
Figura 1.3: Síntesis de biodiesel en dos etapas, hidrólisis subcrítica y metanólisis supercrítica	19
Figura 1.4: Efecto de la temperatura en la alcoholisis supercrítica de a) aceite de palma y b) aceite de coco	21
Figura 1.5: Reacciones de a) hidrólisis de triglicéridos b) esterificación de ácidos grasos c) transesterificación de triglicéridos	27
Figura 1.6: Rendimientos de FAME en función del contenido de agua en la metanólisis de triglicéridos. ○ Método supercrítico; ■ Método alcalino; ▲ Método ácido	28
Figura 1.7: Rendimiento de FAME obtenido por metanólisis supercrítica a 350°C y 4 minutos en presencia de agua. Relación molar 42:1 de alcohol:aceite	28
Figura 1.8: Envolvente de fases (P-T) del sistema reactivo metanol-aceite de soja calculada con la ecuación de estado GCA-EOS (línea continua) y trayectoria P-T dentro del reactor (línea discontinua con puntos experimentales), para una densidad global de 0.805 g/ml (a) y 0.513 g/ml (b). ▲: Condiciones finales de reacción	32
Figura 1.9: Diagrama P-T de mezclas reactivas de etanol absoluto/aceite de girasol, a una relación molar 40:1 alcohol:aceite	33
Figura 2.1: Equipo experimental utilizado en la transesterificación continua de aceites vegetales. TA: Tanque de premezclado. CT1: Control de temperatura del tanque de premezclado. IP1: Indicador de presión. ST1: Sensor de temperatura del tanque de premezclado. CP: bomba dosificadora de alta presión. VF: Variador de frecuencia. CV: Check valve. CT2: Control de temperatura del precalentador. ST2: Sensor de temperatura del precalentador. PC: Precalentador tubular. RT: Registrador de temperatura. ST3, ST4 y ST5: Sensor de temperatura del reactor. HE: Reactor tubular y horno eléctrico. IP2: Indicador de presión. RF: Enfriador. BPR: Regulador de presión	47
Figura 2.2: Equipo experimental para la transesterificación continua de aceites vegetales con alcoholes supercríticos	48
Figura 2.3: Reactor tubular y horno eléctrico. a. Horno eléctrico. b. Reactor tubular ubicado dentro del horno	49
Figura 2.4: Sistema de precalentamiento	50
Figura 2.5: Reactor Parr utilizado como tanque de premezclado. a. Tanque del reactor, b. Tapa, c. Retorno de mezcla reactiva, d. Salida de mezcla reactiva, e. Agitador, f. Medidor de presión, g. Válvula de alivio, h. Termómetro de resistencia de Pt-100, i. Motor de agitación, j. Camisa calefactora	51
Figura 2.6: Bomba dosificadora a diafragma con dos cabezales. a. Motor eléctrico trifásico blindado. b. Dial micrométrico para ajuste de caudal. c. Baño de aceite con visor. d. cabezal, e. Línea de succión, f. Línea de descarga, g. Válvula de purga	52

Figura 2.7: a) Controlador de temperatura Novus N480D; b) Registrador gráfico de temperaturas Eurotherm Chessel 6100E	53
Figura 2.8: Check-valve ABAC. a. Cuerpo de la válvula; b. Conexión NPT hembra de entrada y salida; c. Cono metálico; d. O'ring de fluoroelastómero; e. Resorte de acero	54
Figura 2.9: Válvula reguladora de contrapresión (BPR) TESCO. a. Perilla, b. Resorte, c. Pistón, d. Válvula de aguja	55
Figura 2.10: Diagrama esquemático del equipo de determinación de la transición de fases. 1-Celda de equilibrio con camisa calefactora de aluminio. 2- Caja de aislación térmica de fibra de vidrio. 3- Agitador magnético. 4- Controlador y registrador de temperatura. 5- Medidor de presión (Aschcroft 7500). 6- Cámara de PC. 7- Fuente de luz fría. 8- Válvulas (HiP). 9-Cilindro de acero para carga de muestra. 10- Generador manual de presión (HiP). 11- Circulador de agua refrigerada	59
Figura 2.11: Esquema del reactor batch: 1. Tubo de acero inoxidable de alta presión. 2. Camisa externa de aluminio. 3. Resistencia eléctrica. 4. Manómetro. 5. Tornillo de retención. 6. Sistema de sellos. 7. Sensor de temperatura. 8. Válvulas de alta temperatura y presión. 9. Controlador de temperatura. 10. Línea de nitrógeno (7 kg/cm ²). 11. Caja aislante de alta temperatura.....	61
Figura 2.12: Cartucho calefactor de 4.5 W/cm ² instalado en cada media caña de aluminio de la camisa del reactor	62
Figura 2.13: a) Reactor batch en operación, con controlador, sensor de temperatura y Medidor de presión. B) Reactor batch en posición de enfriamiento, con apertura de la camisa de aluminio hacia los laterales.....	62
Figura 2.14: Extracción líquido-líquido de los productos de hidrólisis diluidos en agua y hexano	65
Figura 2.15: Equipo experimental utilizado en la medición del comportamiento isocórico. 1. Celda de volumen constante. 2. Horno eléctrico. 3. Cobertura de aluminio. 4. Termómetro de resistencia de platino (Pt-100). 5. Registrador de temperatura. 6. Línea de silicona. 7. Sensor de presión	67
Figura 2.16: Aparato de extracción Soxhlet modificado de alta presión	70
Figura 2.17: Diagrama esquemático y foto del equipo experimental utilizado en el estudio de equilibrio entre fases	73
Figura 4.1: Presión vs. Temperatura para el sistema etanol-aceite de girasol alto oleico a una densidad global de 0.44 g/cm ³ . Relación molar alcohol:aceite = 40:1 (●, □) región de equilibrio líquido-líquido-vapor y equilibrio líquido-vapor; (■) zona homogénea	95
Figura 4.2: Densidad global vs. presión para una mezcla de etanol absoluto + aceite de girasol alto oleico. Relación molar alcohol:aceite= 40:1; (◆): 553 K; (■): 563 K ; (▲):573 K; (●): 583 K; (◇):593 K; (□): 603 K; (Δ): 613 K; (○): 623 K. La línea punteada separa la región homogénea (derecha) de la heterogénea (izquierda)	97
Figura 4.3: Densidad global vs. presión para una mezcla de etanol azeotrópico + aceite de girasol alto oleico. Relación molar alcohol:aceite= 40:1; (◆): 553 K; (■): 563 K ; (▲):573 K; (●): 583 K; (◇):593 K; (□): 603 K; (Δ): 613 K; (○): 623 K. La línea punteada separa la región homogénea (derecha) de la heterogénea (izquierda)	97

- Figura 4.4:** Densidad global vs. presión para una mezcla de metanol + aceite de coco. Relación molar alcohol:aceite= 40:1; (♦): 553 K; (■): 563 K ; (▲):573 K; (●): 583 K; (◇):593 K; (□): 603 K; (Δ): 613 K; (○): 623 K. La línea punteada separa la región homogénea (derecha) de la heterogénea (izquierda)..... 98
- Figura 4.5:** Modelado de datos PVT con la ecuación de estado Peng-Robinson Símbolos: datos experimentales de mezclas de aceite de girasol alto oleico con etanol absoluto (A) y etanol azeotrópico (B) para una relación molar etanol:aceite de 40:1. Líneas llenas: predicciones de la ecuación de Peng-Robinson. Líneas punteadas: transición de fases 99
- Figura 4.6:** Cinética de la transesterificación del aceite de girasol con etanol absoluto, para las condiciones de operación reportadas en la Tabla 4.2: (■) 573 K, (●) 593 K, (▲) 618 K. Líneas sólidas: modelo cinético, ecuación (4.3) 105
- Figura 4.7:** Rendimientos de FAEEs en la etanolisis de aceite de girasol alto oleico a 593 K (líneas discontinuas) y a 618 K (líneas continuas) en función del tiempo de residencia, para una RM = 40:1. Símbolos ■ y □ tiempo de residencia asumiendo comportamiento de solución ideal; ○ y ● tiempo de residencia estimado en función de los datos experimentales PVT 107
- Figura 4.8:** Valores experimentales de $-\ln(C_{nE}/C_{nE}^0)$ en función del tiempo de reacción, para la transesterificación de aceite de girasol con etanol absoluto a (●) 573 K, (○) 593 K, (■) 618 K. Las rectas corresponden al mejor ajuste de los datos experimentales 108
- Figura 4.9:** Gráfico de Arrhenius para la transesterificación supercrítica de aceite de girasol con etanol absoluto. Energía de activación de la reacción = 67.6 kJ/mol de triglicérido 109
- Figura 4.10:** Resultados de la transesterificación supercrítica de aceite de girasol alto oleico con: (O) etanol azeotrópico (4% p/p de agua) y con (●) etanol absoluto. Temperatura = 593 K; relación molar etanol:aceite = 40:1 111
- Figura 4.11:** Análisis GC de los productos de la transesterificación supercrítica de aceite de girasol alto oleico con etanol azeotrópico (ensayos n° 2, 3 y 4) a diferentes tiempos de reacción: (A) 16 minutos (B) 23 minutos y (C) 30 minutos 112
- Figura 4.12:** Área cromatográfica de FFAs, respecto del área correspondiente a FAEEs, en función del tiempo de residencia en el reactor 113
- Figura 4.13:** Comportamiento de fases de una mezcla de metanol + aceite de coco con una relación molar alcohol:aceite de 40:1, a una densidad másica global igual a 0.65 g/mL 116
- Figura 4.14:** Comportamiento presión vs temperatura de las mezclas metanol + aceite de coco, para una relación molar metanol:aceite 40:1 y 25:1. Datos experimentales: líneas isocóricas a 0.37 g/cm³ (□), 0.44 g/cm³ (■), 0.51 g/cm³ (○) y 0.65 g/cm³ (●) 119
- Figura 4.15:** Efectos del cambio de temperatura y de adición de FFAs al aceite de coco, sobre la producción de FAMEs. Tiempo de reacción: a) 10 minutos b) 30 minutos. Relación molar metanol:aceite = 40:1 121
- Figura 4.16:** Efecto de la adición de FFAs al aceite vegetal, sobre la cinética de metanolisis supercrítica de aceite de coco, para una relación molar alcohol:aceite de 40:1. (A) Temperatura de reacción = 553 K, (B) Temperatura de reacción = 593 K. Símbolos: datos experimentales para (■) 0% FFAs, (●) 10% FFAs y (Δ) 20% FFAs. Líneas: Modelo cinético de primer orden para una mejor visualización de los resultados 122

- Figura 4.17:** Metanólisis supercrítica de aceite de coco a 593 K, para una relación molar metanol:aceite igual a 25:1. Símbolos: datos experimentales para aceite de coco con (●) 0% FFAs y (■) 20% FFAs. Líneas: modelo de aproximación cinético de primer orden para una mejor visualización de los resultados..... 124
- Figura 4.18:** Constantes cinéticas de primer orden obtenidas para la transesterificación de aceite de coco con metanol supercrítico. Relación molar alcohol:aceite igual a 40:1. Símbolos: valores experimentales a 553 K (■) y 593 K (●)..... 126
- Figura 5.1:** Cromatogramas HPLC: a) de la fracción insoluble en acetona de las SOGs (PE: Fosfatidil colina, PA: Ácido Fosfatídico, PI: Fosfatidilinositol, PC: Fosfatidil colina); b) de la fracción soluble en hexano de los productos no volátiles de la etanólisis supercrítica de SOGs 140
- Figura 5.2:** Rendimiento de FAEE a diferentes temperaturas y relación másica etanol:goma. Datos experimentales: a 320°C (● 80 %p/p y ■ 50 % p/p) y 280°C (○ 80% p/p y □ 50%p/p). Las líneas entre los puntos experimentales fueron trazadas para una mejor visualización de la tendencia en el rendimiento de FAEE con las condiciones operativas 144
- Figura 5.3:** Rendimiento de FAEE en las reacciones llevadas a cabo a 280°C y 50% p/p de etanol. Datos experimentales: (□) 2.4%, (○) 35%, (●) 50% de contenido de agua en las borras. Las curvas fueron incluidas para una mejor visualización de la tendencia en el rendimiento de FAEE. La línea punteada corresponde al máximo rendimiento de FAEE obtenido si sólo reaccionaran los triglicéridos de las SOGs 149
- Figura 5.4:** Cromatograma del producto de la hidrólisis de SOGs a 290°C: C14 corresponde al estándar interno de tetradecano. C16: ácido palmítico C18: ácido oleico (18:1), ácido linoleico (18:2) y menores cantidades de ácido esteárico (18:0) y ácido linolénico (18:3). MG: Monoglicérido. DG: Diglicérido. NN: Compuesto desconocido 154
- Figura 5.5:** Rendimientos experimentales de las reacciones de hidrólisis de borras a 270°C, para diferentes contenidos de agua (% p/p): (■) Fracción másica de productos solubles en hexano respecto a la masa oleosa inicial. (▲) Fracción másica de FFAs en los productos solubles en hexano. (●) Fracción másica de FFAs respecto a la masa oleosa inicial 155
- Figura 5.6:** a) Borra de aceite de soja con un contenido de humedad del 40% p/p. b) Emulsión de borra de aceite de soja con un contenido de agua del 85% p/p 157
- Figura 5.7:** Cromatograma del producto de la hidrólisis de SOGs (con reactivos emulsificados) a 290°C: C14 corresponde al estándar interno de tetradecano. C16: ácido palmítico C18: ácido oleico (18:1), ácido linoleico (18:2) y menores cantidades de ácido esteárico (18:0) y ácido linolénico (18:3). MG: Monoglicérido. DG: Diglicérido. TG: Triglicérido..... 158
- Figura 5.8:** Rendimientos experimentales de las reacciones de hidrólisis de gomas emulsificadas (91% p/p de agua) a diferentes temperaturas: (■) Fracción másica de productos solubles en hexano respecto a la masa oleosa inicial. (▲) Fracción másica de FFAs en los productos solubles en hexano. (●) Fracción másica de FFAs respecto a la masa oleosa inicial..... 160
- Figura 5.9:** Diagrama P-T del sistema borras de aceite de soja + agua, para una emulsión conteniendo un 90% p/p de agua. Línea punteada: datos PT del agua pura. Línea sólida: unión de los datos experimentales para mejor visualización 161

Figura 5.10: Diagrama PT del sistema borras de aceite de soja + agua, para una densidad global 0.7 g/cm ³ y diferentes contenidos de agua. Línea punteada: datos PT del agua pura	162
Figura 5.11: Rendimiento en FAAs de las reacciones de hidrólisis a diferentes temperaturas. Datos experimentales:(◊) 523 K;(○) 553 K; (■) 563 K. Líneas continuas: modelo exponencial para el ajuste de los datos experimentales. Línea discontinua: máximo rendimiento en FAAs obtenido si únicamente los triglicéridos de las SOGs fueran recuperados	166
Figura 6.1: Comportamiento de fases del sistema CO ₂ + metil oleato. Símbolos: Datos experimentales. Líneas: Predicciones GCA-EOS	179
Figura 6.2: Comportamiento de fases del sistema CO ₂ + monoolein. Símbolos: datos experimentales [10] a 323 K (●) y 333 K (□). Líneas: Predicciones GCA-EOS ...	181
Figura 6.3: Diagrama de fases para el sistema CO ₂ + metil ésteres + acilglicerol (monoglicéridos + diglicéridos) a 298 K y 75 bar. Símbolos: (●) Datos experimentales obtenidos en este trabajo. Líneas punteadas: Predicciones GCA-EoS.....	183
Figura 6.4: Diagrama de fases para el sistema CO ₂ + metil ésteres + acilglicerol (monoglicéridos + diglicéridos) a 90 bar y 313 K. Símbolos: (●) Datos experimentales obtenidos en este trabajo. Líneas punteadas: Predicciones GCA-EoS.....	185
Figura 6.5: Diagrama de fases para el sistema CO ₂ + metil ésteres + acilglicerol (monoglicéridos + diglicéridos) a 64 bar y 298 K. Símbolos: (●) Datos experimentales obtenidos en este trabajo. Líneas punteadas: Predicciones GCA-EoS.....	186
Figura 6.6: Proceso de extracción líquida para la separación FAME/MG con CO ₂ at 298 K, en un equipo en contracorriente de 7 etapas teóricas	189
Figura 6.7: Proceso de extracción con CO ₂ supercrítico a 313K, para la separación FAME/MG	190
Figura A.1: Curva de calibración típica para análisis de ésteres	205
Figura A.2: Cromatograma típico de los productos de reacción obtenido por GC-MS. (a) Tetradecano, (b) Etil Palmitato, (c) Ácido Hexadecanoico (C16-0), (d) Etil linoleato, (e) Etil oleato, (f) Etil estearato, (g) Ácido Z,Z- 9,12-Octadecadienoico (C18-2),(h) ÁcidoZ-9-octadecenoico (C18-1), (i) Ácido Octadecanoico (C18-0), (j) Bis(2-etilhexil) adipato, (k) Monopalmitin (l) Monoolein, (m) Diolein, (n) β-Sitosterol	207

Índice de Tablas

Tabla 1.1: Propiedades fisicoquímicas de biodiesel de distinto origen	5
Tabla 1.2 Especificaciones de diesel y biodiesel, según normas ASTM	6
Tabla 1.3: Comparación entre los diferentes métodos de síntesis de biodiesel.....	29
Tabla 3.1: Valores de los parámetros de grupo puro (GCA-EoS)	83
Tabla 3.2: Valores de los parámetros de interacción binarios (GCA-EoS)	84
Tabla 3.3: Valores de la energía (ϵ) y volumen (k) de asociación (GCA-EoS)	84
Tabla 3.4: Propiedades críticas y factor acéntrico de los componentes puros	88
Tabla 3.5: Parámetros de interacción binaria para la ecuación PR-EoS	88
Tabla 4.1: Composición en ácidos grasos del aceite de girasol alto oleico ..	102
Tabla 4.2: Condiciones de operación y contenido final de FAEEs en la transesterificación de aceite de girasol alto oleico con etanol absoluto. Relación molar etanol:aceite = 40:1	103
Tabla 4.3: Condiciones de operación y contenido final de FAEEs para la transesterificación de aceite de girasol alto oleico con etanol azeotrópico. Relación molar etanol:aceite = 40:1	110
Tabla 4.4: Composición en ácidos grasos del aceite de coco	115
Tabla 4.5. Efecto de la adición de ácidos grasos libres (FFAs) sobre las transiciones de fases del sistema reactivo metanol + aceite de coco, a diferentes relaciones molares metanol:aceite (25:1 y 40:1). Densidad global $\rho = 0.65$ g/mL.....	116

Tabla 4.6: Transiciones de fase de líquido+vapor a una sola fase, para el sistema metanol + aceite de coco, a dos relaciones molares metanol:aceite (25:1 y 40:1) y distintas densidades globales	118
Tabla 4.7: Metanólisis supercrítica de aceite de coco. Contenido de FAMES % p/p obtenido en los productos para diferentes condiciones de operación del reactor continuo.....	120
Tabla 5.1: Composición de las borras de aceite de girasol	137
Tabla 5.2: Análisis GC-MS de la fracción no-volátil de los productos de la alcoholólisis supercrítica de borras de aceite de girasol	139
Tabla 5.3: Resultados de los ensayos experimentales de alcoholólisis directa de SOGs (promedio de dos réplicas).	141
Tabla 5.4: Efectos principales estimados para las variables de respuesta Y1 (productos de reacción solubles en hexano) e Y2 (rendimiento de FAEE)	142
Tabla 5.5: Influencia del pretratamiento de secado en la etanolólisis supercrítica de borras de aceite de girasol. T = 280°C, Contenido de etanol = 50%p/p	148
Tabla 5.6: Efectos principales estimados para las variables de respuesta Y1 (productos de reacción solubles en hexano) e Y2 (rendimiento a FAEE)	148
Tabla 5.7: Resultados reportados en la literatura de hidrólisis de diferentes aceites con agua subcrítica.	152
Tabla 5.8: Caracterización de las gomas de aceite de soja: contenido de humedad, material insoluble en hexano y acetona, perfil de lípidos (fosfolípidos y ácidos grasos)	152

Tabla 5.9: Hidrólisis de borras a 270°C, para diferentes contenidos de agua. Densidad global = 0.7 g/cm ³	154
Tabla 5.10: Hidrólisis de borras para un contenido de agua del 91% a diferentes temperaturas. Densidad global = 0.7 g/cm ³	156
Tabla 5.11: Hidrólisis de borras emulsificadas a 270°C, con diferentes contenidos de agua. Densidad global = 0.7 g/cm ³	158
Tabla 5.12: Hidrólisis de borras emulsificadas (91 % p/p de agua) a diferentes temperaturas. Densidad global = 0.7 g/cm ³	160
Tabla 5.13: Réplicas de experiencias de hidrólisis a 553K y 30min de tiempo de reacción. Contenido de agua 85%, densidad global 0.7 g/cm ³	164
Tabla 5.14: Rendimientos obtenidos en los ensayos de diseño central. Contenido de agua 85%, densidad global 0.7 g/cm ³	165
Tabla 6.1: Resultados de la metanólisis supercrítica de aceite de girasol alto oleico.....	176
Tabla 6.2: Datos experimentales de equilibrio entre fases de CO ₂ (1), FAME (2) y MG/DG (3)	182
Tabla A.1: Condiciones cromatográfica utilizadas para el análisis de muestras de reacción y fraccionamiento.....	204
Tabla A.2: Preparación de viales de inyección cromatográfica de 1 ml para construir curva de calibración de alquil ésteres.....	204

CAPÍTULO 1

Introducción

La utilización de combustibles alternativos a los derivados del petróleo constituye un tema de interés y relevancia a nivel mundial. Una de las razones es la escasez de oferta de petróleo para satisfacer la demanda, que se estima crecerá más del 50% hacia 2025 [1], con precios cada vez más elevados. El otro punto es la preocupación por el cambio climático. En la medida que se resuelva la cuestión energética de fondo, que impacta negativamente en todas las economías del mundo, se reduciría el problema del cambio climático [2, 3].

En este sentido, se trata de aprovechar diferentes fuentes alternativas (viento, sol, agua, biomasa, energía nuclear) para la generación de energía.[4]

De las fuentes mencionadas, la biomasa comprende al material orgánico de origen reciente (no geológico), que abarca grandes familias de compuestos, como hidratos de carbono, proteínas, grasas, lignina y en cantidades menores, vitaminas, pigmentos, sabores, etc. [5,6]. Su utilización como materia prima ha originado el concepto de biorefinería como el conjunto de equipos y procesos que producen combustibles y productos químicos diversos a partir de la biomasa [7]. Una biorefinería es el equivalente a una refinería de petróleo en la que la materia prima es la biomasa y cuyos productos principales son biocombustibles, biomateriales y bioenergía [1].

1.1 Biocombustibles

Los biocombustibles son todos aquellos combustibles obtenidos por la modificación física ó química de biomasa de origen vegetal ó animal. Estos son un complemento adecuado para los combustibles líquidos de origen fósil [2].

El bioetanol y el biodiesel obtenidos a partir de materias primas de alta calidad y de grado alimentario, constituyen la primera generación de biocombustibles. Por cuestiones de competencia con las materias primas agroalimentarias, por cuestiones éticas y medioambientales, de costos y volúmenes de producción, se hace necesario buscar nuevas fuentes de carbohidratos y lípidos, como los materiales lignocelulósicos, aceites no comestibles o comestibles de desecho, desechos agroindustriales [1, 2, 4, 5] y otras menos convencionales como el aceite de algas [8].

El bioetanol es utilizado en general como complemento de las naftas, mientras que el biodiesel (alquil ésteres de ácidos grasos) se utiliza para complementar el combustible diesel convencional.

El biodiesel es obtenido a partir de la reacción de transesterificación de aceites vegetales y grasas animales con un alcohol.

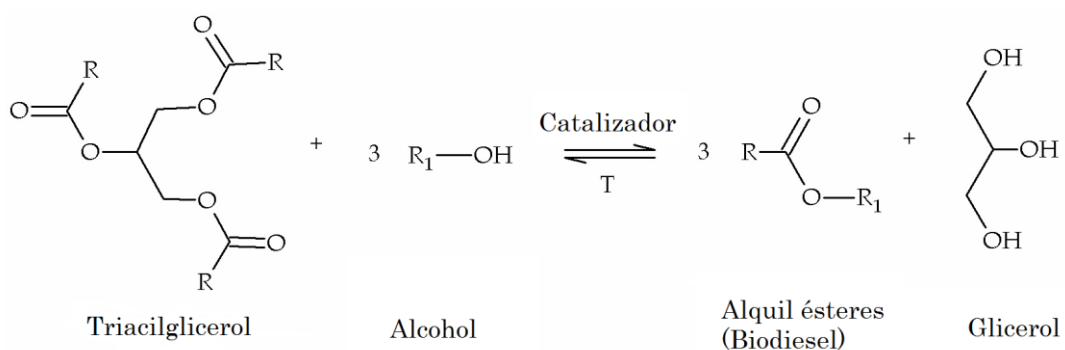
La transesterificación ó alcoholólisis corresponde a una clase importante de reacciones orgánicas en las que un éster es transformado en otro a través del intercambio de una de sus cadenas carbonadas por la de un alcohol. Es una reacción en equilibrio, en muchos casos limitada por la transferencia de masa debido a la miscibilidad parcial de los reactivos. Con el agregado de un catalizador ácido, una base fuerte ó un catalizador biológico como las enzimas, la reacción procede a mayor velocidad. Además se utiliza una cantidad en

exceso del alcohol para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos [9, 10].

En la producción de biodiesel, la reacción de transesterificación se produce sobre los triacilgliceroles o triglicéridos (TGs), que constituyen los principales componentes de los aceites y grasas. Los TGs son tri-ésteres de ácidos grasos (FAs) de glicerol (1,2,3-propanetriol), comúnmente llamado glicerina. Dependiendo del tipo de aceite ó grasa, los TGs poseen un perfil característico de ácidos grasos ligados al glicerol y son los que en mayor medida le confieren las propiedades fisicoquímicas al producto [10].

Para la transesterificación de triacilgliceroles usualmente se utiliza un catalizador homogéneo básico o ácido en presencia de un alcohol primario en exceso, como metanol ó etanol para obtener metil ó etil ésteres de ácidos grasos (FAMEs o FAEEs).

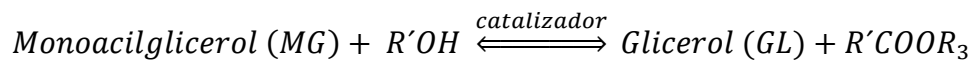
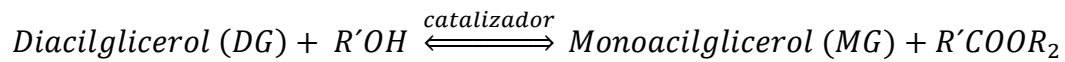
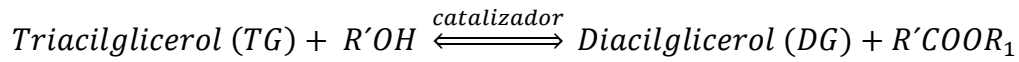
En la Figura 1.1 se muestra la reacción de síntesis de biodiesel.



R, R₁: cadenas hidrocarbonadas de diferentes longitudes y grados de insaturación

Figura 1.1: Reacción de transesterificación de triacilgliceroles

La reacción reversible consiste en tres etapas consecutivas, cuyos intermediarios son los diacilgliceroles (DGs) y los monoacilgliceroles (MGs):



La transformación química de aceites y grasas por transesterificación permite obtener un biocombustible con propiedades fisicoquímicas altamente compatibles con los motores diesel. Estas propiedades se muestran en la Tabla 1.1. A título de comparación, las dos últimas filas de la tabla indican las propiedades del diesel de petróleo y del gasoil. En particular, estos combustibles son muy similares en el número de cetanos, valor adimensional que denota el grado de calidad de ignición del combustible [11].

La Tabla 1.2, por su parte, resume las especificaciones fijadas por normas ASTM para el biodiesel y el diesel de petróleo.

Una de las ventajas del biodiesel es que es completamente miscible con el diesel en todas proporciones, lo que hace factible el uso de blends de ambos combustibles.

Tabla 1.1: Propiedades fisicoquímicas de biodiesel de distinto origen [12]

Tipo de aceite vegetal	Viscosidad cinemática (mm ² /s)	Número de Cetano	Calor de Combustión (MJ/l)	Punto de niebla (°C)	Flash point (°C)	Densidad (g/l)
Maní ^[13]	4.9 (37.8°C)	54	33.6	5	176	0.883
Soja ^[13]	4.5 (37.8°C)	45	33.5	1	178	0.885
Soja ^[14]	4.0 (40.0°C)	45.7-56	32.7	---	---	0.880 (15°C)
Babassú ^[13]	3.6 (37.8°C)	63	31.8	4	127	0.879
Palma ^[13]	5.7 (37.8°C)	62	33.5	13	164	0.880
Palma ^[14]	4.3-4.5 (37.8°C)	64.3-70	32.4	---	---	0.872-0.877 (15°C)
Girasol ^[13]	4.6 (37.8°C)	49	33.5	1	183	0.860
Sebo ^[13]	---	---	---	12	96	---
Colza ^[14]	4.2 (40.0°C)	51-59.7	32.8	---	---	0.882 (15°C)
Colza usado ^[15]	9.48 (30.0°C)	53	36.7	---	192	0.895
Maíz usado ^[15]	6.23 (30.0°C)	63.9	42.3	---	166	0.884
Diesel de petróleo ^[14]	12-3.5 (40°C)	51	35.5	---	---	0.830-0.840 (15°C)
Gasoil ^[15]	2.8 (30°C)	58	42.7	---	59	0.833

En la actualidad, en varios países existe un marco regulatorio para la producción y comercialización de biocombustibles y la obligatoriedad de mezclarlos con los combustibles fósiles. En nuestro país, por Ley 26093/06 reglamentada en el Decreto n° 109/07, se puso en marcha el régimen de regulación y promoción para la producción y uso sustentables de biocombustibles. La autoridad de aplicación es la Secretaría de Energía, dependiente del Ministerio de Planificación Federal, Inversión Pública y Servicios, quien fija la proporción en que se deben cortar los combustibles de petróleo. Por Resolución 56/2012 de este Organismo, la proporción especificada para el corte del diesel es del 7% en volumen.

Tabla 1.2: Especificaciones de diesel y biodiesel, según normas ASTM

Especificación	Petrodiesel	Biodiesel
Norma	ASTM D975	ASTM D6751
Compuestos	HC (C10-C21)	FAME (C12-C22)
Número de cetano (mín.)	≥40	≥47
Gravedad específica (g/mL)	0.85	0.88
Viscosidad cinemática a 40°C, mm ² /s	1.9 – 4.1	1.9 – 6
Estabilidad oxidativa (mín.), h	n.e.	3
Flash point (mín.), °C	≥52	≥130
Temperatura de destilación para 90% V/V recuperado, °C	282-338	360 máx.
Contenido de agua y sedimento, % V/V	≤0.05	≤0.05
Contenido de carbón para 10% residuo, %P/P	≤0.01	≤0.05
Contenido de azufre, %P/P	≤0.05	≤0.0015 ó ≤0.05
Contenido de fósforo, %P/P	n.e.	≤0.001
Contenido de cenizas, %P/P	≤0.35	≤0.02
Índice de corrosión de lámina de cobre, 3 h a 50°C (máx.)	No. 3	No. 3

El biodiesel puede obtenerse de una gran variedad de materias primas, que incluyen la mayor parte de los aceites vegetales más comunes (soja, algodón, palma, maíz, colza, canola, girasol, cártamo, coco), grasas animales como cebo vacuno, ovino y porcino y también aceites de desecho, por ejemplo los aceites de fritura. A nivel industrial los aceites más utilizados son los de colza, soja, girasol y palma [10]. La elección de la materia prima depende del lugar geográfico y de la tecnología disponible para la fabricación.

Para el procesamiento por el método catalítico convencional, se requiere un aceite refinado de alta calidad, libre de ácidos grasos y agua. Esto incrementa los costos de producción notablemente, ya que la materia prima representa casi un 80% del costo total.

El alcohol más utilizado en la síntesis de biodiesel es el metanol, por ser más reactivo y barato, aunque puede utilizarse etanol o isopropanol [11]. El etanol es muy estudiado dado que su origen, a partir de fuentes vegetales, permitiría la obtención de un combustible 100% renovable.

El biodiesel presenta diferentes ventajas respecto al diesel y es totalmente competitivo en la mayoría de los aspectos técnicos. Es derivado de fuentes renovables, es biodegradable y genera menores emisiones de gases de efecto invernadero (excepto de algunos óxidos nitrosos, NOx) [12,16, 17]. Tiene un flash point más alto [11, 12], por lo que es más segura su manipulación en el transporte y almacenamiento y posee excelentes propiedades de lubricidad [18]. Una de sus principales desventajas es el alto precio. En general, este problema es compensado con la aplicación de políticas de incentivos y subsidios. También es posible la reducción en los precios mediante la selección de materias primas baratas. Otros de los problemas que se pueden presentar se relacionan con su estabilidad oxidativa y las propiedades de flujo a bajas temperaturas en regiones de clima invernal [11].

1.2 Síntesis de biodiesel mediante catálisis homogénea alcalina

Es el método más ampliamente utilizado para la síntesis de biodiesel a partir de aceites refinados. La reacción alcalina procede más rápidamente que la reacción

de síntesis por catálisis ácida [10]. En la industria se prefieren los catalizadores básicos como hidróxidos (hidróxido de sodio NaOH o de potasio KOH), alcóxidos de metales alcalinos (metóxido de sodio, NaOCH_3), así como carbonatos, ya que son menos corrosivos que los ácidos [9, 12].

En la Figura 1.2 se muestra un diagrama esquemático del proceso de producción de biodiesel catalizada por bases, a partir de materias primas con bajos niveles de ácidos grasos libres (FFAs).

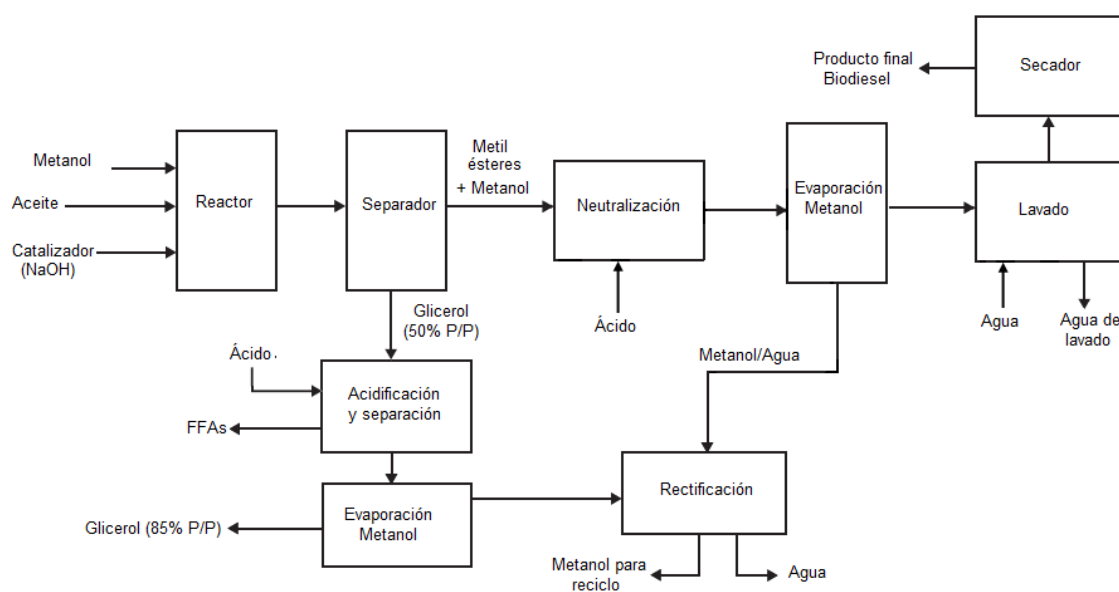


Figura 1.2: Diagrama de flujo del proceso de producción de biodiesel mediante catálisis alcalina [11].

El alcohol, el catalizador y el aceite son mezclados en el reactor durante aproximadamente 1 hora a 60°C . En algunos casos se realiza la reacción en dos etapas sucesivas [19]. En la primera etapa se añade el 80% de la mezcla catalizador/alcohol, luego se realiza la primera separación de glicerol en un decantador y la corriente de producto que sale del separador ingresa en el segundo reactor, donde se agrega el 20% restante de la mezcla catalizador/alcohol. De esta forma se obtienen altas conversiones y se requiere

menos alcohol en el proceso. Finalizada la reacción, el glicerol, que es inmiscible en los alquil ésteres y más denso que éstos, es separado por decantación ó centrifugación. Por lo general, el exceso de alcohol no es removido luego de la transesterificación, para evitar la reacción inversa. Por eso se lo separa junto con el glicerol. Finalizada la reacción, se puede agregar agua a la mezcla para mejorar la separación del glicerol [20, 21]. Posteriormente los ésteres pasan a una etapa de neutralización, lavado y luego a un evaporador de película descendente o un tanque flash bajo vacío para separar restos del alcohol y humedad. Para neutralizar el catalizador y separar el jabón que pudo haberse formado en la síntesis, se agrega un ácido fuerte, formándose sales completamente solubles en agua y FFAs. Las sales luego se separan en la etapa de lavado, junto con restos de catalizador, jabón, alcohol y glicerol libre que pudiera contener el biodiesel.

La corriente rica en glicerol (50% p/p) que sale del separador contiene también alcohol, catalizador y jabones. Mediante etapas posteriores de purificación se recuperan el glicerol, los ácidos grasos y el alcohol se recicla al proceso. El primer paso consiste en la neutralización de la mezcla. En esta etapa se separan dos fases: una fase pesada de glicerol/agua, en la que permanecen las sales solubles, y una fase liviana de FFAs, insolubles en el glicerol. Mittelbatch y Koncar [22] patentaron un proceso para esterificar los FFAs recuperados en esta etapa, de manera de incrementar el rendimiento global del proceso. Otra opción interesante es utilizar hidróxido de potasio (KOH) como catalizador y ácido fosfórico (H_3PO_4) en la neutralización, para obtener fosfato de potasio (KH_2PO_4) que tiene valor como fertilizante [19]. Para obtener glicerol de alta pureza se requiere una columna de destilación bajo vacío ó una columna de intercambio

iónico. El alcohol se recupera en un flash isotérmico bajo vacío o en un evaporador, de la misma forma que se separa del biodiesel. Como el alcohol contiene además agua, antes de reciclarlo al proceso debe ser purificado mediante una columna de rectificación. Si en lugar de metanol se usara etanol o isopropanol, este procedimiento es más complicado ya que se debe romper el azeótropo, por ejemplo con un filtro molecular.

Numerosos trabajos de la literatura [23-30] discuten la influencia de distintas variables sobre la eficiencia del proceso de alcoholólisis alcalina.

En 1984, Freedman y col. [27] mostraron los efectos de las variables de la reacción de transesterificación alcalina sobre el rendimiento y la pureza del producto. Se estudió el procesamiento de los aceites de algodón, maní, soja y girasol, evaluando la relación molar alcohol:aceite, el tipo de catalizador (alcalino ó ácido), la temperatura y la calidad del aceite. Estos autores alcanzaron conversión completa a metil, etil y butil ésteres en 1 hora, utilizando catalizadores alcalinos como hidróxido y metóxido de sodio (NaOH y NaOCH_3) a una concentración de 0.5% p/p, temperaturas mayores o iguales a 60°C y una relación molar alcohol:aceite igual a 6:1. En este trabajo se identificó como factor clave la relación molar alcohol:aceite, limitante del grado de avance de la reacción. Para una relación más baja obtuvieron una gran cantidad de mono y diglicéridos, productos de la reacción incompleta.

Más recientemente, Rashid y Anwar [31] estudiaron el efecto de la relación molar alcohol:aceite sobre la transesterificación de aceite de colza, cubriendo un rango desde 3:1 hasta 21:1. Para una relación molar 6:1 obtuvieron un alto grado de conversión a metil ésteres (96%). En general, las condiciones típicas más usadas

son una relación molar 6:1 alcohol:aceite, una temperatura de 60°C, 1 hora de tiempo de reacción y un 1% p/p de catalizador.

La intensidad de mezclado es otra de las variables importantes, dado que las grasas y aceites son sólo parcialmente miscibles en la solución de alcohol/hidróxido. La eficiencia de la reacción resulta entonces dependiente de la resistencia a la transferencia de masa de los triglicéridos en su pasaje desde la fase oleosa a la fase alcohol. Una transferencia de masa pobre se traduce en velocidades iniciales de reacción muy bajas, con la consecuente prolongación del tiempo de proceso. Meher y col. [30] encontraron que, para conseguir altas conversiones (95%) de aceite de karanja en metil ésteres a 338K, era suficiente una agitación de 350 rpm. Mayores velocidades de agitación no lograban reducir el tiempo de reacción.

Uno de los mayores inconvenientes de este método es su sensibilidad al contenido de agua y de ácidos grasos libres que tiene la materia prima. En general se establecen como límites de tolerancia, un contenido de agua inferior al 0.06% y un contenido de ácidos grasos libres de hasta 0.5% para obtener altos rendimientos [32]. La presencia de agua produce la hidrólisis de ésteres y los ácidos grasos formados reaccionan con el catalizador dando jabones. La formación de jabón luego dificulta la etapa de separación del glicerol de los ésteres. Freedman y col. [27] también adjudican a la presencia de fosfolípidos, la reducción en el rendimiento del proceso cuando se utilizando aceites crudos. Para la transesterificación de aceite de soja, Van Gerpen y Dvorak [33] muestran una disminución del 3-5% en el rendimiento, para niveles de fósforo superiores a las 50 ppm.

Por este motivo las mezclas procesadas por catálisis alcalina deben estar libres de humedad, ácidos grasos libres y fosfolípidos. Esto encarece el costo del biodiesel, ya que debe utilizarse una materia prima de alta calidad.

1.3 Síntesis de biodiesel mediante catálisis homogénea ácida

Como se discutió, en el proceso de transesterificación utilizando un catalizador básico la materia prima debe cumplir estrictas especificaciones, lo que impide el procesamiento de aceites no refinados u otras materias oleosas que posean una alta concentración de ácidos grasos.

La catálisis ácida, en cambio, no es susceptible a la presencia de FFAs, ya que se produce simultáneamente la esterificación de los FFAs y la transesterificación de los TGs. Sin embargo, es mucho más lenta que la catálisis básica, por lo que se las suele utilizar combinadas en un proceso integrado. En este proceso los ácidos grasos libres son pre-esterificados con un catalizador ácido, antes de efectuar la transesterificación básica [34]. Usualmente se utiliza ácido sulfúrico al 1-5% p/p, aunque pueden utilizarse otros como HCl, BF₃, H₃PO₄ y ácido sulfónico. Se obtienen altos rendimientos con relaciones molares alcohol:aceite 30:1 y se requieren largos tiempos de reacción, entre 3 y 20 horas [35]. El tiempo de reacción puede ajustarse por variaciones en la temperatura.

Freedman y col.[26] evaluaron el efecto de la temperatura en la butanólisis de aceite de soja en un rango de temperaturas de 350 K a 390 K usando un 1% p/p de ácido sulfúrico. El incremento en la temperatura tuvo un marcado efecto en la velocidad de reacción. A 390 K se alcanzó una conversión casi completa de los

TGs en 3 horas, mientras que se requirieron 20 horas para alcanzar ese mismo nivel de conversión a la temperatura más baja.

Si bien esta alternativa es más tolerante para utilizarla con materias primas de baja calidad con alta cantidad de FFAs, es sensible a la presencia de agua. A medida que progresa la reacción, se va formando agua como producto de la esterificación de los FFAs. Esta agua acumulada puede hidrolizar los ésteres e invertir la dirección de la reacción hacia la formación nuevamente de los FFAs. Canacki y Van Gerpen [36] estudiaron el efecto del agua en la transesterificación de aceite de soja por catálisis homogénea ácida. Hallaron un efecto negativo leve para una humedad del 0.1% p/p en el aceite y una completa inhibición de la reacción para un 5% p/p. Los autores sugieren que el valor admisible de agua debe estar por debajo del 0.5% p/p, a fin de obtener un mínimo de 90% de concentración de ésteres en los productos.

Una alternativa interesante es la propuesta por Canacki y Van Gerpen [37], quienes diseñaron un proceso en dos etapas para tratar aceites usados. El diseño consta de una etapa de pre-esterificación de los FFAs catalizada por ácido sulfúrico para reducir la concentración de FFAs por debajo del 1% p/p y una segunda etapa de transesterificación catalizada por una base fuerte. Sin embargo, dado que requiere de tanques de sedimentación para remover el agua formada en la esterificación, el proceso lleva más tiempo.

1.4 Síntesis de biodiesel mediante catálisis enzimática

Frente a los inconvenientes de aplicación de la transesterificación con catalizadores alcalinos ó ácidos, una de las alternativas más recientes estudiadas es el uso de lipasas. Tanto las lipasas intracelulares como

extracelulares son capaces de catalizar la reacción en medio acuoso ó no acuoso. Estos procesos consumen menos energía, los rendimientos son altos, la recuperación del glicerol es simple, no se requiere remover el catalizador, se generan menos corrientes de desecho y no son sensibles a la presencia de FFAs y agua. Sin embargo, uno de los principales obstáculos en su implementación es el alto costo de producción de las lipasas [12].

Las lipasas más utilizadas son las de bacterias y hongos y los parámetros óptimos para el uso de una lipasa específica dependen su origen y formulación. En general se logran conversiones mayores al 90% y se trabaja temperaturas entre 30° y 50°C. El tiempo de reacción es muy variable. Por ejemplo, va desde 8 horas en la etanólisis de aceite de *Jatropha* con *Pseudomonas cepacia* inmovilizadas [38], hasta 90 horas en la metanólisis de aceite de soja con la misma enzima libre [39]. Los parámetros más importantes que se estudian son: la actividad de agua, la temperatura de reacción, si la enzima está inmovilizada ó no, la elección del alcohol, la relación molar alcohol:aceite, el tiempo de reacción y la vida útil del catalizador biológico [40].

En general los resultados de las investigaciones sobre este tipo de tecnología son muy interesantes. Se han probado varias clases de lipasas con una gran variedad de aceites, grasas y otros aceptores de grupos alquílicos. Se obtuvieron altos rendimientos con substratos que contienen humedad y ácidos grasos. Sin embargo, uno de los principales problemas es que las enzimas son inhibidas por alcoholes de bajo peso molecular como metanol [40]. Por ello, la adición del alcohol debe realizarse en múltiples etapas. No obstante, se ha obtenido alta productividad, observada en los rendimientos y en el número de veces que el catalizador es reutilizado, así como también en cortos tiempos de reacción.

Todavía se requieren más estudios sobre el diseño de reactores para evaluar su aplicación a gran escala.

1.5 Síntesis de biodiesel mediante catálisis heterogénea

El uso de catalizadores heterogéneos constituye otra alternativa interesante, ya que no requiere etapas de separación del catalizador de los productos de reacción. Además, las condiciones operativas son moderadas y se pueden utilizar materias primas con alta concentración de FFAs, como aceites usados ó no comestibles [41].

En la mayoría de los casos los catalizadores son preparados por impregnación de compuestos activos en la superficie de materiales porosos. Por lo tanto, la actividad catalítica y la densidad de los compuestos adsorbidos son los factores que determinan la actividad del catalizador sólido. Los estudios en este campo incluyen la selección del compuesto activo y el material y tipo de soporte, en la búsqueda de una combinación que maximice la actividad catalítica. Aunque una de sus ventajas es la posibilidad de reutilizar el catalizador, normalmente su actividad va decreciendo con el tiempo por la pérdida de los compuestos activos; por otro lado el costo es elevado [41, 42].

Al igual que en la catálisis homogénea, los compuestos básicos muestran mayor actividad. Se han estudiado a escala laboratorio una gran cantidad de catalizadores heterogéneos. Entre ellos, óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos y derivados, óxidos de metales de transición y derivados, óxidos sulfatados y resinas de intercambio iónico como catalizadores heterogéneos ácidos; otros basados en carbono, en elementos del grupo del boro, materiales

de desecho y los mencionados catalizadores enzimáticos. En general en los estudios se analiza la actividad catalítica, selectividad, carga y reusabilidad de catalizador [42].

Di Serio y col. [43], por ejemplo, obtuvieron un rendimiento del 92% en la transesterificación de aceite de soja, usando una carga del 5% p/p de catalizador de MgO, una relación molar metanol:aceite de 12:1 y una hora de tiempo de reacción.

El CaO es también uno de los más ampliamente estudiados y se reportan rendimientos de hasta 98% [44]. Sin embargo, la reutilización del catalizador en etapas siguientes es limitada. Los sitios activos son envenenados por adsorción de compuestos orgánicos y se producen también pérdidas por lixiviación [45, 46].

Una de las alternativas para mejorar este aspecto es la modificación del CaO hacia un compuesto organometálico como $\text{Ca}(\text{OCH}_3)$ y $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$. En este sentido se han reportado rendimientos de hasta 93% aún después de 20 ciclos de reacción. La combinación $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{Ca}(\text{OCH}_3)$ aparece como un catalizador eficiente, con una reusabilidad de 5 ciclos y un rendimiento en FAME de hasta 95% [47].

En general son varias las alternativas posibles. No obstante, es necesario completar los estudios de manera de garantizar la durabilidad del catalizador, que permita que su aplicación a gran escala sea factible, técnica y económicamente.

1.6 Síntesis de biodiesel con alcoholes supercríticos

En condiciones cercanas a las del punto crítico los fluidos presentan una serie de propiedades que los hacen atractivos como solventes en procesos de separación y como medio de reacción. En estas condiciones las propiedades termodinámicas y de transporte son intermedias entre las de un líquido y un gas, y la densidad del fluido sufre grandes cambios frente a cambios menores de presión y temperatura. A altas densidades el fluido presenta una buena capacidad solvente, que disminuye drásticamente a densidades menores, lo que permite adaptar las propiedades a los requerimientos del proceso, sea de reacción o separación.

En la síntesis de biodiesel por los métodos homogéneos convencionales, la velocidad de reacción está limitada por la miscibilidad parcial del alcohol en el aceite, a las condiciones del proceso. En estado supercrítico, en cambio, el alcohol y el aceite son totalmente miscibles. Bajo estas condiciones la reacción de transesterificación ocurre en una fase homogénea, incrementándose la velocidad de reacción por ausencia de interfases y disminución de la resistencia a la transferencia de masa. Una ventaja adicional del proceso supercrítico es que a las altas temperaturas de trabajo el alcohol actúa no sólo como reactivo sino como un catalizador ácido, debido a la mayor tendencia del grupo alcohol a liberar un protón [48].

En 2001, Kusdiana y Saka [49-51] propusieron un método de transesterificación con alcohol supercrítico, cuya principal ventaja frente a los procesos conocidos era la capacidad de producir biodiesel sin necesidad de catalizadores y sin restricciones en el grado de calidad de la materia prima. Los autores mostraron

que trabajando a altas temperaturas y presiones, se alcanzan altas conversiones en tiempos cortos, mediante la reacción de transesterificación del aceite ó grasa y la esterificación de los ácidos grasos libres en presencia de un exceso de alcohol.

Desde entonces, han sido numerosos los trabajos que se han llevado a cabo en este campo, principalmente en el estudio del procesamiento de diferentes materias primas y en la búsqueda de las condiciones operativas óptimas.

El método supercrítico es un proceso mucho más simple que los métodos homogéneos (alcalino y ácido) tradicionales, desde el punto de vista de la reacción y el proceso de separación que requieren los productos.

En estado supercrítico el alcohol tiene una constante dieléctrica menor que en estado líquido, por lo que la solubilidad del aceite en el alcohol se incrementa para formar una única fase. Esta condición es la que promueve altas velocidades de reacción y en consecuencia se obtienen altas conversiones en menor tiempo.

Por otro lado, al no recurrirse al uso de ningún tipo de catalizador, las etapas posteriores de recuperación y purificación de los productos son más simples. El exceso de alcohol puede ser recuperado en un evaporador flash bajo vacío a 60-70°C. Como el glicerol y los alquil ésteres son líquidos altamente inmiscibles, pueden ser separados por decantación. En el proceso no hay formación de jabón y no debe eliminarse ningún catalizador.

Saka y Kusdiana [51] obtuvieron rendimientos superiores al 95% en 4 minutos de tiempo de reacción, trabajando a 350°C y 45 MPa con una relación molar alcohol:aceite de 42:1. Dadas las severas condiciones de presión y temperatura, comparadas con los métodos convencionales, estos autores propusieron un

método alternativo [52,53], que consta de una etapa de hidrólisis subcrítica, seguida de una etapa de metanólisis (ver Figura 1.3).

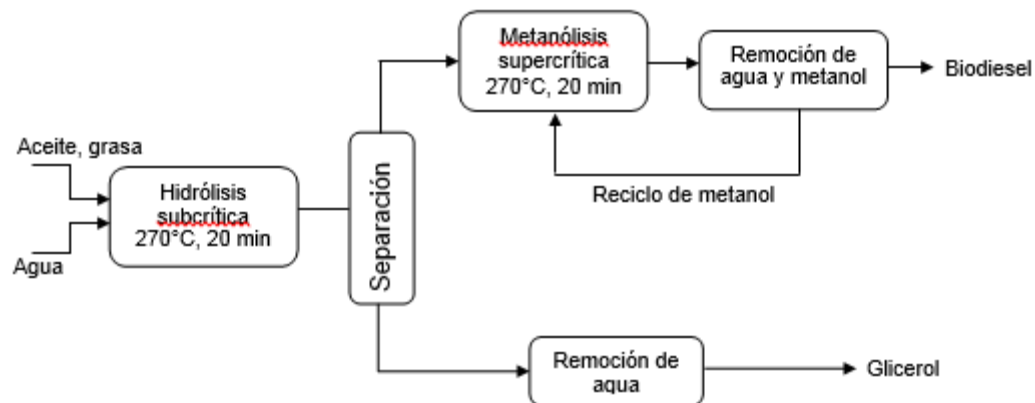


Figura 1.3: Síntesis de biodiesel en dos etapas, hidrólisis subcrítica y metanólisis supercrítica.

Las condiciones más favorables obtenidas en este estudio fueron una temperatura de 270°C y presiones de 7 MPa para la hidrólisis y 17 MPa para la esterificación, con 20 minutos para cada reacción, trabajando a una relación molar agua:aceite de 217:1 en la hidrólisis y 42:1 metanol:aceite en la transesterificación. Con este método, se obtiene una conversión de más de 95% [52, 53].

1.6.1 Factores que afectan el proceso de transesterificación supercrítica.

1.6.1.a Temperatura

La temperatura es la variable más significativa para determinar el avance de la reacción en condiciones supercríticas. En general, a mayores temperaturas se obtienen conversiones más altas. Esta afirmación fue demostrada en varios trabajos reportados en la literatura.

Kusdiana y Saka [50, 51] estudiaron el efecto de la presión y la temperatura en la metanólisis de aceite de colza, en el rango de 200°C a 487°C y presiones de 7 MPa a 105 MPa. Los resultados mostraron que, desde 200°C y 7 MPa hasta 300°C y 14 MPa, la constante cinética se incrementa 35 veces. Mientras que en el extremo del intervalo, a 487°C y 105 MPa, la constante aumenta 400 veces. Hasta 230°C la velocidad de reacción es muy lenta y por ende la conversión es baja. Sin embargo, alrededor de los 300°C el incremento de la velocidad de reacción es importante y en 4 minutos de reacción la conversión alcanza un 80%. A 350°C, para el mismo tiempo de reacción, la conversión supera el 95%. A 400°C, el tiempo se reduce a 2 minutos y hay evidencia de degradación térmica. Kusdiana y Saka [50, 51] atribuyeron este notable cambio en la conversión a la transición de fases experimentada por el sistema al pasar desde una condición heterogénea a una fase fluida homogénea.

Madras y col. [54] trabajaron en la síntesis de biodiesel a partir de aceite de girasol con metanol y etanol supercríticos. Estudiaron la reacción en el rango de 200°C a 400°C, a una presión constante de 200 bar y una relación molar 40:1. A medida que se incrementa la temperatura, la conversión es mayor para ambos alcoholes, alcanzando un máximo de 96% a 400°C en 30 minutos.

Bunyakiat y col. [55] estudiaron la producción continua de biodiesel por transesterificación de aceite de coco y palma con metanol supercrítico. En este trabajo se evaluó el incremento de la temperatura desde 270°C a 350°C. Para aceite de coco, con un tiempo de residencia aproximado de 7 minutos, la conversión aumenta con la temperatura desde 50% a 270°C hasta 95% a 350°C. Para aceite de palma y el mismo tiempo de residencia, el incremento de la

conversión con la temperatura es similar y va desde 38% a 270°C hasta 96% a 350°C. En la Figura 1.4 puede observarse este efecto.

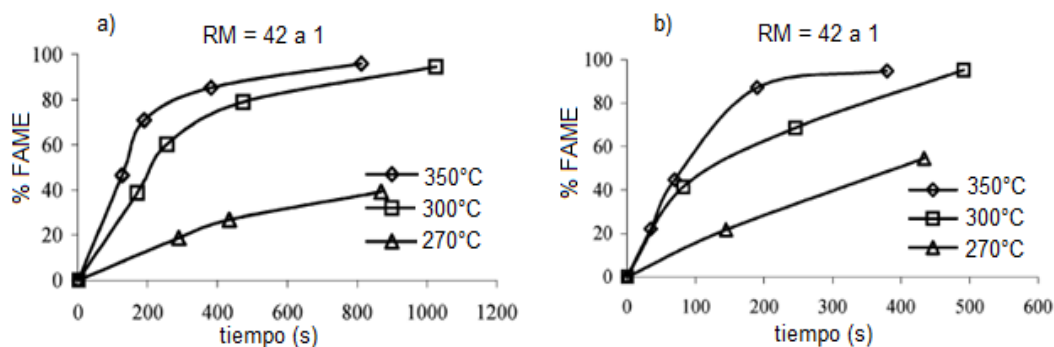


Figura 1.4: Efecto de la temperatura en la alcoholisis supercrítica de a) aceite de palma y b) aceite de coco. [55]

Varma y Madras [56], obtuvieron conversión completa de aceite de ricino y lino a 350°C, 20 MPa y una relación molar 40:1 en un reactor batch, en menos de 40 minutos con metanol y etanol.

He y col. [57] evaluaron el efecto de la temperatura en la metanólisis supercrítica continua de aceite de soja. Los autores observaron que el contenido de metil ésteres aumenta 2-3 veces a medida que se incrementa la temperatura desde 200°C hasta 350°C, a una presión de 32 MPa y relación molar 40:1 constante. Este efecto se manifiesta en un aumento de la constante de velocidad. Por ejemplo, desde 210°C hasta 280°C, la constante de velocidad de reacción se incrementa 7 veces. También la energía de activación aparente es más alta y va desde 11.2 KJ/mol a 210°C-230°C en condiciones subcríticas hasta 56 KJ/mol a 240°C-280°C en la región supercrítica. Sin embargo, la máxima conversión que obtienen es 77% a un tiempo de residencia de 25 minutos, que resulta inferior a los valores reportados por otros autores.

1.6.1.b Descomposición térmica de los alquil ésteres.

Si bien la temperatura tiene un efecto muy positivo en el grado de avance de la reacción, se debe tener en cuenta que, por encima de 300°C, pueden ocurrir reacciones de descomposición térmica. En particular, deben analizarse temperatura, tiempo de residencia y grado de insaturación del aceite estudiado. Kusdiana y Saka [50] observaron productos de descomposición en la transesterificación del aceite de colza a 400°C.

En la transesterificación continua de aceite de soja, He y col. [57] observaron descomposición térmica de los metil ésteres por encima de 300°C y tiempos de residencia de 25 minutos. Por encima de esta temperatura, los perfiles de concentración de metil ésteres alcanzan un máximo y decrecen en función del tiempo.

Silva y col. [58] hallaron que el rendimiento de etil ésteres decrece por encima de 375°C y más de 10 minutos de tiempo de residencia. Esta degradación es mayor cuanto menor es la relación molar entre metanol y triglicéridos.

Imahara y col.[59] realizaron un estudio completo de la estabilidad térmica de los metil ésteres obtenidos por metanólisis supercrítica de varios aceites. El trabajo incluyó condiciones operativas desde 270°C y 17 MPa hasta 380°C y 56 MPa. En este trabajo se muestra que los metil ésteres poli-insaturados, como el metil linolenato con tres dobles enlaces, se descomponen en primer lugar. Luego de una exposición a 350°C y 40 minutos, el contenido de ésteres disminuye, en orden creciente, para el metil oleato (C18-1), metil linoleato (C18-2) y metil linolenato (C18-3). Los ésteres saturados metil palmitato (C16-0) y metil

estearato (C18-0) fueron más tolerantes al tratamiento térmico, mostrando una disminución menor. También se observó descomposición térmica a temperaturas menores, como 300°C y tiempos de reacción mayores a 25 minutos.

1.6.1.c Efecto de la presión

La presión tiene un gran impacto en las propiedades del alcohol en estado supercrítico, en particular su densidad.

Bunyakiat et al. [55] evaluaron el efecto de la presión en la transesterificación supercrítica de aceite de coco a 350°C, para una relación molar alcohol/aceite 24:1 y un tiempo de residencia aproximado de 7 minutos, obteniendo conversiones similares (del orden del 66-67%) operando tanto a 10 MPa como a 19 MPa.

He y col. [57] estudiaron este efecto sobre el rendimiento de FAME sintetizado a partir de aceite de soja y metanol, desde 240°C a 340°C y un rango de presión desde 10 a 40 MPa. Cuando la presión se encuentra levemente por encima de la presión crítica del metanol (81 bar), el rendimiento es muy bajo. A medida que se incrementa la presión, el rendimiento es más alto, a determinadas condiciones de temperatura. Para un mismo tiempo de residencia, a 340°C el rendimiento de FAME se incrementa desde 43% a 10 MPa hasta 77% a 40 MPa. Los autores concluyen que el valor óptimo se encuentra en 35 MPa. Sin embargo, el incremento en el rendimiento de FAME por encima de los 25 MPa es leve, por lo que no se justifica elevar la presión por encima de este valor. Este trabajo es interesante, más allá de que los resultados en las conversiones son inferiores a

otros autores, ya que establece un límite en el rango de presión a la que se justifica operar el reactor supercrítico.

1.6.1.d Efecto de la relación molar alcohol:aceite

Saka y Kusdiana [51] estudiaron el efecto de la relación molar metanol:aceite de colza dentro del rango de 3.5:1 a 42:1 sobre la producción de FAME por el método supercrítico. Para una relación molar 42:1, alcanzaron una conversión del 95% de metil ésteres, mientras que para la relación molar más baja obtuvieron conversiones incompletas. Estos resultados mostraron que, cuanto más diluido está el sistema en alcohol, el equilibrio se favorece hacia la formación de productos. Sin embargo, una mayor concentración de alcohol significa mayor consumo de energía para recuperar el exceso, una vez finalizada la reacción. Dentro de las condiciones estudiadas, el mejor valor de relación molar alcohol:aceite fue 42:1.

Bunyakiat et al. [55] estudiaron el efecto de la relación molar en la transesterificación continua a 350°C. Para un tiempo de residencia aproximado de 7 minutos, al cambiar desde una relación molar 6:1 hasta una relación molar 42:1, las conversiones a metil éster aumentan desde 50% hasta 93% en el caso de aceite de coco y desde 48% hasta 96% para el aceite de semilla de palma.

Varma y Madras [56] también evaluaron el efecto de la relación molar en la transesterificación de aceites de ricino y lino con etanol supercrítico en reacciones batch. Las conversiones más altas se obtuvieron dentro del rango 10:1 hasta un máximo en 40:1, mientras que a mayores relaciones molares (hasta 70:1), el efecto no es significativo.

He y col. [57] reportaron que el rendimiento crece rápidamente para relaciones molares hasta 20:1 y desde 20:1 a 40:1 el rendimiento en FAME crece más lentamente. Sin embargo, por encima de 40:1 la relación molar tiene un efecto despreciable en el rendimiento.

Silva y col. [58] estudiaron el efecto de la relación molar de etanol a aceite en el rango de 10:1 hasta 100:1 a 325°C, 350°C y 375°C a presión constante de 20 MPa. En este trabajo demostraron que, a temperatura y presión constantes en un reactor continuo, se alcanza la misma conversión en un tiempo de residencia menor, a medida que se incrementa la relación molar. Por ejemplo, a 325°C y 20 MPa, se alcanzó una conversión de 50% en 17 minutos a una relación molar etanol:aceite de 10:1, mientras que para una relación molar 60:1 se obtuvo la misma conversión en 11 minutos.

En base a estos resultados, las condiciones usuales de relación molar que se fijan en los estudios batch y continuos es de 40:1 alcohol:aceite.

1.6.1.e Efecto del contenido de agua y los ácidos grasos libres en las materias primas.

Como se discutió, en los procesos de catálisis homogénea y heterogénea la transesterificación se ve afectada negativamente por la presencia de ácidos grasos libres y agua. Sin embargo, en la alcoholisis supercrítica los FFAs son fácilmente esterificables y la presencia de agua no afecta al proceso global, sino que incluso lo favorece dentro de ciertos límites. Esta característica ubica a este proceso entre los más flexibles en cuanto a las especificaciones de la materia prima, tanto del aceite ó grasa como del alcohol utilizado.

Saka y Kusdiana [48] estudiaron el efecto del agua en la metanólisis supercrítica de aceite de colza. Realizaron varias pruebas con un 10%, 18%, 25% y 36% de agua en el sistema. En todos los casos obtuvieron conversión completa luego de 4 minutos de tiempo de reacción. Asumieron que este efecto se debe a que el agua actúa como catalizador ácido a altas temperaturas.

Con la presencia de agua y FFAs entran en juego las reacciones de hidrólisis de los triglicéridos y de esterificación de los ácidos grasos libres. Dado que la esterificación es más rápida que la transesterificación por ser más directa [60], los FFAs presentes en la alimentación y los formados por hidrólisis de los triglicéridos son completamente transformados a alquil ésteres. En la Figura 1.5, se muestran las reacciones involucradas.

Si no hay presencia de agua pero hay ácidos grasos libres, se formarán alquil ésteres y agua en el sistema por la reacción de esterificación y nuevamente se activa el mecanismo de hidrólisis de los triglicéridos y la reacción procede en dos etapas. La conversión final dependerá del equilibrio químico de las reacciones de hidrólisis de los triglicéridos y de esterificación de los ácidos grasos.

En la Figura 1.6 se comparan los rendimientos de los métodos supercrítico, alcalino y ácido para distintos contenidos de agua en el sistema reactivo [48].

Como se observa, los métodos convencionales experimentan una caída en el rendimiento de FAME para contenidos de humedad menores al 1%. En el método supercrítico se obtiene conversión completa del aceite en un amplio rango de % de humedad (superior al graficado en la Figura 1.6).

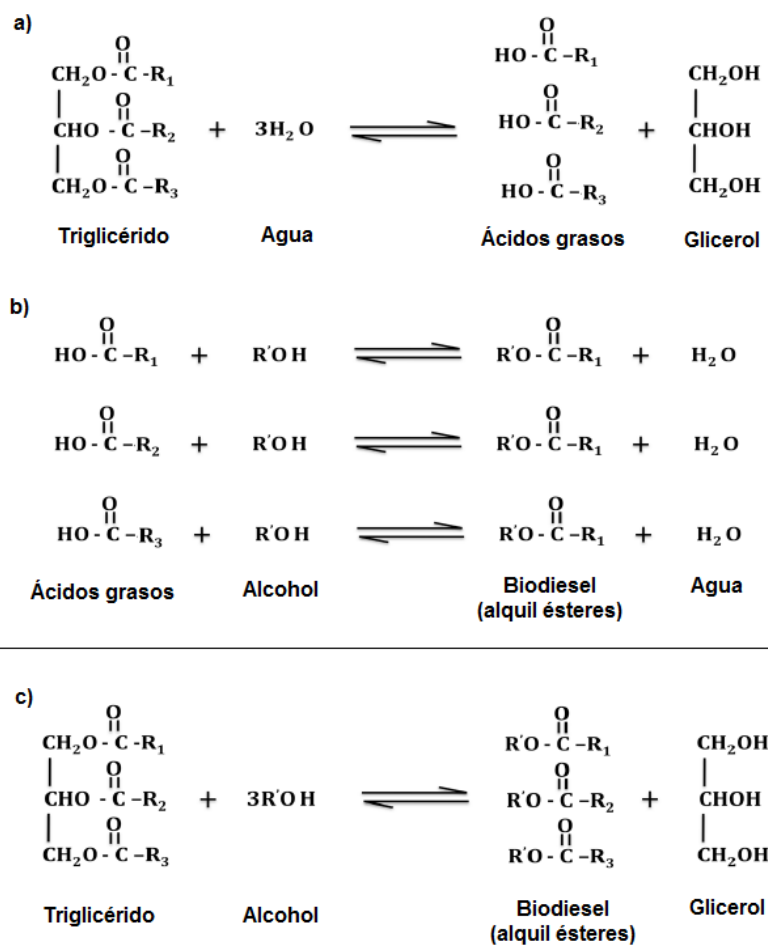


Figura 1.5: Reacciones de a) hidrólisis de triglicéridos b) esterificación de ácidos grasos c) transesterificación de triglicéridos

Hasta un 36% de humedad, la conversión es alta. Por encima de este valor se favorece la formación de ácidos grasos libres por la reacción de hidrólisis de ésteres. Este efecto puede verse en la Figura 1.7. Incluso hasta con un 50% de agua, se alcanza un contenido aceptable de ésteres en el producto, del orden del 90%. No obstante, Kusdiana y Saka [48] observaron que el tiempo es un parámetro crítico de la reacción. Cuando el tratamiento se extiende más allá de

un determinado tiempo, comienzan a formarse ácidos grasos libres por la hidrólisis de ésteres.

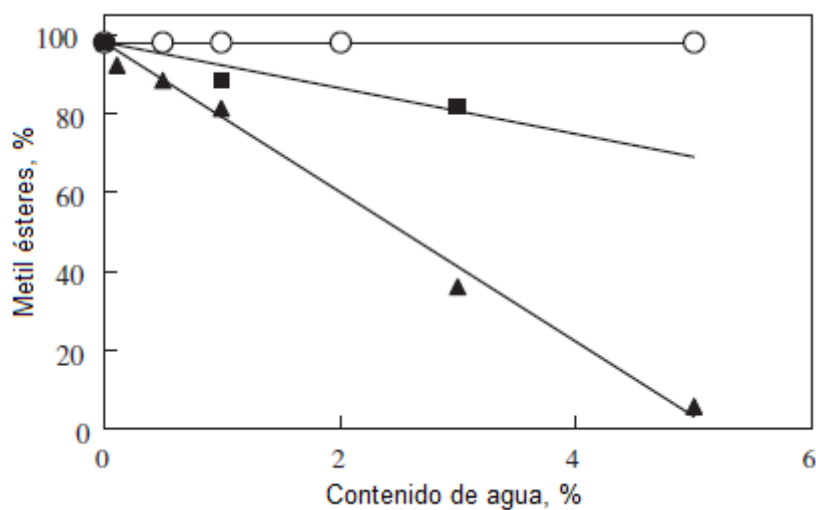


Figura 1.6: Rendimientos de FAME en función del contenido de agua en la metanolisis de triglicéridos. ○ Método supercrítico; ■ Método alcalino; ▲ Método ácido [48]

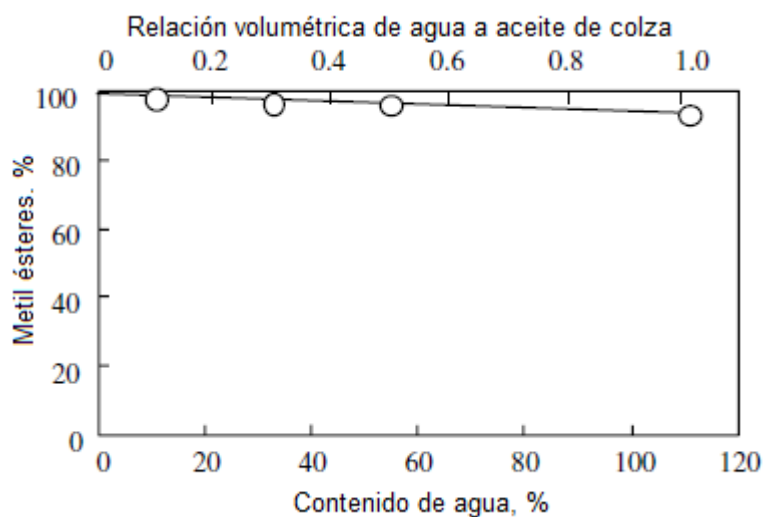


Figura 1.7: Rendimiento de FAME obtenido por metanolisis supercrítica a 350°C y 4 minutos en presencia de agua. Relación molar 42:1 de alcohol:aceite [48]

1.7 Comparación de las distintas tecnologías de síntesis de biodiesel

La Tabla 1.3 resume las principales ventajas y desventajas de cada uno de los métodos de síntesis de biodiesel discutidos en los incisos anteriores.

Tabla 1.3: Comparación entre los diferentes métodos de síntesis de biodiesel.

Método	Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Ventajas	Desventajas
Homogéneo alcalino [61]	NaOH, KOH	1-2	Altas velocidades de reacción, condiciones de reacción moderadas.	Se requiere pretratamiento de la materia prima, bajos contenidos de FFAs y agua, tratamiento de efluentes, formación de jabón
Heterogéneo alcalino [45, 62, 63]	CaO, MgO, Ce ₂ O, Na, NaOH/ γ -Al ₂ O ₃	2-10	Catalizador reusable, fácil separación de productos, extensa vida útil.	Pérdida de reactividad, baja tolerancia de FFAs y humedad, alto costo
Homogéneo ácido [35]	H ₂ SO ₄	3-20	Aplicable a materias primas con alta concentración de FFAs.	Corrosión, baja actividad catalítica, temperaturas de reacción más altas, tratamiento de efluentes.
Heterogéneo ácido [64, 65]	WO ₃ , HPA	2-4	Catalizador reusable, fácil separación de productos, mayor vida útil	Baja actividad del catalizador y velocidad de reacción.
Enzimático [66]	<i>Candida antarctica</i> fracción B <i>Rhizomucor meihei</i>	40-80	Sin formación de jabón, contaminación, fácil purificación, reusable, no se genera agua de desecho.	Más costoso y las condiciones de reacción son estrictas.
Supercrítico una etapa [49, 51]	Ninguno	0.05 – 0.5	Velocidad de reacción extremadamente alta, aplicable a varias materias primas, no se genera agua de desecho, fácil purificación de productos, no requiere catalizador, biodiesel y glicerol de alta calidad	Altas temperaturas y presiones, alto costo de equipamiento, alta relación molar alcohol a aceite.
Supercrítico dos etapas [53]	Ninguno	0.4 - 1	Condiciones de reacción, alta velocidad de reacción, aplicable a varias materias primas, fácil separación, no requiere catalizador	Alta temperatura y presión

1.8 Comportamiento de fases de mezclas reactivas.

En la producción de biodiesel con alcoholes supercríticos resulta esencial conocer el escenario de fases de las mezclas reactivas a diferentes condiciones de operación para asegurar altas velocidades de reacción en el proceso. El principal objetivo, cuando se estudian estos sistemas, es hallar la región de completa miscibilidad de la mezcla alcohol/aceite, tanto para la etapa de reacción en la zona de altas densidades como en las etapas previas, de mezclado y alimentación de reactivos.

Si observamos el caso de reacciones líquido-gas, como la hidrogenación de aceites vegetales en un reactor heterogéneo, un enfoque posible a aplicar para asegurar homogeneidad en el sistema de reacción es usar un co-solvente. Otro enfoque es utilizar uno de los reactivos en estado supercrítico como solvente y medio de reacción. Van der Hark y col. [67] han mostrado que la hidrogenación de aceites vegetales puede llevarse a cabo usando propano en estado supercrítico como cosolvente. En función de las condiciones de reacción requeridas para el proceso, se pueden utilizar diferentes co-solventes para operar el reactor en fase homogénea. En este sentido, Pereda y col. [68, 69] desarrollaron un proceso sistemático para encontrar solventes adecuados para alcanzar una región de homogeneidad en la mezcla reactiva.

El comportamiento de fases de un sistema puede ayudar a comprender los resultados experimentales y a planificar un diseño experimental adecuado. Muchas de las técnicas experimentales utilizadas para estudiar el comportamiento de fases de mezclas reactivas pueden encontrarse en los trabajos de Grunwald y col. [70] y Novitskiy [71].

Hegel y col. [72] estudiaron el comportamiento de fases de mezclas de aceite de soja con metanol a diferentes relaciones molares (desde 24:1 a 102:1 alcohol: aceite) y distintas densidades globales (0.43 g/cm^3 a 0.81 g/cm^3) con y sin el agregado de propano como co-solvente. Para ello utilizaron una celda de equilibrio de volumen constante, con visores para observar el escenario de fases del sistema reactivo. De esta forma analizaron cómo las condiciones de homogeneidad ó heterogeneidad intervienen en la cinética y conversión de la reacción. Mediante estos experimentos mostraron la evolución del comportamiento de fases del sistema reactivo, desde condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor hasta la transición a equilibrio líquido-vapor a bajas temperaturas entre 160°C - 180°C y presiones 2-3 MPa, y desde esa temperatura hasta alcanzar una fase homogénea supercrítica, por encima de la temperatura y presión crítica del metanol puro ($T_c=239.6^\circ\text{C}$ y $P_c= 8.104 \text{ MPa}$) a presiones moderadas (10-15 MPa). También observaron la transición desde una condición de equilibrio líquido-vapor a una fase líquida densa a 290°C y 10.34 MPa , cuando se opera el reactor con una alta densidad global de 0.8 g/cm^3 . En este caso, la fase líquida, inicialmente en equilibrio con la fase vapor, completa todo el volumen de la celda. En la Figura 1.8 se muestran curvas típicas de la evolución del comportamiento de fases de mezclas de aceite de girasol con metanol, en un plano presión-temperatura [72].

En ocasiones, cuando se trabaja a altas presiones y temperaturas, la observación visual del estado de fases puede resultar complicada, por lo que se trata de recurrir a otros métodos indirectos, no visuales, basados en propiedades físicas.

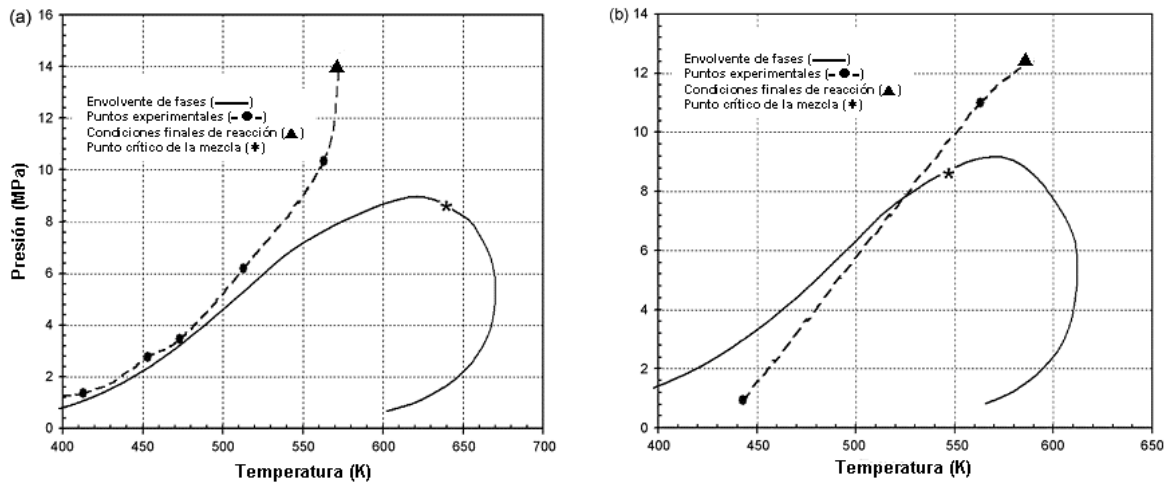


Figura 1.8: Envolvente de fases (P-T) del sistema reactivo metanol-aceite de soja calculada con la ecuación de estado GCA-EOS (línea continua) y trayectoria P-T dentro del reactor (línea discontinua con puntos experimentales), para una densidad global de 0.805 g/ml (a) y 0.513 g/ml (b). ▲: Condiciones finales de reacción [72].

En los trabajos de Velez y col. [73, 74] se realizaron estudios de las transiciones de fases de mezclas de alcoholes y aceites vegetales, utilizando un método isocórico (volumen constante). Los autores estudiaron las propiedades volumétricas de estas mezclas reactivas en el rango de temperaturas de 430 K a 650 K y presiones desde 50 a 250 bar, para relaciones molares alcohol:aceite de 40:1 y 25:1. Con este método se logra determinar la transición de fases desde la región heterogénea a la homogénea, por intersección de las rectas isocóricas en un diagrama presión-temperatura. Mediante esta metodología se obtienen simultáneamente datos experimentales de densidad de mezclas alcohol/aceite a altas temperaturas y presiones, y se establecen los límites de la frontera de fases adecuados para operar el reactor. A modo de ejemplo, en la Figura 1.9 se muestra un diagrama P-T obtenido para diferentes densidades globales de carga (aceite + alcohol) del reactor. En el gráfico puede observarse cómo, a densidades más altas, la transición de fases se produce a temperaturas más bajas [74].

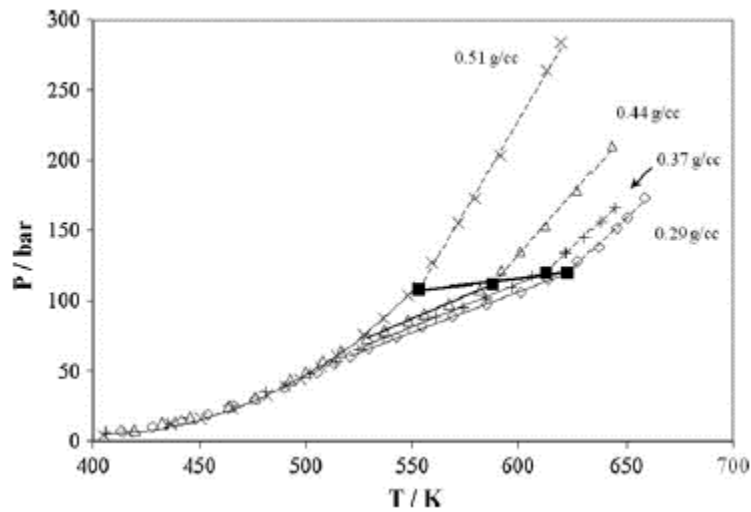


Figura 1.9: Diagrama P-T de mezclas reactivas de etanol absoluto/aceite de girasol, a una relación molar 40:1 alcohol:aceite [74].

Estos resultados fueron corroborados mediante la medición del comportamiento de fases de mezclas no reactivas altamente no-ideales, como metanol/metil oleato, metanol/octadecano y metanol/naftaleno [74].

Valle et al. [75] llevaron a cabo un estudio de la transesterificación de un aceite no comestible (aceite de nabo forrajero) con etanol y metanol supercrítico. En este trabajo se realizaron observaciones visuales y de modelado del comportamiento de fases de las mezclas reactivas, a fin de encontrar condiciones de operación homogéneas a presiones moderadas dentro de una región factible. Posteriormente, se analizó la influencia de las variables más importantes en la alcoholísis supercrítica, para demostrar la factibilidad de las condiciones seleccionadas para la operación. En las reacciones con etanol y metanol, los autores observaron que se produce una transición de fases de equilibrio líquido-líquido-vapor a líquido-vapor a 183°C y una transición a una fase supercrítica a 300°C. El rango de presión en estas reacciones fue de 10 a

15 MPa en la etanólisis y de 10 a 18 MPa en la metanólisis. En este rango de presiones, a las temperaturas seleccionadas, se evita la miscibilidad parcial líquido-líquido entre el alcohol y el aceite, operando a una densidad global de 0.55 g/cm^3 en la etanólisis y de 0.52 g/cm^3 en la metanólisis. Para una relación molar alcohol:aceite 39:1, en la etanólisis se obtuvo un 97.5% de ésteres a los 22 minutos, trabajando a 319°C y una densidad global de 0.55 g/cm^3 . Por su parte, la metanólisis arrojó un 97% de ésteres a los 27 minutos, a 317°C y 0.52 g/cm^3 .

Estos trabajos previos del grupo de investigación [72-76] demostraron la influencia de la condición de fases del sistema reactivo (homogéneo ó heterogéneo) sobre la cinética y consecuentemente la conversión en el proceso de transesterificación de diversos aceites vegetales con alcoholes supercríticos.

En este trabajo de tesis se aplica esta metodología al estudio de procesos de transesterificación, partiendo de materias primas no convencionales y observando el comportamiento de las mezclas en presencia de agua, ácidos grasos libres y/o fosfolípidos.

En el desarrollo de esta tesis se estudió el uso de etanol azeotrópico como reactivo renovable de bajo costo, en la transesterificación supercrítica de aceite de girasol alto oleico y se completó un estudio del escenario de fases de mezclas de metanol con aceite de coco de distintos grados de acidez. Asimismo, se investigó el uso de borras provenientes del proceso de desgomado de aceites vegetales como materia prima no convencional para la producción de metil ésteres y ácidos grasos, aplicando, respectivamente, procesos de etanólisis supercrítica e hidrólisis subcrítica.

Por último, se estudió el fraccionamiento de los productos oleosos obtenidos en reacciones de transesterificación parcial de aceites, con el objetivo de separar y purificar los monoglicéridos que se producen por la reacción incompleta de los triglicéridos. Dado que la transesterificación transcurre en tres etapas reversibles, es posible, mediante el ajuste de las condiciones operativas del reactor, obtener mezclas de metil ésteres y monoglicéridos. Estos últimos son compuestos de alto valor agregado, de variada aplicación en la industria alimenticia y farmacéutica. La purificación de los monoglicéridos mediante el uso de solventes verdes de bajo impacto ambiental, como CO₂, caracterizado por ser no tóxico, no corrosivo y barato, es uno de los temas de interés que se abordó en esta tesis.

1.9 Referencias

- [1] Ragauskas, A. J., Williams, C. K., Davison, B. H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C. A., Frederick, W. J., Hallett, J. P., Leak, D. J., Liotta, C. L., The path forward for biofuels and biomaterials, *Science*, 311 (2006) 484-489.
- [2] Nigam, P. S., Singh, A., Production of liquid biofuels from renewable resources, *Progress in energy and combustion, Science*, 37 (2011) 52-68.
- [3] Murray, J. K., D. , Oil's tipping point has passed, *Nature*, 481 (2012) 433-435.
- [4] Huber, G. W., Iborra, S., Corma, A., Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering, *Chemical Reviews*, 106 (2006) 4044-4098.
- [5] Lynd, L., Jin, H., Michels, J. G., Wyman, C. E., Dale, B., *Bioenergy: background, potential, and policy*. Center for Strategic and International Studies. Washington, (2003)

- [6] Corma, A., Iborra, S., Velty, A., Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2411-2502.
- [7] Conceptual biorefinery, www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html, 2005.
- [8] Chisti, Y., Biodiesel from microalgae, *Biotechnology advances*, 25 (2007) 294-306.
- [9] Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R. M., Transesterification of vegetable oils: a review, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9 (1998) 199-210.
- [10] Ma, F., Hanna, M. A., Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, 70 (1999) 1-15.
- [11] Knothe, G., Van Gerpen, J. H., Krahl, J., *The biodiesel handbook*, AOCS press Champaign, IL, 2005.
- [12] Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of bioscience and bioengineering*, 92 (2001) 405-416.
- [13] Srivastava, A., Prasad, R., Triglycerides-based diesel fuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4 (2000) 111-133.
- [14] Varese, R., Varese, M., Methyl ester biodiesel: opportunity or necessity?, *Inform*, 7 (1996) 816-824.
- [15] Yamane, K., Ueta, A., Shimamoto, Y., Influence of physical and chemical properties of biodiesel fuels on injection, combustion and exhaust emission characteristics in a direct injection compression ignition engine, *International Journal of Engine Research*, 2 (2001) 249-261.
- [16] Rakopoulos, C. D., Antonopoulos, K. A., Rakopoulos, D. C., Hountalas, D. T., Giakoumis, E. G., Comparative performance and emissions study of a direct injection Diesel engine using blends of Diesel fuel with vegetable oils

- or bio-diesels of various origins, *Energy conversion and Management*, 47 (2006) 3272-3287.
- [17] Lapuerta, M., Armas, O., Rodríguez-Fernández, J., Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions, *Progress in energy and combustion science*, 34 (2008) 198-223.
- [18] Knothe, G., Steidley, K. R., Lubricity of components of biodiesel and petrodiesel. The origin of biodiesel lubricity, *Energy & Fuels*, 19 (2005) 1192-1200.
- [19] Gerpen, J. V., Biodiesel processing and production, *Fuel processing technology*, 86 (2005) 1097-1107.
- [20] Danzer, M. F., Seaman, D. W., Stidham, W. D., Method for preparing a lower alkyl ester product from vegetable oil, in: US Patent No. 6,127,560, 2000.
- [21] Wimmer, T., Process for the production of fatty acid esters of lower alcohols, in: US patent 07/834,255, 1995.
- [22] Koncar, M., Mittelbach, M., Method for the preparation of fatty acid alkyl esters, in, US Patent No. 5,849,939, 1998.
- [23] Bradshaw, G. B., New soap process, in: *Soap*, 1942, pp. 23-2469-70.
- [24] Bradshaw, G. B., Meuly, W. C., Preparation of detergents, in: U.S. Patent No. 2,360,844, 1944.
- [25] Bradshaw, G. B., Meuly, W. C., Process of making pure soaps, in: U.S. Patent No. 2,271,619, 1942.
- [26] Freedman, B., Butterfield, R. O., Pryde, E. H., Transesterification kinetics of soybean oil, *JAOCS*, 63 (1986) 1375-1380.
- [27] Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils *JAOCS*, 61 (1984) 1638– 1643.

- [28] Ma, F., Clements, L. D., Hanna, M. A., Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow., *Ind. Eng. Chem. Res.* , 37 (1998b).
- [29] Ma, F., Biodiesel fuel: The transesterification of beef tallow, in: *Biological Systems Engineering*, University of Nebraska-Lincoln, 1998.
- [30] Meher, L., Dharmagadda, V. S., Naik, S., Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 1392-1397.
- [31] Rashid, U., Anwar, F., Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil, *Fuel*, 87 (2008) 265-273.
- [32] Ma, F., Clements, L. D., Hanna, M. A., The effects of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow, *Trans. ASAE*, 41 (1998a) 1261-1264.
- [33] Van Gerpen, J. H., Dvorak, B., The effect of phosphorus level on the total glycerol and reaction yield of biodiesel, in: *Bioenergy (Ed.) The 10th Biennial Bioenergy Conference*, Boise, 2002.
- [34] Crabbe, E., Nolasco-Hipolito, C., Kobayashi, G., Sonomoto, K., Ishizaki, A., Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties, *Process Biochem*, 37 (2001) 65-71.
- [35] Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakarn, K., Bruce, D. A., Goodwin, J. G., Synthesis of biodiesel via acid catalysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 5353-5363.
- [36] Canakci, M., Van Gerpen, J., Biodiesel production via acid catalysis, *Transactions of the ASAE-American Society of Agricultural Engineers*, 42 (1999) 1203-1210.

- [37] Canakci, M., Van Gerpen, J., Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids, Transactions-American Society of Agricultural Engineers, 44 (2001) 1429-1436.
- [38] Shah, S., Gupta, M. N., Lipase catalyzed preparation of biodiesel from Jatropha oil in a solvent free system, Process Biochemistry, 42 (2007) 409-414.
- [39] Kaieda, M., Samukawa, T., Kondo, A., Fukuda, H., Effect of Methanol and water contents on production of biodiesel fuel from plant oil catalyzed by various lipases in a solvent-free system, Journal of bioscience and bioengineering, 91 (2001) 12-15.
- [40] Fjerbaek, L., Christensen, K. V., Norddahl, B., A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification, Biotechnology and bioengineering, 102 (2009) 1298-1315.
- [41] Di Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L., Santacesaria, E., Heterogeneous catalysts for biodiesel production, Energy & Fuels, 22 (2007) 207-217.
- [42] Lee, J.-S., Saka, S., Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies, Bioresource Technology, 101 (2010) 7191-7200.
- [43] Di Serio, M., Cozzolino, M., Giordano, M., Tesser, R., Patrono, P., Santacesaria, E., From homogeneous to heterogeneous catalysts in biodiesel production, Industrial & Engineering Chemistry Research, 46 (2007) 6379-6384.
- [44] Boey, P.-L., Maniam, G. P., Hamid, S. A., Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review, Chemical Engineering Journal, 168 (2011) 15-22.

- [45] Kouzu, M., Yamanaka, S.-y., Hidaka, J.-s., Tsunomori, M., Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Applied Catalysis A: General*, 355 (2009) 94-99.
- [46] Granados, M. L., Alonso, D. M., Sádaba, I., Mariscal, R., Ocón, P., Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 265-272.
- [47] Chouhan, A., Sarma, A., Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: a comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 4378-4399.
- [48] Kusdiana, D., Saka, S., Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Bioresource Technology*, 91 (2004) 289-295.
- [49] Kusdiana, D., Saka, S., Methyl Esterification of Free Fatty Acids of Rapeseed Oil as Treated in Supercritical Methanol, *Journal of chemical engineering of Japan*, 34 (2001) 383-387.
- [50] Kusdiana, D., Saka, S., Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel*, 80 (2001) 693-698.
- [51] Saka, S., Kusdiana, D., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel*, 80 (2001) 225-231.
- [52] Minami, E., Saka, S., Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process, *Fuel*, 85 (2006) 2479-2483.
- [53] Kusdiana, D., Saka, S., Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production, *Applied biochemistry and biotechnology*, 115 (2004) 781-791.

- [54] Madras, G., Kolluru, C., Kumar, R., Synthesis of biodiesel in supercritical fluids, *Fuel*, 83 (2004) 2029-2033.
- [55] Bunyakiat, K., Makmee, S., Sawangkeaw, R., Ngamprasertsith, S., Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 812-817.
- [56] Varma, M. N., Madras, G., Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 1-6.
- [57] He, H., Wang, T., Zhu, S., Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process, *Fuel*, 86 (2007) 442-447.
- [58] Silva, C., Weschenfelder, T., Rovani, S., Corazza, F., Corazza, M., Dariva, C., Oliveira, J. V., Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 5304-5309.
- [59] Imahara, H., Minami, E., Hari, S., Saka, S., Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol, *Fuel*, 87 (2008) 1-6.
- [60] Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka, S., Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols, *Bioresource Technology*, 91 (2004) 283-287.
- [61] Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresource Technology*, 92 (2004) 297-305.
- [62] Kim, H.-J., Kang, B.-S., Kim, M.-J., Park, Y. M., Kim, D.-K., Lee, J.-S., Lee, K.-Y., Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst, *Catalysis today*, 93 (2004) 315-320.

- [63] Alonso, D. M., Mariscal, R., Moreno-Tost, R., Poves, M., Granados, M. L., Potassium leaching during triglyceride transesterification using $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 2074-2080.
- [64] Park, J.-Y., Kim, D.-K., Lee, J.-S., Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology*, 101 (2010) S62-S65.
- [65] Pesaresi, L., Brown, D., Lee, A. F., Montero, J., Williams, H., Wilson, K., Cs-doped $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ catalysts for biodiesel applications, *Applied Catalysis A: General*, 360 (2009) 50-58.
- [66] Bajaj, A., Lohan, P., Jha, P. N., Mehrotra, R., Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: an overview, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 62 (2010) 9-14.
- [67] van den Hark, S., Härröd, M., Hydrogenation of oleochemicals at supercritical single-phase conditions: influence of hydrogen and substrate concentrations on the process, *Applied Catalysis A: General*, 210 (2001) 207-215.
- [68] Pereda, S., Bottini, S. B., Brignole, E. A., Phase equilibrium engineering of supercritical hydrogenation reactors, *AIChE journal*, 48 (2002) 2635-2645.
- [69] Pereda, S., Bottini, S., Brignole, E., Supercritical fluids and phase behavior in heterogeneous gas-liquid catalytic reactions, *Applied Catalysis A: General*, 281 (2005) 129-137.
- [70] Grunwaldt, J.-D., Wandeler, R., Baiker, A., Supercritical fluids in catalysis: opportunities of in situ spectroscopic studies and monitoring phase behavior, *Catalysis Reviews*, 45 (2003) 1-96.
- [71] Novitskiy, A. A., Pérez, E., Wu, W., Ke, J., Poliakoff, M., A New Continuous Method for Performing Rapid Phase Equilibrium Measurements on Binary

- Mixtures Containing CO₂ or H₂O at High Pressures and Temperatures, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54 (2009) 1580-1584.
- [72] Hegel, P., Mabe, G., Pereda, S., Brignole, E. A., Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 6360-6365.
- [73] Velez, A., Hegel, P., Mabe, G., Brignole, E., Density and conversion in biodiesel production with supercritical methanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 7666-7670.
- [74] Velez, A., Pereda, S., Brignole, E. A., Isochoric lines and determination of phase transitions in supercritical reactors, *The Journal of Supercritical Fluids*, 55 (2010) 643-647.
- [75] Valle, P., Velez, A., Hegel, P., Mabe, G., Brignole, E., Biodiesel production using supercritical alcohols with a non-edible vegetable oil in a batch reactor, *The Journal of Supercritical Fluids*, 54 (2010) 61-70.
- [76] Hegel, P., Andreatta, A., Pereda, S., Bottini, S., Brignole, E. A., High pressure phase equilibria of supercritical alcohols with triglycerides, fatty esters and cosolvents, *Fluid Phase Equilibria*, 266 (2008) 31-37.

CAPÍTULO 2

Equipos y Procedimientos Experimentales

En este capítulo se describen los equipos y procedimientos experimentales utilizados en esta tesis para llevar a cabo estudios de: i) transesterificación supercrítica de aceites vegetales; ii) transesterificación e hidrólisis de borras provenientes del proceso de desgomado de aceites; iii) fraccionamiento del producto oleoso obtenido en la metanólisis supercrítica de aceite de girasol alto oleico.

Los ensayos de transesterificación de aceites vegetales (girasol y coco) se llevaron a cabo en un reactor tubular continuo. Para las reacciones de transesterificación e hidrólisis de borras provenientes del desgomado de aceites de girasol y soja se utilizó un reactor batch. Por último, el fraccionamiento del producto oleoso obtenido en la metanólisis supercrítica de aceite de girasol se completó en un extractor Soxhlet de alta presión.

Complementariamente, se realizaron experimentos isocóricos en una celda de volumen fijo, con el objetivo de medir la densidad de algunas mezclas reactivas. Esta información es relevante al momento de estudiar la cinética de las reacciones de transesterificación y determinar los tiempos de residencia en reactores continuos. Las propiedades volumétricas también son relevantes para determinar el límite de carga de reactores de volumen constante, a fin de evitar el run-away de la presión.

Otro aspecto importante es conocer las condiciones de fases de las mezclas reactivas, que se caracterizan por presentar miscibilidad líquida parcial. En este trabajo de tesis se estudió el escenario de fases de mezclas de metanol con aceite de coco (con y sin agregado de ácido láurico), utilizando para ello una celda de equilibrio de volumen constante.

También se midieron datos de equilibrio líquido-líquido y equilibrio líquido-líquido-vapor a alta presión, de mezclas de dióxido de carbono con el producto oleoso obtenido en la metanólisis supercrítica de aceite de girasol. Estas mediciones tuvieron por objetivo determinar las condiciones operativas adecuadas para llevar a cabo el fraccionamiento de este producto. Se efectuaron en una celda de volumen variable, con anterioridad a los ensayos de extracción.

Por último, para la caracterización de la materia prima utilizada en los estudios (aceites vegetales y borras) y para el análisis de los productos de reacción y separación se utilizó fundamentalmente cromatografía gaseosa, complementada en algunos ensayos con análisis por HPLC y GC-MS.

2.1 Transesterificación continua de aceites vegetales

En estos estudios se completaron ensayos de transesterificación supercrítica de aceites de girasol y coco en un reactor tubular continuo, y se determinaron las condiciones de fases de mezclas de metanol con aceite de coco a distintas temperaturas. A continuación se describen los equipos y metodologías empleadas en cada uno de estos ensayos.

2.1.1 Reactor continuo de alta presión

La Figura 2.1 muestra un esquema general del equipo experimental utilizado para llevar a cabo los ensayos de transesterificación supercrítica de aceites vegetales en un proceso continuo.

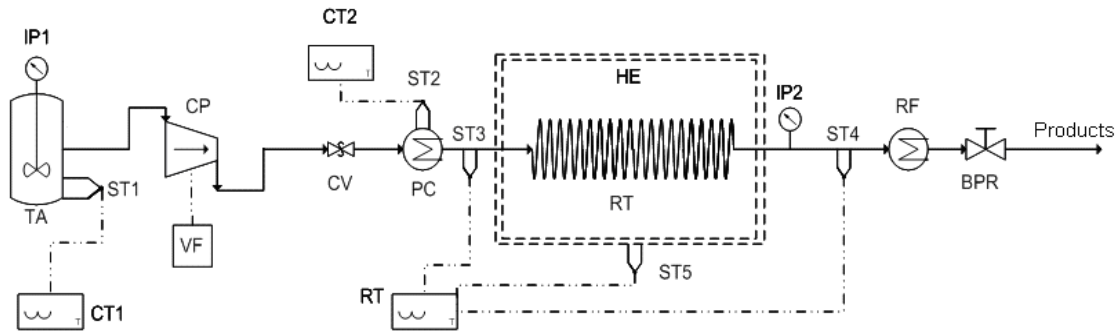


Figura 2.1: Equipo experimental utilizado en la transesterificación continua de aceites vegetales. TA: Tanque de premezclado. CT1: Control de temperatura del tanque de premezclado. IP1: Indicador de presión. ST1: Sensor de temperatura del tanque de premezclado. CP: bomba dosificadora de alta presión. VF: Variador de frecuencia. CV: Check valve. CT2: Control de temperatura del precalentador. ST2: Sensor de temperatura del precalentador. PC: Precalentador tubular. RT: Registrador de temperatura. ST3, ST4 y ST5: Sensor de temperatura del reactor. HE: Reactor tubular y horno eléctrico. IP2: Indicador de presión. RF: Enfriador. BPR: Regulador de presión.

En la Figura 2.2 se muestra una fotografía reciente del equipo. El mismo incluye los siguientes dispositivos: dos tanques de almacenamiento de reactivos (a), en este caso para aceite y alcohol; una bomba dosificadora de alta presión (b) para alimentar el tanque de premezclado de reactivos, con indicador de presión (c) y control de temperatura (e); una bomba dosificadora de alta presión (d) para alimentar el sistema de precalentamiento y reacción; un sistema de precalentamiento de los reactivos con control de temperatura (f y g); un reactor tubular continuo dentro de un horno de alta temperatura (h); un manómetro de alta presión (i); un sistema de enfriamiento de la mezcla reactiva (j); una válvula

reguladora de contrapresión (k); un registrador gráfico digital de temperatura para la lectura de la temperatura del horno y de la entrada y salida de fluido(l) y una balanza de precisión para pesar las muestras a la salida del reactor (m).



Figura 2.2: Equipo experimental para la transesterificación continua de aceites vegetales con alcoholes supercríticos.

El equipo experimental está montado sobre una estructura metálica con 4 ventanas corredizas de policarbonato que se mantienen cerradas durante la operación del reactor y un tablero eléctrico de comando.

El reactor tubular continuo consta de un tubo Swagelok de acero inoxidable SS-316, de ¼ pulgada de diámetro nominal (6 mm de diámetro externo, 0.711 mm de espesor de pared) y 18 metros de longitud, enrollado y ubicado dentro de un horno eléctrico tubular, como se muestra en la Figura 2.3. Posee un volumen

total de 260,4 mL. El horno eléctrico es un horno tipo mufla marca Indef S.A., de forma cilíndrica, formado por dos medias cañas fabricadas en fibra cerámica. En su interior se ubican arrollamientos resistivos tipo Kanthal A-1. El gabinete está construido con una doble capa de chapa DD No. 20 y 18, revestido con esmalte epoxi para asegurar aislación y protección exterior. En el interior del horno, en la zona central, se ubican dos termocuplas tipo K, que van conectadas a un controlador de temperatura PID. El error en la medición de la temperatura interior del horno se estima en $\pm 1,5$ K. Este horno opera con una tensión de alimentación de 220 V, con una potencia de 3.2 KW y admite una temperatura máxima de operación del orden de los 1000K.

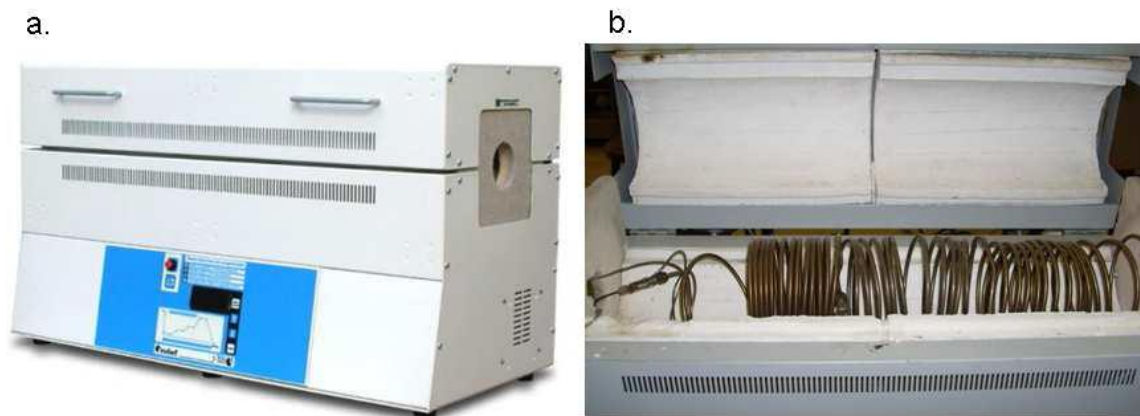


Figura 2.3: Reactor tubular y horno eléctrico. a. Horno eléctrico. b. Reactor tubular ubicado dentro del horno

El equipo tiene una sección de precalentamiento de la mezcla reactiva (ver Figura 2.4), consistente de un tubo de acero inoxidable 316, de $\frac{1}{8}$ de pulgada de diámetro nominal, 0.035 pulgadas de espesor y 14 metros de longitud, enrollado sobre un núcleo de aluminio sólido de 10 cm de diámetro con un canal de 0,5 cm de profundidad. El núcleo de aluminio con el tubo de precalentamiento se ubica en el interior de una pieza hueca cilíndrica rellena con estaño fundido para

asegurar una mayor transferencia de calor y un mejor control y uniformidad de la temperatura. El calor necesario para el proceso de precalentamiento es suministrado por 8 bandas calefactoras para alta temperatura que abrazan la pieza hueca cilíndrica. Estas bandas son blindadas, poseen salida de cables para altas temperaturas, aislados con macanita; están construidas con ladrillos cerámicos en su cara interna y generan una potencia de hasta 6 W/cm^2 . El conjunto (precalentador y bandas) se ubican en un gabinete estanco, térmicamente aislado con fibra de vidrio.

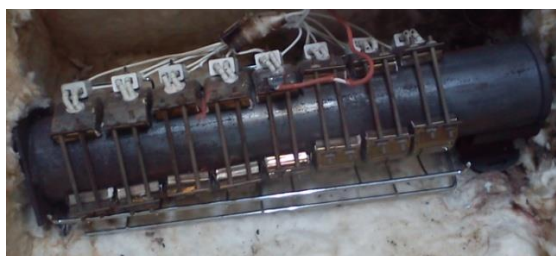


Figura 2.4: Sistema de precalentamiento.

El mezclado de los reactivos, previo a la alimentación al reactor continuo, se realizó en un reactor batch de alta presión marca Parr, modelo 4522 (ver Figura 2.5). La máxima presión admisible de este recipiente es de 131 bar y puede operar hasta 623 K. El tanque es de acero inoxidable 316, de 2 litros de capacidad. Está provisto de agitación mecánica, con variador de velocidad y una potencia máxima de agitación de $\frac{1}{8}$ HP. Para el calentamiento se dispone de una camisa calefactora de 1,5 KW, equipada con controlador de temperatura y un sensor de resistencia de Pt-100 ubicado en la tapa del tanque. El equipo cuenta además con un indicador de presión.

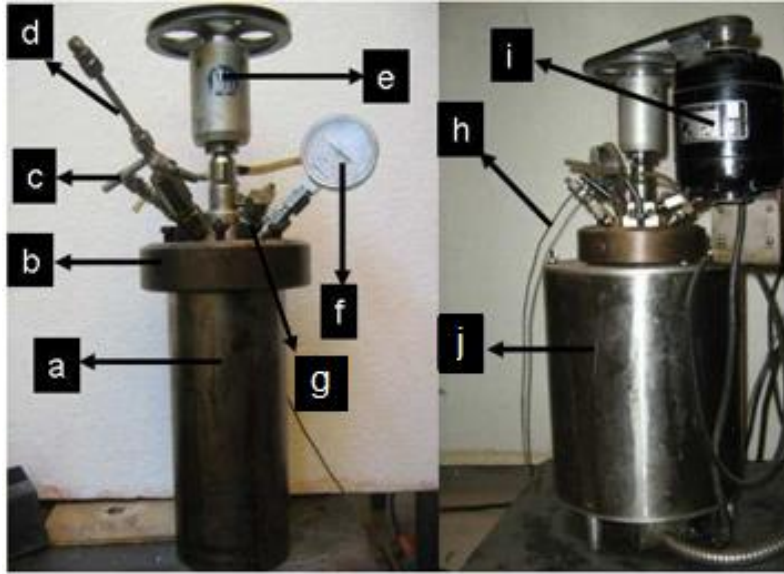


Figura 2.5: Reactor Parr utilizado como tanque de premezclado. a. Tanque del reactor, b. Tapa, c. Retorno de mezcla reactiva, d. Salida de mezcla reactiva, e. Agitador, f. Medidor de presión, g. Válvula de alivio, h. Termómetro de resistencia de Pt-100, i. Motor de agitación, j. Camisa calefactora.

Para alimentar la mezcla de reactivos desde el tanque de premezclado al reactor continuo, se utilizó una bomba dosificadora a diafragma (Dosivac modelo DE 7/700), de dos cabezales, con émbolo buzo cerámico de accionamiento directo (ver Figura 2.6). La misma posee un motor eléctrico trifásico blindado, de $\frac{1}{2}$ HP y 1700 rpm, con reductor del tipo sin fin y corona en baño de aceite. Permite operar con caudales volumétricos desde 0.05 litros/hora hasta 3 litros/hora, a una presión máxima de descarga de 300 atmósferas. La regulación del caudal se realiza por un sistema de carrera perdida con dial micrométrico, operable con la bomba preferiblemente en marcha. Cada émbolo tiene un diámetro de 10 mm y una carrera de 25 mm, con una sección de cada cabezal de 20 mm^2 . Poseen conexión hembra NPT de $\frac{1}{4}$ " para manguera de 6 mm de diámetro. El material de las válvulas y el diafragma es de PTFE y el cuerpo de cada cabezal es de acero inoxidable. La línea de succión se encuentra en posición vertical inferior y

la línea de inyección en posición vertical superior respecto del cabezal, mientras que la conexión de purga se ubica lateralmente.

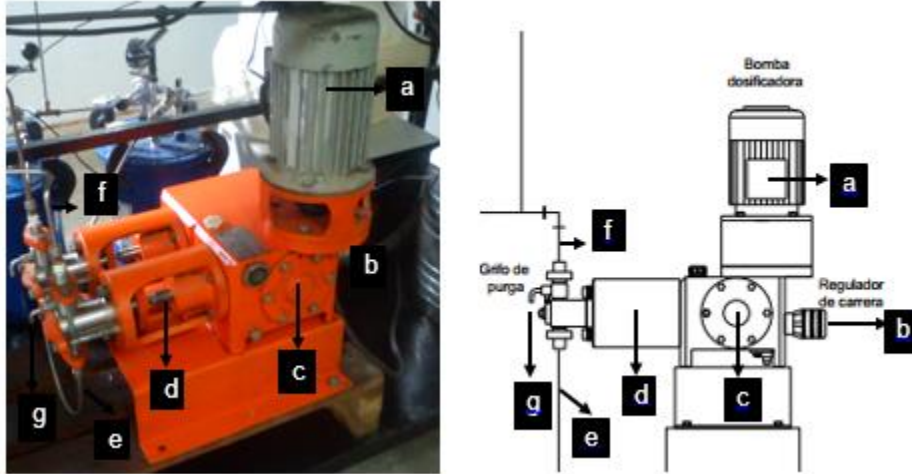


Figura 2.6: Bomba dosificadora a diafragma con dos cabezales. a. Motor eléctrico trifásico blindado. b. Dial micrométrico para ajuste de caudal. c. Baño de aceite con visor. d. cabezal, e. Línea de succión, f. Línea de descarga, g. Válvula de purga.

Los controladores de temperatura utilizados en los ensayos fueron ensamblados y programados por personal del taller de electrónica de PLAPIQUI, utilizando controladores PID Novus N480D (ver Figura 2.7a). Estos controladores pueden trabajar con la mayoría de las termocuplas (tipos J, K, S, T, E, N, R) y con sensores de resistencia de platino Pt-100. Tienen una precisión de 0,2 % del rango máximo de medición cuando se utiliza Pt-100 y del 0,25 % para las termocuplas. El tiempo de actualización de los datos de salida es de 200 ms.

Las temperaturas de entrada y salida del fluido en el reactor y la temperatura del horno se monitorearon en un registrador gráfico a color sin papel de 6 canales (Eurotherm Chessel 6100E) (ver Figura 2.7-b). En este monitor, se pueden visualizar los perfiles de temperatura en función del tiempo, lo que permite determinar con precisión la estabilización de la temperatura en el proceso.

a)



b)



Figura 2.7: a) Controlador de temperatura Novus N480D; b) Registrador gráfico de temperaturas Eurotherm Chessel 6100E.

Respecto al control de presión del sistema continuo a alta presión, se utilizaron dos clases de válvulas. Las válvulas de retención de resorte (check-valve) y las válvulas de control de presión aguas arriba ó válvulas reguladoras de contrapresión (BPR, back pressure regulator).

Las check-valve previenen el retroceso de flujo por diferencia de presión, protegiendo otros componentes del sistema como solenoides, reguladores y bombas. En la línea que va desde el tanque de premezclado de los reactivos al precalentador se ubicó una check-valve Abac de acero AISI 316 con una presión de apertura fija menor a 0.7 bar (ver Figura 2.8). La válvula posee retorno a resorte y cierre por poppet sobre asiento de O'ring de fluoroelastómero. La parte principal de la válvula es un cono de acero AISI 316 con un resorte de acero AISI 302 que lo empuja hacia el extremo por donde ingresa el fluido, formando un sello metal-metal con el cuerpo de la válvula. La apertura se produce por efecto de la presión del fluido en la dirección de flujo y el cierre por el cese del flujo o por flujo en retroceso que empuja el cono metálico. El O'ring de fluoroelastómero está alojado sobre el cono metálico, de forma de asegurar el correcto sellado y

permite trabajar desde 245 K hasta 477 K. La máxima presión de operación de la check-valve es de 345 bar.

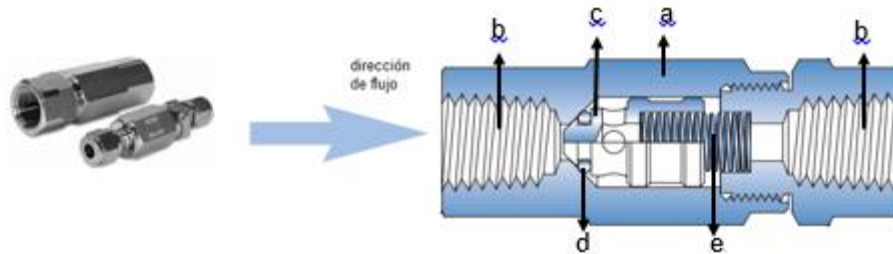


Figura 2.8: Check-valve ABAC. a. Cuerpo de la válvula; b. Conexión NPT hembra de entrada y salida; c. Cono metálico; d. O'ring de fluoroelastómero; e. Resorte de acero

Las válvulas reguladoras de contrapresión (BPR, back-pressure regulator), permiten limitar y controlar la presión del fluido aguas arriba del proceso. Son válvulas normalmente cerradas, que se abren para permitir el flujo cuando se alcanza un valor de presión preestablecido (set-point). A la salida del reactor continuo se ubicó una válvula BPR Tescom, modelo 26-17-6124 (ver Figura 2.9), de acero inoxidable 316, con entrada y salida NPT de ¼ pulgada, que puede operar hasta un máximo de 690 bar y 345 K. Esta válvula es adecuada tanto para gases como para líquidos. El flujo del fluido es obstruido por un pistón con una aguja que se inserta sobre un asiento de teflón y es empujado por un resorte metálico. La fuerza del resorte es ajustada manualmente, de forma que, de acuerdo a la deformación, el fluido encontrará mayor ó menor resistencia para elevar el pistón y en consecuencia mover la aguja del asiento y permitir el flujo.

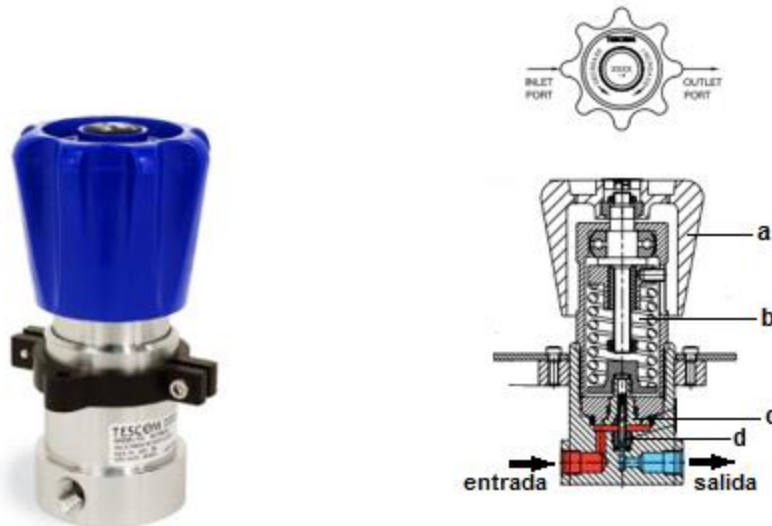


Figura 2.9: Válvula reguladora de contrapresión (BPR) TESCOM. a. Perilla, b. Resorte, c. Pistón, d. Válvula de aguja.

La presión dentro del reactor se midió con un manómetro de presión mecánica, diseñado para trabajar a temperaturas de hasta 673K. La presión ejercida por la mezcla reactiva actúa sobre un diafragma metálico, de acero inoxidable, tratado térmicamente y protegido de la corrosión y la abrasión por una película de nitruro de titanio. El medidor contiene una membrana metálica inferior, un tubo capilar relleno, una membrana metálica superior y un tubo de Bourdon. El capilar aísla al sistema indicador de las altas temperaturas donde se realiza la medición. La membrana inferior se encuentra en contacto con el fluido a alta temperatura. A través de esta membrana se transmite la presión hacia el relleno del tubo capilar; éste lo hace sobre la membrana superior y de allí al tubo de Bourdon que es el que mueve la aguja del indicador. Este aparato permite medir presiones en un rango de 0 a 345 bar y de 0 a 690 bar con un error combinado de $\pm 2\%$ sobre fondo de escala.

Respecto del procedimiento experimental, en primer lugar se debe seleccionar una densidad global adecuada para cargar el tanque de premezclado de los reactivos, de forma de obtener una fase líquida homogénea al precalentar la mezcla, sin que se produzca una excesiva sobrepresión en el recipiente.

Una vez fijado el valor de densidad global (ρ) para el tanque de premezclado y seleccionada la relación molar (R) alcohol/aceite a estudiar, se calculan los moles de aceite (n_{aceite}) y de alcohol (n_{alcohol}) que deben alimentarse al tanque:

$$n_{\text{aceite}} = \frac{\rho V}{R M_{\text{alcohol}} + M_{\text{aceite}}} \quad (2.1)$$

$$n_{\text{alcohol}} = R n_{\text{aceite}} \quad (2.2)$$

En estas ecuaciones V representa el volumen del tanque de premezclado (reactor Parr), M_{alcohol} y M_{aceite} son los pesos moleculares del alcohol y el del aceite estudiados. Con los moles de cada reactivo y el peso molecular se calcula la masa a cargar. Para el aceite de girasol $M_{\text{aceite}} = 885 \text{ g/mol}$ y para el aceite de coco $M_{\text{aceite}} = 647.7 \text{ g/mol}$.

En la puesta en marcha del proceso de transesterificación supercrítica, el tanque de premezclado y el precalentador se llevan a la temperatura de operación seleccionada, procedimiento que requiere al menos 2 horas. Una vez alcanzada una temperatura de 393 K (120°C) en el tanque de premezclado, se enciende la agitación mecánica para lograr la homogeneidad de la mezcla.

El set-point del controlador de temperatura del precalentador se incrementa a intervalos de 50 K hasta alcanzar la temperatura de reacción, con una velocidad de calentamiento de 10 K/min. Cuando se alcanzan esta temperatura, se enciende el horno eléctrico del reactor tubular y se aumenta lentamente el set-

point del controlador de temperatura del horno hasta alcanzar la temperatura de reacción. Con respecto al registro de las temperaturas del proceso, se dispone de sensores de resistencia de platino Pt-100 en el tanque de premezclado de reactivos, en el precalentador y en tres posiciones del reactor continuo: una a la entrada, una a la salida (ambas en contacto con el fluido) y una tercera ubicada en el sector central del horno. La temperatura a la entrada del reactor es igual a la temperatura del precalentador, mientras que a la salida la temperatura es cercana a la del horno. Se registra como temperatura de reacción la lectura del sensor ubicado en el horno.

Cuando las variables operativas están cercanas a las condiciones fijadas para el ensayo, se pone en marcha la bomba de alta presión. Con cada desplazamiento del émbolo de la bomba, por la presión del fluido se abre la válvula de retención de resorte (check valve) colocada a la entrada del precalentador. Una vez alcanzada la presión de operación (170 bar), se abre la válvula reguladora de contrapresión (BPR) a la salida del reactor y el fluido puede salir del sistema. A la salida del reactor, la línea de $\frac{1}{4}$ " posee una reducción a $\frac{1}{8}$ " y otra a $\frac{1}{16}$ " que atraviesa la sección de enfriamiento, consistente en un cristalizador con agua helada. Estas reducciones permiten mantener un mejor control de la presión con la BPR.

El caudal volumétrico es ajustado mediante el dial micrométrico ubicado en la parte trasera de la bomba. Se espera el tiempo necesario hasta alcanzar la estabilización de la presión y la temperatura, de forma que el flujo másico se mantenga constante. Dependiendo de la temperatura de reacción, con el valor de presión se encuentra la densidad de la mezcla reactiva en base a los resultados de los ensayos isocóricos correlacionados con Peng-Robinson EoS.

El flujo másico se mide utilizando un vaso de precipitados de 100 mL y una balanza de precisión. Se colecta muestra durante 30 segundos y se determina por pesada el valor de esta variable. A partir de los datos de densidad de la mezcla reactiva, del volumen del reactor y el flujo másico, puede obtenerse el tiempo de residencia en el reactor continuo. Como la densidad de la mezcla reactiva queda determinada por la temperatura y presión de operación y el volumen del reactor es una constante, entonces el tiempo de residencia puede ajustarse por variación del flujo másico.

Una vez alcanzado el estado estacionario en el sistema, se aguarda un lapso equivalente a al menos un tiempo y medio de residencia, antes de realizar el muestreo. Las muestras son colectadas en frascos de vidrio color ámbar de 200 mL, con tapa, y se conservan a 5°C para su posterior análisis.

Para analizar los productos de reacción, se evapora el alcohol en exceso en un rotoevaporador a 70°C y bajo vacío de línea, durante 2 horas. El producto evaporado muestra dos fases: la fase glicerol, que decanta en el fondo del balón y la fase biodiesel que contiene los alquil ésteres de ácidos grasos y acilglicerol. Para determinar la composición del biodiesel obtenido, se utilizó cromatografía gaseosa, siguiendo la metodología descrita en el Apéndice A.

2.1.2 Celda para la determinación visual de la transición de fases

En la Figura 2.10 se muestra un diagrama esquemático del equipo experimental utilizado. El mismo consiste de una celda cilíndrica de acero inoxidable 316, de volumen constante (32 cm³ de capacidad, 15mm de diámetro interno, 180 mm de longitud y un espesor de pared de 3 mm), con tapas roscadas de retención

de bronce en cada extremo, con las que se ajustan ventanas de borosilicato de 20 mm de espesor. Esta celda admite una temperatura y presión de operación máximas de 623 K y 250 bar respectivamente. Posee un sistema de sellos formado por una empaquetadura de teflón y O'rings de viton para altas temperaturas. La celda es calefaccionada mediante una camisa de aluminio, similar a la utilizada en el reactor batch, con dos medias cañas sujetadas por dos zunchos calefactores de 450 W. El sensor de temperatura es un termómetro de resistencia de platino Pt-100 ubicado en la camisa calefactora y conectado a un controlador NovusN480D que mantiene la temperatura constante dentro de ± 2 K. La presión en el interior de la celda se mide con un manómetro tipo Bourdon marca Matheson (± 5 bar). El sistema completo es aislado térmicamente con material de fibra de vidrio para permitir un mejor control de la temperatura.

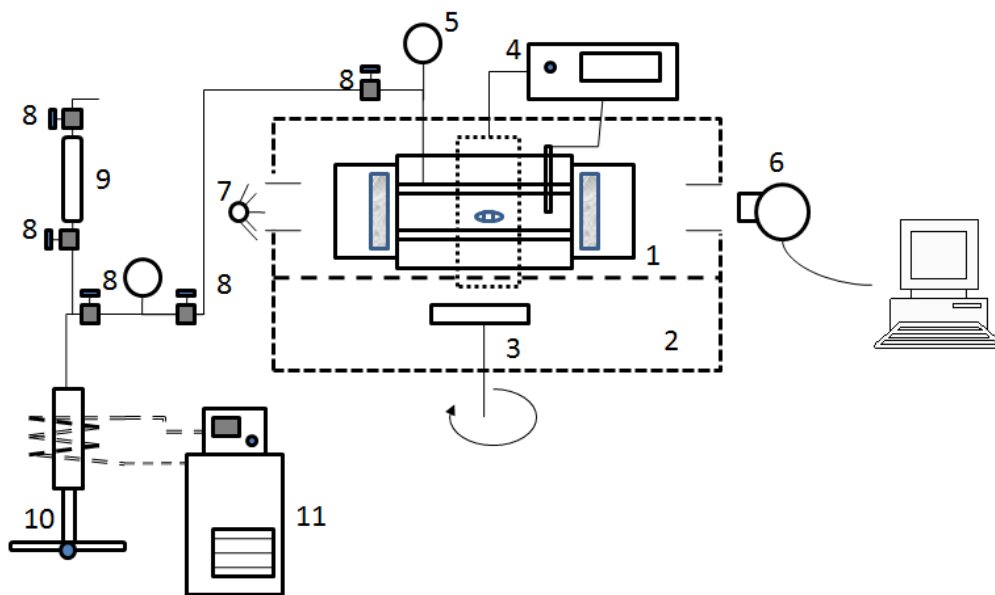


Figura 2.10: Diagrama esquemático del equipo de determinación de la transición de fases. 1- Celda de equilibrio con camisa calefactora de aluminio. 2- Caja de aislamiento térmico de fibra de vidrio. 3- Agitador magnético. 4- Controlador y registrador de temperatura. 5- Medidor de presión (Aschcroft 7500). 6- Cámara de PC. 7- Fuente de luz fría. 8- Válvulas (HiP). 9- Cilindro de acero para carga de muestra. 10- Generador manual de presión (HiP). 11- Circulador de agua refrigerada.

En un experimento típico la celda se carga con una dada cantidad de aceite (aproximadamente entre 5 y 12 g) y de alcohol (alrededor de 10 a 17 g) determinadas gravimétricamente en balanza analítica. Después de cargada la celda, se incrementa la temperatura hasta el valor deseado. En este tipo de experimento (volumen constante) el valor de la presión en el interior de la celda resulta de la masa de reactivos cargados al sistema y la temperatura de trabajo. El generador de presión se utiliza para la carga adicional de alcohol al sistema. Con este dispositivo, se puede variar la relación molar alcohol:aceite y la densidad global sin necesidad de desarmar el equipo. Una cámara (Mitzu Cyber-eye) colocada frente a una de las ventanas de la celda, permite grabar la observación visual del estado de fases.

2.2 Alcohólisis e hidrólisis de borras de aceites vegetales

Los estudios de alcohólisis e hidrólisis de borras provenientes del proceso de desgomado de aceites se llevaron a cabo en un reactor batch. Como parte de estos estudios debió también determinarse la densidad de emulsiones de borras, utilizando para ello el método del calentamiento isocórico .

2.2.1 Reactor batch de alta presión

Básicamente, el equipo consta de un tubo de acero inoxidable de 1.42 cm de diámetro interno y 25.7 cm de longitud (41 cm³ de volumen), roscado en sus extremos, con dos tapas de acero inoxidable que tienen sellos metálicos de cobre recocido para impedir fugas del material contenido en el recipiente a alta presión. La Figura 2.11 muestra un esquema del equipo. Para calefaccionar la

celda de reacción se utilizó una resistencia eléctrica de 500 W, conectada a un controlador PID de temperatura (NovusN480D). A fin de lograr una distribución homogénea de la energía durante el proceso de calentamiento, la resistencia eléctrica se ubicó sobre una camisa de aluminio, rodeando la celda de reacción. Un sensor de resistencia de platino Pt-100, colocado en la camisa de aluminio, permitió medir la temperatura con una precisión de ± 2 K. La presión en el interior de la celda se midió con una precisión de ± 2.5 bar utilizando un manómetro para alta temperatura (Dynisco PG4 series). El sistema completo se ubicó en el interior de una caja cilíndrica de madera con abertura hacia los laterales, y fue aislado con material de fibra de vidrio y envuelto en papel de aluminio para reducir la pérdida de calor y permitir un mejor control de temperatura.

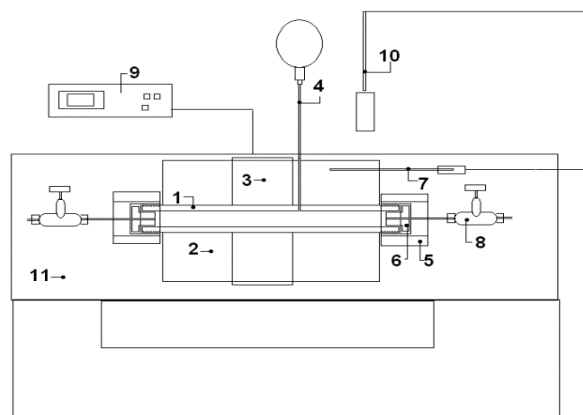


Figura 2.11: Esquema del reactor batch: 1. Tubo de acero inoxidable de alta presión. 2. Camisa externa de aluminio. 3. Resistencia eléctrica. 4. Manómetro. 5. Tornillo de retención. 6. Sistema de sellos. 7. Sensor de temperatura. 8. Válvulas de alta temperatura y presión. 9. Controlador de temperatura. 10. Línea de nitrógeno (7 kg/cm^2). 11. Caja aislante de alta temperatura.

A fin de facilitar el proceso de enfriamiento del reactor, la resistencia calefactora (utilizada durante los ensayos de alcoholisis de borras) fue posteriormente

reemplazada por dos cartuchos calefactores de 3/8 pulgadas de diámetro y 20 cm de longitud (ver Figura 2.12), que se utilizaron durante los ensayos de hidrólisis. Los cartuchos tienen una potencia de calentamiento de 4.5 W/cm^2 y se colocaron en el interior de la camisa de aluminio. De esta forma, al finalizar cada reacción, se pudo soplar con aire comprimido directamente el cuerpo del reactor, en lugar de hacerlo sobre la camisa de aluminio.

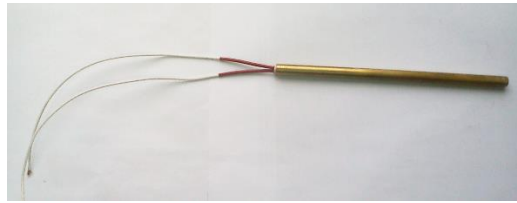


Figura 2.12: Cartucho calefactor de 4.5 W/cm^2 instalado en cada media caña de aluminio de la camisa del reactor.

En la Figura 2.13 pueden observarse fotografías del equipo en condiciones de reacción y en posición de enfriamiento.

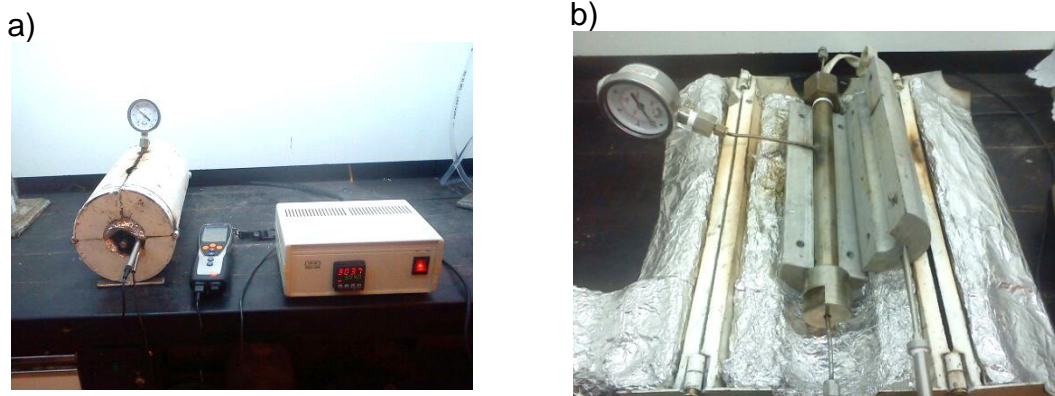


Figura 2.13: a) Reactor batch en operación, con controlador, sensor de temperatura y medidor de presión. B) Reactor batch en posición de enfriamiento, con apertura de la camisa de aluminio hacia los laterales.

En cada ensayo, el procedimiento experimental se inició cargando al reactor una masa de reactivos que permitiera satisfacer un valor específico de la densidad

global, y una relación másica definida alcohol:goma y agua:goma en reacciones de alcoholisis e hidrólisis, respectivamente.

Una vez cargada la celda con la cantidad de mezcla reactiva necesaria para alcanzar la densidad global prefijada y ensamblado el equipo, se llevó el reactor hasta la temperatura de reacción. Para ello se ajustó la potencia de manera de obtener una velocidad de calentamiento de 10 K/min. Durante el período controlado (de 20 a 50 min en la etanólisis y de 10 a 58 min en la hidrólisis), se disminuyó la velocidad de calentamiento a 2 K/min, a fin de mantener el set-point de temperatura. Posteriormente se procedió a apagar la reacción, enfriando el sistema con una corriente de aire comprimido, luego de abrir las dos medias cañas de aluminio con guantes para altas temperaturas. Una vez alcanzados los 453 K (180°C), se dejó el reactor en reposo hasta llegar a temperatura ambiente, a fin de realizar el muestreo de los productos de reacción.

Finalizada la reacción, el exceso de alcohol, agua y compuestos volátiles fueron evaporados a 343K (70°C) bajo corriente de nitrógeno, determinándose gravimétricamente la masa de productos no-volátiles. Éstos se dividieron en dos fracciones: solubles en hexano y sustrato insoluble.

La fracción insoluble en hexano es una fase sólida que contienen productos de la descomposición de los fosfolípidos. Si bien no se sometió a análisis, se estima que en esta fracción hay fósforo y bases nitrogenadas de los fosfolípidos, por lo que sería interesante a futuro caracterizarla para evaluar usos potenciales como fertilizante u otras aplicaciones.

De la fracción soluble en hexano de productos no-volátiles, se tomaron alrededor de 130 mg de muestra (pesados en balanza analítica), y se trataron con 25 ml

de n-hexano en tubos de vidrio con tapas a rosca de teflón. Los tubos fueron centrifugados a 5000 RCF durante 30 min, y 8 ml de la capa superior de solvente, conteniendo una parte de los productos oleosos (identificados como LP), fueron transferidos a un vial de 10 ml y almacenados a -18°C para su posterior análisis. Después de evaporar el solvente de esta muestra a 60°C bajo corriente de nitrógeno, se pesó la fracción LP en una balanza Sartorius CP 224S (precisión de ± 0.1 mg).

Los triglicéridos y derivados (ésteres de ácidos grasos, ácidos grasos, mono y diglicéridos) así como también otros componentes relevantes presentes en los productos de reacción, fueron primero identificados por análisis en un cromatógrafo gaseoso con espectroscopía de masas (GC/MS Clarus 500). Para cuantificar el contenido de ésteres en estas muestras se utilizó un cromatógrafo gaseoso (GC-VarianStar 3400 CX).

En el caso de las reacciones de hidrólisis, debió modificarse la técnica para recuperar del producto de reacción la fracción soluble en hexano. Esto fue necesario debido a la dificultad de evaporar en su totalidad el alto contenido de agua del producto.

En primer lugar se colectaron los productos de reacción en un balón de 500 mL. A fin de remover los productos sólidos y viscosos adheridos a las paredes del reactor, se realizaron 3 lavados con 15 mL de etanol azeotrópico cada uno, con ayuda de una varilla metálica. El etanol de lavado fue posteriormente evaporado de la muestra en un rotoevaporador bajo vacío (0.83 atm), durante 2 horas a 70°C.

Para separar los productos de reacción se realizó una extracción batch líquido-líquido con hexano. Esta técnica es comúnmente utilizada en muestras acuosas, cuando se deben recuperar componentes no-polares. Con esta técnica se logran recuperar los ácidos grasos y otros compuestos débilmente polares como los acilglicerolos. La extracción se realizó en ampollas de decantación de 500 mL con robinete de teflón (ver Figura 2.14). En un análisis típico se observa la aparición de una fase sólida entre la fase orgánica liviana y la fase acuosa pesada.

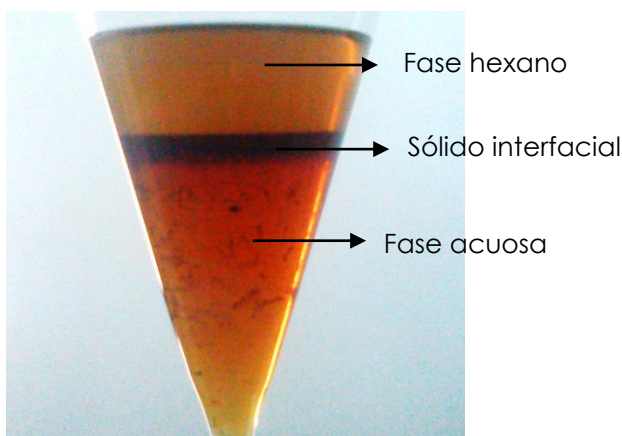


Figura 2.14: Extracción líquido-líquido de los productos de hidrólisis diluidos en agua y hexano.

Al balón conteniendo los productos de la reacción de hidrólisis se añadieron 100 mL de hexano, en tres etapas, y se trasvasó la muestra a un decantador. Se agregaron 0.5 g de Na_2SO_4 anhidro y 25 mL de una solución saturada de CINa al 10% p/p a la fase acuosa (aproximadamente 23 a 27 mL) a fin de aumentar la fuerza iónica del medio y evitar la formación de emulsiones. Se realizó una agitación suave de la mezcla, volteando la ampolla de decantación hacia los lados, y se dejó reposar la mezcla 24 horas para asegurar la condición de equilibrio de fases. Luego de retirar el tapón de la ampolla se separó la fase

superior de hexano por medio de una pipeta de 10 mL y de una propipeta, colocándola en un balón de 125 mL previamente tarado. Para remover las últimas porciones de esta fase se utilizó una pipeta Pasteur. Luego de pesar el balón, se procedió a evaporar el hexano de la muestra en un rotoevaporador bajo vacío, a 50°C durante 2 horas. Por diferencia de peso, se halló la masa de los productos de reacción solubles en hexano. Estas muestras se guardaron a -18°C para su posterior análisis.

Los productos de reacción recuperados en la fase hexano fueron principalmente ácidos grasos, monoglicéridos, diglicéridos y una pequeña cantidad de triglicéridos. La concentración de los solubles en hexano fue determinada por cromatografía gaseosa, siguiendo el procedimiento detallado en el Apéndice A.

2.2.2 Celda de volumen constante para la medición de densidades a alta temperatura y presión

Los estudios de densidad se llevaron a cabo aplicando el método isocórico en una celda de volumen fijo, consistente de un tubo de acero inoxidable de 3/8" de diámetro nominal, 0.89 mm de espesor de pared y 32 cm de longitud, cerrado en sus extremos (ver Figura 2.15). La temperatura se midió con una precisión de ± 0.1 K, a través de una resistencia de platino Pt-100 conectada a un registrador Eurotherm Chessel 6100E. La presión se registró en un sensor Dynisco PG4 que opera hasta 300 bar y 673K con una precisión de $\pm 2\%$. Ambos instrumentos fueron previamente calibrados utilizando un calibrador de temperatura FAST-CAL de ISOTECH (rango de operación de -35°C a 650°C) para la resistencia de Pt y una balanza de pesos muertos FLUKE P3000 para el sensor de presión.

Para el calentamiento de la celda se utilizó un horno eléctrico tipo mufla marca INDEF, con circulación de aire y control de temperatura. La celda se cubrió completamente con papel de aluminio a fin de evitar un incremento brusco de la temperatura generado por la radiación del horno. En la Figura 2.15 se muestra un esquema del equipo utilizado.

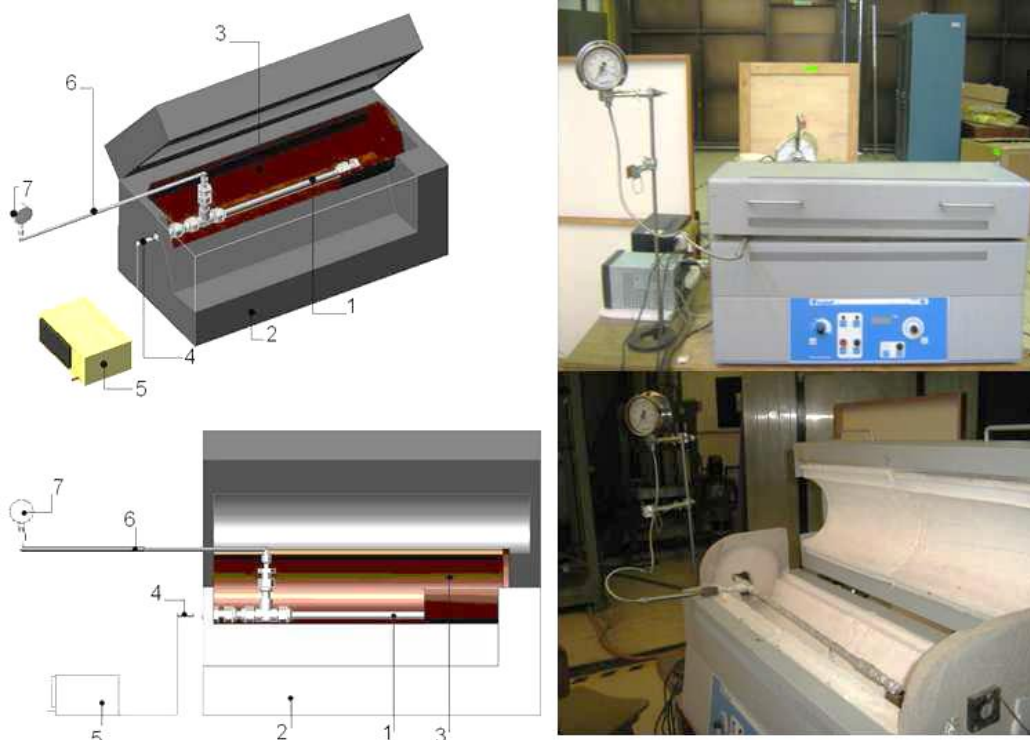


Figura 2.15: Equipo experimental utilizado en la medición del comportamiento isocórico. 1. Celda de volumen constante. 2. Horno eléctrico. 3. Cobertura de aluminio. 4. Termómetro de resistencia de platino (Pt-100). 5. Registrador de temperatura. 6. Línea de silicona. 7. Sensor de presión.

En primer lugar se procedió a medir el volumen de la celda, cargando completamente la misma con etanol absoluto a temperatura ambiente y registrando su masa. Utilizando el valor de la densidad del etanol a temperatura ambiente se halló un valor aproximado de 22.4 mL. Para este valor de volumen se cargó luego la celda con una masa de agua destilada pesada en balanza

analítica digital (precisión de ± 0.0001 g) de manera de lograr una densidad global de 0.7 g/cm^3 . Luego se procedió a medir los puntos experimentales de la curva presión vs. temperatura del agua pura para esa densidad global, y se buscó en las tablas del NIST [1] la isocora que mejor ajustaba los datos experimentales. De esta forma se corrigió el valor de volumen total de la celda, incluyendo los accesorios, que resultó igual a 22.85 mL.

Un vez fijado el valor de densidad global que se desea estudiar, y conocido el volumen de la celda (22.85 mL), se calcula la masa de mezcla que debe cargarse a la misma para satisfacer la densidad global seleccionada. Se pesa en una balanza analítica Sartorius CP 224S (± 0.1 mg) utilizando una pipeta Pasteur. Luego se carga la celda en posición vertical, sujetándola a una morsa; se cierra y se ajusta la tapa. Finalmente se coloca la celda en el horno eléctrico.

Se inicia el calentamiento lentamente, para evitar gradientes térmicos en el sistema. Una vez alcanzada la temperatura deseada se deja estabilizar el equipo por unos minutos hasta no observar variación de la presión ni de la temperatura y se registran sus valores. Luego se incrementa la temperatura y se repite el procedimiento anterior hasta cubrir todo el rango experimental que se desea. Con el conjunto de valores de presión y temperatura registrados, se construyen los correspondientes gráficos PVT.

2.3 Fraccionamiento supercrítico de monoglicéridos

En estos estudios se llevó a cabo el fraccionamiento del producto oleoso obtenido en la metanólisis supercrítica del aceite de girasol alto oleico, a fin de

separar monoglicéridos y metil ésteres. Se completaron ensayos de extracción con CO₂ líquido utilizando un equipo Soxhlet de alta presión. Previamente se realizó la metanólisis supercrítica del aceite de girasol en el reactor batch y se estudiaron, en una celda de volumen variable, las condiciones de equilibrio entre fases de mezclas de CO₂ con los productos oleosos de la reacción.

2.3.1 Extractor Soxhlet de alta presión

La Figura 2.16 muestra un diagrama esquemático y foto del extractor Soxhlet de alta presión utilizado en el fraccionamiento de los productos de reacción obtenidos en ensayos de metanólisis supercrítica. El equipo consiste de un recipiente metálico de alta presión (4000 mL de capacidad, 100 mm de diámetro interno, 20 mm de espesor de pared en la sección media y 40 mm en la sección superior), con un sistema cierre/apertura de sujeción rápido, en el que el cierre se logra a través de un sello dinámico Polypack tipo B para alta presión. La presión y temperatura de trabajo máximas son 200 bar y 150°C, respectivamente. La carga del material a fraccionar y del solvente se realiza a través de líneas de 1/8" de pulgada de diámetro nominal. Para el calentamiento, se dispone de zunchos calefactores ubicados en la parte inferior de las paredes laterales del recipiente. En cada ciclo de extracción, la condensación del solvente se produce en el tope del recipiente, a través de un sistema de refrigeración conectado a un baño termostático, por el que circula un refrigerante (en este caso una solución al 20% p/p de etanol en agua, a 5°C). Dentro de este recipiente de alta presión se ubica un extractor Soxhlet modificado, construido en vidrio, en

el que se produce la extracción del material estudiado con CO₂ líquido, en un proceso cíclico.

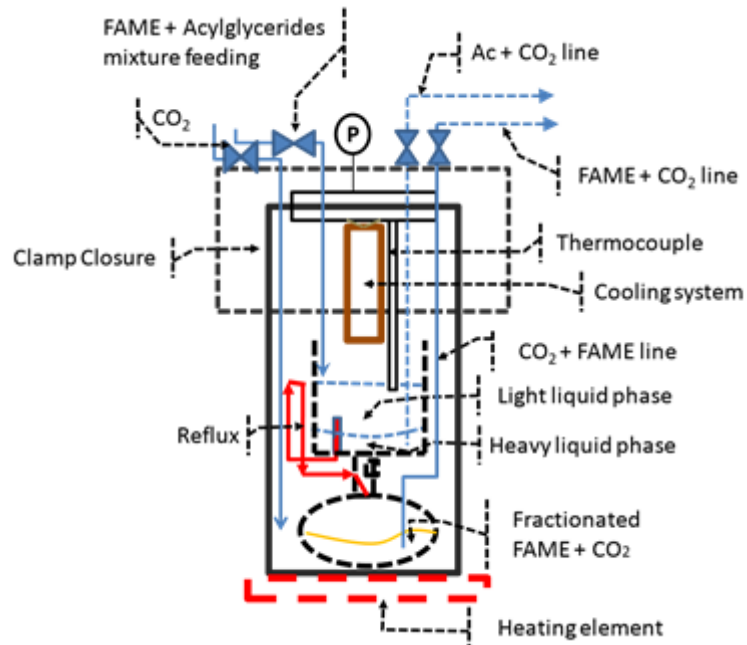


Figura 2.16: Aparato de extracción Soxhlet modificado, de alta presión

En un experimento típico, una dada cantidad de la mezcla de lípidos (de aproximadamente 17 g) se carga primero en la cámara de extracción del aparato Soxhlet modificado, y se introduce éste dentro del recipiente de alta presión.

Después de cerrar el recipiente, se purga el equipo con CO₂ para remover el aire. Luego se presuriza el sistema con CO₂ gaseoso hasta alcanzar una presión equivalente a la presión de vapor del CO₂ a la temperatura de trabajo seleccionada (se requieren aproximadamente 750 g para alcanzar una presión de 58 bar). A continuación se carga CO₂ líquido (aproximadamente 300 g) para comenzar el ensayo de fraccionamiento. Teniendo en cuenta los resultados del estudio de equilibrio entre fases, las extracciones se efectuaron a temperatura ambiente.

Para comenzar la extracción, se activa el sistema de calentamiento hasta una temperatura de 298 K y el sistema de enfriamiento a 278 K. Por efecto del gradiente de temperatura entre la parte inferior y superior del equipo, el solvente comienza a reciclar a través del aparato Soxhlet. Los vapores de CO₂ ascienden desde el fondo del balón de destilación y condensan en el tope del recipiente. Las gotas del solvente caen dentro de la cámara de extracción del Soxhlet y se mezclan con el material a extraer, produciendo dos fases líquidas: una fase pesada L1 y una fase liviana L2. Cuando la cámara de extracción está casi llena, la fase líquida liviana cae hacia el balón de evaporación por efecto sifón, a través del conducto lateral diseñado para evitar el reflujó de la fase pesada L1. Desde el balón de destilación los vapores de solvente continúan su ascenso hasta el condensador y las gotas de solvente fresco caen en la cámara de extracción para completar un nuevo ciclo. Una termocupla ubicada en la cámara de extracción a nivel del brazo-sifón, permite determinar el número de ciclos que tiene lugar durante un ensayo. Esta termocupla registra una pequeña diferencia de temperatura (cerca de 1 K) cuando deja de estar en contacto con los vapores

y comienza a tomar contacto con la fase líquida liviana L2 justo antes de producirse el sifón.

Finalizada la extracción, se suspende el calentamiento y se abre lentamente la válvula aguja para permitir la descompresión. Una vez alcanzada la presión atmosférica, puede abrirse el recipiente. En el balón queda contenido el extracto rico en ésteres y en la cámara de extracción queda el refinado rico en monoglicéridos

2.3.2 Celda de volumen variable para la medición del equilibrio entre fases

Se utilizó un método estático analítico en una celda de volumen variable con visores ópticos. El volumen máximo de la celda es de 80 cm³ y puede trabajar a presiones y temperaturas de hasta 20 MPa y 420 K respectivamente. Un pistón móvil permite controlar la presión en el interior de la celda a través del cambio de volumen y mantenerla constante durante las operaciones de muestreo. La celda posee un agitador magnético y dos ventanas para la observación visual de su interior. La temperatura es controlada por un controlador proporcional y monitoreada con un sensor de resistencia de platino Pt 100. Un transductor de presión (Ashcroft PT Indicador) mide el valor de presión dentro de la celda. En la Figura 2.17 se muestra un diagrama esquemático y foto del equipo.

En primer lugar se procedió a remover y evacuar el aire de la celda, utilizando CO₂ a baja presión. Luego se cargó a la celda una dada cantidad de aceite (aproximadamente 7 g), desde el recipiente contenedor. A continuación, se procedió a alimentar CO₂ a través del generador manual de presión. Después de accionar el agitador magnético y el controlador de temperatura, se llevó el

sistema hasta la temperatura de trabajo. Una vez alcanzada dicha temperatura, se fijó la presión en la celda variando su volumen a través del movimiento del pistón.

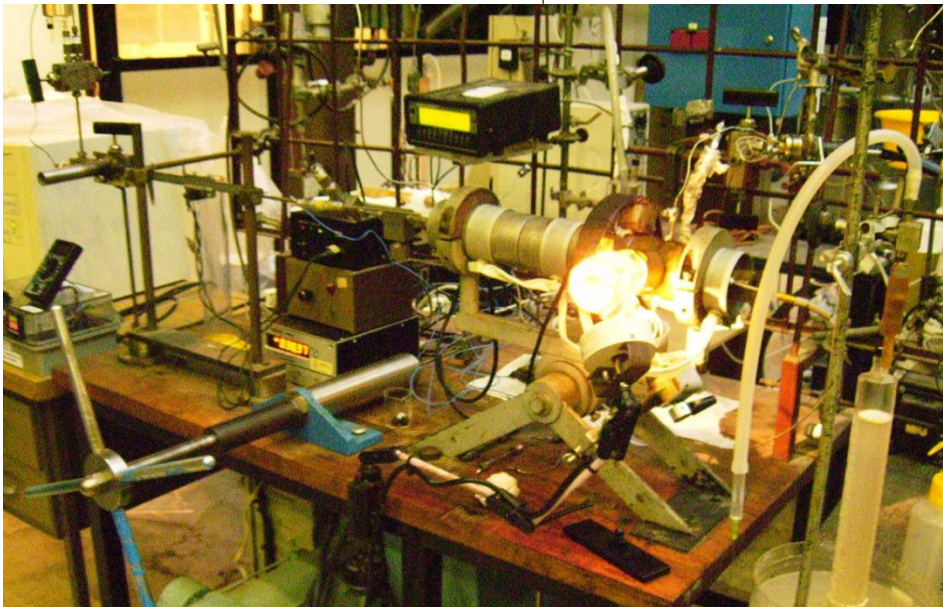
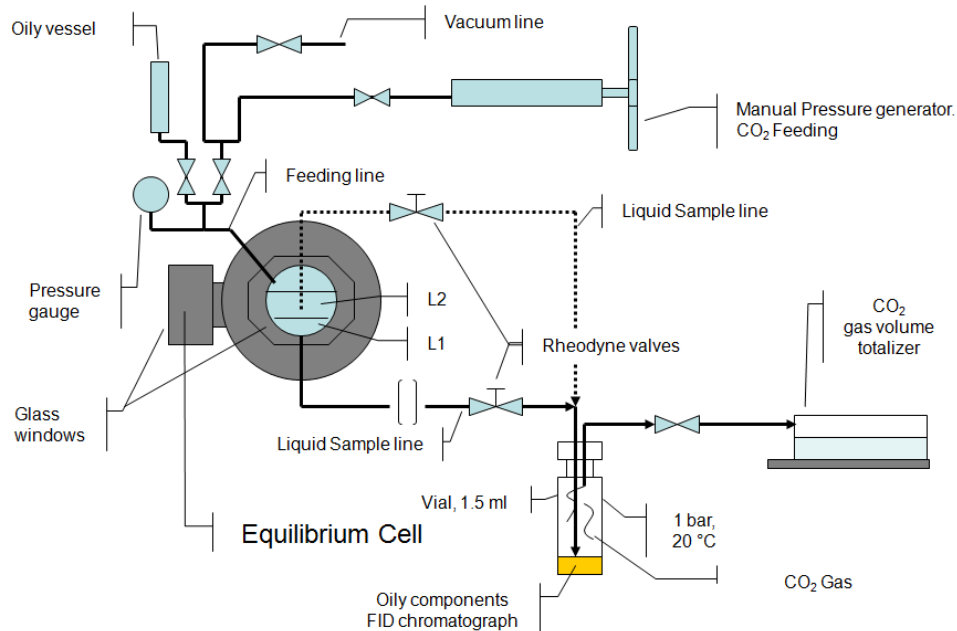


Figura 2.17: Diagrama esquemático y foto del equipo experimental utilizado en el estudio de equilibrio entre fases.

Una vez estabilizadas las condiciones (después de aproximadamente 2 hr.), se apagó el agitador magnético y se dejó el sistema en reposo durante varias horas (aproximadamente 10 horas) antes de proceder al muestreo. Las muestras de

las fases líquidas fueron colectadas en viales de vidrio (1.5 mL) por despresurización, usando válvulas Reodyne con lazos externos, operadas manualmente.

Las muestras líquidas se pesaron en una balanza analítica con una precisión de ± 0.1 mg. En un estudio típico, la masa total de las fases oleosas colectadas en los viales de vidrio era de aproximadamente 300 mg (fase líquida pesada) y 100 mg (fase líquida liviana). Por otra parte, el contenido de CO₂ en cada una de las fases fue determinado volumétricamente. En condiciones normales de presión y temperatura, el volumen de CO₂ varió entre 100 cm³ y 200 cm³ para la fase líquida pesada y entre 2000 cm³ y 4000 cm³ para la fase líquida liviana. La composición de las dos fases líquidas se determinó por cromatografía gaseosa (ver Apéndice A).

2.4 Referencias

- [1] National Institute of Standards and Technology (NIST), Propiedades termofísicas de sistemas fluidos, <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>, 2011.

CAPÍTULO 3

Modelos Termodinámicos para el Diseño Experimental

En la transesterificación de aceites vegetales, los aceites son mezclados con un alcohol, para dar ésteres de ácidos grasos y glicerol como productos de reacción. El proceso involucra la transformación de mezclas multicomponentes que incluyen fundamentalmente, además de alcoholes (metanol o etanol y glicerol), acilgliceroles (mono-, di- y triglicéridos), ácidos grasos libres y ésteres de ácidos grasos, de distinta longitud de cadena hidrocarbonada y con distinto grado de insaturación.

Se trata de mezclas altamente no-ideales, con interacciones intermoleculares entre compuestos de muy distinto tamaño molecular y polaridad. Por otra parte, la presencia de alcoholes y ácidos grasos propicia la aparición de efectos asociativos, con formación de enlaces puente hidrógeno. Estos efectos no son importantes a las condiciones de reacción (temperaturas elevadas), pero sí deben tenerse en cuenta en los procesos de separación aguas abajo del reactor.

En el caso particular de los procesos de transesterificación supercrítica, las condiciones operativas se dan en una región en la que la densidad de las mezclas puede sufrir grandes cambios con la presión y la temperatura, tomando valores que van del orden de magnitud de los líquidos al orden de magnitud de los gases. Para calcular las propiedades termodinámicas de estas mezclas se debe recurrir, por lo tanto, a una *ecuación de estado* que permita representar la continuidad de fases gas-líquido.

Una particularidad de las mezclas en estudio es que están formadas por compuestos que pertenecen a un número limitado de familias, cuyas moléculas pueden ser representadas a través de un conjunto reducido de grupos funcionales (alcohol, ácido carboxílico, éster, etc.). En principio, resulta entonces posible modelar las propiedades de estas mezclas aplicando un enfoque a *contribución grupal*, en el que las moléculas son representadas a través de grupos funcionales característicos.

En el enfoque a contribución grupal, las interacciones entre moléculas son reemplazadas por interacciones entre grupos. De esta forma, un número limitado de grupos funcionales permite representar un número ilimitado de compuestos, facilitando la representación de mezclas multicomponentes. Por ejemplo, una molécula de metil éster de ácido linolénico puede ser descrita con los siguientes grupos: $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{11}(\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2\text{COO})_1$

Teniendo en cuenta lo expuesto, en este trabajo de tesis se utilizó la ecuación de estado a contribución grupal con asociación (GCA-EOS) [1] para modelar datos de equilibrio entre fases de mezclas de dióxido de carbono con metiloleato y monoolein. Estos datos se emplearon en el estudio de un proceso de extracción del producto oleoso de la metanólisis supercrítica de aceite de girasol alto oleico, como se describe en el capítulo 6 de esta tesis.

Una limitación de la ecuación GCA-EOS es su incapacidad de representar bien datos volumétricos, dificultad que es compartida por la mayoría de las ecuaciones de estado. Como es sabido, de acuerdo a la contribución de Pénélox [2] esta condición no afecta la predicción del equilibrio entre fases. De

hecho, la ecuación GCA-EOS ha sido aplicada con éxito al cálculo del equilibrio entre fases en numerosos trabajos previos [3-6].

Una de las ecuaciones de estado que mejor predice densidades es la ecuación cúbica de Peng-Robinson [7]. Por este motivo, en este trabajo de tesis se utilizó esta ecuación para correlacionar datos experimentales PVT de las mezclas reactivas, con el fin contar con un modelo que permitiera interpolar dichos datos a las condiciones de los ensayos realizados. Como se mostrará en los capítulos subsiguientes, estos datos son fundamentales para poder computar los tiempos de residencia en reactores continuos y seleccionar condiciones de operación seguras, vital cuando se trabaja con equipamiento a alta presión.

3.1 Ecuación de estado GCA-EOS

El modelo GCA-EOS está basado en una expresión a contribución grupal de la función configuracional de Helmholtz (A^{res}). La ecuación describe las fuerzas intermoleculares a través de tres contribuciones: repulsiva, atractiva y asociativa.

$$A^{\text{res}} = A^{\text{rep}} + A^{\text{atr}} + A^{\text{asoc}} \quad (3.1)$$

El término repulsivo está representado por la ecuación de Carnahan-Starling, extendida a mezclas de esferas rígidas por Mansoori y Leland [8]:

$$(A/RT)^{\text{rep}} = \left(\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_3} \right) (Y - 1) + \left(\frac{\lambda_2^3}{\lambda_3^2} \right) (-Y + Y^2 - \ln Y) + n \ln Y \quad (3.2)$$

donde Y representa la inversa del volumen libre adimensional:

$$Y = \left(1 - \frac{\pi \lambda_3}{6V} \right)^{-1} \quad (3.3)$$

y donde la longitud λ_1 , área λ_2 y volumen λ_3 moleculares promedio se calculan como

$$\lambda_k = \sum_j^{NC} n_j d_j^k \quad (3.4)$$

siendo n_i el número de moles del componente i , NC el número total de componentes en la mezcla, V el volumen total y d_i el diámetro de esfera-rígida por mol de especie i .

La dependencia con la temperatura del diámetro de esferas-rígidas está dada por la siguiente función universal:

$$d_i = 1.065655 d_{ci} \{1 - 0.12 \exp[-2T_{ci}/(3T)]\} \quad (3.5)$$

donde T_{ci} y d_{ci} son, respectivamente, la temperatura y el diámetro de esferas rígidas críticos del componente i . El valor de d_{ci} puede ser determinado a partir de las propiedades críticas del componente i puro:

$$d_{ci} = (0.08943 RT_{ci}/P_{ci})^{1/3} \quad (3.6)$$

o puede ser calculado ajustando datos de presión de vapor de la especie i [9], lo que es equivalente al uso del factor acéntrico en las clásicas ecuaciones de estado cúbicas.

En aplicaciones que involucran compuestos orgánicos de elevado peso molecular, para los cuales T_c y P_c son desconocidas y no los datos de presión de vapor no están disponibles o no son confiables, el valor de d_{ci} puede ser determinado ajustando a partir de una correlación, en función del volumen de van der Waals de la molécula [12].

La contribución atractiva a la energía de Helmholtz residual A^{res} combina los siguientes conceptos:

- Expresión del tipo Van der Waals para el potencial atractivo
- Teoría de dos fluidos y concepto de composición local del modelo non-random-two-liquids NRTL
- Principio de contribución grupal
- Interacciones atractivas producidas a través de las superficies de los grupos funcionales
- Término de composiciones locales dependiente de la densidad

$$(A/RT)^{\text{atr}} = -\frac{z}{2} \sum_i^{\text{NC}} n_i \sum_j^{\text{NG}} v_j^i q_j \sum_k^{\text{NG}} \theta_k g_{kj} \tilde{q} \tau_{kj} / RTV) / \sum_l^{\text{NG}} \theta_l \tau_{lj} \quad (3.7)$$

con

$$\tilde{q} = \sum_{i=1}^{\text{NC}} \sum_{j=1}^{\text{NG}} n_i v_j^i q_j \quad (3.8)$$

$$\theta_j = \frac{1}{\tilde{q}} \sum_{i=1}^{\text{NC}} n_i v_j^i q_j \quad (3.9)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(\alpha_{ij} \frac{\tilde{q} g_{ij} - g_{jj}}{RTV}\right) \quad (3.10)$$

En las ecuaciones anteriores z representa el número de coordinación (fijado en un valor igual a 10), v_j^i es el número de grupos del tipo j en la molécula i , q_j el número de segmentos de superficie asignados al grupo j , θ_k la fracción superficial del grupo k , \tilde{q} el número total de segmentos de superficie (área total), g_{ij} el

parámetro energético por unidad de superficie que cuantifica las interacciones entre los grupos i y j , y α_{ij} el parámetro de no-azar.

Bajo la condición de mezcla totalmente al azar ($\alpha_{ij} = 0$), la ecuación (5.7) resulta cuadrática en composición, transformándose en una regla de mezclado clásica y satisfaciendo el límite teórico de bajas densidades.

La energía atractiva entre los grupos i y j se calcula a partir de las energías de cada uno de los grupos funcionales g_{ii} y g_{jj} a través de la siguiente regla de combinación:

$$g_{ij} = k_{ij} \sqrt{g_{ii} g_{jj}} \quad (3.11)$$

donde el parámetro de interacción binaria entre grupos es simétrico ($k_{ij} = k_{ji}$).

Tanto la interacción entre grupos de la misma especie (g_{ii}) como el parámetro de interacción binaria (k_{ij}) son dependientes de la temperatura:

$$g_{ii} = g_{ii}^* \left[1 + g_{ii}' \left(\frac{T}{T_i^*} - 1 \right) + g_{ii}'' \ln \left(\frac{T}{T_i^*} \right) \right] \quad (3.12)$$

$$k_{ij} = k_{ij}^* \left[1 + k_{ij}' \ln \left(\frac{2T}{T_i^* + T_j^*} \right) \right] \quad (3.13)$$

En estas ecuaciones T^* representa una temperatura de referencia. T^* toma un valor universal de 600K, a excepción de los grupos moleculares en los que el grupo funcional representa a la estructura molecular del compuesto (como por ejemplo los grupos CO_2 , CH_3OH , CH_4 , etc), para los cuales T^* es igual a la temperatura crítica del compuesto puro.

La contribución asociativa a la función de Helmholtz residual A^{assoc} también es de carácter grupal y se calcula mediante una expresión basada en la teoría de perturbación de primer orden de Wertheim [10], aplicable a moléculas con fuerzas altamente dirigidas.

En su versión grupal la contribución asociativa a la función de Hemholtz residual está dada por la siguiente expresión [8]

$$\frac{A^{\text{assoc}}}{RT} = \sum_{i=1}^{\text{NGA}} n_i^* \left[\sum_{k=1}^{M_i} \left(\ln X^{(k,i)} - \frac{X^{(k,i)}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right] \quad (3.14)$$

En esta ecuación NGA representa el número de grupos que asocian, n_i^* es el número total de moles del grupo asociativo i , $X^{(k,i)}$ la fracción del grupo i que no está asociada a través del sitio k y M_i es el número de sitios de asociación asignados al grupo i . El número de moles del grupo asociativo i está dado por la siguiente expresión:

$$n_i^* = \sum_{m=1}^{\text{NC}} n_m v_{i,\text{asoc}}^m \quad (3.15)$$

donde $v_{i,\text{asoc}}^m$ es el número de grupos asociativos i en la molécula m y n_m es el número total de moles de la especie m . La suma incluye a todos los componentes de la mezcla.

El empleo de la fracción no asociada $X^{(k,i)}$ para cuantificar los efectos asociativos constituye quizás uno de los puntos claves del éxito de la teoría de Wertheim, ya que no es necesario establecer a priori el número y tipo de especies asociadas (dímeros, trímeros, etc.) como sucede en los modelos clásicos derivados de la

teoría química. La fracción de grupos i no asociados a través del sitio k está determinada por la siguiente expresión implícita:

$$X^{(k,i)} = \left[1 + \sum_{j=1}^{NGA} \sum_{l=1}^{M_j} \rho_j^* X^{(l,j)} \Delta^{(k,i,l,j)} \right]^{-1} \quad (3.16)$$

donde la sumatoria se extiende a los NGA grupos asociativos y a los M sitios activos de cada grupo. $X^{(k,i)}$ depende de la densidad molar de grupos asociativos ρ_j^* :

$$\rho_j^* = \frac{n_j^*}{V} \quad (3.17)$$

y del valor de la fuerza de asociación $\Delta^{(k,i,l,j)}$ de cada uno de los posibles enlaces entre el sitio k del grupo i y el sitio l del grupo j :

$$\Delta^{(k,i,l,j)} = \kappa^{(k,i,l,j)} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{(k,i,l,j)}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (3.18)$$

Como se deduce de la ecuación anterior, $\Delta^{(k,i,l,j)}$ es función de la temperatura y de los parámetros de asociación característicos de cada enlace: energía ε y volumen κ . Estos parámetros están relacionados con una energía potencial de asociación del tipo pozo cuadrado, de profundidad ε y alcance κ .

La fuerza de asociación entre dos sitios activos del mismo signo (dos positivos o dos negativos) es igual a cero. Si los sitios k y l pertenecen al mismo grupo asociativo (esto es, si $i=j$) estamos en presencia de una auto-asociación. Si los sitios pertenecen a grupos asociativos distintos ($i \neq j$) se trata de una asociación cruzada, característica del fenómeno de solvatación entre distintas especies químicas.

3.1.1 Parámetros GCA-EOS utilizados en esta tesis

Para representar a las mezclas bajo estudio, se utilizaron los parámetros propuestos por Espinosa y col. [11], Cismondi y col. [12] y Andreatta y col. [13]

Las Tablas 3.1 a 3.3 reportan los valores de dichos parámetros.

Tabla 3.1: Valores de los parámetros de grupo puro

Grupo	T* (K)	Q	g*	g'	g''
CH3	600	0.848	316910	-0.9274	0.0
CH2	600	0.540	356080	-0.8755	0.0
CH2COO	600	1.42	831400	-1.0930	0.0
CH2OH	512.6	1.124	787954	-0.3654	0
CHOH	512.6	0.904	787954	-0.3654	0
CH=CH	600	0.867	403590	-0.7631	0.0
CO2	304.2	1.261	531890	-0.5780	0.0

El diámetro crítico de los metilésteres (FAMEs) y de los monoglicéridos (MGs) fue calculado a través de la correlación de Espinosa y col. [8], representando a los FAMEs con la molécula del metil-oleato ($C_{19}H_{36}O_2$, $dc = 7.975$) y a los MGs con la molécula de mono-olein ($C_{21}H_{40}O_4$, $dc = 8.5$). La temperatura crítica de estos compuestos se obtuvo mediante el método a contribución grupal de Marrero y Gani [14], resultando en los siguientes valores: $T_c = 767K$ para el metiloleato y $T_c = 829K$ para el mono-olein.

Los diagramas de fases de los sistemas binarios fueron calculados con el software GPEC [15].

Tabla 3.2: Valores de los parámetros de interacción binarios

i	J	k_{ij}^*	k_{ij}'	α_{ij}	A_{ji}
CH3	CH2	1	0	0	0
CH3	CH2COO	0.869	0	0	0
CH3	CH2OH	0.987	0	0	0
CH3	CHOH	0.987	0	0	0
CH3	CH=CH	1	0	0	0
CH3	CO2	0.98	0.15	0	0
CH2	CH2COO	1.5	0.646	0	0
CH2	CH2OH	0.987	0	0	0
CH2	CHOH	0.987	0	0	0
CH2	CH=CH	1	0	0	0
CH2	CO2	0.93	0.15	0	0
CH2COO	CH2OH	0.9052	0	0	0
CH2COO	CHOH	0.9052	0	0	0
CH2COO	CH=CH	1.006	0	-0.876	-0.876
CH2COO	CO2	1.115	0.094	-1.615	-1.615
CH2OH	CHOH	1	0	0	0
CH2OH	CH=CH	1	0	0	0
CH2OH	CO2	0.98	-0.01	0	0
CHOH	CH=CH	0.816	0	0	0
CHOH	CO2	0.98	-0.01	0	0
CH=CH	CO2	0.948	0	0	0

Tabla 3.3: Valores de la energía (ϵ) y volumen (k) de asociación

	ϵ/k (K)	k (cm ³ /mol)
Auto asociación OH ^{glicérol}	2480	0.7350
Asociación cruzada OH ^{glicérol} -COOCH ₂	2200	0.9100

3.2 Ecuación de Peng-Robinson

La ecuación de Peng- Robinson [7] fue propuesta por sus autores en 1976, tratando de satisfacer los siguientes objetivos:

1. Los parámetros de la ecuación debían ser expresados en términos de las constantes críticas y el factor acéntrico
2. El modelo debía ser razonablemente preciso en la región crítica, particularmente en el cálculo del factor de compresibilidad y la densidad líquida
3. Las reglas de mezclado no debían utilizar más de un parámetro de interacción, que debía ser independiente de la composición y preferentemente independiente de la temperatura
4. La ecuación debía ser aplicable al cálculo de todo tipo de propiedades del gas natural.

Para la mayoría de las aplicaciones, la ecuación de Peng-Robinson exhibe una performance similar a otras ecuaciones de estado cúbicas, aunque es generalmente superior en predecir densidades líquidas.

La ecuación calcula las propiedades volumétricas a través de la siguiente expresión:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V^2+2bV-b^2} \quad (3.19)$$

donde P es la presión, T la temperatura absoluta, V el volumen molar, R la constante universal de los gases, b el co-volumen y donde el producto $a\alpha$ representan la energía de atracción intermolecular.

Los parámetros a y b de la ecuación se obtienen de la condición del punto crítico (derivada primera y segunda de la presión respecto del volumen iguales a cero) y quedan expresados en función de los valores de la temperatura T_c y presión P_c en el punto crítico:

$$a = \frac{0.457235 R^2 T_c^2}{c} \quad (3.20)$$

$$b = \frac{0.077796 R T_c}{P_c} \quad (3.21)$$

La funcionalidad del parámetro energético con la temperatura proviene del ajuste de datos de presiones de vapor de compuestos puros:

$$\alpha = (1 + \kappa(1 + T_r^{0.5}))^2 \quad (3.22)$$

donde T_r representa la temperatura reducida ($T_r = T/T_c$) y donde κ es una función polinómica del factor acéntrico ω :

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2 \quad (3.23)$$

Para aplicar la ecuación a mezclas es necesario calcular los valores del covolumen y del parámetro energético de la mezcla, en función de la composición y de los parámetros de los componentes puros. Para ellos se utilizaron las reglas de mezclado cuadráticas clásicas en composición, representando esta última a través de las fracciones molares y_i :

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (3.24)$$

$$b = \sum_i b_i y_i \quad (3.25)$$

La energía de interacción a_{ij} entre pares de compuestos distintos i y j se obtiene corrigiendo la media geométrica de las energías de atracción a_{ii} y a_{jj} de los componentes puros, con un parámetro de interacción binaria k_{ij} , obtenido del ajuste de datos experimentales:

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}}(1 - k_{ij}) \quad (3.26)$$

La ecuación (3.27) muestra la dependencia con la temperatura utilizada para el parámetro de interacción binaria k_{ij} :

$$k_{ij} = k_{ij}^0 \left[1 + k_{ij}^1 \ln \left(\frac{T}{0.5(T_{ci} + T_{cj})} \right) \right] \quad (3.27)$$

3.2.1 Parámetros de la ecuación PR utilizados en esta tesis

En este trabajo de tesis se utilizaron los datos PVT experimentales obtenidos en los ensayos isocóricos de mezclas homogéneas, para calcular los valores de los parámetros k_{ij}^0 y k_{ij}^1 de la ecuación (3.27), a través de la minimización de la siguiente función objetivo:

$$f = \sum_i |P^{\text{exp.}} - P^{\text{calc.}}| \quad (3.28)$$

donde P^{exp} y P^{calc} representan la presión calculada y experimental, para una dada densidad y temperatura.

Es importante resaltar que, en una reacción de transesterificación, no hay cambio en el número total de moles a lo largo del camino de reacción. Por lo tanto, en una celda de volumen constante, la densidad molar de la mezcla reactiva resulta

en este caso invariante. Por esta razón se procedió a modelar el sistema considerando sólo los productos de reacción.

La Tabla 3.4 resume la temperatura (T_c) y presión (P_c) críticas y los factores acéntricos (ω) de cada uno de los componentes puros incluidos en los sistemas en estudio. Las propiedades del metanol, etanol, agua y glicerol fueron obtenidas de la base de datos DIPPR [16]. Para los alquil ésteres se utilizaron métodos a contribución grupal [14,17]

La Tabla 3.5, por su parte, reporta los valores de los parámetros de interacción binaria obtenidos de ajuste de datos isocóricos.

Tabla 3.4: Propiedades críticas y factor acéntrico de los componentes puros

Componente	T_c , K	P_c , atm	ω
Metanol	512.5	80.84	0.5658
Etanol	513.9	60.7	0.644
Agua	647.0	217.1	0.344
Metil Laureato	638.1	28.9	0.647
Etil Oleato	730.0	26.0	1.050
Glicerol	850.0	74.0	0.512

Tabla 3.5: Parámetros de interacción binaria para la ecuación PR-EoS

Comp. i	Comp. J	$k_{ij}^0 = k_{ji}^0$	$k_{ij}^1 = k_{ji}^1$
Metanol	Metil Laureato	-0.5505	5.5746
Etanol	Etil Oleato	-0.5453	1.5887
	Glicerina	0.0000	0.0000
	Agua	-0.3740	0.0000
Metil Laureato	Glicerina	0.0000	0.0000
Etil Oleato	Glicerina	0.0000	0.0000
	Agua	0.0000	0.0000
Glicerina	Agua	0.0000	0.0000

3.3 Ingeniería del equilibrio entre fases en sistemas reactivos

En la ingeniería del equilibrio entre fases se utilizan las relaciones termodinámicas de cálculo del equilibrio entre fases para diseñar y controlar las condiciones de homogeneidad y heterogeneidad requeridas por un dado proceso químico [18].

Esta disciplina combina los métodos de la termodinámica del equilibrio entre fases con los requerimientos del proceso, a fin de obtener las propiedades termodinámicas y el escenario de fases deseado. En este enfoque confluyen las disciplinas de la termodinámica química, el diseño de procesos de separación y la ingeniería de reacciones químicas.

Para una determinada mezcla, se trabaja en la búsqueda de las variables termodinámicas y de proceso adecuadas para alcanzar un determinado escenario de fases en el proceso de reacción ó de separación. Mediante el ajuste de presión, temperatura, composición de la alimentación, uso de solventes de arrastre y condiciones supercríticas, es posible modificar el escenario de fases para ajustarlo a los requerimientos del proceso.

El escenario de fases buscado podría incluir una fase supercrítica en el curso de una reacción química, ser una región bifásica en un proceso de separación ó incluso una combinación de dos etapas en una sola, reacción y separación.

Por ejemplo, si se requiere operar un reactor bajo condiciones homogéneas, se especifican los reactivos, la temperatura y el grado de conversión y, mediante el análisis sistemático de la ingeniería de equilibrio entre fases, se seleccionan el solvente adecuado, la relación másica solvente:reactivos y la presión de operación necesarias para lograr el objetivo buscado [19].

En base a trabajos previos [20-22] que demostraron la influencia de la condición de fases del sistema reactivo (homogéneo ó heterogéneo) sobre la cinética y consecuentemente la conversión en el proceso de transesterificación de diversos aceites vegetales con alcoholes supercríticos, en este trabajo de tesis se aplica esta técnica al estudio de procesos de transesterificación, partiendo de materias primas no convencionales y observando el comportamiento de las mezclas en presencia de agua, ácidos grasos libres y/o fosfolípidos.

3.4 Referencias

- [1] Gros, H., Bottini, S., Brignole, E. High pressure phase equilibrium modeling of mixtures containing associating compounds and gases. *Fluid Phase Equilibria* 139 (1997) 75-87.
- [2] Péneloux a., Rauzy E., A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equilibria*, 8 (1982) 7-23
- [3] Bottini, S.B., Fornari T., Brignole E.A., *Fluid Phase Equilibria* 158-160 (1999), 211-218.
- [4] Pereda, S., Rovetto L., Bottini S.B., Brignole E.A., *JAOCS* 83 (2006), 461-467.
- [5] Espinosa, S., Foco G.M., Bermúdez A., Fornari T., *Fluid Phase Equilibria* 172 (2000), 129-143.
- [6] Espinosa, S., Fornari T., Bottini S.B., Brignole E.A., *J. Supercritical Fluids*. 23 (2002), 91-102.
- [7] Peng D.-Y., Robinson D.B., A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundamen* 15 (1976), 59-64

- [8] Mansoori G.A.; Leland T.W. Statistical thermodynamics of mixtures. A new version for the theory of conformal solution, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1972, 2, 68, 320-344.
- [9] Skjold-Jørgensen, S. Gas solubility calculations. II. Application of new group-contribution equation of state, *Fluid Phase Equilibr.*, 1984, 16, 317-351.
- [10] Wertheim, M.S. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics
- [11] Espinosa S., Fornari T., Bottini S.B., Brignole E.A. J. Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model, *J. of Supercritical Fluids* 23 (2002) 91– 102.
- [12] Cismondi M., Mollerup J., Brignole E.A., Zabaloy M.S. Modeling the high pressure phase equilibria of carbon dioxide-triglyceride system.: A parameterization strategy. *Fluid Phase Equilibria* 281 (2009) 40–48.
- [13] Andreatta A., Lugo R., Hemptinne J.C., Brignole E., Bottini S. Phase equilibria modeling of biodiesel related mixtures using the GCA-EoS model. *Fluid Phase Equilibria*, 296 (2010) 75-81.
- [14] Marrero J., Gani R. Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria* 183–184 (2001) 183–208.
- [15] Cismondi, M., Michelsen, M.L., Global phase equilibrium calculations: critical lines, critical end points and liquid-liquid-vapour equilibrium in binary mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 259 (2007) 228–234.
- [16] Daubert T.E., Danner R.P. *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals*, Design Institute for Physical Property Data (DIPPR), AIChE, Taylor and Francis, 1996.

- [17] Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., The Properties of Gases and Liquids, 4th Edition, Mc Graw Hill, 1987.
- [18] Brignole E., Pereda S., Phase Equilibrium Engineering, Supercritical Fluid Science and Technology, Vol. 3, Ed. Erdogan Kiran, Elsevier, 2013.
- [19] Pereda S., Bottini S.B., Brignole E.A., Gas-liquid reactions under supercritical conditions – phase equilibria and thermodynamic modeling, Fluid Phase Equilibria, 194-197 (2002) 493-499
- [20] Valle P., Velez A., Hegel P., Mabe G., Brignole E.A. Biodiesel production using supercritical alcohols with a non-edible vegetable oil in a batch reactor, *J. of Supercritical Fluids* 54 (2010) 61–70
- [21] Velez A., Hegel P., Mabe G., Brignole E.A., Density and conversion in biodiesel production with supercritical methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7666-7670
- [22] Velez A., Soto G., Hegel P., Mabe G., Pereda S., Continuous production of fatty acid ethyl esters from sunflower oil using supercritical ethanol *Fuel*, 97 (2012) 703-709.

CAPÍTULO 4

Transesterificación supercrítica de aceites vegetales en un reactor continuo

Revisiones recientes [1, 2] sobre los procesos supercríticos no-catalíticos de obtención de biodiesel muestran que la mayoría de los estudios experimentales de transesterificación han sido llevados a cabo en reactores batch, utilizando celdas de volumen constante. Las experiencias llevadas a cabo en este tipo de reactores tienen asociada una incertidumbre intrínseca en la medición del tiempo de reacción, relacionada con la dificultad de determinar la duración de las etapas de calentamiento y enfriamiento de la mezcla reactiva. Algunos autores [3, 4] han tratado de reducir esta incertidumbre utilizando celdas de volumen pequeño y medios muy eficientes de transmisión de calor. Sin embargo, en estos experimentos no fue posible realizar una medición directa de la presión en el interior de la celda.

El uso de reactores continuos constituye una alternativa atractiva para obtener una información cuantitativamente más confiable del tiempo de reacción, además de permitir un control independiente de temperatura y presión durante el proceso.

Para poder calcular el tiempo de residencia de la mezcla reactiva en un reactor continuo, es necesario conocer la densidad de dicha mezcla, información no disponible en general en la literatura. Para salvar este problema, trabajos previos

de la literatura [5] han aproximado el cálculo del tiempo de residencia utilizando los valores de densidad del alcohol y del aceite puros, aplicando la hipótesis de solución ideal. Teniendo en cuenta que el tipo de mezclas que se procesa son altamente no-ideales, y considerando además que a las condiciones de trabajo la densidad resulta fuertemente dependiente de temperatura y presión, la aplicación de un enfoque de solución ideal no parece adecuado.

En este trabajo de tesis se calcularon los tiempos de residencia en el reactor continuo utilizando valores de densidad de la mezcla obtenidos a partir de la ecuación de estado cúbica de Peng-Robinson. Para ello se determinaron previamente los parámetros de interacción binaria de dicha ecuación, correlacionando datos isocóricos de trabajos previos [6, 7], aplicando la técnica y equipamiento descritos en el capítulo 2 (inciso 2.2.2).

Otro aspecto de fundamental importancia a la hora de analizar los resultados de los ensayos de transesterificación supercrítica, es conocer las condiciones de transición de fases a lo largo del camino de reacción. Resulta necesario determinar los límites de la región homogénea, a fin de asegurar la operación del reactor bajo condiciones de homogeneidad.

En este capítulo se reportan resultados de ensayos experimentales enfocados al estudio de la miscibilidad líquida parcial que exhibe el sistema binario aceite de coco + metanol. Resulta relevante conocer la temperatura de transición entre las condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor y equilibrio líquido-vapor, para la correcta operación del tanque de premezclado de la alimentación al reactor. Para asegurar que la mezcla alimentada al reactor tubular continuo sea de

composición adecuada, debería lograrse en el tanque de premezclado una fase líquida homogénea.

Los estudios de transición de fases permitieron analizar los resultados obtenidos en los ensayos de transesterificación continua de aceites con alcoholes supercríticos, incluyendo la etanólisis de aceite de girasol alto oleico con etanol absoluto y azeotrópico y la metanólisis de aceite de coco. A continuación se reportan y discuten los resultados de estos estudios.

4.1 Densidad de las mezclas reactivas

Para los tres sistemas estudiados en el reactor continuo se disponía de datos de densidad de la mezcla reactiva, obtenidos en trabajos previos del grupo de investigación [6, 7] mediante la técnica de las isocoras descrita en el capítulo 2. En un ensayo típico, se carga la celda con una densidad global específica, y se registra el incremento en la presión con la temperatura, obteniéndose gráficos como el de la Figura 4.1.

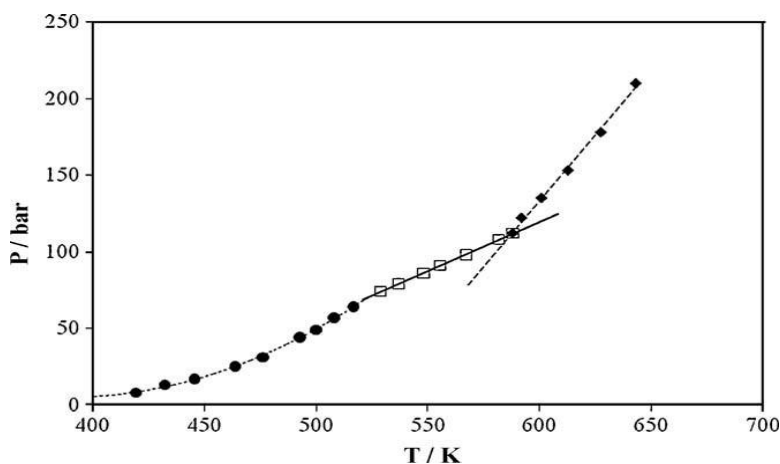


Figura 4.1: Presión vs. Temperatura para el sistema etanol-aceite de girasol alto oleico a una densidad global de 0.44 g/cm^3 . Relación molar alcohol:aceite = 40:1 [7] (●,□) región de equilibrio líquido-líquido-vapor y equilibrio líquido-vapor; (■) zona homogénea

En la Figura 4.1 se pueden observar tres regiones: una sección de equilibrio líquido-líquido-vapor y equilibrio líquido-vapor que se aproxima a la curva de presión de vapor del alcohol, la zona de equilibrio líquido-vapor por encima del punto crítico del alcohol, y la región de una única fase. De la intersección de las rectas que unen los puntos experimentales de las dos últimas regiones, se obtienen las condiciones de transición entre las regiones heterogénea y homogénea. Para el ejemplo mostrado en la figura (correspondiente a una densidad global de 0.44 g/cm^3), la transición se da a una presión de 110 bar y una temperatura de 588 K.

Las Figuras 4.2 a 4.4 resumen los datos volumétricos experimentales correspondientes a los tres sistemas reactivos estudiados en este capítulo: aceite de girasol alto oleico + etanol absoluto, aceite de girasol alto oleico + etanol azeotrópico y aceite de coco + metanol.

Las figuras muestran cómo varía la densidad de las mezclas con la presión, para distintas isotermas. Las líneas punteadas en los gráficos dividen la región heterogénea (a la izquierda de la curva) de la región homogénea (a la derecha de la curva). Las intersecciones de la línea punteada con cada una de las isotermas, corresponden a los respectivos puntos de transición de fases. De los gráficos resulta evidente que, en la región homogénea, las isotermas muestran un gran cambio en la presión frente a pequeños cambios en la densidad.

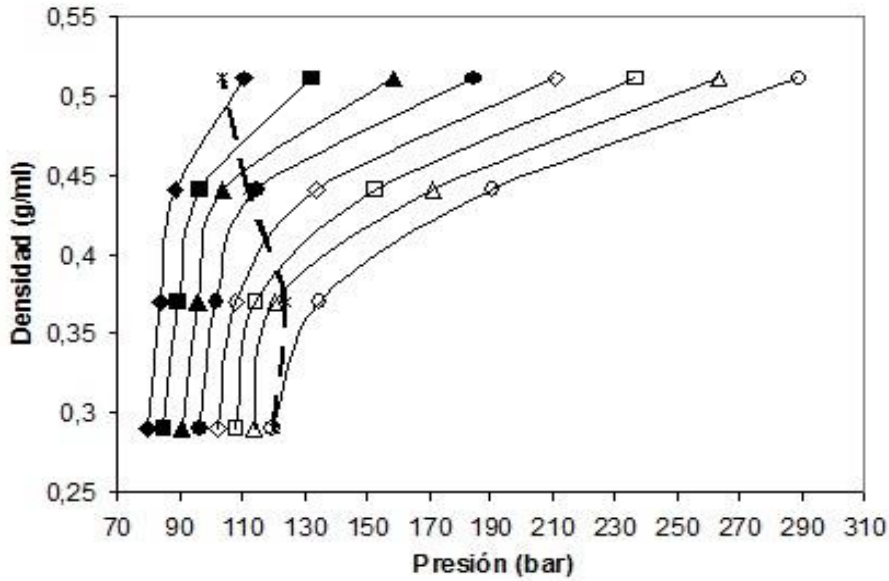


Figura 4.2: Densidad global vs. presión para una mezcla de etanol absoluto + aceite de girasol alto oleico. Relación molar alcohol:aceite= 40:1; (◆): 553 K; (■): 563 K; (▲):573 K; (●): 583 K; (◇):593 K; (□): 603 K; (△): 613 K; (○): 623 K. La línea punteada separa la región homogénea (derecha) de la heterogénea (izquierda). [6, 7]

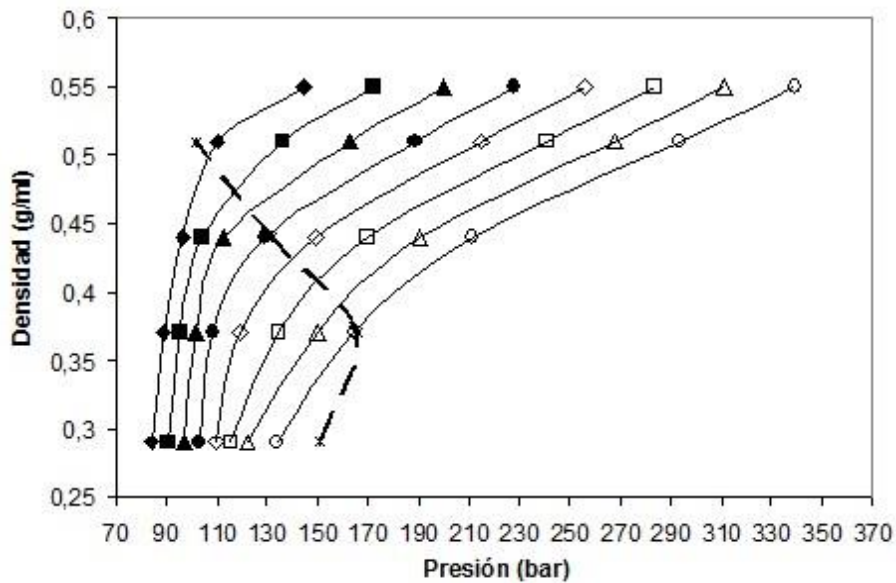


Figura 4.3: Densidad global vs. presión para una mezcla de etanol azeotrópico + aceite de girasol alto oleico. Relación molar alcohol:aceite= 40:1; (◆): 553 K; (■): 563 K; (▲):573 K; (●): 583 K; (◇):593 K; (□): 603 K; (△): 613 K; (○): 623 K. La línea punteada separa la región homogénea (derecha) de la heterogénea (izquierda). [6, 7]

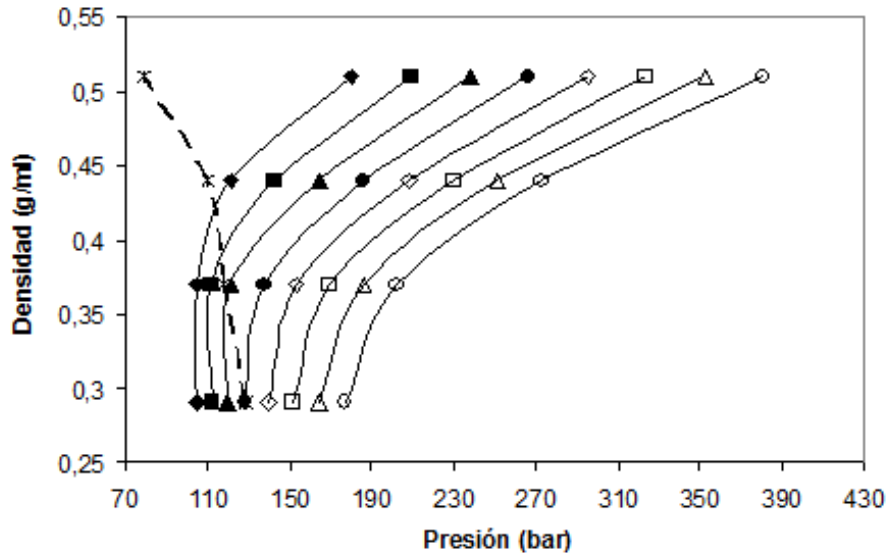


Figura 4.4: Densidad global vs. presión para una mezcla de metanol + aceite de coco. Relación molar alcohol:aceite= 40:1; (◆): 553 K; (■): 563 K; (▲):573 K; (●): 583 K; (◇):593 K; (□): 603 K; (△): 613 K; (○): 623 K. La línea punteada separa la región homogénea (derecha) de la heterogénea (izquierda). [6, 7]

Los resultados de los ensayos isocóricos fueron correlacionados con la ecuación de estado de Peng Robinson, con el fin de determinar los valores de los parámetros de interacción binaria que mejor ajustaran los datos experimentales. El objetivo de esta tarea fue la de contar con una herramienta predictiva de la densidad de las mezclas alcohol + aceite en la región homogénea, para distintas composiciones y condiciones de temperatura y presión.

A título de ejemplo, en la Figura 4.5 se muestra el buen grado de ajuste logrado con el modelo.

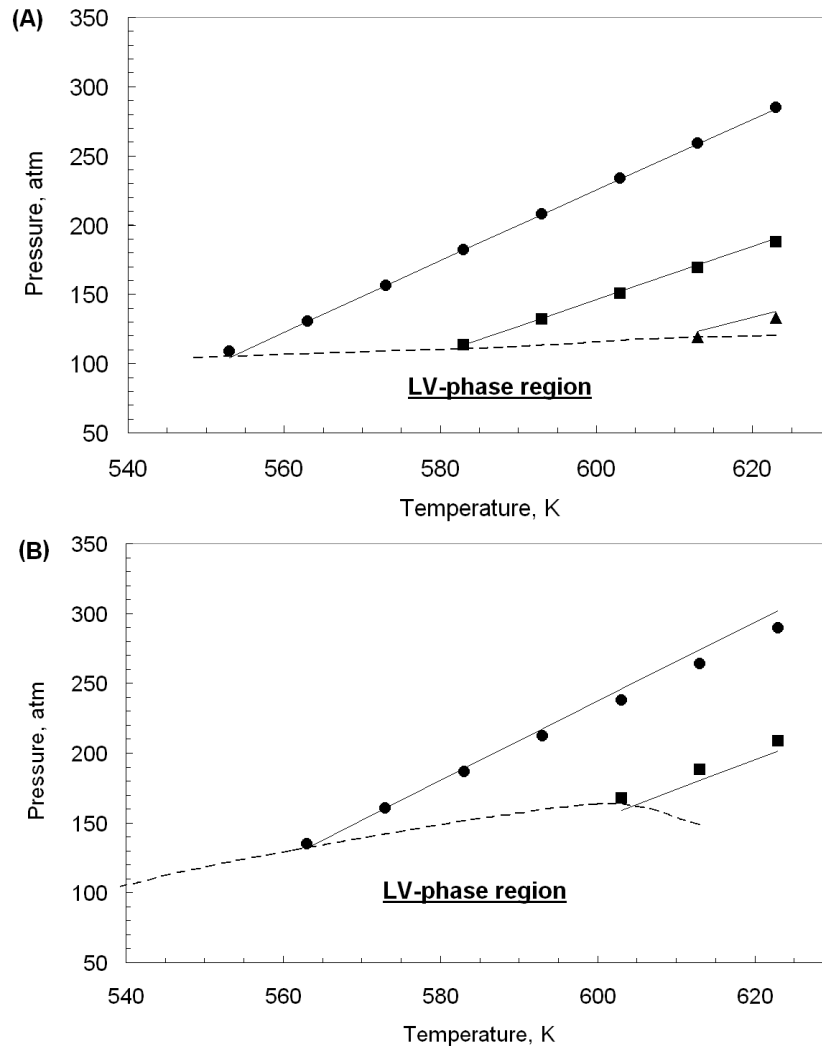


Figura 4.5: Modelado de datos PVT con la ecuación de estado Peng-Robinson. Símbolos: datos experimentales de mezclas de aceite de girasol alto oleico con etanol absoluto (A) y etanol azeotrópico (B) para una relación molar etanol:aceite de 40:1. (●) 0.51 g/cm³; (■) 0.44 g/cm³; (▲) 0.37 g/cm³. Líneas llenas: predicciones de la ecuación de Peng-Robinson. Líneas punteadas: transición de fases.

En el capítulo 3 de esta tesis se reportan los valores de los parámetros de interacción binaria de la ecuación Peng-Robinson determinados en este procedimiento.

4.2 Cálculo del tiempo de residencia en reactores supercríticos

Como ya se mencionara, en estudios previos de la literatura [5] sobre transesterificación supercrítica, el tiempo de residencia t_r de la mezcla en el reactor fue obtenido asumiendo comportamiento de solución ideal (volumen de mezclado nulo) y usando las densidades de los compuestos puros para calcular la propiedad de la mezcla:

$$t_r = \frac{V}{F_A \left(\rho_A / \rho_A^S \right) + F_{AC} \left(\rho_{AC} / \rho_{AC}^S \right)} \quad (4.1)$$

donde V es el volumen del reactor, F es la velocidad de flujo volumétrico en condiciones normales y (ρ/ρ^S) representa el cociente de la densidad a las condiciones de entrada y de operación. Los subíndices A y AC representan, respectivamente, al alcohol y al aceite vegetal.

Esta aproximación puede ser aceptable para mezclas líquidas cuasi-ideales e, incluso, dar buenas estimaciones para soluciones líquidas no-ideales, dado que generalmente el volumen de mezclado en los líquidos es despreciable. Sin embargo, la suposición de comportamiento de solución ideal en mezclas supercríticas puede dar lugar a errores importantes, teniendo en cuenta que la densidad es altamente variable con la temperatura, presión y composición de mezcla. Esto podría conducir a grandes desviaciones en el cálculo del tiempo de residencia en el reactor y, en consecuencia, también en los parámetros del modelo cinético. En algunos casos también se ignora el cambio de la densidad del aceite vegetal desde las condiciones de entrada hasta las condiciones operativas [8].

En este trabajo de tesis el tiempo de residencia fue calculado a través de la siguiente ecuación:

$$t_r = \frac{V}{M/\rho_M^S} \quad M = \text{velocidad de flujo másico} \quad (4.2)$$

donde V es el volumen del reactor, M la velocidad de flujo másico y donde la densidad ρ_M^S de la mezcla es calculada con la ecuación de estado de Peng-Robinson, ajustada a los datos volumétricos experimentales de las mezclas reactivas.

4.3 Cinética de las reacciones de transesterificación

Si bien la reacción de transesterificación es reversible, puede ser considerada irreversible debido a que el gran exceso de alcohol desplaza el equilibrio hacia la formación de productos. La concentración de alcohol se puede suponer constante y proponer una cinética de primer orden en la que la velocidad de reacción resulta proporcional a la concentración de aceite vegetal. Esta suposición ha sido utilizada por otros autores [1, 8] para modelar los datos cinéticos de transesterificación supercrítica de aceites vegetales.

Según este modelo cinético simple, la velocidad de reacción se expresa como:

$$\text{velocidad} = \frac{dC_{Ac}}{dt} = -kC_{Ac} \approx -kC_{nE} \quad (4.3)$$

donde C_{Ac} representa la concentración de aceite, que se considera equivalente a la concentración C_{nE} de compuestos no-esterificados (triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos) presentes en la mezcla reactiva.

Integrando la ecuación (4.3) se obtiene la relación entre la concentración inicial de compuestos no-esterificados (C_{nE}^0) y su concentración C_{nE} al tiempo de reacción t :

$$\ln \frac{C_{nE}}{C_{nE}^0} = -kt \quad (4.4)$$

La pendiente de la recta $-\ln(C_{nE}/C_{nE}^0)$ vs t representa la constante cinética k a una dada temperatura.

El valor de la energía de activación de la reacción de transesterificación puede derivarse, luego, aplicando la ecuación de Arrhenius a constantes cinéticas obtenidas a distintas temperaturas:

$$\ln k = \ln k_{\infty} - \frac{E_a}{RT} \quad (4.5)$$

4.4 Transesterificación supercrítica de aceite de girasol alto oleico con etanol absoluto

Se realizaron ensayos de transesterificación supercrítica utilizando aceite de girasol alto oleico provisto por Ecoop S.A. (Lezama, Buenos Aires). La Tabla 4.1 muestra su composición en ácidos grasos, obtenida por cromatografía gaseosa.

Tabla 4.1: Composición en ácidos grasos del aceite de girasol alto oleico

Acidos grasos	Aceite de girasol (% p/p)
Ácido palmítico	14.0
Ácido esteárico	1.0
Ácido oleico	85.0

En los ensayos de transesterificación del aceite de girasol alto oleico se utilizó etanol absoluto grado analítico (Fisher, 99.5%) y etanol azeotrópico (Soria, 96% v/v) sin posterior purificación.

La Tabla 4.2 muestra los resultados experimentales obtenidos en las reacciones de transesterificación de aceite de girasol con etanol absoluto, realizadas en el reactor tubular continuo descrito en la sección 2.1.1 del capítulo 2.

La tabla reporta la concentración de ésteres (FAEEs) en la fase oleosa del producto de reacción (determinada por cromatografía gaseosa), en función de la velocidad de flujo másico y el tiempo de residencia en el reactor, para una relación molar alcohol:aceite igual a 40:1.

Tabla 4.2: Condiciones de operación y contenido final de FAEEs en la transesterificación de aceite de girasol alto oleico con etanol absoluto. Relación molar etanol:aceite = 40:1

Experiencia N°	T (K)	F (g/min)	P (bar)	ρ (g/ml)	tr (min)	FAEEs (%)
1	573	3,75	195	0,54	38	72
2		7,30	180	0,53	19	45
3		5,06	195	0,54	28	56
4		16,20	175	0,52	8	20
5	593	6,26	190	0,49	20	62
6		10,60	195	0,49	12	42
7		3,90	200	0,5	33	81
8		2,85	195	0,495	45	88
9	618	4,43	160	0,468	28	91
10		2,57	190	0,49	50	90
11		3,40	195	0,5	38	89
12		8,48	165	0,47	14	72

Se obtuvo un contenido máximo de etil ésteres del 90% p/p a 28 minutos de tiempo de residencia, operando a 618 K (la temperatura más alta estudiada) y 160 bar. A temperaturas más bajas (593 K), se requirieron 45 minutos de tiempo de residencia para alcanzar similar conversión.

Durante las experiencias se fijó la presión de trabajo de manera de controlar los diferentes flujos másicos, pero estableciendo siempre valores suficientemente altos de esta variable como para asegurar la operación del reactor en fase homogénea. Los valores de presión reportados en la Tabla 4.2 resultan superiores a los 125 bar que se requieren para alcanzar la región de homogeneidad en el sistema a las temperaturas de trabajo (ver Figura 4.2). En trabajos previos [1, 5, 7-11] se ha demostrado que el efecto de la presión sobre la conversión resulta despreciable a presiones mayores a 150 bar.

La Figura 4.6 grafica los resultados reportados en la Tabla 4.2 para la transesterificación supercrítica de aceite de girasol alto oleico con etanol absoluto, trabajando con una relación molar alcohol:aceite de 40:1. El gráfico muestra claramente el efecto de la temperatura sobre el rendimiento de FAEEs. A 10 minutos de tiempo de reacción, el contenido de FAEEs fue del 20% p/p cuando se trabajó a 573K, mientras que superó el 50% p/p a 618K. Por otra parte, a 618K se obtuvo un 90 % p/p de FAEEs en menos de 30 minutos, mientras que fueron necesarios 50 minutos para lograr el mismo contenido a los 573K.

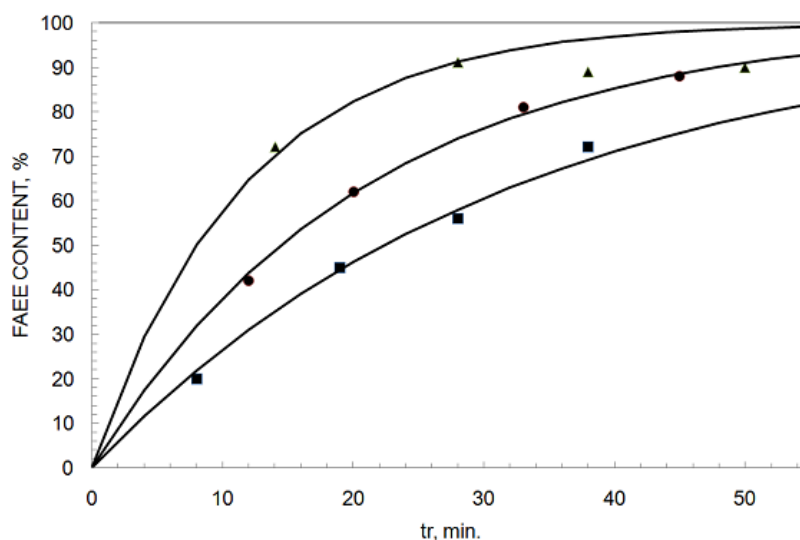


Figura 4.6: Cinética de la transesterificación del aceite de girasol con etanol absoluto, para las condiciones de operación reportadas en la Tabla 4.2: (■) 573 K, (●) 593 K, (▲) 618 K. Líneas sólidas: modelo cinético, ecuación (4.3).

La figura muestra una buena concordancia entre los datos experimentales y el valor del contenido de FAEEs predicho por el modelo cinético, para las tres temperaturas estudiadas. El modelo logra un buen ajuste de los datos experimentales a 573 K y 593 K. Por otro lado se puede observar que, a la temperatura de reacción más alta, el modelo cinético sobrepredice el contenido de FAEEs a tiempos de residencia superiores a los 28 minutos.

Silva y col. [10] y Vieitez [11] estudiaron la transesterificación de aceite de soja con etanol supercrítico, bajo similares condiciones de operación. Trabajando a 200 bar y 623 K con una relación molar etanol:aceite de 40:1, alcanzaron un contenido de ésteres del 65 % p/p para un tiempo de residencia de 10 minutos. El contenido de ésteres reportado por estos autores para un dado tiempo de residencia, fue ligeramente más alto que el obtenido en este trabajo. Sin embargo, estos autores estimaron el tiempo de residencia suponiendo comportamiento ideal de la mezcla reactiva, lo cual implica una diferencia de

aproximadamente 5 minutos con respecto al tiempo de residencia estimado en este trabajo. Si se tiene en cuenta esta corrección, los resultados obtenidos en este trabajo de tesis están de acuerdo con aquellos reportados por Silva y col. [10].

Varios autores [11-13] han discutido sobre una posible degradación parcial de los ésteres insaturados a altas temperaturas (por encima de los 593 K), que podría explicar las diferencias entre el contenido de FAEEs estimado y los datos experimentales obtenidos. Sin embargo, en el análisis por cromatografía gaseosa efectuado a los productos de reacción no se detectaron otros compuestos, además de FAEEs y derivados de triglicéridos (ácidos grasos libres, mono y diglicéridos). Es importante mencionar que, aún a la temperatura más alta, el glicerol obtenido como subproducto era un producto claro, lo que indicaría que es de buena calidad.

A fin de establecer los errores absolutos en el cálculo del tiempo de residencia a diferentes temperaturas, se compararon las constantes cinéticas obtenidas bajo la hipótesis de solución ideal y aquellas calculadas con datos de densidad de la mezcla reactiva.

La Figura 4.7 muestra el contenido de FAEEs en el producto de reacción a 593K y 618 K, en función del tiempo de residencia calculado rigurosamente (según se detalló en la sección 4.2) y el resultado que se obtendría asumiendo comportamiento de solución ideal de la mezcla reactiva. Como se observa, las propiedades volumétricas tienen una influencia directa e importante sobre el cálculo del tiempo de residencia y por lo tanto en la evaluación de la cinética de reacción.

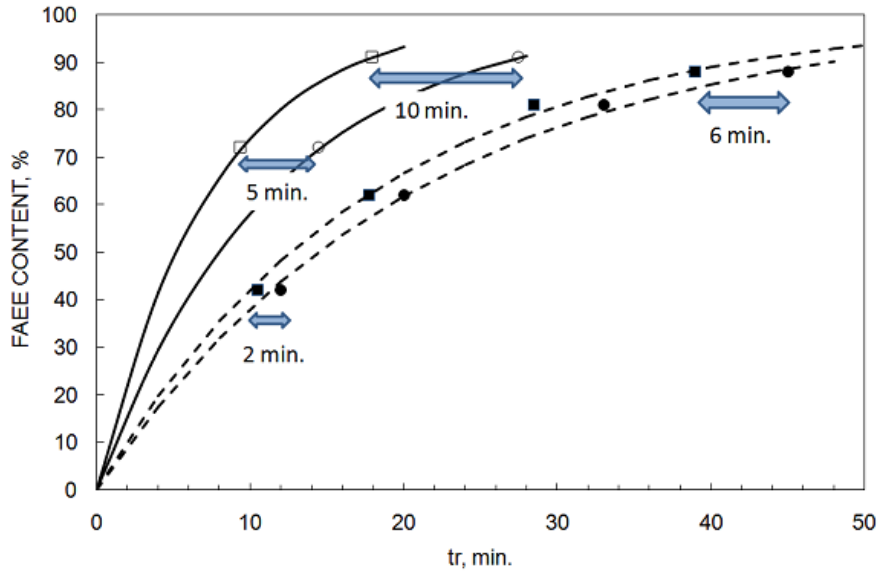


Figura 4.7: Rendimientos de FAEEs en la etanolisis de aceite de girasol alto oleico a 593 K (líneas discontinuas) y a 618 K (líneas continuas) en función del tiempo de residencia, para una RM = 40:1. Símbolos ■ y □ tiempo de residencia asumiendo comportamiento de solución ideal; ○ y ● tiempo de residencia estimado en función de los datos experimentales PVT.

Los errores absolutos en la estimación del tiempo de reacción que surgen de considerar comportamiento de solución ideal de la mezcla reactiva a 593 K varían entre 2 y 6 minutos para tiempos de residencia de 12 y 45 minutos, respectivamente. Sin embargo, este error se incrementa con la temperatura y a 618 K, alcanza un valor cercano al 50% para un tiempo de residencia de 25 minutos.

Además, cuanto menores son las velocidades de flujo más alta es la diferencia en la estimación del tiempo de residencia.

Aplicando la ecuación (4.4) a los resultados reportados en la Tabla 4.2 para la transesterificación supercrítica de aceite de girasol alto oleico con etanol absoluto a 573 K, 593 K y 618 K, se pueden obtener los respectivos valores de las constantes cinéticas k : 0.031 min^{-1} , 0.048 min^{-1} y 0.087 min^{-1} (ver Figura 4.8).

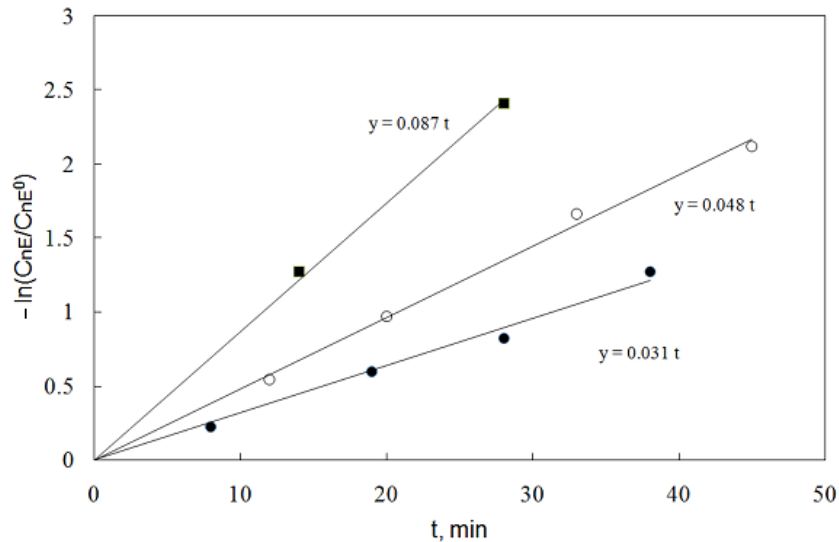


Figura 4.8: Valores experimentales de $-\ln(C_{nE}/C_{nE}^0)$ en función del tiempo de reacción, para la transesterificación de aceite de girasol con etanol absoluto a (●) 573 K, (○) 593 K, (■) 618 K. Las rectas corresponden al mejor ajuste de los datos experimentales.

Si el tiempo de residencia fuese evaluado asumiendo un comportamiento de solución ideal de la mezcla reactiva, se obtendrían valores de k mayores. Para las temperaturas menores (573 K y 593 K) los errores relativos en los valores de k son bajos (5%). Sin embargo, un incremento de la temperatura de reacción a 618 K aumenta el error en el tiempo de residencia estimado y este error se traslada al valor de k (18%).

La Figura 4.9 representa la gráfica de Arrhenius, de la cual se deriva un valor de la energía de activación $E_a = 67.6$ kJ/mol de triglicérido y un factor preexponencial $k_\infty = 44801$ min⁻¹. Si las constantes de velocidad de reacción fuesen evaluadas con el tiempo de residencia ideal, se obtendría un valor más alto de la energía de activación (86 KJ/mol triglicérido), indicando un efecto más pronunciado de la temperatura sobre la cinética de la reacción. Silva y col. [10] reportan una energía de activación de 78.7 KJ/Kmol triglicérido para la reacción

de transesterificación de aceite de soja, estudiada con la misma relación molar etanol:aceite y suponiendo comportamiento de solución ideal. En dicho trabajo las densidades de los componentes puros fueron estimados con datos experimentales PVT del trabajo de Lo y Stiel [14] para etanol y la correlación de Halvorsen et al. [15] para el aceite.

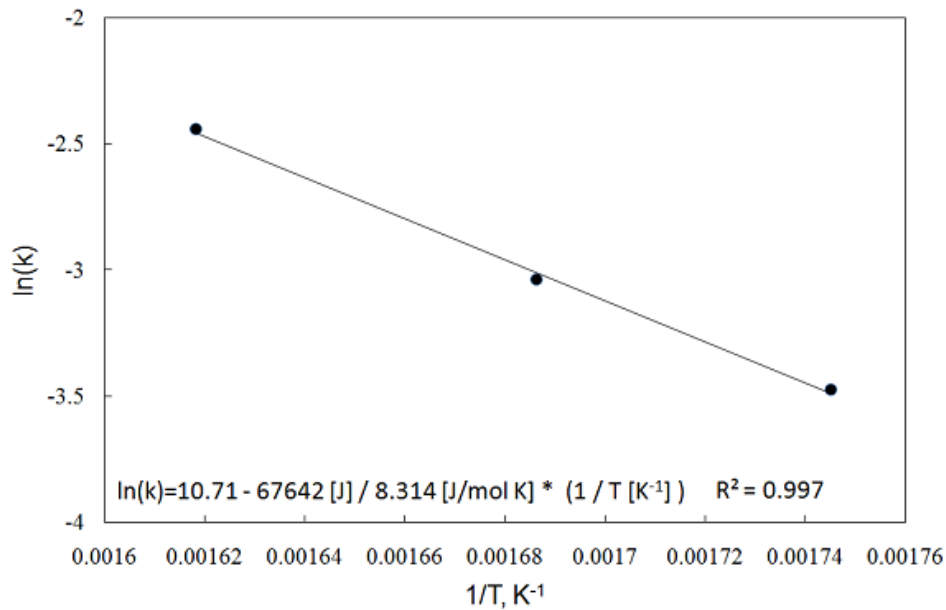


Figura 4.9: Gráfico de Arrhenius para la transesterificación supercrítica de aceite de girasol con etanol absoluto. Energía de activación de la reacción = 67.6 kJ/mol de triglicérido.

4.5 Transesterificación supercrítica de aceite de girasol con etanol azeotrópico.

Según Kusdiana y Saka [16], la presencia de agua no reduce la velocidad de reacción de la transesterificación supercrítica, como sí sucede en los procesos catalíticos convencionales. La presencia de agua puede hidrolizar el aceite y formar ácidos grasos libres. Esta reacción en paralelo no genera un problema en

la transesterificación supercrítica no catalítica, debido a que la esterificación de los ácidos grasos libres ocurre a una velocidad mayor que la transesterificación [11, 16]. Por lo tanto, todos los ácidos grasos libres serán convertidos a sus correspondientes alquil ésteres.

En este trabajo de tesis se evaluó el efecto del agua en la etanólisis supercrítica no catalítica, utilizando etanol azeotrópico (96% p/p etanol y 4% p/p agua).

La Tabla 4.3 reporta los resultados experimentales obtenidos en la transesterificación de aceite de girasol alto oleico con etanol azeotrópico, trabajando a 593K con una relación molar alcohol:aceite igual a 40:1.

Tabla 4.3: Condiciones de operación y contenido final de FAEEs para la transesterificación de aceite de girasol alto oleico con etanol azeotrópico. Relación molar etanol:aceite = 40:1

Experiencia N°	T (K)	F (g/min)	P (bar)	ρ (g/ml)	tr (min)	FAEEs (%)
1	593	11.6	190	0,490	11	71
2		8.0	195	0,494	16	81
3		5.63	200	0,498	23	79
4		4.28	195	0,494	30	88
5		3.27	190	0.490	39	89

La Figura 4.10 compara los resultados obtenidos en la transesterificación de aceite de girasol alto oleico con etanol azeotrópico y con etanol absoluto a las mismas condiciones de temperatura (593K) y relación molar alcohol:aceite (40:1). Se puede observar que, para un mismo tiempo de residencia, el contenido de FAEEs resulta mayor en los productos de reacción provenientes de la transesterificación con etanol azeotrópico. La constante cinética derivada de estos datos ($k= 0.064 \text{ min}^{-1}$) resulta, por ende, mayor que la obtenida para la

transesterificación con etanol absoluto. Esta observación está de acuerdo con los resultados reportados por Vieitez y col. [11] para la transesterificación de aceite de soja con etanol supercrítico, donde la presencia de agua (5 % p/p en etanol) también aumenta la velocidad de reacción.

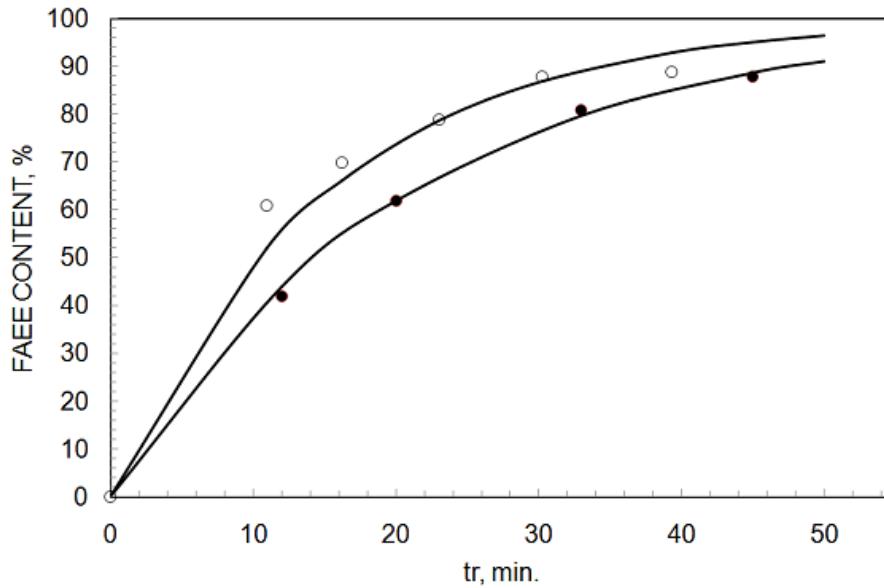


Figura 4.10: Resultados de la transesterificación supercrítica de aceite de girasol alto oleico con: (o) etanol azeotrópico (4% p/p de agua) y con (●) etanol absoluto. Temperatura = 593 K; relación molar etanol:aceite = 40:1

El contenido de ésteres de ácidos grasos obtenido en este trabajo para un dado tiempo de residencia, es más alto que los obtenidos por Vieitez y col. [11] en la transesterificación de aceite de soja, para similares condiciones operativas de temperatura, presión y relación molar etanol:aceite. Como se mencionara anteriormente en la sección 4.4, varios autores [11-13] discuten sobre la posible degradación preferencial de los ésteres de ácidos grasos polinsaturados a temperaturas mayores a 573 K. Esto podría explicar la diferencia entre los resultados obtenidos en este trabajo de tesis y aquellos obtenidos por Vieitez y

col. [11], ya que el aceite de soja tiene una importante composición de ácido linoleico (53% p/p), mientras que el aceite vegetal utilizado en esta tesis tiene ácido oleico (85% p/p) como principal componente insaturado, el cual sería menos susceptible a la degradación.

Es importante mencionar que, cuando el agua está presente en la mezcla reactiva, se detectan ácidos grasos libres en los productos de reacción (ver cromatogramas de los productos de reacción en la Figura 4.11), los que no fueron detectados en las reacciones efectuadas con etanol absoluto.

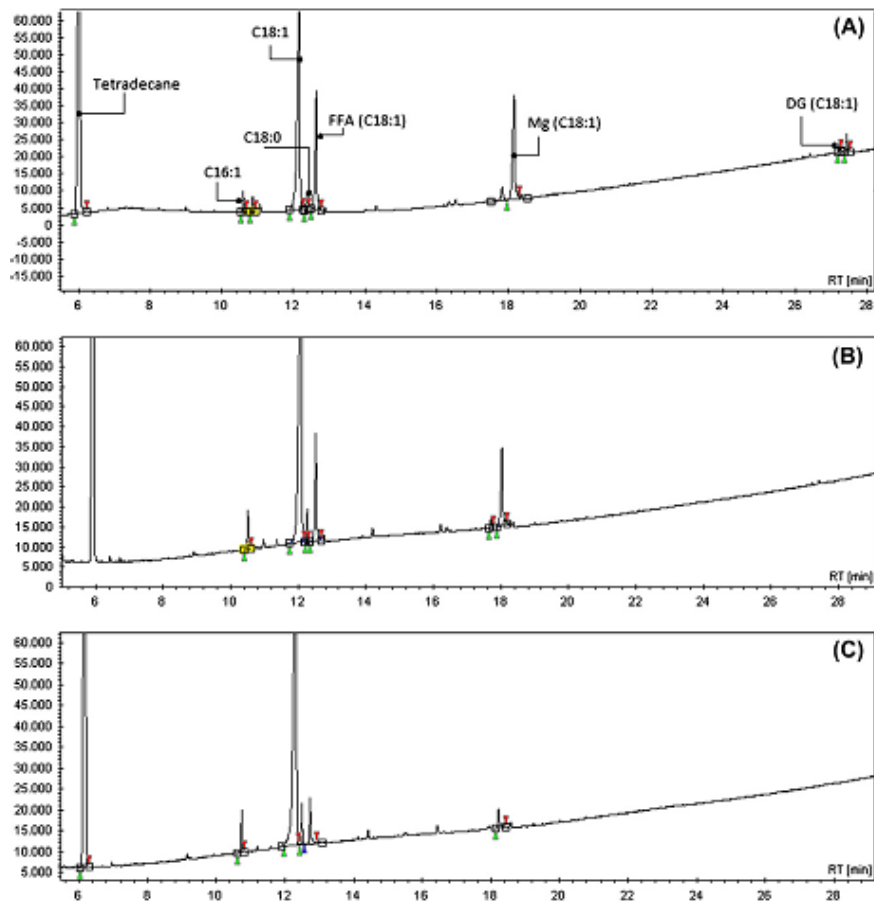


Figura 4.11: Análisis GC de los productos de la transesterificación supercrítica de aceite de girasol alto oleico con etanol azeotrópico (ensayos n° 2, 3 y 4) a diferentes tiempos de reacción: (A) 16 minutos (B) 23 minutos y (C) 30 minutos.

La Figura 4.12, por su parte, muestra cómo disminuye el contenido de FFAs en los productos de reacción con respecto al contenido de FAEEs, con el tiempo de residencia en el reactor.

La etanolisis supercrítica resulta, por lo tanto, tolerante a la presencia de agua en el medio reactivo. Sin embargo, el tiempo de residencia podría ser una variable crítica. Trabajando en la transesterificación de aceite de colza con metanol supercrítico en presencia de agua, Kusdiana y Saka [16] concluyeron que los triglicéridos son parcialmente hidrolizados a ácidos grasos, luego convertidos a metil ésteres y, después de un prolongado tiempo de residencia en el reactor, los metil ésteres reaccionan con agua nuevamente para producir ácidos grasos.

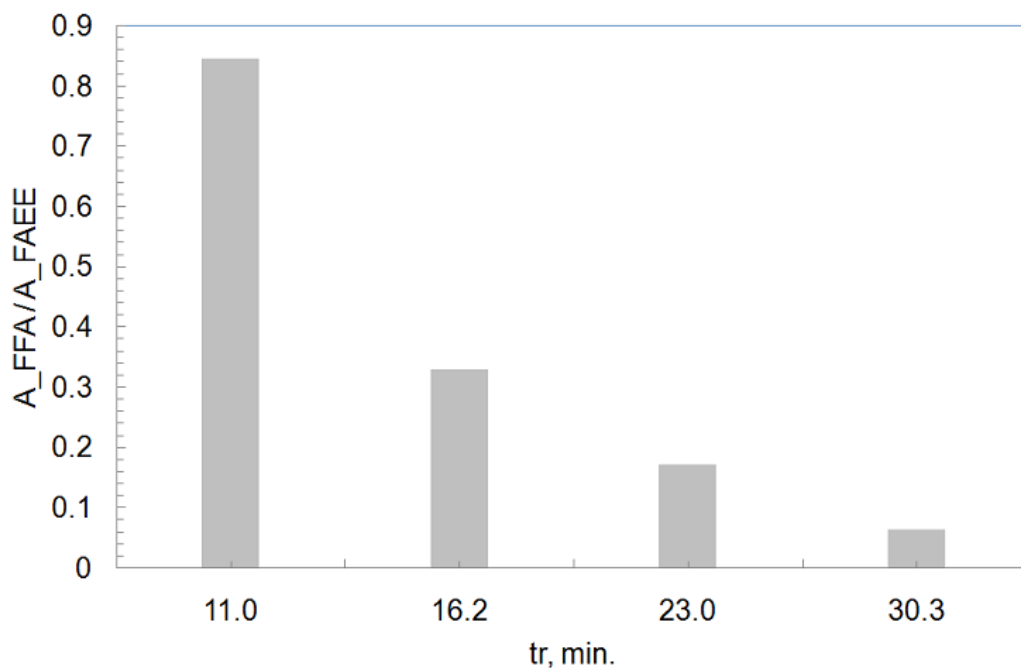


Figura 4.12: Área cromatográfica de FFAs, respecto del área correspondiente a FAEEs, en función del tiempo de residencia en el reactor.

En este trabajo de tesis, utilizando etanol azeotrópico, fue posible obtener rendimientos hacia ésteres similares a aquellos obtenidos con alcohol absoluto (90% p/p de FAEEs en los productos de reacción) para tiempos de residencia mayores a los 20 minutos, obteniendo ácidos grasos en menores cantidades.

4.6 Transesterificación de aceite de coco

En el procesamiento convencional de aceite de coco a nivel industrial, los ácidos grasos libres (FFAs) son normalmente separados desde el aceite crudo por refinado físico, para luego obtener metil ésteres con el método alcalino. La tecnología con alcoholes supercríticos puede constituirse en una alternativa interesante dentro de la industria oleoquímica para procesar en paralelo aceite crudo de coco y así maximizar beneficios. Los estudios que se detallan a continuación fueron parte de un proyecto de transferencia a una empresa de la industria de cosméticos.

A diferencia de los estudios realizados con aceite de girasol alto oleico, no se disponía inicialmente de información sobre el comportamiento de fases de las mezclas de metanol + aceite de coco, a fin de determinar condiciones de alimentación en el reactor. Por este motivo, estas propiedades debieron ser medidas antes de llevar a cabo las reacciones de transesterificación supercrítica.

En los ensayos se utilizó aceite de coco provisto por Parafarm (Buenos Aires). La Tabla 4.4 muestra su composición en ácidos grasos, medida por la técnica de cromatografía gaseosa según se indica en el Apéndice A al final de esta tesis.

En la transesterificación se utilizó metanol grado analítico (Cicarelli, 99.8% p/p).

Tabla 4.4: Composición en ácidos grasos del aceite de coco

Acidos grasos	Aceite de coco (% p/p)
Ácido caprílico	6.4
Ácido caprico	5.3
Ácido láurico	52.1
Ácido mirístico	16.5
Ácido palmítico	8.5
Ácido esteárico	8.5
Ácido oleico	2.7

4.6.1 Transición de fases del sistema metanol + aceite de coco

Resulta relevante conocer la temperatura de transición entre la condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor y equilibrio líquido-vapor, para la correcta operación del tanque de premezclado de la alimentación al reactor continuo. Para asegurar que la mezcla alimentada al reactor tubular sea la adecuada, debería lograrse en el tanque de premezclado una fase líquida homogénea. Por este motivo se estudió experimentalmente la miscibilidad líquida parcial del sistema metanol + aceite de coco, utilizando el equipo y procedimiento detallados en el inciso 2.1.2 del capítulo 2.

Las fotografías de la Figura 4.13 muestran la evolución típica del comportamiento de fases del sistema metanol + aceite de coco con la temperatura, para una relación molar alcohol:aceite de 40:1 y una densidad global en la celda experimental de 0.65 g/mL. Este sistema exhibe miscibilidad líquida parcial a temperaturas bajas y moderadas, con una transición desde condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor (LLV) observadas a 373K y 383K (Figuras 4.13.a y b), a una condición de equilibrio líquido-vapor (LV) a 393 K (Figuras 4.13.c).



a.373 K- 3.5 bar b.383 K – 4.8 bar c.393 K – 6.4 bar

Figura 4.13: Comportamiento de fases de una mezcla de metanol + aceite de coco con una relación molar alcohol:aceite de 40:1, a una densidad másica global igual a 0.65 g/mL.

Se repitieron estos mismos ensayos agregando al aceite de coco una cierta cantidad de ácido láurico. En la Tabla 4.5 se reportan las condiciones de presión y temperatura necesarias para evitar la miscibilidad líquida parcial en mezclas con diferentes relaciones molares metanol:aceite, y diferentes contenidos de ácido láurico en el aceite. Como se puede observar, la temperatura de transición disminuye con la adición de ácidos grasos (FFAs) al aceite.

Tabla 4.5. Efecto de la adición de ácidos grasos libres (FFAs) sobre las transiciones de fases del sistema reactivo metanol + aceite de coco, a diferentes relaciones molares metanol:aceite (25:1 y 40:1). Densidad global $\rho = 0.65$ g/mL.

Relación molar metanol:aceite	FFAs (% p/p)	T (K)	P (bar)	Comportamiento de fases
25:1	0	463	33.2	LLV → LV
25:1	10	458	30.1	LLV → LV
25:1	20	406	9.1	LLV → LV
40:1	0	438	19.7	LLV → LV
40:1	10	393	6.4	LLV → LV
40:1	20	373	3.5	LLV → LV

Para el aceite de coco original, sin agregado de ácido láurico, la temperatura de transición del equilibrio líquido-líquido-vapor (LLV) a equilibrio líquido-vapor (LV)

ocurre a una temperatura de 463 K para una relación molar metanol:aceite $RM = 25:1$ y a 438 K para $RM = 40:1$. La causa del descenso de la temperatura de transición puede atribuirse, en este caso, a la mayor dilución de la mezcla con alcohol.

Por otra parte, el agregado de ácido láurico al aceite también origina un descenso de la temperatura de transición. Para un aceite con una concentración del 20% p/p de FFAs, la miscibilidad líquida parcial desaparece a los 406 K para una $RM = 25:1$ y lo hace a 373K para una $RM = 40:1$. El ácido actúa como cosolvente, incrementando la solubilidad mutua.

En experimentos batch, si la mezcla reactiva exhibe un comportamiento de fases líquido-vapor, la temperatura de transición a una sola fase dependerá de la densidad global en la celda (definida como el cociente entre la masa total de reactivos cargada al equipo y el volumen del mismo). Cuanto más alta es la densidad de operación, más baja será la temperatura de transición a una fase homogénea.

Las condiciones de operación necesarias para una reacción homogénea también dependen de la relación molar alcohol:aceite. Para un valor dado de densidad global, la temperatura a la que se alcanza homogeneidad de la mezcla reactiva es siempre más alta para la relación molar más baja; es decir, para un sistema menos diluido.

La Tabla 4.6 reporta los valores de temperatura y presión a los que se observó una condición de total homogeneidad de las mezclas de metanol + aceite de coco (sin agregado de FFAs), para dos relaciones molares alcohol:aceite (25:1 y 40:1) y distintas densidades globales en la celda experimental.

Los fenómenos de comportamiento de fases observados en este trabajo de tesis están de acuerdo con resultados reportados previamente para otros aceites vegetales [7, 17]. Sin embargo, la frontera de fases de la región líquido-líquido-vapor a líquido-vapor para la mezcla aceite de coco + metanol ocurre a menores temperaturas, en comparación, por ejemplo, con el aceite de soja [17] y el aceite de girasol [7].

Tabla 4.6: Transiciones de fase de líquido+vapor a una sola fase, para el sistema metanol + aceite de coco, a dos relaciones molares metanol:aceite (25:1 y 40:1) y distintas densidades globales

Relación molar metanol:aceite	Densidad global ρ (g/mL)	T (K)	P (bar)
25:1	0.37	593	139
25:1	0.44	582	137
25:1	0.51	565	130
25:1	0.65	516	86
40:1	0.37	571	116
40:1	0.44	556	128
40:1	0.51	517	82
40:1	0.65	490	55

Asimismo, la adición de un 20 % p/p de ácidos grasos libres al aceite permite una reducción significativa de esta temperatura de transición. Menores concentraciones de FFAs (<10 % p/p) tienen un efecto escaso ó casi despreciable sobre las temperaturas de transición para evitar miscibilidad parcial en la fase líquida.

La Figura 4.14 muestra los valores de temperatura y presión a los que se observó la transición desde condiciones de equilibrio líquido-vapor a una sola fase

supercrítica, en los experimentos batch antes descritos. La figura también muestra las trayectorias isocóricas presión-temperatura determinadas experimentalmente en trabajos previos del grupo de investigación [6, 7], para dos densidades de masa global estudiadas (40:1 y 25:1). Estos resultados permiten asegurar un comportamiento monofásico de la mezcla reactiva para ambas relaciones molares, a una presión de operación del reactor continuo de 170 bar, independientemente de la temperatura.

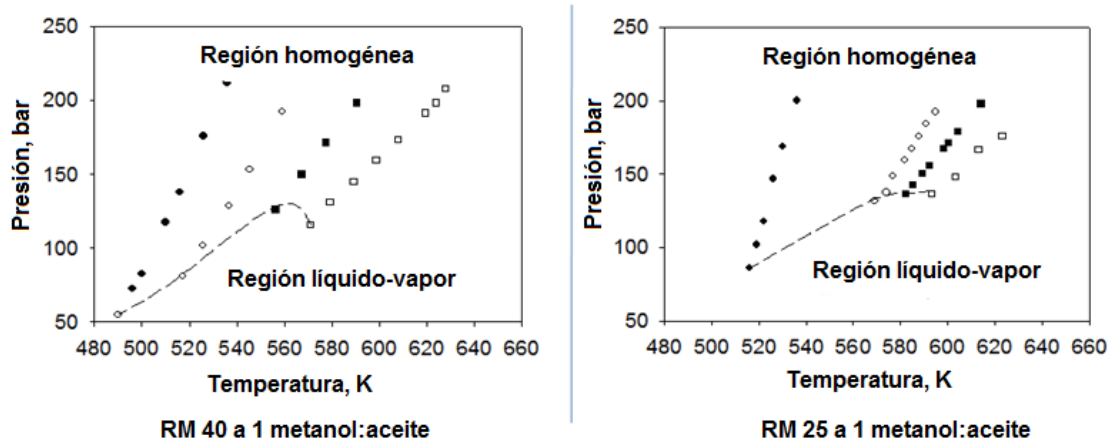


Figura 4.14: Comportamiento presión vs temperatura de las mezclas metanol + aceite de coco, para una relación molar metanol:aceite 40:1 y 25:1. Datos experimentales: líneas isocóricas a 0.37 g/cm^3 (□), 0.44 g/cm^3 (■), 0.51 g/cm^3 (○) y 0.65 g/cm^3 (●).

Cabe aclarar que, para las mezclas a las que se agregó ácido láurico, se asumió que las densidades de operación eran comparables a las del aceite de coco puro. Como el sistema mostró una mayor miscibilidad en presencia de ácido, se espera que las condiciones fijadas para el aceite sin acidificar, serán también válidas para el aceite acidificado.

4.6.2 Resultados obtenidos en la metanólisis de aceite de coco

La Tabla 4.7 muestra los resultados obtenidos en los ensayos experimentales de metanólisis de aceite de coco, expresados en términos de la fracción másica de metil-ésteres en la fase oleosa de los productos de reacción (FAMEs % p/p), medida por cromatografía gaseosa.

Como resultado general, se observa que el contenido de FAMEs varió entre un 28% p/p y un 98 % p/p, según los valores de la temperatura de reacción (T), la cantidad de ácidos grasos agregada al aceite de coco (FFAs) y el tiempo de reacción (t_r).

Tabla 4.7: Metanólisis supercrítica de aceite de coco. FAMEs% p/p obtenido en los productos para diferentes condiciones de operación del reactor continuo.

T (K)	RM	FFAs (% p/p)	t_r (min)	FAMEs % p/p
553	40	0	11	28
			21	53
			30	61
	40	10	12	42
			21	59
			32	84
	40	20	9	53
			21	87
			32	96
593	40	0	10	80
			20	91
			30	97
	40	10	10	97
			21	97
			30	98
	25	0	10	70
			20	86
			30	91
25	10	12	86	
		25	86	
		10	90	
25	20	16	94	
		35	96	

A 593 K y para tiempos de reacción mayores de 20 minutos, los resultados indican valores similares del rendimiento en FAMEs, cercanos al máximo. Se observa un efecto positivo de la adición de ácidos grasos libres al aceite: se reduce el tiempo de residencia necesario para producir una cierta cantidad de FAMEs (o se incrementa el porcentaje de FAMEs en los productos, para un dado tiempo de reacción). Asimismo, disminuye la temperatura necesaria para lograr un dado rendimiento.

Para una relación molar metanol:aceite de 40:1, la Figura 4.15 muestra los efectos del incremento de la temperatura y del contenido de FFAs a los 10 y 30 minutos de tiempo de reacción.

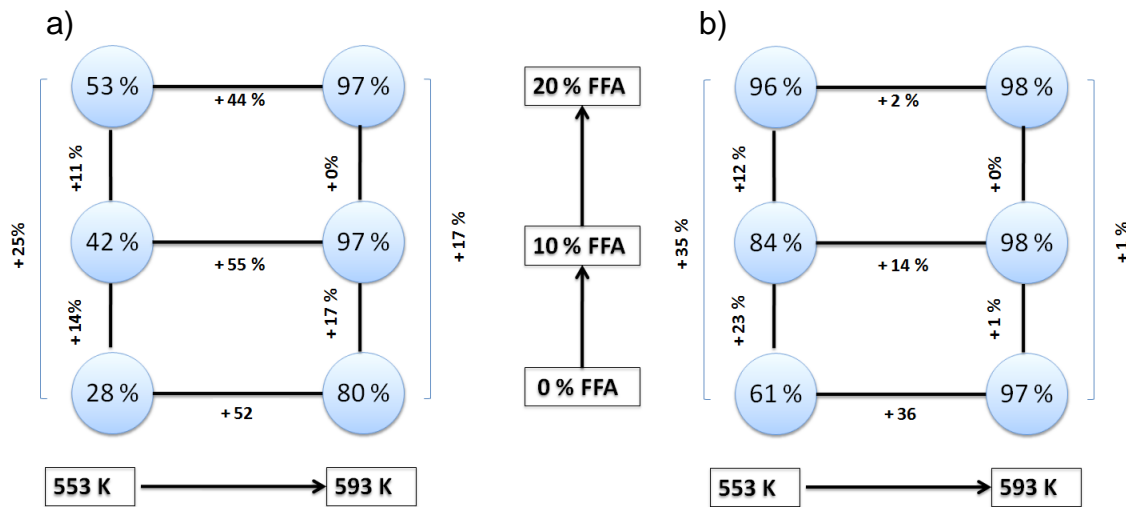


Figura 4.15: Efectos del cambio de temperatura y de adición de FFAs al aceite de coco, sobre la producción de FAMEs. Tiempo de reacción: a) 10 minutos b) 30 minutos. Relación molar metanol:aceite = 40:1

Puede observarse que la adición de 10% de FFAs produce un incremento en la concentración de FAMEs en los productos de reacción de +14% y +17% a 553 K y 593 K, respectivamente, para un tiempo de reacción de 10 minutos. Este

efecto positivo es aún más notable a 553 K y 30 minutos de tiempo de reacción, ya que una adición de 20% de FFAs en el aceite aumenta en +35% el contenido de FAMES en los productos de reacción, alcanzando más del 96 %.

Estos resultados también pueden ser analizados desde la Figura 4.16, donde se muestran los efectos de la temperatura y del agregado de FFAs sobre la cinética de la reacción de transesterificación. El efecto de la acidez del aceite sobre la producción de FAMES a 553 K se ve claramente en la Figura 4.16-A. En comparación con la metanólisis llevada a cabo sobre aceite de coco puro, se observa un incremento de +34% en el rendimiento de reacción a los 20 minutos. El efecto es también positivo a 593 K, temperatura a la que se registra una aceleración de la velocidad de reacción. En este caso se logra obtener un 97% de FAMES en los productos de reacción a los 10 minutos, mientras que para el aceite no acidificado se requieren 30 minutos. (Figura 4.16-B).

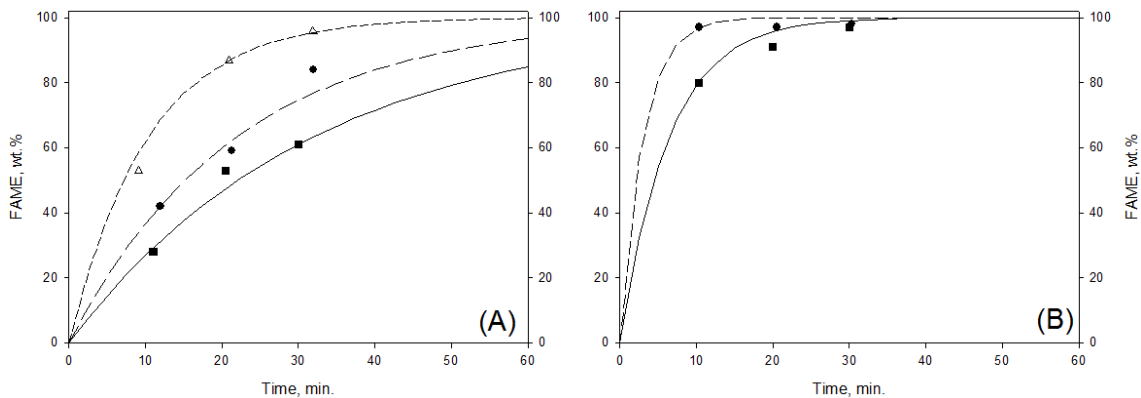


Figura 4.16: Efecto de la adición de FFAs al aceite vegetal, sobre la cinética de metanólisis supercrítica de aceite de coco, para una relación molar alcohol:aceite de 40:1. (A) Temperatura de reacción = 553 K, (B) Temperatura de reacción = 593 K. Símbolos: datos experimentales para (■) 0% FFAs, (●) 10% FFAs y (▲) 20% FFAs. Líneas: Modelo cinético de primer orden para una mejor visualización de los resultados.

Minami y Saka [5] observaron que la velocidad de hidrólisis de triglicéridos se incrementa con la producción de FFAs, por lo que dedujeron que éstos actúan como catalizadores ácidos para la reacción. Estos autores también argumentan que la disociación del ácido graso en metanol supercrítico tendría un efecto catalítico sobre la formación de FAMEs a través de la metil esterificación. Wang y col. [18], por su parte, investigaron el efecto de agregar pequeñas cantidades de ácidos orgánicos e inorgánicos durante la metanólisis supercrítica de aceite de soja. Los autores también concluyeron que la adición de un ácido orgánico actúa como catalizador en la reacción de transesterificación, siendo este efecto más notorio a temperaturas y presiones más bajas.

Tan y col. [19] investigaron la transesterificación supercrítica de aceite de palma con metanol. Los experimentos fueron llevados a cabo en un reactor batch, a una temperatura de 633 K, para una relación molar metanol:aceite de 30:1 y un tiempo de reacción de 20 minutos. Para estudiar el efecto de los FFAs sobre el rendimiento en biodiesel, los autores variaron el contenido de ácido palmítico en la mezcla reactiva entre 0% y 30 % p/p. Los resultados mostraron que el rendimiento en biodiesel se incrementó en las mezclas con mayor acidez, adjudicando este hecho a la formación de agua como subproducto de la esterificación del ácido palmítico, que promueve la hidrólisis de los triglicéridos y en consecuencia, incrementa el rendimiento de la reacción.

En los ensayos llevados a cabo en este trabajo de tesis se comprobó que el contenido de FAMEs se incrementa desde 53% p/p hasta un 87% p/p con la presencia de un 20% de FFAs en el aceite de coco, cuando la metanólisis se lleva a cabo a 553 K en 20 minutos de tiempo de residencia (ver Figuras 4.15 y 4.16). Esto también remarca el efecto catalítico reportado previamente [18, 19].

Para evaluar si es posible reducir la cantidad de metanol en la mezcla reactiva, se decidió llevar a cabo una serie de reacciones a 593 K, utilizando una relación molar metanol:aceite igual a 25:1 y agregando FFAs al aceite de coco. La Figura 4.17 muestra los resultados experimentales obtenidos en este estudio.

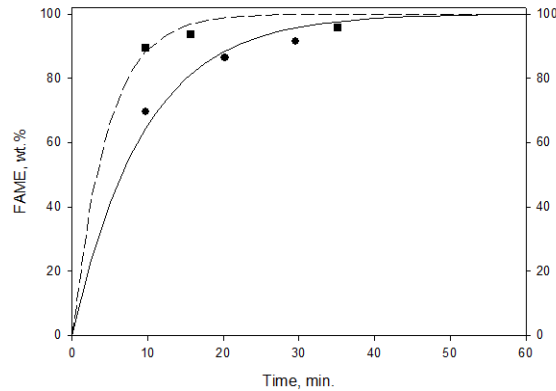


Figura 4.17: Metanólisis supercrítica de aceite de coco a 593 K, para una relación molar metanol:aceite igual a 25:1. Símbolos: datos experimentales para aceite de coco con (●) 0% FFAs y (■) 20% FFAs. Líneas: modelo de aproximación cinético de primer orden para una mejor visualización de los resultados.

En esta figura se puede observar que, trabajando con menor concentración de metanol, el agregado de un 20% de FFAs al aceite vegetal permite alcanzar más de un 95% de FAMEs en los productos de reacción, a los 30 minutos de tiempo de reacción. La producción de FAMEs se incrementó desde un 70 % p/p, hasta un 90 % p/p en aproximadamente 10 minutos. Por lo tanto, es posible reducir la cantidad de alcohol en el proceso, mediante la adición de FFAs al aceite vegetal ó bien directamente trabajando con aceites de baja calidad y alto contenido de FFAs.

El efecto del incremento de la temperatura fue evaluado para una relación molar metanol:aceite igual a 40:1. Esta variable fue el factor de mayor relevancia sobre la producción de FAMES. En la Figura 4.16 se muestran los efectos del incremento de la temperatura a los 10 minutos de tiempo de reacción, para diferentes contenidos de FFAs. Se puede ver que, sin la adición de FFAs, un incremento de 40K en la temperatura produjo un importante incremento del contenido de FAMES en los productos de reacción ($80\% - 28\% = 52\%$). La presencia de 10 % de FFAs produjo un efecto de la temperatura ligeramente más alto (55 %). Por otro lado se observó un efecto menor de la temperatura (de alrededor del 44%) al agregar un 20% p/p de FFAs al aceite vegetal, debido a que los valores de FAMES en los productos están cercanos al máximo rendimiento. Siguiendo un análisis similar para otros tiempos de reacción (20 y 30 minutos), se verificó también que hay una reducción en el valor absoluto del efecto del incremento de temperatura (ver Tabla 4.7).

Estos resultados sobre el efecto de la temperatura en la producción de FAMES están de acuerdo con trabajos previos de la literatura [8, 9]. La temperatura es el parámetro más crítico en la transesterificación. Durante la transesterificación de aceite de coco, trabajando con una relación molar metanol: aceite de 42:1, Bunyakiat y col. [9] encontraron que a los 7 minutos de tiempo de reacción la concentración de FAMES se incrementó desde 50% hasta 95% cuando la temperatura aumentó de 543 K a 623 K.

El efecto de la temperatura y el tiempo de reacción detallado anteriormente pueden analizarse en términos de la cinética de la alcoholólisis del aceite de coco, aplicando un modelo cinético de primer orden según se detalló en el inciso 4.3.

Aquí cabe aclarar que este análisis es sólo aplicable a los ensayos efectuados sin la adición de FFAs al aceite, ya que no se consideran reacciones múltiples.

La constante de velocidad de reacción k se obtuvo del ajuste de los datos experimentales obtenidos en los ensayos de metanólisis del aceite de coco, por minimización de los errores entre el contenido de FAMEs calculado con la cinética de primer orden y el experimental. La Figura 4.18 muestra los resultados obtenidos para las temperaturas de reacción de 553 K y 593 K, de los que se derivan valores de la constante cinética iguales a 0.032 min^{-1} y 0.127 min^{-1} , respectivamente. Aplicando la ecuación de Arrhenius, se obtiene una energía de activación de $E_a = 93.95 \text{ kJ/mol}$ de triglicérido.

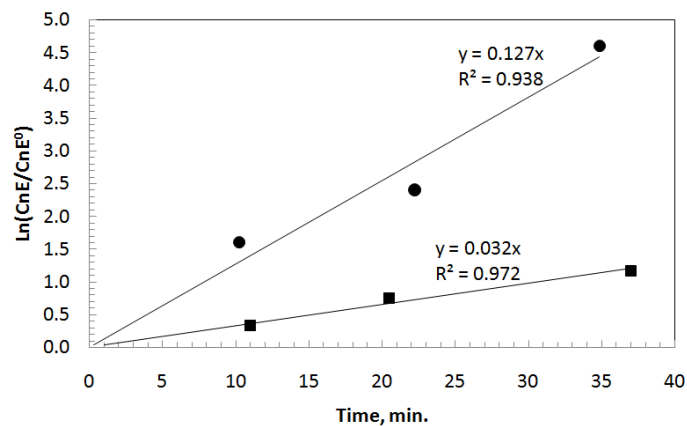


Figura 4.18: Constantes cinéticas de primer orden obtenidas para la transesterificación de aceite de coco con metanol supercrítico. Relación molar alcohol:aceite igual a 40:1. Símbolos: valores experimentales a 553 K (■) y 593 K (●).

La energía de activación es similar a los valores obtenidos por otros autores. Por ejemplo, Song et al. [4] obtuvieron un valor de energía de activación de 105 KJ/mol en la transesterificación de aceite de palma refinada con metanol supercrítico, usando relaciones molares 45:1 y 60:1 de alcohol a aceite y 5

minutos de tiempo de reacción. Wang y Yang [20] hallaron un valor de energía de activación de 92 KJ/mol para la transesterificación de aceite de soja con metanol a temperaturas entre 473 K y 533 K. Varma y Madras [21] en la síntesis supercrítica de metil ésteres obtuvieron valores de energía de activación de 35 KJ/mol para aceite de ricino y de 47 KJ/mol para aceite de lino.

Varma y Madras [21] compararon las constantes de velocidad de transesterificación con metanol supercrítico para diferentes aceites (coco, semilla de palma, palma, maní, soja, girasol y lino) a 573 K y 190-200 bar, con una relación molar de alcohol/aceite de 40 a 43:1. Los autores observaron que cuanto más bajo es el grado de insaturación del aceite, mayor es la constante de velocidad de reacción. Si comparamos la constante de velocidad obtenida en la etanólisis de aceite de girasol alto oleico a 593 K ($k=0.048 \text{ min}^{-1}$) vemos que es menor a la hallada en la metanólisis de aceite de coco a la misma temperatura ($k=0.127 \text{ min}^{-1}$). Estas observaciones están de acuerdo con los resultados obtenidos.

Los estudios realizados con aceite de coco acidificado resultan también de utilidad para el análisis de la producción de biodiesel a partir de aceites sin refinar o de materias primas de baja calidad, como el aceite usado.

4.7 Conclusiones

Se utilizó la ecuación de estado de Peng-Robinson para ajustar datos de densidad de mezclas alcohol + aceite, medidos previamente en el grupo de investigación utilizando la técnica isocórica [6,7]. El objetivo fue disponer de una

herramienta predictiva que permita calcular la densidad de las mezclas reactivas para distintas condiciones operativas del reactor de transesterificación.

De esta forma fue posible realizar un cálculo más realista de los tiempos de residencia en el reactor, liberando la habitual hipótesis de comportamiento ideal de las mezclas reactivas. Los cálculos permitieron observar desviaciones significativas en los valores del tiempo de residencia calculados bajo esta última hipótesis.

Se utilizó un modelo cinético de primer orden para representar la cinética del proceso de transesterificación, obteniéndose una buena concordancia entre los datos experimentales y los calculados. La variación de la constante cinética con la temperatura permitió calcular una energía de activación de 67.6 KJ/ mol triglicérido para la transesterificación de aceite de girasol con etanol absoluto, la cual es un 27% más baja que la calculada asumiendo comportamiento volumétrico de solución ideal.

Se llevaron a cabo reacciones de etanólisis supercrítica continua de aceite de girasol alto oleico con etanol absoluto. Los resultados se obtuvieron para una relación molar de etanol a aceite de 40:1, trabajando a tres temperaturas diferentes: 573 K, 593 K y 618 K.

Se estudió el efecto del agua en el proceso de etanólisis, utilizando etanol azeotrópico en la transesterificación. Los resultados fueron similares a los obtenidos en el proceso anhidro. Sin embargo, la velocidad de reacción resultó más alta en la transesterificación con etanol azeotrópico. Probablemente esto se debe a que la hidrólisis de los triglicéridos ocurre muy rápido a altas temperaturas

y los ácidos grasos producidos son fácilmente esterificados en presencia de etanol.

También se estudió la metanólisis supercrítica de aceite de coco de distintos grados de acidez (lograda con el agregado de distintas concentraciones de ácido láurico). Dada la falta de información en la literatura, en este caso debieron llevarse a cabo previamente estudios de comportamiento de fases que permitieran identificar las condiciones de homogeneidad de las mezclas.

Se determinó la temperatura mínima necesaria para evitar la miscibilidad líquida parcial, que está principalmente influenciada por la relación molar alcohol:aceite y la concentración de ácidos grasos en el aceite vegetal. La temperatura de transición del sistema reactivo desde la condición de equilibrio líquido-líquido-vapor a líquido-vapor, varió entre 393 K (para una relación molar metanol:aceite igual a 40:1) y 463 K (para una relación molar 25:1). La adición de un 20% p/p de ácido láurico al aceite de coco redujo la temperatura de transición a menos de 408 K, trabajando con la relación molar más baja. Estos datos resultan relevantes para establecer condiciones operativas adecuadas en los tanques de premezclado y recipientes intermedios de las plantas de producción de biodiesel con alcoholes supercríticos.

Se estudió el efecto de la temperatura y de la acidez sobre la alcoholólisis supercrítica. El efecto de la temperatura se evaluó a 553 K y 593 K, para diferentes contenidos iniciales de ácidos grasos en el aceite vegetal (0%, 10% y 20% p/p). Trabajando con aceite de coco puro, se alcanzó conversión completa de lípidos a metil ésteres a 593 K y 30 minutos de tiempo de reacción. El agregado de 10 % p/p de FFAs al aceite vegetal resultó en una reducción del

tiempo de residencia a 10 minutos, operando el reactor a la misma temperatura. También se encontró que la adición de 20 % p/p de FFAs al aceite de coco, permite obtener un 96% p/p de FAMEs a 553 K en 30 minutos de reacción. Para reducir la cantidad de alcohol utilizada en el proceso a una relación molar 25:1, es necesario emplear un 20% de ácidos grasos para obtener un 95 % P/P de FAMEs a 593 K en 25 minutos de reacción. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir que la velocidad de reacción es mayor en presencia de ácidos grasos. En términos generales, la adición de ácidos grasos permite reducir el tiempo de residencia, la temperatura y la cantidad de alcohol necesaria para obtener altas conversiones en la producción de FAMEs.

Estos resultados demuestran la factibilidad de procesar aceites ácidos o residuales en los procesos de transesterificación supercrítica.

4.8 Referencias

- [1] Pinnarat, T., Savage, P. E., Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 6801-6808.
- [2] Wen, D., Jiang, H., Zhang, K., Supercritical fluids technology for clean biofuel production, *Progress in Natural Science*, 19 (2009) 273-284.
- [3] Saka, S., Kusdiana, D., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel*, 80 (2001) 225-231.
- [4] Song, E.-S., Lim, J.-w., Lee, H.-S., Lee, Y.-W., Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol, *The Journal of Supercritical Fluids*, 44 (2008) 356-363.

- [5] Minami, E., Saka, S., Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process, *Fuel*, 85 (2006) 2479-2483.
- [6] Velez, A., Ingeniería del equilibrio entre fases de procesos de producción de biodiesel, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, (2011).
- [7] Velez, A., Hegel, P., Mabe, G., Brignole, E., Density and conversion in biodiesel production with supercritical methanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 7666-7670.
- [8] Sawangkeaw, R., Bunyakiat, K., Ngamprasertsith, S., A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001–2009), *The Journal of Supercritical Fluids*, 55 (2010) 1-13.
- [9] Bunyakiat, K., Makmee, S., Sawangkeaw, R., Ngamprasertsith, S., Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 812-817.
- [10] Silva, C., Weschenfelder, T., Rovani, S., Corazza, F., Corazza, M., Dariva, C., Oliveira, J. V., Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 5304-5309.
- [11] Vieitez, I., da Silva, C., Borges, G. R., Corazza, F. C., Oliveira, J. V., Grompone, M. A., Jachmanián, I., Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol– water mixtures, *Energy & Fuels*, 22 (2008) 2805-2809.
- [12] He, H., Wang, T., Zhu, S., Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process, *Fuel*, 86 (2007) 442-447.

- [13] Imahara, H., Minami, E., Hari, S., Saka, S., Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol, *Fuel*, 87 (2008) 1-6.
- [14] Lo, H. Y., Stiel, L. I., PVT Behavior of Ethyl Alcohol at Elevated Pressures and Temperatures, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 8 (1969) 713-718.
- [15] Halvorsen, J., Mammel Jr, W., Clements, L., Density estimation for fatty acids and vegetable oils based on their fatty acid composition, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70 (1993) 875-880.
- [16] Kusdiana, D., Saka, S., Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Bioresource Technology*, 91 (2004) 289-295.
- [17] Hegel, P., Mabe, G., Pereda, S., Brignole, E. A., Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 6360-6365.
- [18] Wang, C.-W., Zhou, J.-F., Chen, W., Wang, W.-G., Wu, Y.-X., Zhang, J.-F., Chi, R.-A., Ying, W.-Y., Effect of weak acids as a catalyst on the transesterification of soybean oil in supercritical methanol, *Energy & Fuels*, 22 (2008) 3479-3483.
- [19] Tan, K. T., Lee, K. T., Mohamed, A. R., Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction, *The Journal of Supercritical Fluids*, 53 (2010) 88-91.
- [20] Wang, L., Yang, J., Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol, *Fuel*, 86 (2007) 328-333.

- [21] Varma, M. N., Madras, G., Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 1-6.

CAPÍTULO 5

Etanólisis e Hidrólisis de Borrás de Aceites Vegetales

Como ya se discutiera, el costo de la materia prima es uno de los factores que más afecta la economía del proceso de producción de biodiesel a partir de aceites vegetales. Por otra parte, el extraordinario incremento de la producción mundial de estos aceites ha impactado no sólo en el mercado de los aceites sino también en el de los subproductos obtenidos durante el proceso de refinado. Aunque los residuos derivados de los procesos de desgomado y desodorizado de aceites contienen productos de alto valor agregado (fosfolípidos y fitoesteroles, respectivamente) su costo está disminuyendo, constituyéndose a veces en residuos y generando problemas de manejo y disposición final de los mismos.

El aceite de soja en particular tiene un alto contenido de fosfolípidos, por lo que genera un importante volumen de borras o gomas durante el proceso de desgomado. Hoy en día una pequeña fracción de estas gomas es utilizada para recuperar productos de alto valor agregado, tal como lecitina, mientras que en su mayoría se las utiliza como ingrediente de alimentos para animales. Sin embargo, comparada con las borras de otros aceites vegetales, las borras de soja son de baja calidad, debido a su alto contenido de agua y en consecuencia bajo valor nutritivo. Por otra parte, el proceso de recuperación de aceite y/o fosfolípidos de estas borras es complejo, requiriéndose grandes volúmenes de solvente para salvar los problemas de escasa fluidez, alta adherencia y viscosidad de las mismas.

Por este motivo resulta de interés estudiar el aprovechamiento de las borras obtenidas durante el proceso de desgomado de aceites, como materia prima de bajo costo para la producción de biodiesel. Las borras contienen aproximadamente un 45% en peso de agua, 25% de aceite y 30% de fosfolípidos. La presencia de un alto contenido de agua torna inviable la ruta alcalina tradicional de producción de biodiesel. Por el contrario, el proceso de transesterificación supercrítica resulta una opción interesante para esta fuente no-tradicional de bajo costo.

En este capítulo se reportan los resultados obtenidos en ensayos de transesterificación e hidrólisis de borras de aceites de girasol y soja.

5.1 Etanolisis supercrítica de borras de aceite de girasol

Se utilizaron borras provenientes del proceso de desgomado de aceite de girasol, provistas por la Compañía Oleaginosa Moreno (Bahía Blanca, Argentina).

La Tabla 5.1 muestra los resultados obtenidos en la caracterización de las gomas, siguiendo el procedimiento detallado en el apéndice A inciso 1 al final de esta tesis. Se reportan humedad inicial, material insoluble en hexano y acetona y perfil de lípidos (ácidos grasos y fosfolípidos). PC, PE, PA y PI representan, respectivamente, fosfatidil colina, fosfatidil etanolamina, ácido fosfatídico y fosfatidil inositol.

En las reacciones de transesterificación se usó etanol absoluto (Fisher, 99.5%) como reactivo. El equipo utilizado en estos ensayos fue el reactor batch descrito en el inciso 2.2.1 del capítulo 2.

Tabla 5.1: Composición de las borras de aceite de girasol

Humedad (kg/kg)		Material insoluble en hexano (g/kg)		Material insoluble en acetona (g/kg)		Triglicéridos (g/kg)	
510 ± 40		4 ± 1		296 ± 62		190 ± 12	
Fosfolípidos (Área cromatográfica %)				Ácidos grasos (Área cromatográfica %)			
PC	PE	PA	PI	C16:0-C16:1	C18:0-C18:1-C18:2		
58	21	4	17	15	85		

Para realizar el estudio experimental de etanolisis de borras de girasol (SOGs) se optó por un diseño factorial completo a dos niveles, con dos réplicas, para estimar el error experimental. Este tipo de diseño requiere de relativamente pocos experimentos elementales por cada factor y, aunque no permite explorar una amplia región del espacio de factores, puede indicar tendencias y definir una dirección hacia futuros estudios [1].

A fin de analizar los efectos de las distintas variables o factores sobre el proceso de alcoholisis de borras, se tuvieron en cuenta los numerosos antecedentes existentes en la literatura sobre alcoholisis supercrítica de aceites vegetales, seleccionándose las variables que ejercen mayor influencia sobre el rendimiento de la reacción [2,3]. Los factores estudiados fueron tres: temperatura, tiempo de reacción y concentración inicial de alcohol. Cabe aclarar que en los resultados reportados, el tiempo de reacción se contó arbitrariamente a partir del momento en que el reactor alcanzó la temperatura de trabajo.

Se analizaron dos variables de respuesta: i) contenido de lípidos en los productos de reacción, expresado como porcentaje en peso del material soluble en hexano (variable designada como Y1) y ii) rendimiento en etil-ésteres de ácidos grasos (FAEE), definido como la fracción másica de ésteres en los productos de

reacción no volátiles, respecto de la masa de lípidos neutros y polares alimentados al reactor (variable designada como Y2).

Se utilizaron dos diseños estadísticos de experimentos. En el primero, se evaluó el efecto de la temperatura (T), tiempo de reacción (t) y exceso de etanol, sobre la etanolisis de las gomas (SOGs) originales. Las condiciones de operación fueron seleccionadas de acuerdo a trabajos previos sobre transesterificación de aceites vegetales con alcoholes supercríticos [2,3]. La temperatura se fijó en 280°C y 320°C, el tiempo de reacción en 20 y 50 minutos y la concentración de etanol en 50% y 80% p/p.

El segundo análisis estadístico fue llevado a cabo a condiciones moderadas (280°C) y baja concentración de etanol (50% p/p), aplicando un pretratamiento de secado de las SOGs a 70°C a fin de reducir su contenido de agua desde aproximadamente 50% en peso hasta 35% y 2.4 %.

5.1.1. Resultados de la etanolisis de SOGs

A fin de trabajar bajo condiciones de homogeneidad de fases, y tomando como referencia el trabajo de Velez y col.[4, 5], se seleccionó una densidad global de $\rho = 0.4 \text{ g/cm}^3$.

Finalizada la reacción, el exceso de alcohol, agua y compuestos volátiles fueron evaporados a 343 K bajo corriente de nitrógeno, determinándose gravimétricamente la masa total de productos no-volátiles.

Para evaluar la posible presencia de triglicéridos y fosfolípidos en el producto final de la reacción, se procedió a analizar cualitativamente el producto no-volátil total obtenido en algunas corridas. Para ello se utilizó GC-MS y HPLC.

Como resultado se obtuvo que tanto los triglicéridos como los fosfolípidos inicialmente presentes en la materia prima no se hallaban en el producto de reacción.

El análisis por GC-MS dio como resultado que los principales componentes eran etil ésteres y ácidos grasos, detectándose monoglicéridos y diglicéridos en menores cantidades. A título de ejemplo, la Tabla 5.2 muestra los resultados obtenidos por GC-MS para una de las corridas experimentales

Tabla 5.2: Análisis GC-MS de la fracción no-volátil de los productos de la alcoholisis supercrítica de borras de aceite de girasol

Componentes	t _r (min)	Area relativa%
Etil palmitato	17.87	12.30
Ácido hexadecanoico	18.43	2.39
Etil linoleato	19.77	11.32
Etil oleato	19.83	55.25
Etil estearato	20.08	6.29
Ácido Octadecanoico	20.55	1.68
Bis(2-etilhexil) adipato	22.00	1.53
Monopalmitin	23.60	5.19
Monolein	24.92	1.22
β-Sitosterol	29.13	2.84

En la Figura 5.1, por su parte, se comparan cromatogramas HPLC de la fracción insoluble en acetona de las borras, con el perfil característico de fosfolípidos (Figura 5.1.a) y un cromatograma de la fracción soluble en hexano de los productos de reacción no-volátiles (Figura 5.1.b). Como puede observarse, no se detecta presencia de fosfolípidos y/o derivados luego de la etanolisis supercrítica.

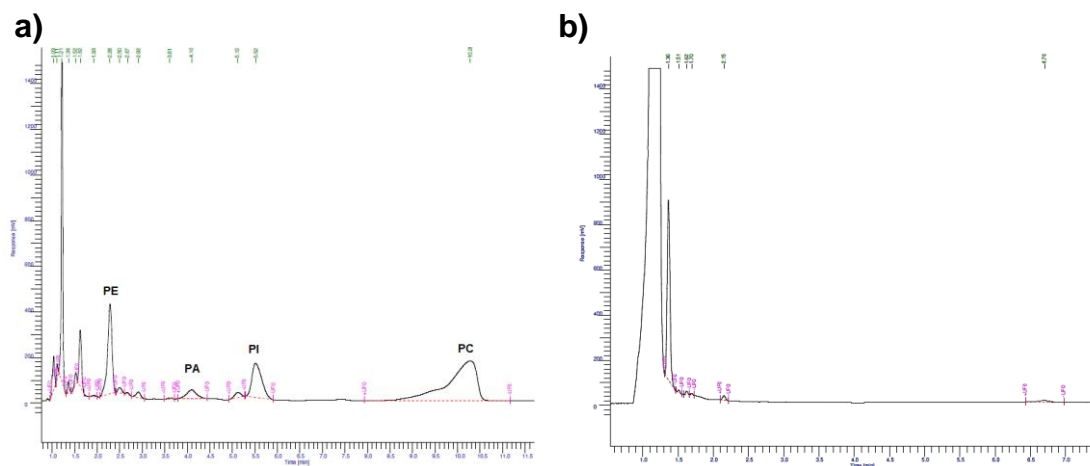


Figura 5.1: Cromatogramas HPLC: a) de la fracción insoluble en acetona de las SOGs (PE: Fosfatidil colina, PA: Ácido Fosfatídico, PI: Fosfatidil inositol, PC: Fosfatidil colina); b) de la fracción soluble en hexano de los productos no volátiles de la etanólisis supercrítica de SOGs.

En todas las corridas se dividió el producto total de la reacción en dos fracciones: solubles en hexano y sustrato insoluble. Para ello, una muestra de productos no volátiles de aproximadamente 130 mg (pesada en balanza analítica) se cargó en tubos de vidrio con tapas a rosca de teflón y se trató con 25 ml de n-hexano. Los tubos fueron centrifugados a 5000 RCF durante 30 min, y 8 ml de la capa superior de solvente conteniendo una parte de los productos oleosos (identificados como LP), fueron transferidos a un vial de 10 ml y almacenados a -18°C para su posterior análisis.

Después de evaporar el solvente de esta muestra a 60°C bajo corriente de nitrógeno, se pesó la fracción LP en una balanza Sartorius CP 224S (precisión de ± 0.1 mg) y se procedió a analizar su composición por cromatografía gaseosa.

La Tabla 5.3 reporta los resultados de los ensayos efectuados de acuerdo al diseño de experimentos. En todas las corridas experimentales se observa un incremento en la cantidad de material insoluble en hexano, que pasa de un 0.4%

en la materia prima original a alrededor de un 20% a 25% después de la etanolisis.

El rendimiento máximo en etil ésteres (expresado en términos de la variable Y2) fue del 55% en peso. Es importante remarcar que el rendimiento teórico máximo de FAEE sería de un 87% en peso, teniendo en cuenta la fracción total de lípidos en la materia prima, incluyendo triglicéridos y fosfolípidos.

Tabla 5.3: Resultados de los ensayos experimentales de alcoholisis directa de SOGs (promedio de dos réplicas).

Ensayo	T _f (°C)	Etanol (% p/p)	t (min)	Agua/EtOH (base molar)	Y ₁ %	Y ₂ %	FFA%
1	280	50	20	1.3	72.4	22.8	49
2	320	50	20	1.3	75.8	42.2	37
3	280	80	20	0.3	80.2	32.6	24
4	320	80	20	0.3	82.5	50.9	16
5	280	50	50	1.3	80.8	37.4	40
6	320	50	50	1.3	77.9	41.9	39
7	280	80	50	0.3	75.6	43.4	21
8	320	80	50	0.3	79.2	55.3	13

Y1 = productos de reacción solubles en hexano; Y2 = rendimiento de FAEE; FFA = contenido relativo de ácidos grasos libres a etil ésteres de ácidos grasos ($\text{Area}_{\text{FFA}}/(\text{Area}_{\text{FFA}} + \text{Area}_{\text{FAEE}})$)

En la Tabla 5.4 se muestran los efectos de la temperatura, concentración de etanol y tiempo de reacción, así como la interacción cuadrática entre éstas, sobre las variables de respuesta: material soluble en hexano (Y1%) y rendimiento en FAEE (Y2%). También se indican las desviaciones estándar calculadas desde el diseño estadístico para las dos réplicas [1].

Tabla 5.4: Efectos principales estimados para las variables de respuesta Y1 (productos de reacción solubles en hexano) e Y2 (rendimiento de FAEE)

	Productos solubles en hexano (Y1%)	Rendimiento de FAEE, (Y2%)
Promedio	77.12 ± 0.97	40.5 ± 0.80
Efectos principales:		
Temperatura (T)	2.48 ± 1.95	13.77 ± 1.60
% etanol (E)	5.24 ± 1.95	10.76 ± 1.60
Tiempo de reacción (t)	-1.52 ± 1.95	8.20 ± 1.60
Interacción de dos factores		
T·E	1.98 ± 1.95	2.2 ± 1.60
T·t	-1.35 ± 1.95	-4.06 ± 1.60
E·t	-4.24 ± 1.95	1.75 ± 1.60

El valor promedio de los productos de reacción solubles en hexano (Y1=77.12 % p/p) obtenido para el total de ensayos, es un resultado representativo de los límites experimentales determinados para esta variable de respuesta (72% p/p < Y1 < 83 % p/p).

Las variables estudiadas y su interacción cuadrática no resultaron tener un efecto significativo sobre Y1, de acuerdo a las desviaciones estadísticas. Como se observa en la Tabla 5.4, sus efectos no son estadísticamente mayores que las incertezas asociadas a su determinación. En el rango experimental estudiado, la temperatura y el tiempo de reacción no mostraron una influencia significativa sobre los productos de reacción solubles en hexano. La concentración de etanol, por su parte, mostró un efecto menor sobre esta variable, con un efecto positivo (E = 5.24 ± 1.95). El incremento de la fracción soluble en hexano con la concentración de etanol en el sistema puede relacionarse con la miscibilidad

parcial de triglicéridos y fosfolípidos en etanol a temperaturas inferiores a los 130°C [6]. Cuanto mayor sea la cantidad de etanol cargada al reactor, mayor será la cantidad de triglicéridos y fosfolípidos solubilizados; por ende será menor la cantidad de lípidos que están en contacto directo con las paredes del reactor, sujetos a una degradación parcial durante el período de calentamiento.

Por su parte, las tres variables mostraron tener un efecto significativo sobre la producción de FAEE (variable de respuesta Y2). La temperatura es la más importante de estas variables, con un efecto positivo ($T=13.77$). Un incremento de la temperatura final de reacción en el proceso supercrítico produjo un incremento significativo en el rendimiento de FAEE. Respecto de las interacciones cuadráticas ($T \cdot E$, $T \cdot t$ y $E \cdot t$), éstas muestran valores similares a las respectivas desviaciones estadísticas, lo que indica que los efectos de interacción cuadrática resultan despreciables desde un punto de vista estadístico.

La Figura 5.2 muestra el rendimiento de FAEE (variable de respuesta Y2 en la Tabla 5.3) en función del tiempo de reacción, para las concentraciones de etanol inicial (50 y 80% p/p) y para las dos temperaturas finales de reacción estudiadas (280°C y 320°C). Cabe destacar que el tiempo en los ensayos se cuenta a partir de que el reactor alcanza la temperatura de operación fijada.

Un incremento en la concentración de etanol y en la temperatura aumenta el rendimiento de FAEE. Además, el efecto de la concentración de etanol es más importante a la temperatura más alta, donde una carga inicial de 80% p/p de etanol produjo un rendimiento cercano al 60%.

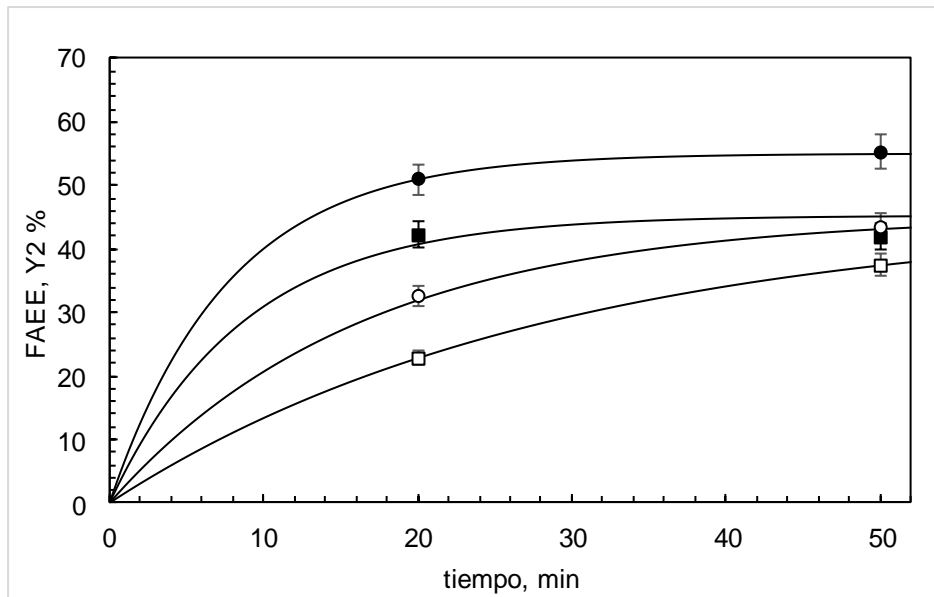


Figura 5.2: Rendimiento de FAEE a diferentes temperaturas y relación másica etanol:goma. Datos experimentales: a 320°C (● 80 %p/p y ■ 50 % p/p) y 280°C (○ 80% p/p y □ 50%p/p). Las líneas entre los puntos experimentales fueron trazadas para una mejor visualización de la tendencia en el rendimiento de FAEE con las condiciones operativas.

El efecto de la temperatura sobre la transesterificación de aceites vegetales con alcoholes supercríticos ha sido previamente reportada por varios autores [2,3]. Valle y col. [7] reportan un rendimiento del 95% de FAEE en la transesterificación de aceite de nabo forrajero con etanol supercrítico a 325°C, trabajando con una relación molar etanol:aceite igual a 42:1 y 15 minutos de tiempo de reacción. Para estas mismas condiciones, el rendimiento en FAEE cayó a un 72% trabajando a 300°C. Estas observaciones están de acuerdo con los resultados reportados en esta tesis.

Por otra parte, la relación molar alcohol:aceite también afecta la reacción de transesterificación. En la práctica se utiliza un exceso de alcohol para desplazar la reacción reversible hacia la formación de productos, de manera de obtener

más FAEE. Pinnarat y Savage [2] han demostrado que un incremento en la relación molar alcohol:aceite produce un notable incremento en el contenido final de ésteres. En la transesterificación de aceite de coco y aceite de palma, Bunyakiat y col. [8] encontraron que la conversión se duplica aproximadamente cuando la relación molar alcohol:aceite se incrementa de 6:1 a 42:1.

Una relación molar etanol:lípidos más alta también reduce la temperatura crítica de la mezcla, por lo que permite alcanzar condiciones de reacción homogéneas a temperaturas más moderadas. Hegel y col. [9] mostraron que la temperatura crítica de mezclas de triglicéridos y alcoholes disminuye de 325°C a 300°C cuando la relación molar alcohol:aceite se incrementa desde 40:1 a 50:1. Por lo tanto, a medida que se utiliza una mayor cantidad de alcohol se logran conversiones más altas, aunque eventualmente se alcanza un punto en el que el agregado de más alcohol no ayuda a acelerar la reacción debido a la dilución de los lípidos en la mezcla reactiva. En este trabajo de tesis se encontró que un incremento en la concentración de etanol desde 50% p/p hasta 80% p/p produjo un aumento en el contenido de FAEE del 32% a 320°C y del 16% a 280°C.

5.1.2. Resultados etanolisis de SOGs pretratadas

Como se observa en la Tabla 5.1, las gomas de aceite de girasol utilizadas en los ensayos experimentales tienen un contenido de agua del 50% en peso. El agua desempeña un papel muy importante en la reacción de transesterificación. Si bien trabajos previos de la literatura han demostrado que la presencia de agua no dificulta la reacción de transesterificación supercrítica, como sí lo hace en la

síntesis catalítica [10, 11], estos trabajos no han evaluado un contenido de agua tan elevado como el de las borras.

Los resultados obtenidos en los ensayos efectuados sobre las borras originales muestran un contenido importante de ácidos grasos libres en los productos de reacción. La última columna de la Tabla 5.3 reporta los porcentajes de ácidos grasos libres presentes en los productos de reacción, obtenidos a partir de las respectivas áreas cromatográficas de los ácidos grasos libres y de los etil ésteres. En general, cuanto más bajo es el contenido de ésteres, mayor es la concentración de ácidos grasos libres en los productos.

La Tabla 5.3 muestra que el contenido de ácidos grasos se incrementa a 280°C y este incremento es aún más significativo para la concentración de etanol de 50% p/p. La tabla también reporta la relación molar inicial agua:etanol. Como se puede observar, en los ensayos con alta relación molar agua:etanol se obtiene un producto final con más alto contenido de ácidos grasos libres.

Dado que la reacción de esterificación es también reversible, la presencia de agua desplaza la reacción hacia la formación de ácidos. Por lo tanto parecería recomendable efectuar un pretratamiento de secado de la borra cruda.

La borra de girasol húmeda fue sometida a un proceso de secado a 70°C en un horno de vacío, a fin de reducir el contenido de agua del material a ser sometido a etanólisis supercrítica.

Se estudiaron dos niveles de deshidratación, reduciendo el contenido de agua en las borras hasta un 35% p/p y un 2.4% p/p. Por otra parte, el contenido de etanol en la mezcla reactiva se mantuvo constante en el valor más bajo (50% p/p), lo que significa que la relación molar etanol:lípidos (ELR) también se redujo.

En los ensayos efectuados con borras conteniendo un 35% p/p de agua, la ELR fue de 28:1, mientras que en los experimentos con borras deshidratadas hasta un 2.4 % de humedad, el ELR fue de 19:1.

De acuerdo a resultados previos publicados en la literatura, cuanto más baja es la relación molar alcohol:aceite, más bajo es el rendimiento en ésteres [2,3].

La Tabla 5.5 muestra los resultados del diseño factorial completo con dos variables, manteniendo fijos en 50% p/p y 280°C, los valores de la concentración de etanol y de la temperatura, respectivamente. A efectos del análisis, se incluyeron en la tabla las corridas bajo condiciones equivalentes de las borras sin pretratamiento. Como puede observarse en esta tabla, la presencia de ácidos grasos en los productos de reacción es más baja, en comparación con los resultados previos obtenidos para un contenido de agua en las borras del 50% p/p. Esto es más evidente en los ensayos efectuados con un 2.4% p/p de agua en la materia prima.

Los productos de reacción solubles en hexano (Y1%) muestran un comportamiento similar respecto de los experimentos previos con borras conteniendo un 50% p/p de agua. En los nuevos ensayos el valor medio hallado para el contenido de material soluble en hexano fue del 78.8 % p/p y los dos factores estudiados (contenido de agua y tiempo de reacción) tuvieron una baja influencia, con un valor negativo, como se muestra en la Tabla 5.6.

El análisis del contenido de ésteres en los productos de reacción muestra que la remoción de agua del sistema produce un incremento en el rendimiento de FAEE. En los experimentos realizados con el material deshidratado, llevados a cabo a la temperatura más baja estudiada (280°C), el valor medio de ésteres

obtenido fue del 47.9%, que resulta mayor al obtenido con un 50% de humedad en la materia prima a esta misma temperatura.

Tabla 5.5: Influencia del pretratamiento de secado en la etanolisis supercrítica de borras de aceite de girasol. Temperatura = 280°C, Contenido de etanol = 50%p/p

Ensayo	t (min)	Agua (% p/p)	Y ₁ %	Y ₂ %	FFA%	Agua/EtOH (base molar)
1 ^{ep}	20	51	72.4	22.8	49	1.3
2 ^{ep}	50	51	80.8	37.4	40	1.3
1	20	35	80.7	42.3	25	0.9
2	50	35	78.8	46.9	25	0.9
3	20	2.4	82.2	51.4	9	0.1
4	50	2.4	73.9	51.0	9	0.1

Y₁ = productos de reacción solubles en hexano; Y₂ = rendimiento de FAEE; FFA% = porcentaje de ácidos grasos libres = FFA/(FFA +FAEE). Supraíndice ep indica corridas del estudio previo.

Tabla 5.6: Efectos principales estimados para las variables de respuesta Y₁ (productos de reacción solubles en hexano) e Y₂ (rendimiento a FAEE)

	Material soluble en hexano, Y ₁ %	Rendimiento en ésteres de ácidos grasos, Y ₂ %
Promedio	78.9 ± 1.2	47.9 ± 0.9
Efectos principales:		
Tiempo de reacción (t)	-3.85 ± 2.3	3.1 ± 1.7
Contenido de agua(W)	-3.85 ± 2.3	5.4 ± 1.7
Interacción de 2 factores		
(t·W)	1.4 ± 2.3	0.3 ± 1.7

La Figura 5.3 muestra la influencia del proceso de secado en la reacción. Aquí puede observarse el rendimiento de FAEE en función del tiempo a 280°C, para los tres contenidos de agua en las SOGs estudiadas en este trabajo. En la etanólisis de gomas deshidratadas el rendimiento de FAEE es casi constante después de 20 min de tiempo de reacción. De acuerdo a los efectos estudiados en el diseño experimental (ver Tabla 5.6), el tiempo muestra una baja influencia en el proceso de etanólisis de SOGs sometidas al pretratamiento de secado. Para estas SOGs un tiempo de reacción de aproximadamente 20 minutos es suficiente para obtener el rendimiento máximo de FAEE a 280°C.

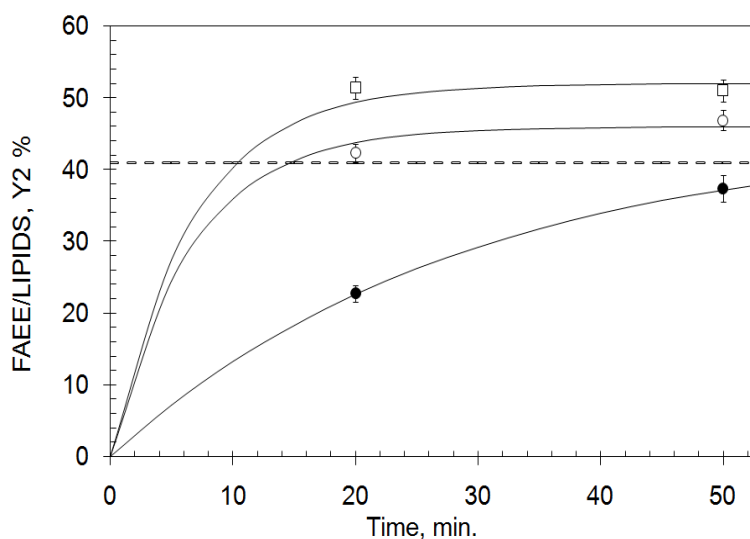


Figura 5.3: Rendimiento de FAEE en las reacciones llevadas a cabo a 280°C y 50% p/p de etanol. Datos experimentales: (□) 2.4%, (○) 35%, (●) 50% de contenido de agua en las borras. Las curvas fueron incluidas para una mejor visualización de la tendencia en el rendimiento de FAEE. La línea punteada corresponde al máximo rendimiento de FAEE obtenido si sólo reaccionaran los triglicéridos de las SOGs.

El factor más importante para la variable de respuesta Y2 es el contenido de agua ($W = 5.4 \pm 1.7$) y se muestra que una reducción en esta variable produce un incremento en el rendimiento de FAEE. Los resultados son más evidentes

cuando son comparados con los ensayos previos a 280°C para borras con 50% de contenido de agua (ver Figura 5.4). Por ejemplo, para un tiempo de reacción de 20 minutos el rendimiento en FAEE del material con 50% de agua fue del 23%, mientras que el correspondiente a borras parcialmente deshidratadas hasta un 35% de agua fue del 43.8%.

La Figura 5.3 muestra también, con línea de puntos, el rendimiento teórico máximo que es posible alcanzar si sólo son transformados los lípidos neutros (triglicéridos). Este valor es más bajo que el rendimiento alcanzado, lo que significa que una fracción de los ésteres recuperados resulta de la reacción de los lípidos polares (fosfolípidos). Es importante remarcar que si bien la lecitina tiene un alto valor agregado, la producción actual está muy por encima de la demanda del mercado. Por esta razón, el método desarrollado resulta una alternativa simple para recuperar el aceite ocluido en las borras.

La remoción de agua del sistema también produjo una mejora en la cinética de la reacción. Comparando las Figuras 5.2 y 5.3 se observa que se alcanzaron velocidades similares a 280°C con las SOGs deshidratadas y a 320°C sin el pretratamiento de secado, con un rendimiento del 50% en 20 minutos. La transesterificación de triacilgliceroles en presencia de agua exhibe un comportamiento similar [11].

Es importante destacar que, si bien el secado previo de las borras incrementa la producción de ésteres, representa también un incremento en el número de equipos requeridos en el proceso de etanolisis. No obstante, puede contribuir a reducir el consumo de energía, ya que la reacción se lleva a cabo a una temperatura superior a la requerida para evaporar el agua. Además, también

reduce la relación etanol:lípidos, que contribuye efectivamente a reducir los costos operativos.

5.2. Hidrólisis de borras de aceite de soja

Los resultados obtenidos en la etanolisis de borras motivaron el estudio que se presenta a continuación. En primer lugar se desea evaluar en forma desacoplada, la reacción de hidrólisis que se observó que ocurre en forma simultánea a la transesterificación. Por otra parte, la hidrólisis también puede ser una alternativa para recuperar la materia grasa contenida en las borras. Este camino de reacción es ampliamente estudiado para el procesamiento de biomasa, utilizando tanto agua supercrítica como subcrítica [12], por lo que puede resultar una alternativa interesante para la producción de ácidos grasos. Las reacciones con agua supercrítica se suelen utilizar en el procesamiento de materiales difíciles de degradar, que no es el caso de las borras. Por esta razón en esta tesis, se elige llevar a cabo la reacción operando bajo condiciones subcríticas.

La Tabla 5.7 muestran los resultados obtenidos por diferentes autores en la hidrólisis subcrítica de aceites vegetales. A las temperaturas de reacción y concentraciones de agua estudiadas, se puede observar una conversión casi completa de los triacilgliceroles a FFAs y glicerol. Esta revisión bibliográfica resulta de utilidad para fijar condiciones de operación que permitan luego una comparación de resultados.

Tabla 5.7: Resultados reportados en la literatura de hidrólisis de diferentes aceites con agua subcrítica.

Aceite	T (K)	P (bar)	H ₂ O /aceite (% P/P)	tiempo (min)	FFA (%)	Ref.
Soja refinado	543	-	88	20	>97	[13]
Soja hidrogenado	553	-	88	15	>97	[13]
Lino	553	-	88	20	>97	[13]
Lino	533	-	88	69	>97	[13]
Coco	543	-	88	15	>97	[13]
Soja refinado	611	131	83	14.8	99	[14]
Girasol	623	200	54	15	92.8	[15]
Maíz	553	-	87	40	100	[16]
Colza	543	200	54	60	90	[17]

En esta oportunidad se utilizaron borras provenientes del proceso de desgomado de aceite de soja, también provistas por la Compañía Oleaginosa Moreno (Bahía Blanca, Argentina).

La Tabla 5.8 muestra los resultados de los ensayos de caracterización de estas borras, reportando contenido de humedad, contenido de material insoluble en hexano y acetona y perfil de lípidos (ácidos grasos y fosfolípidos).

Tabla 5.8: Caracterización de las gomas de aceite de soja: contenido de humedad, material insoluble en hexano y acetona, perfil de lípidos (fosfolípidos y ácidos grasos).

Humedad (g/kg)		Material insoluble en hexano (g/kg)		Material insoluble en acetona (g/kg)		Triglicéridos (g/kg)	
410 ± 40		4 ± 1		346 ± 62		240 ± 12	
Fosfolípidos (Área cromatográfica %)				Ácidos grasos (Área cromatográfica %)			
PC	PE	PA	PI	C16:0-C16:1	C18:0-C18:1-C18:2		
46	28	10	16	19	81		

Las reacciones de hidrólisis se llevaron a cabo en el mismo reactor batch empleado en la etanolisis de borras de aceite de girasol. En este caso se utilizó agua destilada como reactivo.

5.2.1 Ensayos preliminares de hidrólisis de borras

Teniendo en cuenta la revisión reportada por Holliday y col. [13] sobre hidrólisis de aceites en condiciones supercríticas y subcríticas, se seleccionaron condiciones típicas para llevar a cabo las reacciones de hidrólisis. En los primeros ensayos realizados, el agua y las borras fueron alimentadas al reactor como una mezcla heterogénea debido a la alta inmiscibilidad que presentan las grasas en agua.

Los productos de reacción recuperados en la fase hexano fueron principalmente ácidos grasos, monoglicéridos, diglicéridos y una pequeña cantidad de triglicéridos. En la Figura 5.4 se muestra un cromatograma típico de una muestra de la fracción soluble en hexano del producto de la hidrólisis. Además de los compuestos mencionados, también se observa un compuesto desconocido (pico entre C14 y C16). La muestra también fue analizada por GC-MS, pero lamentablemente no fue posible identificar dicho compuesto en la librería de espectros de masa NIST/EPA/NIH [18]. Por otra parte, las pruebas de material insoluble en acetona efectuada sobre los productos solubles en hexano, mostraron ausencia de fosfolípidos.

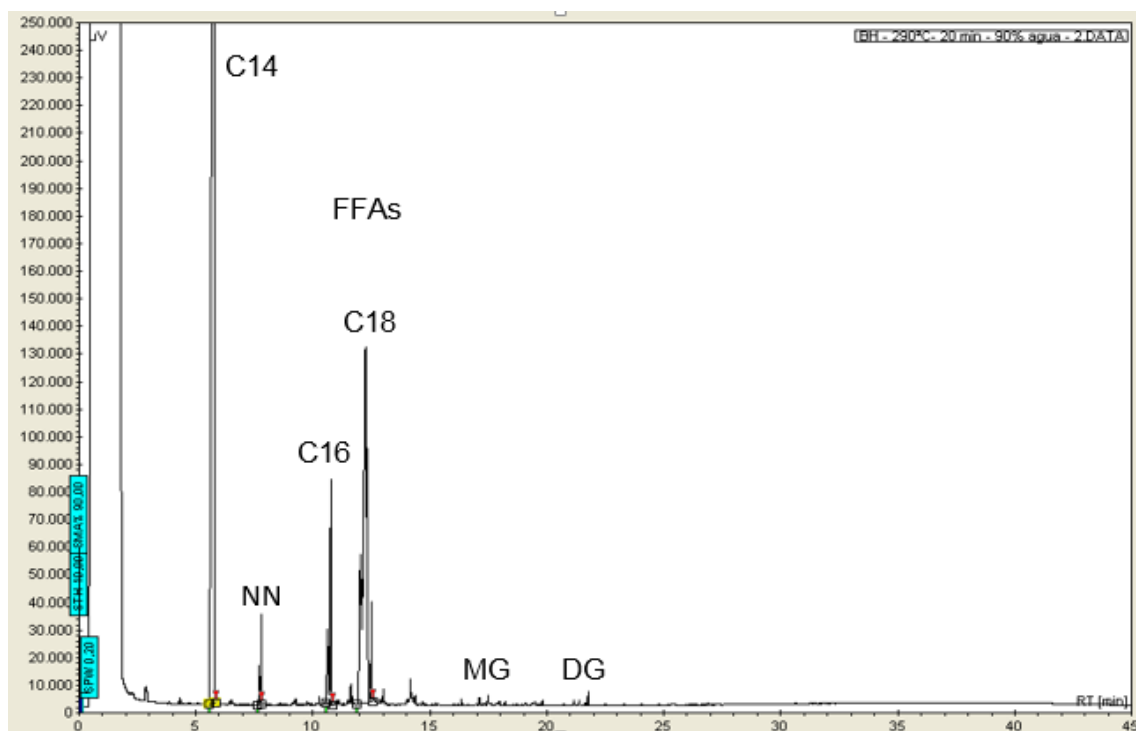


Figura 5.4: Cromatograma del producto de la hidrólisis de SOGs a 290°C: C14 corresponde al estándar interno de tetradecano. C16: ácido palmítico C18: ácido oleico (18:1), ácido linoleico (18:2) y menores cantidades de ácido esteárico (18:0) y ácido linolénico (18:3). MG: Monoglicérido. DG: Diglicérido. NN: Compuesto desconocido.

En la Tabla 5.9 se reportan los resultados obtenidos en las experiencias de hidrólisis a 270°C, para diferentes concentraciones de agua (desde 87% hasta 96% p/p) y un tiempo de reacción de 20 minutos.

Tabla 5.9: Hidrólisis de borras a 270°C, para diferentes contenidos de agua. Densidad global = 0.7 g/cm³

Agua (%p/p)	Borras (g)	Masa oleosa (g)	SH (g)	SH/ masa oleosa (g/g)	FFAs/SH (g/g)	FFAs/masa oleosa (g/g)
87	6.027	3.315	2.810	0.848	0.577	0.489
91	4.018	2.210	1.717	0.777	0.647	0.503
96	2.009	1.105	0.806	0.729	0.690	0.503

SH: masa de compuestos solubles en hexano

Para una misma densidad de carga al reactor, cuanto menor es la cantidad de agua en el sistema, mayor es la masa de triacilgliceroles y fosfolípidos a procesar y mayor es la masa de productos solubles en hexano recuperados en la extracción líquida con este solvente. Sin embargo, a menor cantidad de agua, menor es la masa de ácidos grasos en la fracción soluble en hexano. Como resultado, el rendimiento de la reacción, expresado como masa de ácidos grasos respecto de la masa inicial de lípidos, resultó prácticamente constante en 0.5 g de ácidos grasos / g de lípidos para las tres condiciones estudiadas.

En la Figura 5.5 se grafican los rendimientos experimentales expresados como (masa de solubles en hexano / masa oleosa), (masa de FFA / masa de solubles en hexano) y (masa de FFA / masa oleosa), para los tres contenidos de agua en la mezcla reactiva.

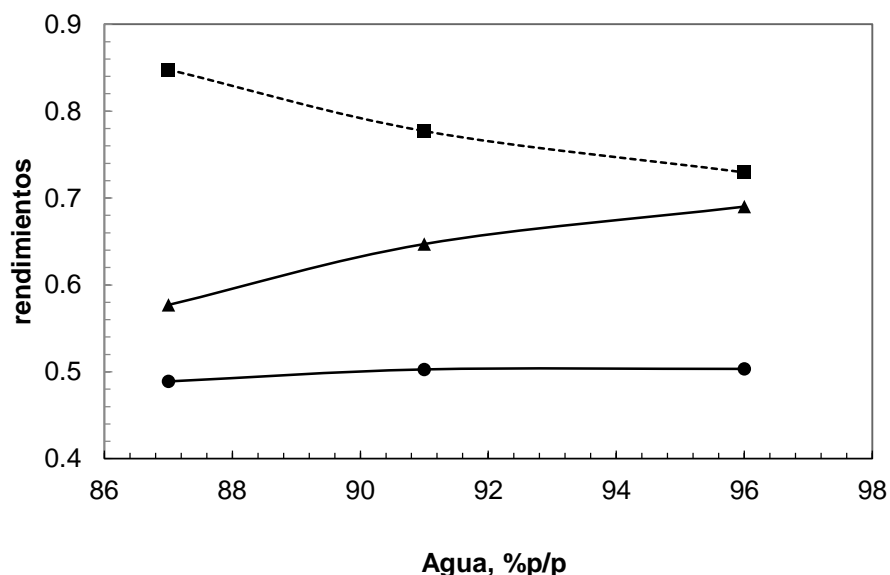


Figura 5.5: Rendimientos experimentales de las reacciones de hidrólisis de borras a 270°C, para diferentes contenidos de agua (% p/p): (■) Fracción másica de productos solubles en hexano respecto a la masa oleosa inicial. (▲) Fracción másica de FFAs en los productos solubles en hexano. (●) Fracción másica de FFAs respecto a la masa oleosa inicial.

A fin de estudiar el efecto de la temperatura sobre la hidrólisis de las borras, se realizaron ensayos a 250°C y 290°C sobre mezclas reactivas conteniendo un 91% de agua y una densidad global de 0.7 g/cm³. La Tabla 5.10 muestra los resultados obtenidos a 20 minutos de tiempo de reacción. A 290°C se observa una disminución del 12% con respecto del rendimiento obtenido a 270°C. Esta disminución puede deberse a la presencia de reacciones de descomposición térmica de las borras, teniendo en cuenta que los reactivos fueron cargados en una mezcla heterogénea y que las borras están en contacto con las paredes del reactor.

Tabla 5.10 Hidrólisis de borras para un contenido de agua del 91% a diferentes temperaturas. Densidad global = 0.7 g/cm³

T (°C)	Borras (g)	Masa oleosa (g)	SH (g)	SH/ masa oleosa (g/g)	FFAs/SH (g/g)	FFAs/masa oleosa (g/g)
250	4.018	2.210	1.682	0.761	0.504	0.384
270	4.018	2.210	1.717	0.777	0.647	0.503
290	4.018	2.210	1.644	0.744	0.595	0.443

SH: masa de compuestos solubles en hexano

Los resultados obtenidos en estas experiencias exploratorias motivaron el estudio de la reacción de hidrólisis alimentando los reactivos emulsificados, a fin de minimizar la degradación térmica de estas últimas por su contacto directo con las paredes del reactor.

Las emulsiones se prepararon utilizando un mezclador de cocina de 600 W de potencia con dos velocidades, agitando continuamente la mezcla de agua y borra a la máxima velocidad durante aproximadamente 3 minutos, hasta lograr la homogeneidad de la emulsión, de color blanquecina.

La Figura 5.6 muestra una fotografía de la borra original de soja, con un contenido de agua del 40% p/p y de una emulsión con un 85% p/p de agua.

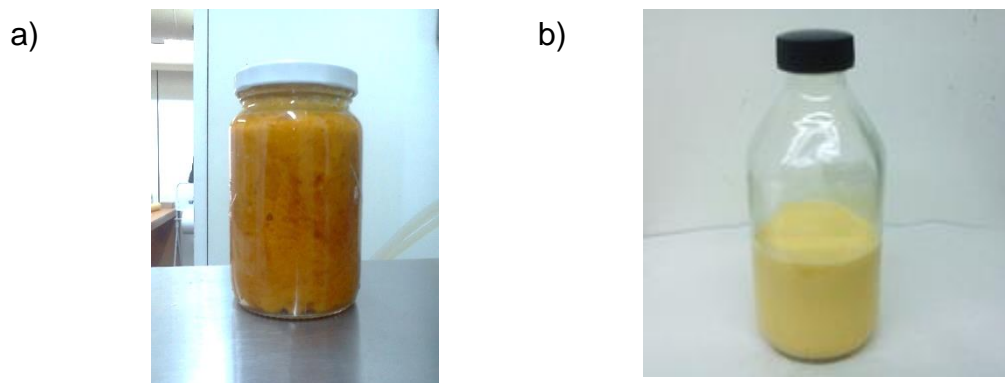


Figura 5.6: a) Borra de aceite de soja con un contenido de humedad del 40% p/p. b) Emulsión de borra de aceite de soja con un contenido de agua del 85% p/p

Complementariamente, se realizó un estudio de las propiedades volumétricas de la emulsión utilizando el método isocórico descrito en el capítulo 2.

Con el fin de evaluar la influencia de la emulsificación de los reactivos sobre la hidrólisis, se repitieron los ensayos exploratorios. En esta oportunidad la cromatografía de los productos solubles en hexano no reportó la presencia del compuesto que no fue posible identificar en los ensayos anteriores (ver Figura 5.7)

Los productos de reacción recuperados en la fase hexano fueron principalmente ácidos grasos, monoglicéridos, diglicéridos y una pequeña cantidad de triglicéridos. Por otra parte, las pruebas de material insoluble en acetona efectuada sobre los productos solubles en hexano mostraron ausencia de fosfolípidos.

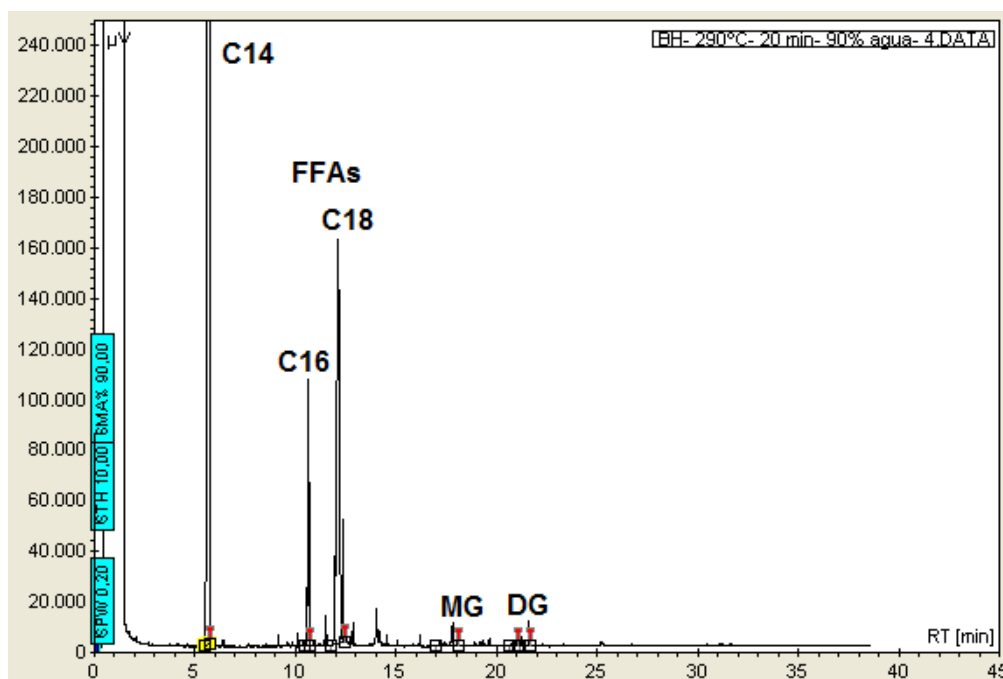


Figura 5.7: Cromatograma del producto de la hidrólisis de SOGs (con reactivos emulsificados) a 290°C: C14 corresponde al estándar interno de tetradecano. C16: ácido palmítico C18: ácido oleico (18:1), ácido linoleico (18:2) y menores cantidades de ácido esteárico (18:0) y ácido linolénico (18:3). MG: Monoglicérido. DG: Diglicérido. TG: Triglicérido.

La Tabla 5.11 reporta los resultados obtenidos en ensayos equivalentes a los realizados sobre borras sin emulsificar, para un tiempo de reacción de 20 minutos y una densidad global de 0.7 g/cm³.

Tabla 5.11: Hidrólisis de borras emulsificadas a 270°C, con diferentes contenidos de agua. Densidad global = 0.7 g/cm³

Agua (% p/p)	Borras (g)	Masa oleosa (g)	SH (g)	SH/ masa oleosa (g/g)	FFA/SH (g/g)	FFAs/masa oleosa (g/g)
87	6.027	3.315	2.57	0.78	0.76	0.59
91	4.018	2.210	1.67	0.76	0.79	0.60
96	2.009	1.105	0.84	0.76	0.79	0.60

SH: masa de compuestos solubles en hexano

La masa total de productos solubles en hexano muestra valores similares a los obtenidos en los ensayos realizados sobre borras sin emulsificar. Nuevamente, a menor contenido de agua mayor rendimiento de productos solubles en hexano y menor masa de FFAs respecto de la masa inicial de lípidos. En consecuencia, el rendimiento global obtenido resulta constante e independiente del contenido inicial de agua en la emulsión. En este caso se obtuvo un valor de 0.6 g de FFAs/g de lípidos, que representa un incremento del 20% respecto de los ensayos de hidrólisis sin etapa de emulsificación de los reactivos.

Nuevamente se estudió el efecto de la temperatura sobre la hidrólisis de las borras utilizando, al igual que antes, borras con un contenido de agua del 91% p/p y trabajando siempre con una densidad global de 0.7 g/cm³ en el reactor batch y un tiempo de reacción de 20 minutos. La Tabla 5.12 reporta los resultados obtenidos, los que se encuentran graficados en la Figura 5.8. En esta oportunidad queda clara la importancia de operar a temperaturas mayores a 250°C y, a diferencia de los ensayos anteriores, no se visualiza una disminución del rendimiento por encima de los 270°C.

Cabe aclarar que en los resultados reportados en las Tablas 5.9 a 5.12 el tiempo de reacción se contó desde el momento en que se alcanzó la temperatura de trabajo en el reactor. No obstante, la reacción se inicia a 240°C y existe un tiempo de calentamiento entre este valor y la temperatura de trabajo, que no se tuvo en cuenta en los 20 minutos que se especifican como tiempo de reacción.

Tabla 5.12: Hidrólisis de borras emulsificadas (91 % p/p de agua) a diferentes temperaturas. Densidad global = 0.7 g/cm³

T (°C)	Borras (g)	Masa oleosa (g)	SH (g)	SH/ masa oleosa (g/g)	FFA/ SH (g/g)	FFAs/masa oleosa (g/g)
250	4.018	2.21	1.730	0.783	0.627	0.491
270	4.018	2.21	1.674	0.758	0.793	0.601
290	4.018	2.21	1.682	0.761	0.794	0.604

SH: masa de compuestos solubles en hexano

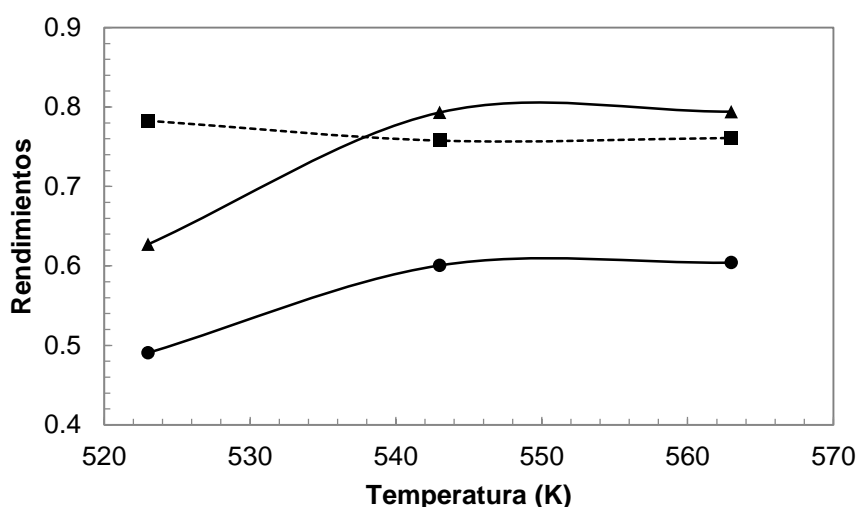


Figura 5.8: Rendimientos experimentales de las reacciones de hidrólisis de gomas emulsificadas (91% p/p de agua) a diferentes temperaturas: (■) Fracción másica de productos solubles en hexano respecto a la masa oleosa inicial. (▲) Fracción másica de FFAs en los productos solubles en hexano. (●) Fracción másica de FFAs respecto a la masa oleosa inicial.

Como parte integral de los estudios de hidrólisis de borras emulsificadas, se llevaron a cabo una serie de experimentos isocóricos a fin de determinar valores de densidad apropiados para la operación de la hidrólisis de emulsiones de borras de aceite de soja, con distintos contenidos de humedad.

La Figura 5.9 muestra el comportamiento presión-temperatura (P-T) de una emulsión de borra + agua (es decir fosfolípidos + aceite + agua), conteniendo un

90% p/p de agua. A título de comparación, se grafican también las isocoras de 0.70 g/cm³ y 0.77 g/cm³ de agua pura, extraídas de las tablas del NIST [19]. Los datos experimentales del comportamiento P-T se muestran en el Apéndice B al final de esta tesis.

La máxima densidad de operación es aquella que no presenta un incremento abrupto de la presión a la temperatura de trabajo. Por ejemplo, si la temperatura de operación se fija por encima de los 270°C, se debe operar con densidades menores que 0.77 g/ml.

Como puede observarse, a una densidad global de 0.7 g/cm³ es posible trabajar a temperaturas entre 270°C y 290°C sin que la presión sobrepase el límite de la máxima presión operativa del reactor (200 bar).

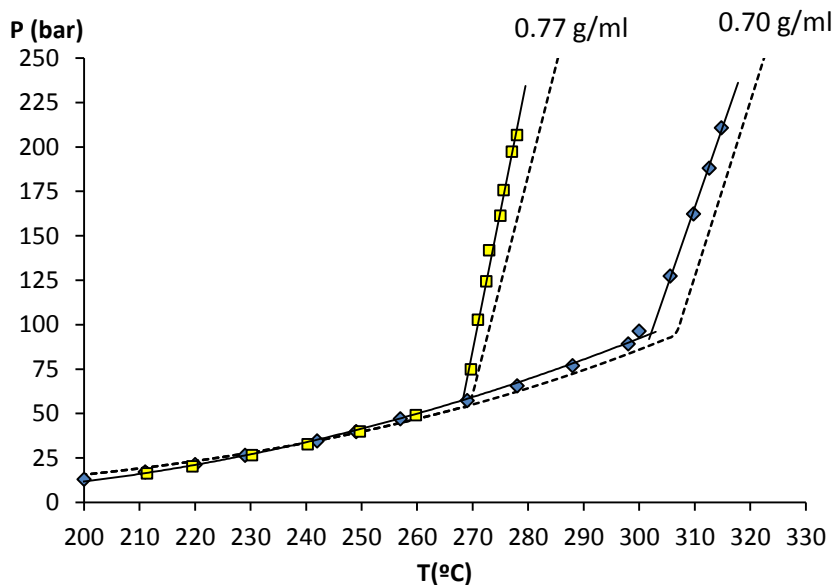


Figura 5.9: Diagrama P-T del sistema borras de aceite de soja + agua, para una emulsión conteniendo un 90% p/p de agua. Línea punteada: datos PT del agua pura. Línea sólida: unión de los datos experimentales para mejor visualización.

En la Figura 5.10 se muestra el diagrama P-T del sistema fosfolípidos + aceite + agua para una densidad global de 0.7 g/cm^3 y diferentes concentraciones de agua. Aquí puede verse que, al aumentar la concentración de agua desde 70% p/p hasta 90% p/p, se produce un corrimiento del punto de transición desde condiciones de equilibrio líquido-vapor a una única fase líquida. Para un contenido de agua del 70% en peso, el punto de transición ocurre a 310°C y 113 bar; para 80% en peso se produce a 306°C y 106 bar, y para un 90% en peso a 302°C y 94 bar. Por otro lado, hasta alcanzar el punto de transición, el comportamiento P-T sigue prácticamente la curva de presión de vapor del agua pura.

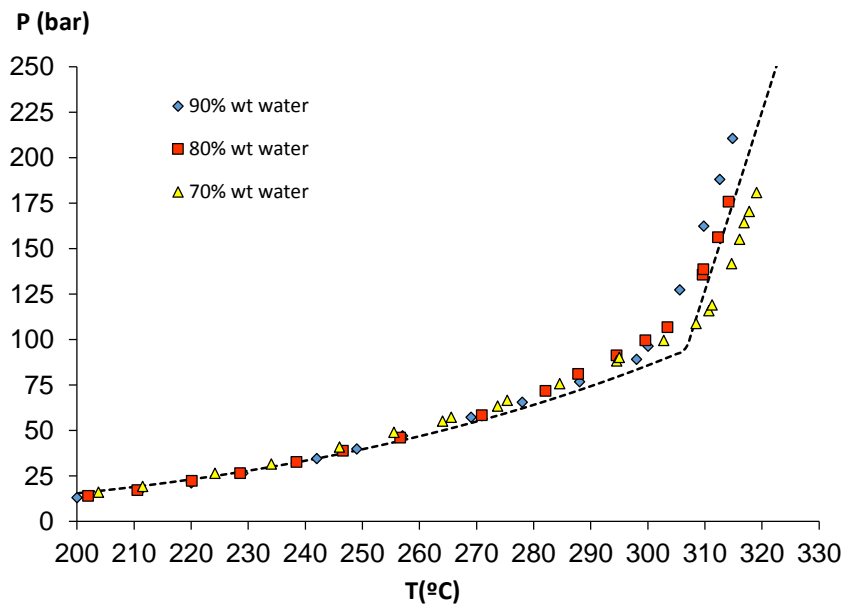


Figura 5.10: Diagrama PT del sistema borras de aceite de soja + agua, para una densidad global 0.7 g/cm^3 y diferentes contenidos de agua. Línea punteada: datos PT del agua pura.

5.2.2 Ensayos de hidrólisis de borras emulsificadas

Los ensayos exploratorios, junto a los datos de densidad, fijaron los lineamientos para un estudio cinético de hidrólisis de borras. Se realizó un diseño experimental basado en un punto central (temperatura de reacción = 553K; tiempo de reacción = 30 min), y se evaluaron experimentalmente 4 temperaturas y tiempos entre 10 y 58 minutos. Los datos volumétricos de la emulsión muestran que se puede trabajar con una densidad de 0.7 g/ml en un rango de 270°C a 290°C, sin que se corra el riesgo de que la presión crezca bruscamente al llenarse la celda con una fase líquida durante el calentamiento isocórico.

Teniendo en cuenta que no se encontraron efectos significativos al variar la proporción agua:borra en el rango estudiado en los ensayos preliminares, se decidió fijar el contenido de agua en un 85%, ya que esto permite procesar mayor cantidad de lípidos y resulta conveniente desde el punto de vista de su aplicación a mayor escala. Por otra parte, en los ensayos preliminares se observó que el rendimiento en FFA cae a 250°C y alcanza un valor constante de 0.6 g FFA/g lípidos a 270°C y 290°C (ver Figura 5.8).

Luego de fijar las condiciones que serían evaluadas (temperatura y tiempo de reacción), se realizaron los ensayos en forma aleatoria, con el fin de minimizar errores humanos generados por la suposición o juicio del resultado a obtener basándose en corridas anteriores. Además se evaluó en repetidas oportunidades una misma condición de operación, con el fin de cuantificar la incertidumbre de los ensayos, no sólo inherentes al procedimiento experimental y las técnicas analíticas, sino también al hecho de trabajar con una materia prima no homogénea. La Tabla 5.13 muestra los resultados obtenidos en cinco réplicas

en las que se operó el reactor a 553K y 30 minutos de tiempo de reacción (contados a partir de alcanzar la temperatura de trabajo).

Tabla 5.13: Réplicas de experiencias de hidrólisis a 553K y 30min de tiempo de reacción. Contenido de agua 85%, densidad global 0.7 g/cm³

Corrida	Temperatura (K)	Tiempo (min)	Y ₁	Y ₂	Y ₃
10	553	30	0.7272	0.7500	0.5454
9	553	30	0.6883	0.7400	0.5093
12	553	30	0.7313	0.7700	0.5631
11	553	30	0.6953	0.7700	0.5354
13	553	30	0.6979	0.7300	0.5094

Y₁ = g solubles en hexano / g lípidos; Y₂ = g FFA / g solubles en hexano;

Y₃ = g FFA / g lípidos

Estos resultados muestran los siguientes valores promedios: Y₁=0.703, Y₂=0.7525 e Y₃=0.529. Por su parte, los desvíos estándar asociados a estas respuestas fueron 1.98%, 2.06% y 2.34%, respectivamente.

En la Tabla 5.14 se presenta la totalidad de los resultados obtenidos en las 16 experiencias de hidrólisis realizadas sobre borras emulsificadas con un contenido de 85% de agua, para una densidad global en el reactor batch de 0.7 g/cm³.

La fracción de productos solubles en hexano respecto de los lípidos totales (Y₁) varió entre 0.68 y 0.79 g/g. A medida que se incrementa el tiempo de reacción, este valor disminuye para una dada temperatura. Sin embargo, la masa de FFAs obtenida respecto de la masa de productos solubles en hexano (Y₂) es menor a cortos tiempos.

Tabla 5.14: Rendimientos obtenidos en los ensayos de diseño central. Contenido de agua 85%, densidad global 0.7 g/cm³

Ensayo	Temperatura (K)	Tiempo (min)	Y ₁	Y ₂	Y ₃
5	523	10	0.7874	0.31	0.2429
14	523	50	0.7219	0.74	0.5342
7	539	30	0.6768	0.76	0.5144
1	543	10	0.7873	0.41	0.3228
2	543	50	0.6989	0.77	0.5382
16	553	10	0.7762	0.46	0.3571
10	553	30	0.7272	0.75	0.5454
9	553	30	0.6883	0.74	0.5093
12	553	30	0.7313	0.77	0.5631
11	553	30	0.6953	0.77	0.5354
13	553	30	0.6979	0.73	0.5094
6	553	58	0.6984	0.80	0.5587
3	563	10	0.7347	0.44	0.3230
15	563	30	0.7118	0.76	0.5410
4	563	50	0.7232	0.73	0.5280
8	567	30	0.6917	0.70	0.4840

Y₁ = g solubles en hexano / g lípidos; Y₂ = g FFA / g solubles en hexano; Y₃ = g FFA / g lípidos

En la Figura 5.11 se muestran las curvas de rendimiento de ácidos grasos en función del tiempo de reacción, a diferentes temperaturas.

Los datos experimentales fueron ajustados a un modelo exponencial de dos parámetros, equivalente a una cinética de primer orden, que logró representar adecuadamente el comportamiento de la reacción entre 523 K y 553 K. En general se observa que el rendimiento tiende a un valor constante en el tiempo, igual a 0.56 g FFA / g lípidos.

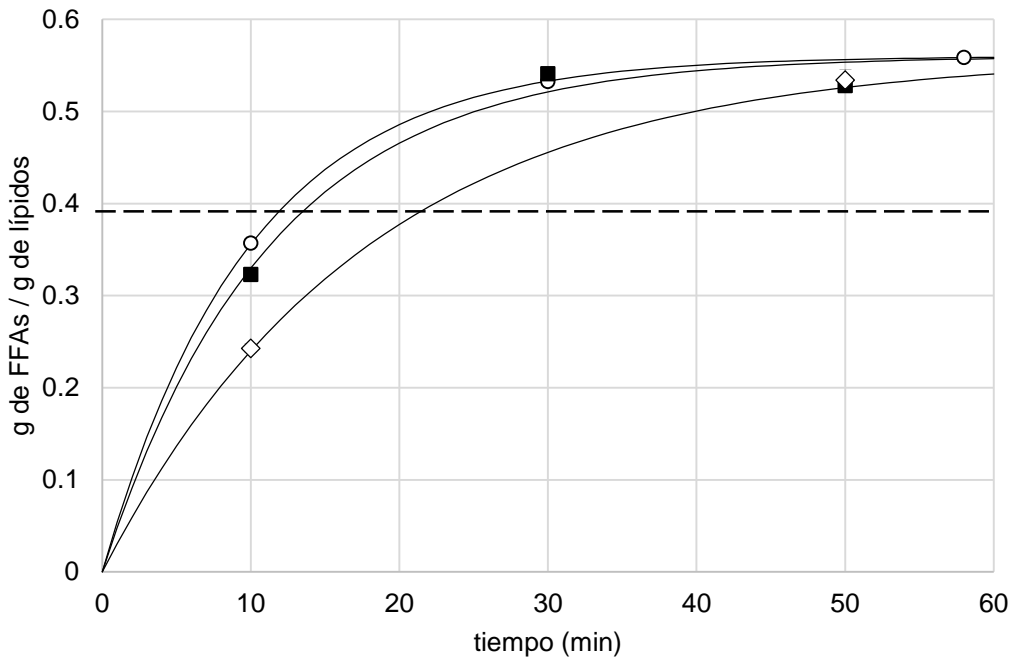


Figura 5.11: Rendimiento en FFAs de las reacciones de hidrólisis a diferentes temperaturas. Datos experimentales:(\diamond) 523 K;(\circ) 553 K; (\blacksquare) 563 K. Líneas continuas: modelo exponencial para el ajuste de los datos experimentales. Línea discontinua: máximo rendimiento en FFAs obtenido si únicamente los triglicéridos de las SOGs fueran recuperados.

La ecuación representativa de las curvas de ajuste es:

$$Y_3 = a (1 - \exp(-b t)) \quad (5.1)$$

en donde la constante a toma el valor del rendimiento final ($a = 0.56$) y b varía con la temperatura, siendo $b=0.058$ (523K), $b=0.085$ (543K), $b=0.101$ (553K) y $b=0.089$ (563K)

Como era de esperar, se observa que prácticamente no hay variación en los rendimientos obtenidos a 553 K y 563 K. Sólo puede notarse una leve diferencia a tiempos de reacción inferiores a 30 minutos. Si se trabaja a 553 K, se requieren 45 minutos para alcanzar la conversión de equilibrio, mientras que a 523 K, se requiere un tiempo de reacción mayor a 50 minutos para alcanzar el máximo rendimiento.

Asimismo, vemos que a 563 K se produce una pequeña disminución en el valor de rendimiento alcanzado después de los 50 minutos. Probablemente esto se deba a la descomposición de los ácidos grasos por la temperatura y el largo tiempo de reacción.

Las borras de soja analizadas en este trabajo tienen una composición de triacilglicérols de aproximadamente 41 % p/p, en base libre de agua. Sin embargo la fracción de FFA recuperada en hexano con respecto a la masa de lípidos inicial es mayor, lo que indica que los fosfolípidos presentes en el material fueron parcialmente convertidos a FFA y glicerol ó derivado de glicerol.

En base a estos resultados, se determinó que es conveniente trabajar con contenidos de agua no menores a 87% a densidad global de 0.7 g/cm³, procesando así mayor cantidad de material por unidad de volumen de reactor, ya que se obtuvo en el rango de condiciones estudiadas un rendimiento de ácidos grasos casi constante de 0.6 g de FFA/g de lípidos.

5.3 Conclusiones

En este capítulo se describieron los estudios realizados sobre borras provenientes del proceso de desgomado de aceites.

Se obtuvieron etil ésteres de ácidos grasos a partir de gomas de aceite de girasol crudas, por alcoholisis con etanol supercrítico. Los resultados experimentales muestran que la reacción se comporta de manera similar a la correspondiente transesterificación de aceites vegetales, de modo que la concentración de etanol y la temperatura tienen un efecto positivo sobre la producción de FAEE, siendo este último más evidente a la concentración más alta de etanol.

Cuando se alimentó al reactor una fracción en peso de etanol del 50%, el rendimiento final de FAEE fue del 50% para ambas temperaturas estudiadas (280°C y 320°C). Sin embargo, en el caso de alimentar un 80% en peso de etanol, el rendimiento final se incrementó hasta un 60% a la temperatura más alta.

Por otra parte se comprobó que la presencia de agua en el sistema promueve la reacción secundaria hacia ácidos grasos libres, reduciendo el rendimiento del proceso. Después de efectuar un pretratamiento de secado de la materia prima fue posible obtener un rendimiento de hasta un 49% de FAEE en 20 minutos, llevando a cabo la reacción a 280°C y con una concentración de etanol del 50% en peso. Este pretratamiento de secado, permite además procesar más material por unidad de volumen de reactor y alcanzar mejores rendimientos bajo condiciones moderadas.

En base a los resultados alcanzados se concluye que sería necesario efectuar más estudios a fin de localizar el contenido de agua y etanol óptimos, ya que ambas variables no sólo afectan la conversión de equilibrio sino también la cinética de la reacción.

La conclusión más importante de esta parte del trabajo de tesis es que es posible utilizar la alcoholisis supercrítica como tecnología alternativa simple para recuperar productos de valor agregado a partir de lodos con material oleoso.

Por otra parte, se efectuaron ensayos de recuperación de ácidos grasos a partir de borras de aceite de soja, mediante hidrólisis subcrítica en un rango de temperatura de 250°C hasta 290°C. Se agregaron a las borras distintas cantidades de agua para analizar su influencia como solvente y medio de

reacción. Los resultados muestran que fue posible recuperar hasta 0.6 g de FFAs / g de lípidos en el rango de composiciones estudiado (87% a 96% p/p de agua).

Mediante un análisis estadístico se estudió la influencia de las variables temperatura y tiempo de reacción y sus interacciones, sobre la recuperación de ácidos grasos. Para el rango de temperaturas entre 543-563 K no se observó una influencia significativa de la temperatura sobre el rendimiento de la reacción. La mayor influencia sobre el rendimiento es ejercida por el tiempo de reacción. En este sentido, se obtuvo un buen ajuste de los resultados experimentales con una expresión tipo exponencial, análoga a un modelo cinético de primer orden.

La masa de FFAs obtenida en los experimentos fue mayor que la masa de FFAs que pueden producirse por hidrólisis de los triglicéridos inicialmente presentes en la materia prima. Esto indica que los fosfolípidos fueron parcialmente convertidos a FFA, glicerol y derivados.

Por último, también es una conclusión importante de este capítulo la factibilidad de utilizar la hidrólisis a altas presiones como tecnología para recuperar productos de valor agregado a partir de lodos con material oleoso.

5.4 Referencias

- [1] Box, G. E., Hunter, W. G., Hunter, J. S., Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building, 1978.
- [2] Pinnarat, T., Savage, P. E., Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions, Industrial & Engineering Chemistry Research, 47 (2008) 6801-6808.

- [3] Sawangkeaw, R., Bunyakiat, K., Ngamprasertsith, S., A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001–2009), *The Journal of Supercritical Fluids*, 55 (2010) 1-13.
- [4] Velez, A., Hegel, P., Mabe, G., Brignole, E., Density and conversion in biodiesel production with supercritical methanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 7666-7670.
- [5] Velez, A., Ingeniería del equilibrio entre fases de procesos de producción de biodiesel, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, (2011).
- [6] Wu, Y., Wang, T., Fractionation of crude soybean lecithin with aqueous ethanol, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81 (2004) 697-704.
- [7] Valle, P., Velez, A., Hegel, P., Mabe, G., Brignole, E., Biodiesel production using supercritical alcohols with a non-edible vegetable oil in a batch reactor, *The Journal of Supercritical Fluids*, 54 (2010) 61-70.
- [8] Bunyakiat, K., Makmee, S., Sawangkeaw, R., Ngamprasertsith, S., Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 812-817.
- [9] Hegel, P., Andreatta, A., Pereda, S., Bottini, S., Brignole, E. A., High pressure phase equilibria of supercritical alcohols with triglycerides, fatty esters and cosolvents, *Fluid Phase Equilibria*, 266 (2008) 31-37.
- [10] Tan, K. T., Lee, K. T., Mohamed, A. R., Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction, *The Journal of Supercritical Fluids*, 53 (2010) 88-91.
- [11] Kusdiana, D., Saka, S., Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Bioresource Technology*, 91 (2004) 289-295.

- [12] Akizuki, M., Fujii, T., Hayashi, R., Oshima, Y., Effects of water on reactions for waste treatment, organic synthesis, and bio-refinery in sub-and supercritical water, *Journal of bioscience and bioengineering*, 117 (2014) 10-18.
- [13] Holliday, R. L., King, J. W., List, G. R., Hydrolysis of vegetable oils in sub-and supercritical water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 932-935.
- [14] King, J., Holliday, R., List, G., Hydrolysis of soybean oil. in a subcritical water flow reactor, *Green Chemistry*, 1 (1999) 261-264.
- [15] Alenezi, R., Leeke, G., Santos, R., Khan, A., Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions, *Chemical Engineering Research and Design*, 87 (2009) 867-873.
- [16] Pinto, J. S. S., Lanças, F. M., Hydrolysis of corn oil using subcritical water, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17 (2006) 85-89.
- [17] Minami, E., Saka, S., Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process, *Fuel*, 85 (2006) 2479-2483.
- [18] NIST/EPA/NIH, Mass Spectral Library with Search Program NIST 08, <http://www.sisweb.com/software/ms/nist.htm.01-05-2011>, 2011.
- [19] National Institute of Standards and Technology (NIST), Propiedades termofísicas de sistemas fluidos, <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>, 2011

CAPÍTULO 6

Producción y purificación supercrítica de monoglicéridos

En la producción de ésteres de alto peso molecular por tecnología supercrítica, se requiere un alto exceso de metanol y temperaturas por encima de 320°C para alcanzar conversión completa de triglicéridos a ésteres de ácidos grasos. Bajo condiciones moderadas, en el último paso de la reacción, la transesterificación de monoglicéridos (MGs) para producir glicerol y FAMEs, alcanza una conversión de equilibrio dejando parte de los MGs sin reaccionar.

Los MGs constituyen un subproducto con valor agregado, debido a su aplicación en la industria farmacéutica [1] y en la industria alimentaria como emulsificantes [2].

Comercialmente, los MGs son obtenidos vía una ruta de alcoholisis en la que una grasa reacciona con exceso de glicerol. Los productos de reacción contienen principalmente monoglicéridos (MGs), diglicéridos (DGs), triglicéridos (TGs) y glicerol, pero dependiendo de la relación molar glicerol:grasa, la composición típica de MGs oscila entre 40% y 60% [3].

Aplicando destilación molecular a aproximadamente 200°C y 0.01 mbar ó menos, se obtiene un MG más refinado, de hasta 90% de pureza, también llamado “high mono” [3]. Este proceso es caro y recupera sólo parte de los MGs producidos. Además, no es posible alcanzar una concentración más alta de 96% p/p de MG

por destilación, debido a las reacciones de interesterificación que provocan la degradación de MG hacia glicerol y ácidos grasos libres.

Peter y col. [4] propusieron una alternativa interesante para obtener MGs con 99% p/p de pureza, aplicando un proceso de extracción supercrítica a una mezcla de acilglicéridos. Los MGs, DGs y TGs son separados en dos columnas de extracción en contracorriente, utilizando como solvente una mezcla de dióxido de carbono y propano supercríticos.

Resulta interesante explorar el fraccionamiento de mezclas de ésteres de ácidos grasos y MGs con fluidos supercríticos, con aplicación directa en las industrias de alimentos y de producción de biodiesel. A diferencia de la ruta planteada por Peter y col. [4], donde los compuestos a separar son todos prácticamente no volátiles, la propuesta es fraccionar una mezcla en la que los ésteres son más volátiles que los acilgliceroles.

En este capítulo se reportan los resultados de un estudio de fraccionamiento de FAMEs y acilgliceroles (MGs y DGs), utilizando dióxido de carbono (CO₂) como solvente verde. El CO₂ presenta completa solubilidad con ésteres de ácidos grasos en un amplio rango de presión y temperatura y exhibe miscibilidad parcial con los acilgliceroles (tanto en estado líquido como en estado supercrítico). Por lo tanto, debería ser un solvente selectivo para el fraccionamiento de los productos de transesterificación parcial.

Para llevar a cabo los estudios de fraccionamiento, en primer lugar se efectuó la transesterificación de aceite de girasol alto oleico con metanol supercrítico. Las reacciones se ejecutaron en un reactor batch, a diferentes condiciones de

temperatura y relación molar alcohol:aceite, buscando obtener como principales productos FAMES y MGs.

Posteriormente se midieron datos experimentales del equilibrio entre fases de los productos de transesterificación con CO₂, empleando una celda de alta presión, de volumen variable. En estos ensayos se cubrió un rango de temperaturas de 298 K a 313 K y un rango de presiones de 64 bar a 90 bar.

Finalmente, se utilizó la ecuación de estado a contribución grupal con asociación (GCA-EOS) para ajustar los datos experimentales obtenidos y aplicar principios de la ingeniería del equilibrio entre fases a fin de generar escenarios apropiados para el diseño del proceso de extracción.

6.1. Metanólisis de aceite de girasol alto oleico

En primer lugar se llevó a cabo la metanólisis supercrítica del aceite de girasol alto oleico, utilizando el reactor batch y siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2 (sección 2.2.1) de esta tesis. Se utilizó para ello metanol (Anedra, 99.8% p/p) y aceite de girasol alto oleico (Ecoop), cuya composición en ácidos grasos se reporta en la Tabla 4.1 del capítulo 4. Cabe aclarar que los ensayos no pudieron realizarse en el reactor continuo, por trabajos de acondicionamiento de este equipo a medidas de seguridad.

Se trabajó a una densidad global de entre 0.45 g/cm³ y 0.6 g/cm³, satisfaciendo una relación másica definida metanol:aceite. La presión se mantuvo entre 130 bar y 200 bar a las temperaturas de trabajo seleccionadas, de manera de lograr condiciones de homogeneidad en la mezcla reactiva. El tiempo de reacción fue

arbitrariamente asumido como el tiempo durante el cual el reactor se mantuvo a la temperatura seleccionada.

La Tabla 6.1 resume las condiciones de operación experimentales y los contenidos de FAMEs y acilgliceroles en la fase oleosa de los respectivos productos de reacción. Para casi la totalidad de los experimentos se utilizó un tiempo de reacción de 40 minutos, aunque algunos ensayos se detuvieron a los 20 minutos. Se trabajó a cuatro temperaturas distintas, en el rango 543-603 K, utilizando una relación molar metanol:aceite entre 20:1 y 50:1.

Tabla 6.1: Resultados de la metanólisis supercrítica de aceite de girasol alto oleico.

T (K)	MR	ρ (g/cm ³)	FAMEs %	MGs, %	DGs %	FAs %	TGs %
<i>Tiempo de reacción: 40 minutos</i>							
543	20:1	0.6	51	17	21	4	10
	30:1	0.6	49	14	21	3	16
	40:1	0.55	49	14	22	4	10
	50:1	0.5	44	14	26	4	12
573	20:1	0.5	68	14	12	6	0
	30:1	0.5	77	16	5	2	0
	40:1	0.5	83	11	3	1	0
	50:1	0.45	84	12	4	0	0
603	20:1	0.45	86	4	0	1	0
	30:1	0.45	81	2	0	1	0
	40:1	0.45	90	2	0	1	0
	50:1	0.45	90	2	0	1	0
<i>Tiempo de reacción: 20 minutos</i>							
573	20:1	0.5	68	14	12	2	0
	40:1	0.5	83	11	3	2	0
603	20:1	0.45	81	5	0	1	0
	40:1	0.45	88	4	0	1	0

En todos los ensayos se alcanzó un alto contenido de FAMEs (50% a 90 % p/p). A la temperatura más alta estudiada (603K), se obtuvo el mayor contenido de FAMEs (superior al 80%) y la menor selectividad hacia diglicéridos (DGs) y ácidos grasos libres (FFAs). Por otra parte, a esta temperatura la concentración de monoglicéridos (MGs) en los productos de reacción fue muy baja para todas las relaciones molares alcohol:aceite estudiadas (indicadas como MR en la Tabla 6.1). Los resultados de los análisis cromatográficos evidenciaron una degradación térmica a esta temperatura, la cual fue más notoria para las menores relaciones molares (20:1 y 30:1).

Trabajos previos de la literatura reportan la descomposición de FAMEs insaturados [5-7]. Imahara et al. [6] observó la descomposición de metil oleato a temperaturas mayores a 573 K con tiempos de exposición superiores a 20 minutos.

La Tabla 6.1 muestra que, para algunas condiciones, se alcanzó conversión completa de triglicéridos. Los principales productos de reacción identificados en los análisis cromatográficos fueron metil oleato, monoolein, diolein, ácido oleico y, en menor cantidad, metil palmitato.

En dicha tabla se puede observar que a 543 K se obtuvieron cantidades similares de MGs y DGs, siendo sus concentraciones constantes e independientes de la relación molar metanol:aceite. Sin embargo, a esta temperatura los contenidos de TGs y FFAs en los productos de reacción fueron importantes.

La mejor respuesta experimental fue obtenida a 573 K, para relaciones molares metanol:aceite superiores a 30:1 (filas remarcadas en la Tabla 6.1). A estas condiciones la concentración de DGs se mantuvo en cantidades minoritarias (3

a 5 % p/p) y se obtuvo una cantidad significativa de MGs (11 a 16 % p/p). También el contenido de triglicéridos y ácidos grasos libres fueron despreciables en estas condiciones.

Los resultados mostrados en la Tabla 6.1 están de acuerdo con trabajos previos publicados en la literatura sobre la metanólisis supercrítica de aceites vegetales [5, 8]. Por ejemplo, Valle et al. [8] obtuvo un 84% p/p de contenido de FAMEs, trabajando en un reactor batch con una mezcla de metanol y aceite de nabo forrajero (relación molar metanol:aceite = 40:1) a 609K y 16 minutos de tiempo de reacción.

6.2 Equilibrio entre fases en la purificación de monoglicéridos

Antes de llevar a cabo la medición del equilibrio entre fases de las mezclas de CO₂ con los productos oleosos de la metanólisis supercrítica, se utilizó la ecuación de estado GCA-EOS (descrita en el capítulo 3) para predecir el comportamiento de fases de mezclas binarias de CO₂ con metil oleato y monooleín.

La Figura 6.1 muestra el equilibrio de fases del sistema binario CO₂ + metiloleato en un diagrama presión-composición a diferentes temperaturas (298 K, 313 K, 323 K y 333 K). Las predicciones de la ecuación GCA-EOS para este sistema están de acuerdo con los datos experimentales previamente reportados por Inomata y col. [9].

Las predicciones muestran condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor (L1-L2-V) a temperaturas más bajas que la temperatura crítica de CO₂. Por ejemplo, a 298 K y 64 bar (presión de vapor del CO₂), el sistema exhibe L1-L2-V y la

solubilidad de metil oleato en el solvente líquido (fase L2) es aproximadamente 8.5 % p/p. La fase vapor colapsa por encima de 64 bar, y la condición de miscibilidad parcial líquido-líquido permanece hasta los 93 bar. De acuerdo a las predicciones del modelo GCA-EOS, en el rango de presiones de 64 hasta 93 bar, la isoterma de 298 K muestra un incremento de la solubilidad del éster en la fase solvente líquida desde 8.5 p/p hasta 25% p/p aproximadamente.

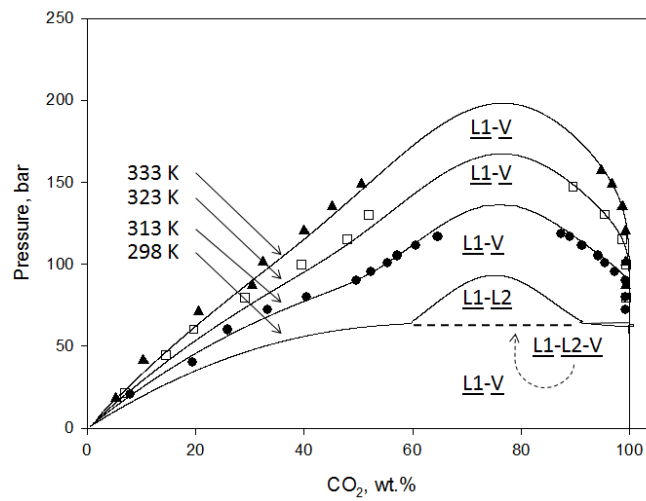


Figura 6.1 Comportamiento de fases del sistema CO₂ + metil oleato. Símbolos: Datos experimentales [9]. Líneas: Predicciones GCA-EOS

A temperaturas más altas que la del punto crítico de CO₂, el sistema muestra equilibrio líquido-vapor. Por ejemplo, a 313 K se observa equilibrio L1-V a presiones por debajo de los 135 bar. A esta temperatura se observa una baja solubilidad de metil oleato en la fase solvente (V) por debajo de los 90 bar. Como es usual, a temperaturas de operación más altas se requieren presiones más elevadas para alcanzar homogeneidad.

En general, el dióxido de carbono tiene un bajo poder solvente para muchos productos naturales, en particular cuando éstos son altamente polares ó tienen una longitud de cadena hidrocarbonada larga, como es el caso de los monoglicéridos.

La Figura 6.2 muestra las condiciones de equilibrio entre fases del sistema CO₂ + monoolein. Este sistema es altamente inmiscible y exhibe equilibrio líquido-líquido a temperaturas más bajas que la crítica de CO₂ (por ejemplo 298 K) y presiones más altas que la presión de vapor de CO₂ a esa temperatura. Las predicciones del modelo GCA-EOS indican que, a 298K, la solubilidad del monooleín en la fase solvente (L2) es 0.013% p/p a 75 bar. Este valor se incrementa con la presión, alcanzando 0.15% p/p a 200 bar.

A temperaturas más altas que la del punto crítico de CO₂, el sistema presenta equilibrio líquido-vapor con un lazo abierto (open loop) en el diagrama presión/composición. La solubilidad del monoglicérido en la fase solvente (V) es muy baja. A 323K Nilsson y col. [10] midieron una solubilidad de monooleín en CO₂ supercrítico de 0.22 % p/p a 151 bar, con un incremento hasta 0.7 % p/p a 241 bar. Las predicciones de la ecuación GCA-EOS están en buen acuerdo con estos datos experimentales (ver Figura 6.2-b). Por otra parte, según Nilsson y col., el dioleín presenta un comportamiento similar, con una solubilidad de 0.16 % p/p a 323 K y 151 bar, y un incremento con la presión de hasta 0.8 % p/p a 241 bar.

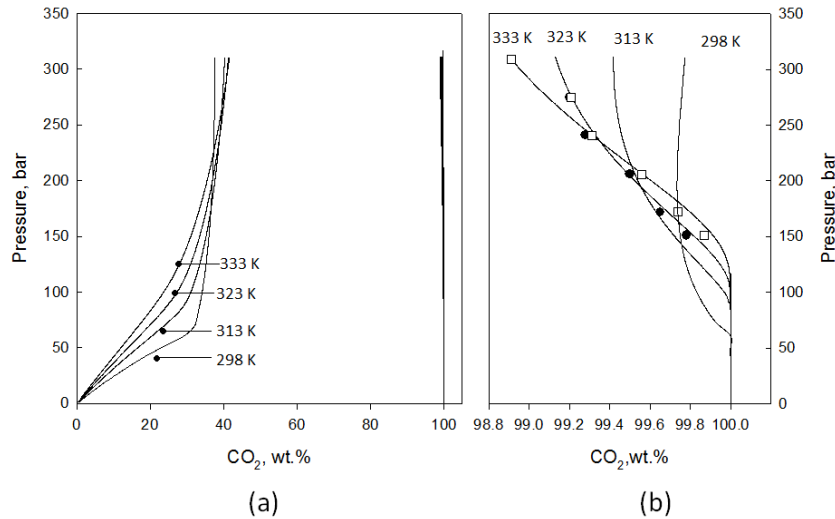


Figura 6.2 Comportamiento de fases del sistema CO_2 + monoolein. Símbolos: datos experimentales [10] a 323 K (●) y 333 K (□). Líneas: Predicciones GCA-EOS.

De acuerdo al comportamiento de fases mostrado por estos sistemas binarios, parece conveniente llevar a cabo la extracción de metil ésteres con CO_2 a presiones menores de 150 bar y temperaturas superiores a 313 K, a fin de evitar la co-extracción de mono y diglicéridos. Por otra parte, debería realizarse por encima de 90 bar para garantizar la extracción de FAME con CO_2 . Se puede lograr una buena solubilidad de FAME con CO_2 a 298 K y presiones más bajas, puesto que la solubilidad es alta.

Una vez explorado el espacio de fases con el modelo GCA-EOS, se procedió a medir experimentalmente el equilibrio entre fases de mezclas de CO_2 con el producto oleoso de la metanólisis supercrítica de aceite de girasol alto oleico. Para ello se colectaron muestras obtenidas en una serie de ensayos de metanólisis de aceite de girasol, efectuados en el reactor batch a 573K y una relación molar alcohol:aceite igual a 30:1. En los experimentos se utilizó CO_2 provisto por Linde, con una pureza del 99.9 %.

La Tabla 6.2 reporta los resultados de las mediciones experimentales de equilibrio entre fases a las diferentes condiciones estudiadas.

Tabla 6.2: Datos experimentales de equilibrio entre fases de CO₂ (1), FAME (2) y MG/DG (3)

Condiciones	Fase pesada			Fase liviana		
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃
T= 298 K	0.3348	0.3193	0.3459	0.9560	0.0423	0.0017
P= 75 bar	0.4005	0.3627	0.2368	0.9448	0.0516	0.0036
Fase pesada <u>L1</u>	0.3584	0.3400	0.3016	0.9530	0.0442	0.0028
Fase liviana <u>L2</u>	0.4030	0.0955	0.5015	0.9868	0.0130	0.0002
	0.5030	0.3739	0.1231	0.9264	0.0706	0.0030
T= 313 K	0.3520	0.4245	0.2235	0.9925	0.0072	0.0003
P= 90 bar	0.3363	0.4248	0.2389	0.9916	0.0076	0.0008
Fase pesada <u>L1</u>	0.3099	0.3278	0.3623	0.9908	0.0084	0.0008
Fase liviana <u>V</u>	0.2916	0.1700	0.5384	0.9916	0.0081	0.0003
	0.4460	0.5540	0.0000	0.9946	0.0051	0.0002
	0.4540	0.5460	0.0000	0.9870	0.0130	0.0000
T= 298 K	0.3530	0.4240	0.2230	0.9640	0.0340	0.0020
P= 64 bar	0.3680	0.3980	0.2340	0.9650	0.0330	0.0020
Fase pesada <u>L1</u>	0.4910	0.3817	0.1272	0.9551	0.0426	0.0022
Fase liviana <u>L2</u>	0.4584	0.3087	0.2329	0.9667	0.0313	0.0020

w₁, w₂ y w₃: fracciones másicas

La Figura 6.3 muestra los resultados experimentales obtenidos a 298 K y 75 bar, condiciones a las cuales el sistema exhibe una separación de fases líquido-líquido (L1-L2). Por ejemplo, una mezcla de dióxido de carbono con un producto que contiene aproximadamente un 21% p/p de mono y diglicéridos, se separa en dos fases líquidas. La fase extracto, rica en solvente (fase liviana), tiene aproximadamente un 9% p/p de FAME (98.5 % p/p en base libre de solvente) y

la fase refinado, rica en productos oleosos (fase pesada), presenta una concentración de CO₂ de aproximadamente 50% p/p.

La dispersión de los datos experimentales de la fase pesada puede asociarse a errores producidos durante el muestreo, debido a la alta densidad de las fases líquidas y la sensibilidad del sistema a pequeños cambios de presión (de aproximadamente 0.5 bar).

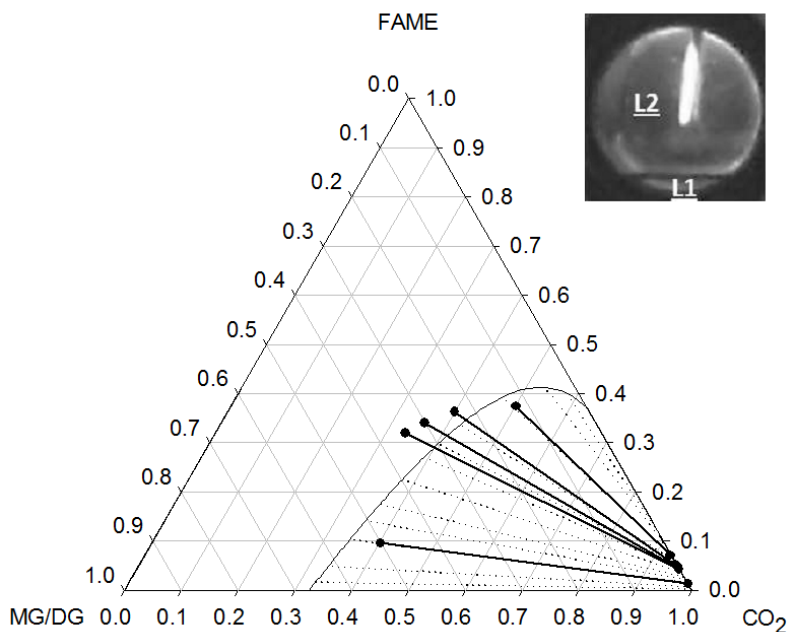


Figura 6.3 Diagrama de fases para el sistema CO₂ + metil ésteres + acilgliceroles (monoglicéridos + diglicéridos) a 298 K y 75 bar. Símbolos: (●) Datos experimentales obtenidos en este trabajo. Líneas punteadas: Predicciones GCA-EoS

La Figura 6.3 muestra también las predicciones del equilibrio líquido-líquido de la ecuación GCA-EoS para este sistema. Cabe aclarar que en los cálculos con la GCA-EoS los acilgliceroles (mono y diglicéridos) fueron representados a través de la estructura molecular del monooleín. Esta simplificación se basó en la hipótesis de que, bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido,

los mono y diglicéridos distribuyen igualmente entre ambas fases. Datos experimentales previos reportados por Nilsson y col. [10] muestran una concentración similar de monoglicéridos y diglicéridos en CO₂ supercrítico para el rango de presión y temperaturas estudiado en este trabajo, lo que respalda la hipótesis adoptada.

La Figura 6.4 muestra el equilibrio de fases del sistema CO₂ + metil ésteres + acilglicerol (monoglicéridos + diglicéridos) a 313 K y 90 bar. En este caso el sistema exhibe equilibrio líquido-vapor (L1-V). La concentración de CO₂ en la fase líquida (fase pesada) oscila alrededor del 29 - 45 % p/p. La solubilidad de FAME en la fase solvente (fase liviana) es muy baja (<0.8 %). Podemos ver en la figura que el modelo GCA-EoS predice cualitativamente el comportamiento del sistema, con una sobrepredicción de la concentración de CO₂ en la fase refinada. Sin embargo, predice con buena calidad la partición de FAME y acilglicéridos.

Desde el punto de vista de un proceso de extracción, no resulta conveniente operar a 90 bar y temperaturas superiores a la temperatura crítica del CO₂, debido a la muy baja solubilidad de FAME en el solvente bajo estas condiciones.

Figura 6.5 muestra los resultados experimentales obtenidos en las mediciones de equilibrio líquido-líquido-vapor (L1-L2-V) a 298 K y 64 bar, para el sistema CO₂ + metil ésteres + acilglicerol. En la figura se representan sólo las dos fases líquidas. En estas condiciones, la fase líquida liviana está compuesta principalmente de metil ésteres y CO₂, con pequeñas cantidades de MG/DG (0.2% p/p). La fase líquida pesada contiene todos los componentes y la fase vapor es prácticamente CO₂ puro, con cantidades insignificantes de metil ésteres y acilglicerol.

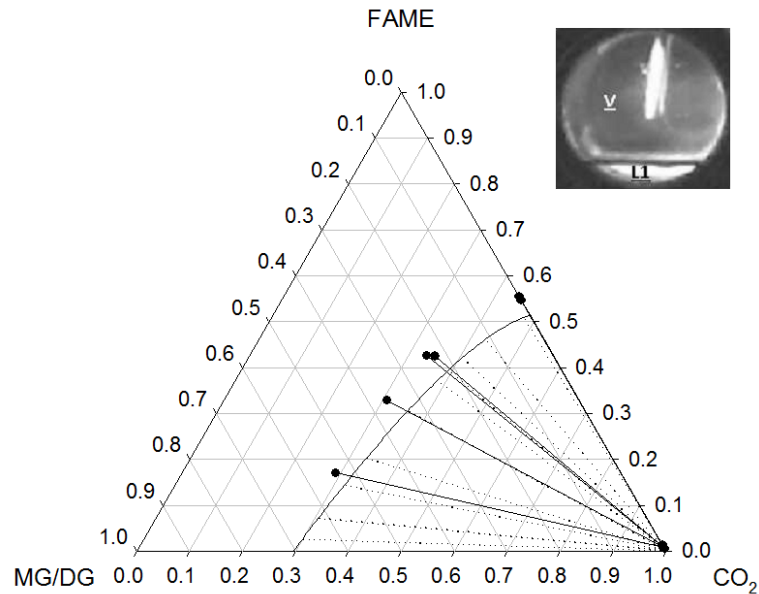


Figura 6.4 Diagrama de fases para el sistema CO_2 + metil ésteres + acilgliceroles (monoglicéridos+diglicéridos) a 90 bar y 313 K. Símbolos: (●) Datos experimentales obtenidos en este trabajo. Líneas punteadas: Predicciones GCA-EoS.

De acuerdo con estas mediciones, a 298 K y 64 bar, la concentración de FAME en la fase líquida liviana (L2) es del 3-4% p/p. Este resultado concuerda, en orden de magnitud, con la predicción del modelo GCA-EoS para el sistema binario CO_2 + metil ésteres, que muestra una concentración máxima de FAME de 8.5 p/p en la fase liviana. El valor de solubilidad es menor en el sistema ternario, por la presencia de MG/DG. En este caso también se observan discrepancias entre los resultados del modelo GCA-EoS y los datos experimentales de la composición de la fase líquida pesada. Esto puede atribuirse nuevamente a los posibles errores experimentales durante el muestreo y/o a la simplificación adoptada en el modelo al representar la mezcla de MG/DG con la estructura del monooleín.

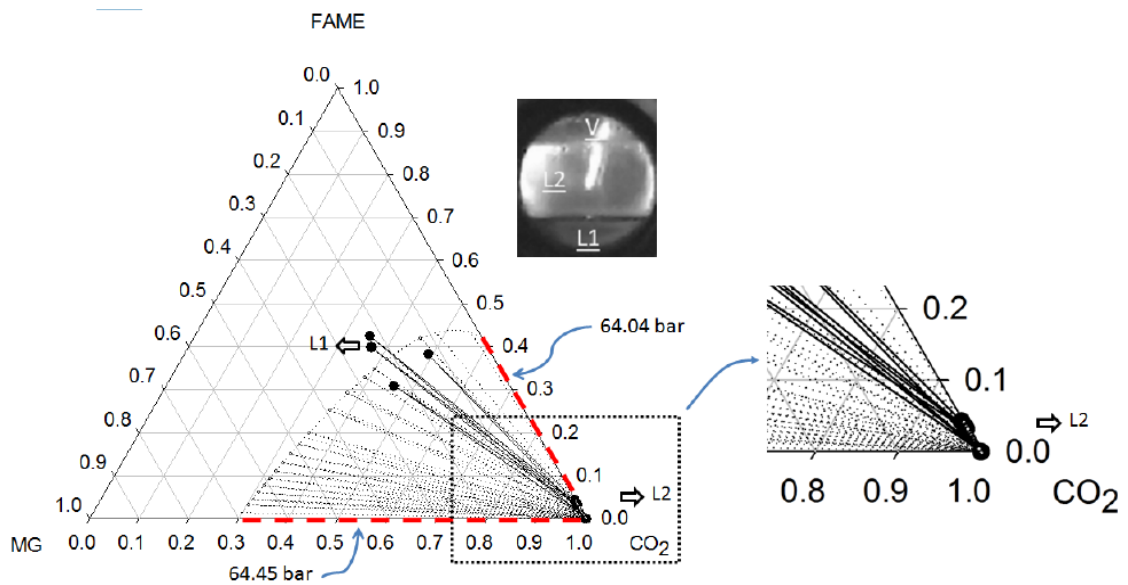


Figura 6.5 Diagrama de fases para el sistema CO_2 + metil ésteres + acilgliceroles (monoglicéridos + diglicéridos) a 64 bar y 298 K. Símbolos: (●) Datos experimentales obtenidos en este trabajo. Líneas punteadas: Predicciones GCA-EoS.

6.3 Separación de monoglicéridos y metilésteres con CO_2

6.3.1 Ensayos experimentales

Se utilizó el extractor Soxhlet de alta presión descrito en el inciso 2.3.1 del capítulo 2, para estudiar experimentalmente el fraccionamiento con CO_2 líquido, de la fase oleosa obtenida en la metanólisis supercrítica de aceite de girasol alto oleico. La operación del extractor constituye un proceso en flujo cruzado, con un número de etapas igual a la cantidad de ciclos cumplidos.

Se procesaron muestras de aproximadamente 17g, conteniendo un 77% de FAME y un 23% de MG/DG. Una mezcla de estas concentraciones presentará miscibilidad líquida parcial con el CO_2 a 298K. Los datos de equilibrio líquido-líquido-vapor de la Tabla 6.2 muestran que, a 298K y 64 bar, en un primer ciclo de extracción esta mezcla se separará en dos fases líquidas y una fase vapor: una fase extracto L2, rica en solvente, conteniendo aproximadamente un 3-4%

de FAME y un contenido de MG menor a 0.2%; una fase refinado L1 con alrededor de un 35% de MG en base libre de solvente y una fase vapor rica en CO₂ y mínimas trazas de FAME y MG/DG. El FAME contenido en la fase refinado será extraído preferentemente en los siguientes ciclos, para dar como producto final un producto enriquecido en MG.

Se efectuaron dos réplicas, operando el extractor a una temperatura de 323 K en el fondo y 278 K en el tope. Se completaron cuatro ciclos de extracción, en una operación continua de 30 minutos. Se obtuvieron dos productos líquidos. De la fase extracto, rica en CO₂, se recuperaron 11.1 g de FAME con una pureza del 98.1%. Por su parte la fase refinado, libre de solvente, consistió de una mezcla de FAME + MG con un 61.4% de MG.

6.3.2 Simulación Matemática

La predicciones del modelo GCA-EOS mostraron que el binario CO₂ + FAME exhibe completa miscibilidad a 298 K y presiones cercanas a 100 bar y superiores (ver Figura 6.1). Por otra parte, el binario CO₂ + MG presenta miscibilidad líquida parcial, con una muy baja solubilidad de MG en la fase solvente (ver Figura 6.2). En concordancia con estas observaciones, la determinación experimental del equilibrio líquido-líquido de la mezcla ternaria CO₂ + FAME + MG a 298 K y 75 bar (ver Figura 6.3) indican la factibilidad técnica de llevar a cabo un proceso de extracción líquido-líquido para fraccionar los productos oleosos obtenidos en la metanólisis supercrítica.

Para evaluar las condiciones de operación (temperatura, presión y carga de solvente) de una columna en contracorriente, se simuló una extracción

multicomponente utilizando la ecuación GCA-EOS como modelo predictivo del equilibrio entre fases. Se utilizó para ello el programa GCEXTRACT, desarrollado por Andersen [11]. Mayores detalles sobre esta rutina pueden encontrarse en la literatura [12,13].

Se simuló la operación de un extractor isotérmico de 7 etapas teóricas, para la separación de un producto de reacción conteniendo 80% p/p de metiloleato + 20% p/p de monooleín. Como objetivo de separación, se especificó una concentración de 0.2% p/p de FAME en el refinado. Además, la carga de solvente fue calculada especificando una concentración de FAME de 0.2% P/P en el producto refinado.

La Figura 6.6 muestra los resultados obtenidos en la simulación de la separación metil oleato – monooleín con CO₂ líquido a 298 K, para un rango de presiones de 70 a 150 bar. La figura representa la concentración del monoglicérido en el extracto (en base libre de CO₂) en función de la presión y la relación másica solvente:alimentación, requerida para alcanzar una especificación de 99.8% p/p de MG en el producto refinado.

Como era de esperar, la carga de solvente disminuye con la presión de operación del extractor. Sin embargo, por encima de 110 bar, la carga requerida no disminuye sustancialmente, manteniéndose en aproximadamente 5.75 kg de CO₂/kg de alimentación.

Por otra parte, el contenido de monoglicérido en el extracto incrementa casi linealmente con la presión, desde alrededor de 2.1% p/p hasta 4.5% p/p a 75 bar y 145 bar, respectivamente.

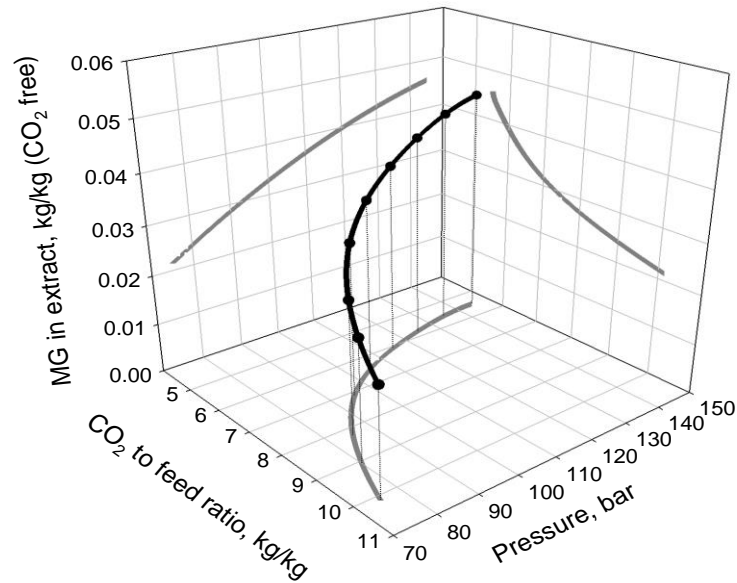


Figura 6.6 Proceso de extracción líquida para la separación FAME/MG con CO₂ at 298 K, en un equipo en contracorriente de 7 etapas teóricas.

Cuando el proceso de separación es operado a 298 K y 75 bar (condiciones experimentales reportadas en la Figura 6.3) es necesario cargar 10 kg CO₂/kg de alimentación para alcanzar la especificación fijada. Esta alta carga se debe principalmente a la miscibilidad líquida parcial entre el CO₂ y metil oleato a estas condiciones de operación (ver Figura 6.3).

Un problema que podría plantearse al operar el equipo a bajas temperaturas sería la eventual aparición de una fase sólida, si se tiene en cuenta la temperatura de solidificación del monooleín (308K). Sin embargo, la solubilidad del CO₂ en el monoglicérido baja el punto de fusión de la mezcla, basado en un comportamiento eutéctico. Esto está de acuerdo con las determinaciones experimentales llevadas a cabo a 298 K, en las que no se observaron condiciones de equilibrio sólido-líquido.

En principio podría obtenerse una mayor selectividad mediante una extracción con CO₂ con condiciones supercríticas. Datos experimentales reportados en la literatura [9], indican que a 313K la presión debería superar los 90 bar a fin de obtener una buena solubilidad de los ésteres en la fase supercrítica. También los resultados obtenidos indicaron una solubilidad más baja de MG en la fase extracto a una dada presión.

La Figura 6.7 muestra el resultado de la simulación del fraccionamiento FAME/MG con CO₂ supercrítico, para una temperatura de operación de 313K y cubriendo el mismo rango de presiones estudiado en las simulaciones a 298K.

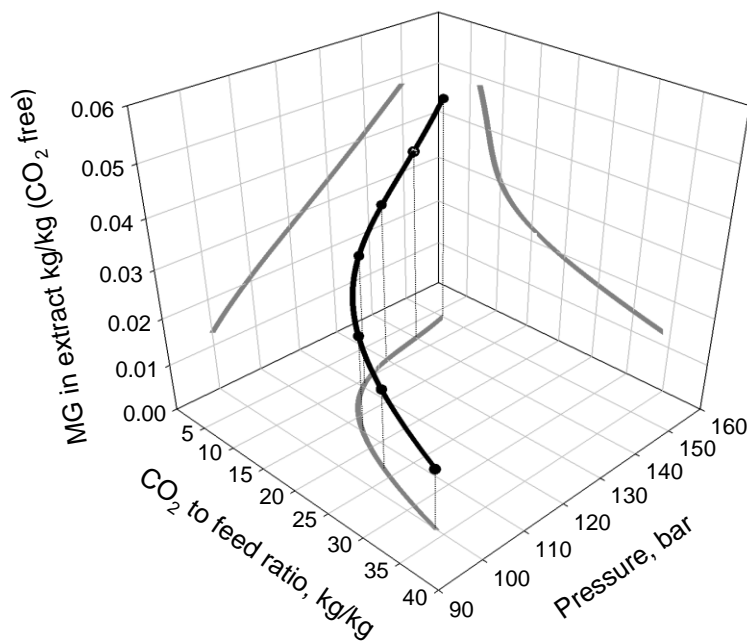


Figura 6.7 Proceso de extracción con CO₂ supercrítico a 313K, para la separación FAME/MG

Los resultados obtenidos en este caso son similares a los alcanzados en la operación líquido-líquido. Se observa un marcado incremento en la carga de CO₂

requerida para alcanzar el contenido de MG especificado en el producto refinado, a presiones entre 100 y 120 bar. Nuevamente el contenido de MG en la fase extracto se incrementa linealmente con la presión.

Comparada con la extracción líquida a 298K, el principal problema de la operación supercrítica es que se requiere una carga solvente:alimentación más alta para alcanzar la especificación de producto refinado. Por ejemplo, de acuerdo a la Figura 6.6, a 110 bar el proceso de extracción a 313 K requiere 17 kg CO₂/kg alimentación. Por otra parte, si se especifica un 3.5% p/p de MG en la fase extracto (en base libre de CO₂), es posible alcanzar los 99.8% p/p de MG en la fase refinado trabajando a 313 K y 130 bar con una relación solvente:alimentación de 8.7 kg CO₂ /kg de alimentación.

6.4. Conclusiones

En este capítulo se reportaron los resultados obtenidos en los estudios de fraccionamiento de la fracción oleosa obtenida en la metanólisis supercrítica de aceite de girasol, con el objetivo de recuperar monoglicéridos.

Para ello se efectuaron primeramente ensayos de metanólisis supercrítica de aceite de girasol alto oleico en un reactor batch, operando a 573K con una relación molar metanol:aceite de 30:1. La fracción oleosa de los productos de reacción mostraron una composición aproximada de un 80% p/p de FAMEs, un 16% de MGs y un 4% de DGs, aproximadamente.

Se midieron luego la condiciones de equilibrio entre fases de mezclas de estos productos con CO₂ en estado líquido (a 298K) y supercrítico (a 313K). Para ello se utilizó una celda de equilibrio de volumen variable, con ventanas de

observación. Los resultados mostraron que en principio es posible separar la mezcla y generar una fase FAME con un 98% p/p de pureza, operando bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor y líquido-líquido, a 298 K / 64 bar y 298 K / 75 bar, respectivamente.

El modelo GCA-EOS demostró una buena capacidad predictiva del comportamiento multifásico del sistema ternario FAME + MG + CO₂ bajo las condiciones estudiadas de equilibrio líquido-líquido-vapor a 298 K y líquido-vapor a 313 K. Por lo tanto, este modelo constituye una herramienta confiable para diseñar un proceso de extracción multietapas con CO₂ a alta presión.

En tal sentido se modeló un proceso de extracción en contracorriente de siete etapas teóricas, empleando CO₂ como solvente tanto en estado líquido como supercrítico, y fijando como objetivo de separación la obtención de un producto refinado conteniendo un 99.8% p/p de MG. Los resultados muestran que es posible fraccionar una mezcla con un 80 % p/p de FAME y un 20% de MG usando aproximadamente 7 kg de CO₂ / kg de productos oleosos, cuando el extractor opera a 298 K y 110 bar. En este caso la fase extracto contiene un 3.5% p/p de MG. Si el extractor opera a 313 K y presiones similares, es posible reducir el contenido de MG en la fase extracto a aproximadamente un 2 % p/p de MG, reduciendo la pérdida de MG de casi 15% a menos del 8%. Sin embargo, en este caso se requiere una relación CO₂ / alimentación más alta (17 kg de CO₂ / kg de alimentación) para alcanzar la especificación de MG en el producto refinado.

Se completaron los estudios llevando a cabo experiencias de extracción líquido-líquido en corriente cruzada, utilizando un extractor Soxhlet de alta presión. Se procesaron muestras de biodiesel conteniendo un 23 % p/p de acilglicéridos, y,

después de 4 ciclos de extracción cruzada, se separó casi un 85% de los FAMES inicialmente presentes en la muestra, con una concentración del 98% p/p.

6.5 Referencias

- [1] Lieberman, S., Enig, M., Preuss, H. A review of monolaurin and lauric acid, natural and virucidal and bactericidal agents. *Alternative and Complementary* (2006) 310-314.
- [2] Stauffer, C. Emulsifiers for the food industry. In *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six Volume Set*. Edited by Fereidoon Shahidi. Copyright # 2005 John Wiley & Sons, Inc.
- [3] Fischer, W. Production of high concentrated monoglyceride DGF-Symposium in Magdeburg, Germany. October 1998.
- [4] Peter, S., Czech, B., Ender, U., Weidner, E. Process for preparing pure monoglycerides, pure diglycerides and/or pure triglycerides. US Patent 5 434 280. (1995)
- [5] Sawangkeaw, R., Bunyakiat, K., Ngamprasertsith, S. A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001-2009) *J. of Supercritical Fluids*, 55 (2010) 1-13.
- [6] Imahara, H., Minami, E., Hari, S., Saka, S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel* 87 (2008) 1-6.
- [7] Vieitez, I., da Silva, C., Alckmin, I., Borges, G.R., Corazza, F.C., Oliveira, J.V., Grompone, M.A., Jachmanián I. Effect of temperature on the continuous

- synthesis of soybean esters under supercritical ethanol. *Energy & Fuels*, 23 (2009), pp. 558–563.
- [8] Valle, P., Velez, A., Hegel, P., Mabe, G., Brignole, E. Biodiesel production using supercritical alcohols with a non-edible vegetable oil in a batch reactor. *J. of Supercritical Fluids* 54 (2010) 61–70.
- [9] Inomata, H., Kondo, T., Hirohama, S., Arai, K. Vapour-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid methyl esters. *Fluid Phase Equilibria* 46 (1989) 41-52.
- [10] Nilsson, W., Gauglitz, E., Hudson, J. Solubilities of methyl oleate, oleic acid, oleyls glycerols, and oleyl glycerol mixtures in supercritical carbon dioxide. *JAOCS* 68 (1991) 87-91.
- [11] Andersen, P. M. Ph. D. Thesis, Instituttet for Kemiteknik, Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby, Denmark, 1986.
- [12] Espinosa, S., Bottini, S. B., Brignole, E. A. Process analysis and phase equilibria for the removal of chemicals from fatty oils using near-critical solvents. *Ing. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3024-3033.
- [13] Brignole, E.A., Pereda, S. *Phase Equilibrium Engineering, Supercritical Fluid Science and Technology, Third Volume*. Copyright # 2013, Elsevier.

CAPITULO 7

Conclusiones y Trabajo a Futuro

Los estudios realizados en esta tesis son parte de un proyecto de investigación que tiene por objetivo desarrollar tecnologías para biorefinerías de base oleaginosa. Dichas biorefinerías proponen implementar el concepto conocido como residuo cero en cadenas de valor (“zero waste supply chain”) en el contexto de plantas oleaginosas. En tal sentido, se estudiaron tecnologías para el procesamiento de residuos, como son las borras de aceite o los fondos de tanque, con el objetivo de valorizarlos mediante la producción de combustibles o compuestos de alto valor agregado.

Se llevaron a cabo reacciones de etanolisis en un reactor continuo, en primer lugar con aceites refinados, cuyo resultado es conocido, para poner en marcha el equipo donde se encontraron dificultades en el control del caudal y sobre todo en alcanzar y mantener las condiciones térmicas. Una vez resueltos los inconvenientes, se estudió la transesterificación de aceite de coco con distintos contenidos de ácido láurico. Los resultados alcanzados muestran que, a diferencia de la tecnología convencional, mediante la tecnología supercrítica es posible procesar aceites no refinados, aun cuando tengan un alto contenido de ácidos grasos libres o haya presencia de agua. En lo que respecta a la operación supercrítica, los estudios realizados muestran la importancia de contar con datos de densidad de la mezcla reactiva para evaluar la cinética de la reacción. Datos que resultan de importancia a la hora de escalar el proceso continuo.

En segundo lugar se estudio la recuperación de ácidos grasos de borras de aceite de soja y de girasol. Este estudio surge de la inquietud de recuperar el aceite ocluido en las borras, dado que el mismo tiene más valor como tal, que las borras como materia prima para alimento balanceado. El comportamiento viscoelástico de las mismas complica el procesamiento en frío, a menos que se usen grandes cantidades de solventes orgánicos. En esta tesis se propone por primera vez realizar una recuperación reactiva de dicha fracción de aceite. Sin embargo el rendimiento alcanzado fue mayor al correspondiente al aceite ocluido debido a que también se transesterifican los ácidos grasos de los fosfolípidos. La principal dificultad encontrada en estos estudios es la formación de compuestos sólidos que complican el procesamiento en continuo de las borras. Por último, se evaluó la producción y purificación de surfactantes, también mediante tecnologías intensificadas por presión. Fijando condiciones menos drásticas, se produce la transesterificación parcial del aceite, resultando en productos de reacción constituidos por una mezcla de esterres, monoglicéridos y cantidades menores de diglicéridos. A diferencia del proceso convencional de producción de monoglicéridos, los productos de reacción cuentan con una diferencia de volatilidad que hace más sencilla su separación. Se evaluó la factibilidad técnica de fraccionar la mezcla de los productos con CO₂ sub y supercrítico (a temperatura ambiente). Para ello se aplicaron principios de la ingeniería del equilibrio entre fases. En base a datos experimentales de equilibrio y su modelado termodinámico, se seleccionaron condiciones de operación para una extracción en una celda Soxhlet de alta presión, donde se verificó la factibilidad de alcanzar en pocas etapas (4 etapas en flujo cruzado) una pureza de más del 60% de monoglicéridos en la fase refinada y aproximadamente un

98% de ésteres en la fase extracto (ambas composiciones libres de solvente). Por último, se realizó el diseño conceptual de un fraccionador contracorriente a alta presión que indicó que, con sólo siete etapas teóricas, sería factible obtener monoglicéridos al 98% con una recuperación mayor al 96%. Esta calidad de producto y merma resultan imposibles de alcanzar en el método convencional, que plantea una glicerólisis de aceites vegetales y destilación bajo vacío a temperaturas superiores a los 250°C para fraccionar monoglicéridos de triglicéridos.

Los estudios realizados en esta tesis abordan varios conceptos interesantes para ser aplicados en el contexto de un polo de procesamiento de aceites vegetales, como son las plantas de molienda de semillas, refinado de aceite y producción de biodiesel. Asimismo, se plantean nuevos interrogantes y aparece, como potencial trabajo a futuro de cada etapa, las cuestiones que se indican a continuación.

La experiencia de puesta en marcha del reactor continuo escala banco permitió tomar datos para realizar la ingeniería básica del reactor escalado. En forma equivalente se requieren propiedades de transferencia de calor para el diseño de intercambiadores. Al igual que lo mostrado en esta tesis sobre las consecuencias de asumir que la densidad del medio reactivo es la de una mezcla de líquidos ideales, los coeficientes de transferencia de calor también presentan alta sensibilidad en medios supercríticos, en función de la temperatura, presión y composición de la mezcla. Estas propiedades son necesarias para realizar la ingeniería básica de una planta piloto de transesterificación supercrítica.

En lo que respecta al procesamiento de borras, de los resultados obtenidos surge la necesidad de evaluar etapas de pretratamiento que eviten la posterior formación de sólidos en el reactor. Una hipótesis planteada en esta tesis es la carbonización parcial de la borra debido al contacto directo con las paredes del reactor durante la etapa de calentamiento. Se pretende evaluar un premezclado con alcohol a temperaturas intermedias y transesterificar sólo aquellos compuestos solubles como son el aceite y algunos de los fosfolípidos. Por ejemplo, a temperatura ambiente la fosfatidil colina es soluble en metanol y etanol, mientras que la fosfatidil etanolamina es parcialmente miscible y el fosfatidil inositol inmisible en dichos alcoholes. Además, evitar la carbonización de aquellos compuestos insolubles puede simplificar la etapa de purificación del producto final.

En relación a materias primas residuales, es de interés extender los estudios realizados al procesamiento de aceite vegetal usado (AVU), residuo de volumen importante en grandes centros urbanos. La factibilidad técnica ya fue demostrada por algunos autores en la literatura. Sin embargo, es necesario contar con el know-how del procesamiento de una materia prima no uniforme, que también puede contener sólidos y otros compuestos productos de degradación térmica.

Por último, la columna de purificación de monoglicéridos contracorriente a alta presión fue diseñada conceptualmente sobre la base de datos de equilibrio, modelado termodinámico de los mismos y simulación matemática de una columna, determinándose el número de etapas de equilibrio teórico.

Sin embargo, con el fin de evaluar propiedades de transporte y comportamiento del producto de alta pureza, antes y después de expandir la mezcla refinada, sería interesante la construcción de una columna de extracción contracorriente para el fraccionamiento de monoglicéridos.

APÉNDICE A

Métodos Analíticos

Como parte de los experimentos llevados a cabo en este trabajo de tesis, se debió caracterizar la materia prima utilizada en los ensayos (aceites vegetales y borras procedentes del desgomado de aceites) y analizar la composición de los productos oleosos obtenidos en los ensayos. Para ello se usó fundamentalmente cromatografía gaseosa. En algunos casos se completó el análisis con corridas en un cromatógrafo gaseoso con espectrometría de masas y en un cromatógrafo líquido. Además se emplearon técnicas gravimétricas tanto para la caracterización de borras de aceite, como para evaluar los balances de masa en ensayos y poder estimar los rendimientos alcanzados.

1. Caracterización de borras

Dependiendo de su origen, forma de obtención y conservación, las borras de los aceites vegetales presentan variabilidad en su composición, siendo los tres componentes principales triacilgliceroles, fosfolípidos y agua. Para determinar su concentración se utilizaron procedimientos estandarizados, aplicables a este tipo de materiales.

Los materiales insolubles en hexano, que indican el grado de impureza de las borras, se cuantificaron usando el método oficial AOCS Ja 3-87 [1]. Esta técnica consiste en realizar sucesivos lavados del material con n-hexano y filtración a

través de una membrana de fibra de vidrio de 0.8 μ m de diámetro de poro y 30 mL de capacidad.

El contenido de fosfolípidos en las borras fue determinado por análisis de material insoluble en acetona, siguiendo la metodología empleada por Ceci et al. [2] basada en el método oficial AOCS Ja 4-46 [3]. Este método consiste en la precipitación de los fosfolípidos contenidos en la muestra con acetona fría (5°C) y su posterior centrifugación.

Se evaluó el contenido de humedad por gravimetría, utilizando una balanza termogravimétrica (Sartorius MA 35) a 105°C hasta que la pérdida de peso no excediera el 0.05% por cada 30 minutos de secado. Este procedimiento corresponde a la norma AOCS Ca 2c-25 [4] para determinación de contenido de humedad y de compuestos volátiles por secado, aplicable a aceites vegetales y grasas.

Por diferencia entre la masa de borra cruda menos la masa de impurezas, humedad y fosfolípidos, se obtiene el contenido de triglicéridos totales.

Por último, se procedió a analizar el perfil de fosfolípidos por cromatografía líquida de alta performance (HPLC), siguiendo el enfoque utilizado por Hurst y Martin [5] modificado por los métodos oficiales AOCS Ja7b-91 [6] y IUPAC 5.302 [7] para el análisis cuantitativo de concentrados de lecitina vegetal.

Para los análisis se usó un equipo HPLC Perkin Elmer Series 200, provisto de una bomba HPLC, con una válvula de inyección con un lazo de 10 μ l y con detector UV/Vis para medir absorbancia en el rango de 190 a 700 nm. La absorbancia del detector se fijó en 206 nm para la determinación de fosfolípidos.

Se utilizó una columna Nucleosil 50-5 de acero inoxidable, de 250 mm de

longitud y 4.6 mm de diámetro interno, empacada con sílica gel microparticulada esférica de 5 μm de diámetro y un diámetro de poro de 50 Å.

Se utilizó como fase móvil n-hexano, isopropanol y buffer acetato (preparado con 2.65 ml de solución de acetato de sodio 0.2 M y 7.35 ml de solución de ácido acético 0.2 M) en proporción 8:8:1 (v/v). El caudal de la misma en la columna fue ajustado a 1 ml/min para obtener una buena separación de los picos con un tiempo de equilibrado isocrático de 5 min entre cada lazo de inyección de 10 ml.

La calibración de la columna de HPLC fue llevada a cabo utilizando una mezcla estándar que contenía 2.4 mg de L- α -fosfatidiletanolamina (PE), 3.0 mg de L- α -fosfatidilcolina (PC), 1.8 mg de L- α -fosfatidilinositol (PI) y 0.6 mg de L- α -lisofosfatidilcolina (LPC) en 2 ml de solución de cloroformo.

2. Análisis de productos oleosos por cromatografía gaseosa

Las muestras oleosas obtenidas en los distintos ensayos de reacción y fraccionamiento fueron analizadas por cromatografía gaseosa en un equipo GC-Varian Star 3400 CX. El equipo fue ensamblado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar (J&W Scientific, modelo DB-5ht, de 15 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y 0.10 μm de espesor de película).

Las condiciones cromatográficas fueron seleccionadas de acuerdo a las normas europeas EN 14103:2011 [8] y 14105:2011 [9], modificadas de acuerdo al método oficial AOCS (Cd 11b-91) [10], para determinar metil ó etil ésteres (FAMEs y FAEEs), ácidos grasos libres (FFAs), monoglicéridos (MGs), diglicéridos (DGs) y triglicéridos (TGs). En la Tabla A.1 se muestran las condiciones utilizadas.

Tabla A.1: Condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis de muestras de reacción y fraccionamiento.

Temp. inyector (°C)	Temp. detector (°C)	Presión H ₂ en cabeza columna (psi)	Caudal H ₂ en columna (ml/min)	Caudal make-up (ml/min)	Caudal Aire (ml/min)
320	350	4	2	40	200
Relación de Split = 20 a 1					
Programas	Temp. inicial columna (°C)	Tiempo a temp. inicial (min)	Temp. final columna (°C)	Tiempo a temp. final (min)	Velocidad calentamiento (°C/min)
Inicio	70	1	70	0	15
1	70	0	180	0	15
2	180	0	230	0	7
3	230	0	330	15	10

En la cuantificación de los alquil ésteres se emplearon tetradecano como estándar interno y metil heptadecanoato como compuesto de referencia. Tanto estos compuestos como las muestras incógnitas se utilizaron siempre disueltos en piridina, en una concentración de 10 mg/ml

A título de ejemplo la Tabla A.2 reporta la composición de las muestras preparadas para construir la curva de calibración de la Figura A.1

Tabla A.2: Preparación de viales de inyección cromatográficos de 1 ml para construir curva de calibración de alquil ésteres.

	Volumen (μl)				
Tetradecano (10 mg/ml)	100	100	100	100	100
Metil heptadecanoato (10 mg/ml)	100	90	80	70	60
Piridina	200	210	220	230	240

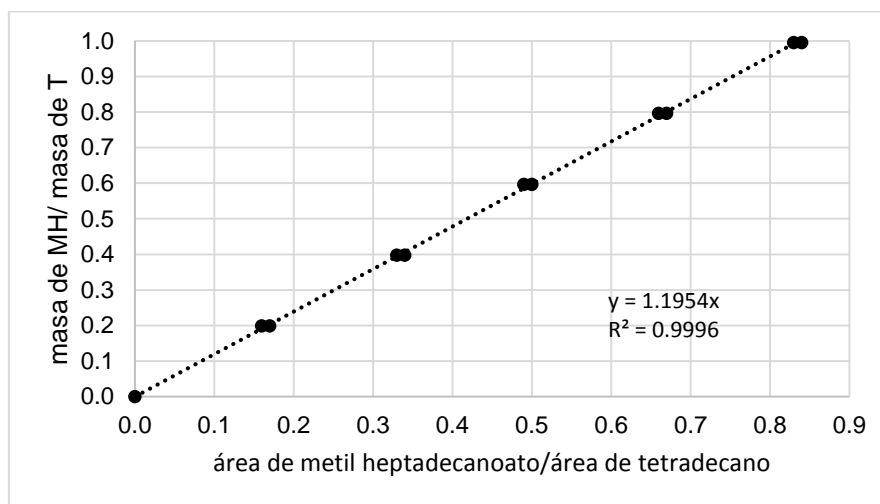


Figura A.1: Curva de calibración típica para análisis de ésteres.

Con los datos conocidos de la relación de masas metil heptadecanoato / tetradecano de cada muestra inyectada y con la relación de áreas de los picos de metilheptanoato y tetradecano obtenidos en el correspondiente cromatograma, se construye la curva de calibración mostrada en la figura. Con esta curva se puede determinar luego, en una muestra incógnita, la composición de los alquil ésteres, considerando equivalentes las relaciones de áreas alquil ester / tetradecano y metil heptanoato / tetradecano.

Para determinar la composición de los ácidos grasos obtenidos en los ensayos de hidrólisis de borras, se construyó una curva de calibración equivalente, utilizando en este caso ácido linoleico como compuesto de referencia.

Por su parte, en los estudios que involucraron el fraccionamiento y la medición del equilibrio entre fases de mezclas conteniendo alquil ésteres, mono y diglicéridos la concentración de éstos últimos fue determinada a partir de curvas de calibración construidas empleando monooleín y dioleín como compuestos de referencia.

Al cromatógrafo se inyectaron siempre muestras de 2 μ L de una solución líquida preparada con 0.1 ml de piridina, 0.1 ml de estándar interno (solución de tetradecano en piridina de concentración igual a 10 mg/ml), 0.1 ml de la muestra incógnita (también en solución de 10 mg/ml en piridina) y 0.1 ml de agente sililante. Como agentes sililantes se utilizaron N-Metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (MSTFA) o soluciones de (bis[trimetilsilil]tri-fluoroacetamida (BSTFA) en (trimetilclorosilano (TMCS) en una relación 2:1 v/v. Previo a cada inyección, el vial con la solución a inyectar se colocaba en un horno a 343 K durante 20 minutos para facilitar y dar tiempo a la reacción de derivatización de los ácidos.

3. Análisis de productos oleosos por cromatografía gaseosa con espectroscopía de masas

Con el fin de explorar si los productos de reacción tenían compuestos desconocidos a parte de los esperados, derivados de lípidos polares y neutros, se utilizó un cromatógrafo gaseoso con espectroscopía de masas (GC/MS Clarus 500) calibrado de acuerdo al protocolo de Software Turbo Mass, capítulo 6 (pág. 117-142). Se utilizó un estándar de calibración de perfluorotrimetil amina para masas desde 2 hasta 614 u.m.a. y un software de búsqueda NIST MS-NIST 08 [11] para identificar los compuestos a través de sus espectros de masa, comparados con los de la correspondiente librería de espectros. Las muestras fueron preparadas siguiendo el mismo protocolo, aplicado en el análisis por cromatografía gaseosa, descrito en el inciso 2.

En la Figura A.2 se muestra un cromatograma típico obtenido por GC/MS.

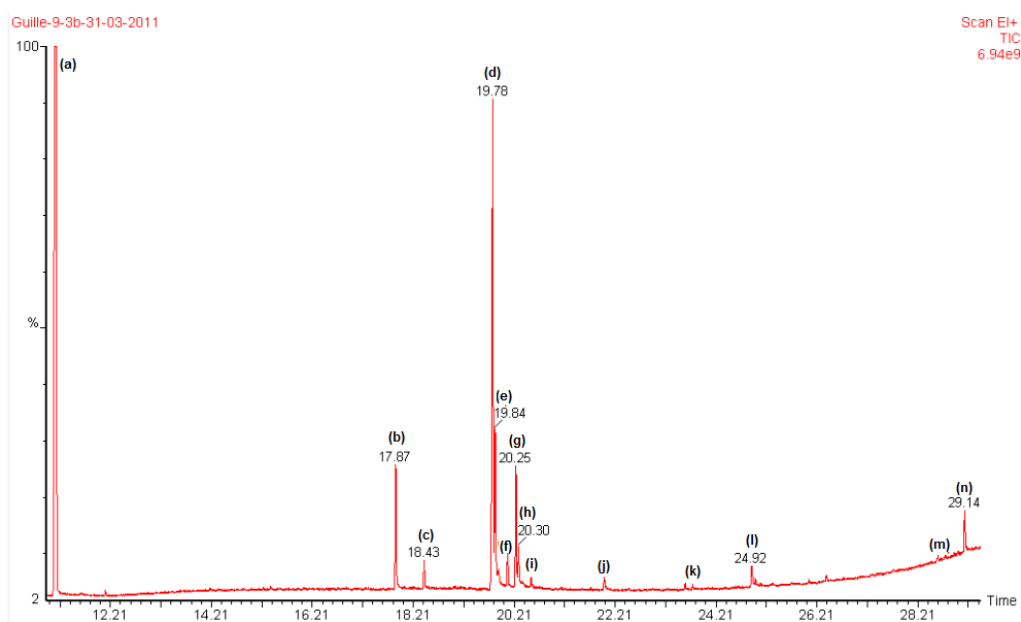


Figura A.2: Cromatograma típico de los productos de reacción obtenido por GC-MS. (a) Tetradecano, (b) Etil Palmitato, (c) Ácido Hexadecanoico (C16-0), (d) Etil linoleato, (e) Etil oleato, (f) Etil estearato, (g) Ácido *Z,Z*-9,12-octadecadienoico (C18-2), (h) Ácido *Z*-9-octadecenoico (C18-1), (i) Ácido Octadecanoico (C18-0), (j) Bis(2-etilhexil) adipato, (k) Monopalmitin (l) Monoolein, (m) Diolein, (n) β -Sitosterol.

4. Referencias

- [1] The American Oil Chemists' Society, Hexane-Insoluble Matter, Ja 3-87, in: Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, edited by D. Firestone, Champaign, 6th edition, 2011.
- [2] Ceci, L. N., Constenla, D. T., Crapiste, G. H., Oil recovery and lecithin production using water degumming sludge of crude soybean oils, Journal of the Science of Food and Agriculture, 88 (2008) 2460-2466.
- [3] The American Oil Chemists' Society, Acetone-Insoluble Matter, Ja 4-46, Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, edited by D. Firestone, Champaign, 6th edition, 2011.

- [4] The American Oil Chemists' Society, Moisture and Volatile Matter Air Oven Method, Ca 2c-25 in: Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, edited by D. Firestone, Champaign, 6th edition, 2011.
- [5] Hurst, W. J., Martin Jr, R. A., The analysis of phospholipids in soy lecithin by HPLC, Journal of the American Oil Chemists Society, 61 (1984) 1462-1463.
- [6] The American Oil Chemists' Society, Determination of Lecithin Phospholipids by HPLC, Ja7b-91, in: Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, edited by D. Firestone, Champaign, 6th edition, 2011.
- [7] International Union of Pure and Applied Chemistry, Determination of the phospholipid profile of lecithins by high performance liquid chromatography, IUPAC 5.302, in: Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, 1st supplement to the 7th ed., Oxford, 1992.
- [8] European Committee for Standardization, Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents, EN 14103:2011, in: CEN/TC 307, Oilseeds, vegetable and animal fats and oils and their by-products, Methods of sampling and analysis, edited by CEN, 2011.
- [9] European Committee for Standardization, Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents , EN 14105:2011 in: CEN/TC 307, Oilseeds, vegetable and animal fats and oils and their by-products, Methods of sampling and analysis, edited by CEN, 2011.
- [10] The American Oil Chemists' Society, Determination of Mono- and Diglycerides by Capillary Gas Chromatography, Cd 11b-91 Official Methods

and Recommended Practices of the AOCS, edited by D. Firestone, Champaign, 6th edition, 2011.

[11] NIST/EPA/NIH, Mass Spectral Library with Search Program NIST 08, in, 2011.

APÉNDICE B

Comportamiento PVT de borras de aceite de soja + agua

90% p/p de agua				80% p/p de agua		70% p/p de agua	
$\rho = 0.77 \text{ g/cm}^3$		$\rho = 0.70 \text{ g/cm}^3$		$\rho = 0.70 \text{ g/cm}^3$		$\rho = 0.70 \text{ g/cm}^3$	
T (°C)	P(bar)	T (°C)	P(bar)	T (°C)	P(bar)	T (°C)	P(bar)
199.8	13.04	200.1	13.04	202.0	14.07	203.8	16.13
211.4	16.13	211.3	17.16	210.6	17.16	211.5	19.22
219.6	20.25	220.0	21.28	220.1	22.31	224.1	26.43
230.3	26.43	229.0	26.43	228.6	26.43	234.0	31.57
240.3	32.60	242.1	34.66	238.4	32.60	246.0	40.84
249.7	39.81	249.3	39.81	246.6	38.78	255.5	49.07
259.8	49.07	257.1	47.01	256.6	45.98	264.0	55.25
269.7	74.80	269.0	57.31	270.9	58.34	265.5	57.31
271.0	102.60	277.9	65.54	282.1	71.72	273.7	63.48
272.5	124.21	288.1	76.86	287.8	80.98	275.3	66.57
273.0	141.71	297.9	89.22	294.5	91.27	284.6	75.83
275.0	161.27	300.0	96.42	299.6	99.51	294.5	88.19
275.6	175.68	305.6	127.30	303.5	106.71	295.0	90.24
277.1	197.30	309.8	162.30	309.6	135.54	302.8	99.51
278.0	206.56	312.6	188.03	309.7	138.62	308.5	108.77
		314.8	210.68	312.29	156.12	310.7	115.98
				314.2	175.68	311.2	119.07
						314.7	141.71
						316.1	155.09
						316.8	164.36
						317.7	170.53
						319.0	180.83