



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

Tesis Doctoral en Ingeniería Química

**INGENIERÍA DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES DE  
PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL**

Alexis Rafael Velez

DIRECTORES

Dr. Esteban Alberto Brignole  
Dra. Susana Beatriz Bottini

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2011









**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

Tesis Doctoral en Ingeniería Química

**INGENIERÍA DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES DE  
PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL**

Alexis Rafael Velez

DIRECTORES

Dr. Esteban Alberto Brignole  
Dra. Susana Beatriz Bottini

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2011



*A mi familia y amigos*



## **PREFACIO**

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del CONICET y de la Universidad Nacional del Sur, durante el período comprendido entre junio de 2007 y octubre de 2011, bajo la dirección del Dr. Esteban Alberto BRIGNOLE, Investigador Superior del CONICET y Profesor Emérito de la Universidad Nacional del Sur, y la co-dirección de la Dra. Susana Beatriz BOTTINI, Investigadora Principal del CONICET y Profesora Titular de la Universidad Nacional del Sur.

.....



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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



## **AGRADECIMIENTOS**

Haciendo un repaso de lo transcurrido en esta etapa tan especial e inolvidable, caigo en la cuenta de lo insignificante que hubiera sido el paso de mi vida sin la intervención de las personas con quienes tuve la oportunidad de compartir diferentes momentos. Todas ellas han dejado su marca, y es por esa razón que a todas ellas las considero importantes.

En primer lugar quisiera agradecer a Esteban, quien me dio la oportunidad de realizar el doctorado bajo su dirección, y quien guió cada uno de mis pasos en esta etapa con gran precisión y siempre de manera muy cálida. Un hombre de una enorme sabiduría y de una gran calidad humana. No sólo es un placer escucharlo compartir sus conocimientos en ingeniería química, sino también poder discutir con él temas de la naturaleza más variada, forzándome siempre a pensar y repensar luego de cada debate.

Gracias a Susana, por su trato siempre tan cordial. Por ocuparse de los detalles y por corregir mis errores con mucha paciencia. Una persona de gran humildad, muy amable, con un constante buen ánimo y siempre predispuesta a ayudar.

Por supuesto que nada hubiera sido posible sin uno de los personajes más querido de la Planta Piloto: Guillermo Mabe. Él no sólo era quien resolvía mis problemas más urgentes con asombrosa eficiencia, sino que también era un amigo que oficiaba de padre. Una excelente persona, de la cual heredo una gran cantidad de conocimientos y artilugios. ¡Muchas Gracias viejito querido!

Y hablando de padres postizos, qué habría sido de mi salud sin la intervención de Gloria, quien no dejaba de remarcar lo desabrigado de mi cuello, o de lo mal que me iba a hacer salir sin campera a la calle. Una mujer cálida, muy divertida, bondadosa, de una humildad enorme y muy generosa. Por haberme cuidado tanto, y por haber sido mi gran compinche ¡Muchas Gracias Gloria!

Otra persona muy importante en estos años fue Pablo Hegel, un gran amigo y compañero de trabajo. Una persona de conducta intachable, sumamente responsable y de un enorme corazón. A él también le debo gran parte de lo que he aprendido en estos años. Un placer haber trabajado (y seguir haciéndolo) con él. ¡Muchas Gracias Gringo!

En mis primeros meses tuve la suerte de haber trabajado con Pedrinho, un amigo que lo que tenía de meticuloso lo tenía de bondadoso. Un ser humano que, comparado con lo que se ve cotidianamente, parecía no ser terrenal. Y aún guardo serias sospechas de que quizá no lo sea. Nuestras charlas cubrían desde lo académico hasta temas espirituales. Haberlo conocido constituyó un hecho trascendente de mi vida.

Muchas gracias a Ana “Jota”, por haber resignado sus horas y sus tareas para acompañarme en el hospital, en aquella ocasión que involucraba un tendón roto, ayudándome a mantener mi buen humor en todo momento. Gracias por haber soportado mis demandas-caprichos, por su voluntad férrea, su sinceridad, su comprensión y su gran cariño.

Gracias a mis amigos de la infancia, Fabricio y Melisa, por demostrarme que los años y la distancia son incapaces de erosionar esos sentimientos tan nobles que genera la amistad.

Mi estancia en Bahía Blanca no habría sido tan intensa y significativa sin la presencia de mi querido amigo Juan, quien me recibió en su hogar a mi llegada y con quien conviví varios años, siendo un gran soporte para mí. Su compañía fue fundamental para evitar tragos amargos, enfrentar desengaños y descubrir caminos alternativos en la vida. Un gran amigo-hermano ¡Gracias “vieja”!

Gracias a mis amigos y antiguos compañeros de vivienda, Nico y José, con quienes pasé momentos inolvidables, llenos de diversión y charlas profundas, y con los que espero seguir compartiendo momentos similares en el futuro.

Muchas gracias al trío dinámico, Ticiania, Jimena y Esperanza. Mi llegada a Bahía Blanca no habría sido tan amena sin la intervención de ellas. Tres personas de gran corazón, siempre dispuestas a dar una mano en lo que sea necesario. La participación de ellas en alguna reunión era garantía de buen ánimo.

Gracias al grupo de becarios de Termo, que me trató siempre de la mejor manera desde mi llegada a Plapiqui: Raquel (¡grande mona!), Alfonsina, Belén, Gerardo, Jerónimo, Guille, Juan, Luz, Martín, Miguel, Pablo, Francisco y Clarisa. También agradezco a Selva y Marcelo, por estar siempre dispuestos a dar una mano, por su excelente humor y por las conversaciones de los temas más diversos en las que tuve oportunidad de participar. Todos ellos fueron sin lugar a dudas mucho más que simples compañeros de trabajo.

Agradezco la amabilidad con la que siempre atendieron mis peticiones Silvia, Nora, Adriana, Ani, Selva y Elsa. Ellas eran las encargadas de que los trámites se agilizaran y dejaran de ser una tarea engorrosa. También agradezco la ayuda recibida por la gente del taller de Plapiqui para superar los imprevistos de los equipos experimentales: Beto, Ariel, Gustavo y Claudio.

Gracias a los compañeros de los partidos de fútbol, que eran los que sufrían en la cancha los efectos de mis malhumores acumulados en la semana. Por supuesto que la lista es extensa, pero puedo nombrar a quienes enfrentaba o con quienes compartía la camiseta con mayor frecuencia: El Pelado Massimiliani, Lito, Pocho, Mati, Ale, Emi, Axel, Gustavo, Diego, Manu, Charly y Aníbal.

Muchas gracias a todos aquellos que colaboraron para que los momentos de ocio se llenaran de vida y se tornaran inolvidables: Vani, Ceci, Luchi, Ivana, Fernanda, Huguito, Andrés, Jorge, Pilar, Agustina, Diegol, Nachito y Lidia.

Por último quiero agradecer a mi familia. A mis hermanos, por saber que a pesar del tiempo y la distancia puedo contar con ellos cuando sea necesario. Y finalmente a mis padres, por haber siempre sacrificado su propio bienestar en beneficio del mío. Por haberme dado todo lo que sus posibilidades les permitían para encontrarme bien. Y porque sin lugar a dudas todo lo que alguna vez hicieron, lo hicieron pensando en sus hijos.

## **RESUMEN**

A lo largo de la siguiente tesis se realiza un estudio de la reacción de transesterificación de aceites vegetales utilizando alcoholes supercríticos. El análisis remarca la importancia de las condiciones de fases del sistema reactivo en el desarrollo y rendimiento de la misma. Se pretende también obtener datos que contribuyan a incrementar la factibilidad al proceso supercrítico de producción de biodiesel frente al proceso catalítico convencional.

En primer lugar son presentados los resultados para el contenido final de ésteres y la influencia de las distintas variables del proceso obtenidos en un reactor por lotes para la transesterificación de aceite de *Raphanus sativus* L. (nabo forrajero) con etanol y metanol supercríticos. El aceite vegetal mencionado no es comestible y fue utilizado sin haber sido refinado, por lo que se trata de un aceite de bajo costo y calidad. Mediante un diseño de experimentos del tipo Doehlert son exploradas las condiciones óptimas de reacción para ambos alcoholes dentro del dominio experimental. A través del análisis estadístico de los datos obtenidos son formulados modelos que relacionan el contenido final de ésteres con las variables más importantes del proceso. Estos experimentos por lotes son realizados en un reactor con visores, lo que permite conocer el estado de fases presentes en el sistema a una temperatura, presión y composición inicial determinada. La observación directa asegura que la reacción transcurra en una fase única, obteniéndose así elevadas velocidades de reacción y altos contenidos de ésteres en el producto final.

El estudio de la reacción de transesterificación en un reactor continuo requiere el estudio de las propiedades volumétricas de mezclas de especies con alta asimetría en tamaño y naturaleza química. Para ello es utilizada una celda de volumen constante. Estos experimentos isocóricos nos brindan relaciones presión – temperatura – densidad global de mezclas binarias y multicomponentes, para una composición fija de las mismas. Los valores de temperatura y presión de transición de un sistema bifásico a uno supercrítico u homogéneo son determinados con la misma técnica. Para ello es utilizada la propiedad de cambios de pendiente de las líneas isocóricas al atravesar la frontera de la envolvente de fases en un diagrama presión vs. temperatura. Inicialmente son analizadas mezclas modelos de este tipo: metanol + metil oleato, metanol + n-octadecano y metanol + naftaleno. Posteriormente es aplicado el mismo método experimental para determinar propiedades volumétricas de mezclas reactivas en las condiciones de operación de la transesterificación de aceites vegetales con alcoholes supercríticos. Son estudiadas mezclas de aceite de girasol y de coco con metanol y etanol, y se ve la influencia de la relación molar, tipo de ácidos grasos, tipo de alcohol y la presencia de agua en la misma. Además se muestra la relación entre la densidad global del sistema reactivo con el contenido final de ésteres a tiempos de reacción prolongados. Los datos obtenidos con estas experiencias pueden ser

utilizados para el cálculo del tiempo de residencia en reactores continuos de producción supercrítica de biodiesel.

Finalmente son realizadas experiencias en un reactor continuo de transesterificación de aceites vegetales con etanol y metanol supercríticos. Se determina el contenido de ésteres de muestras de biodiesel a diferentes tiempos de residencia y temperaturas. Los valores experimentales obtenidos son ajustados a un modelo cinético aproximado y las constantes cinéticas correspondientes a las temperaturas ensayadas son calculadas.

## **SUMMARY**

In the present work the transesterification reaction of vegetable oils with supercritical alcohols is studied. The analysis highlights the importance of the phase conditions of the reacting system on the reaction performance and yield. Another objective is to obtain data that contribute to support the feasibility of the supercritical production of biodiesel against catalytic conventional process.

First, the results for final ester content and the influence of different process variables obtained in a batch type reactor for transesterification of *Raphanus sativus* L. (nabo forrajero) oil with supercritical ethanol and methanol is shown. This is a non edible vegetable oil, it was used without a refining process, and it is considered as a low cost raw material because of its poor quality. Optimum reaction conditions for both alcohols are explored in the experimental domain using a Doehlert type experiments design. Through the statistical analysis of experimental data, models that relate the final ester content of biodiesel samples with the most important process variables are formulated. These batch experiences are carried out in a windowed reactor. Then, the phase state present in the system at a determined temperature, pressure and initial composition can be directly viewed and recorded. Direct observation assures that reaction takes place in a single phase state, where high reaction rates and final ester contents in the final product have been reported.

The study of the transesterification reaction in a continuous reactor requires the study of volumetric properties of mixtures of high asymmetry in size and chemical nature. These experiments are carried out using a constant volume cell. These isochoric type experiments give us pressure – temperature – global density relationships of binary and multicomponent mixtures of a given composition. The transition values of temperature and pressure from biphasic system to a supercritical or homogeneous are observed. This transition is determined using the change of slope of isochoric lines when crossing the phase envelope boundary in a pressure vs. temperature diagram. In the first place, model mixtures of this type are studied: methanol + methyl oleate, methanol + n-octadecane and methanol + naphthalene. Then, the same experimental method is applied to determine volumetric properties of reacting mixtures in the operating conditions of the vegetable oils transesterification with supercritical alcohols. Mixtures of sunflower and coconut oil with methanol and ethanol are analyzed. The influence of molar ratio, type of fatty acids, type of alcohol and presence of water in the mixture is studied. The relationship between global density of the reacting system and final ester content at long reaction times are shown. Data obtained in these experiences can be used for residence time estimation of continuous supercritical reactors of biodiesel production.

Finally, different experiments in a continuous reactor of vegetable oils transesterification with supercritical methanol and ethanol are presented. Final ester content of biodiesel samples at different residence

time and temperature values are measured. Experimental values are fitted to an approximated kinetic model, and the kinetic constants corresponding to the temperatures of the different essays are estimated.

# ÍNDICE

## Capítulo 1

### INTRODUCCIÓN

1.1 <i>Introducción</i> .....	1-2
1.2 <i>Características del Biodiesel</i> .....	1-4
1.3 <i>Procesos Convencionales de Producción de Biodiesel</i> .....	1-5
1.3.1 Síntesis Mediante Catálisis Homogénea Alcalina .....	1-6
1.3.2 Síntesis Mediante Catálisis Homogénea Ácida .....	1-11
1.3.3 Síntesis Mediante Catálisis Heterogénea .....	1-14
1.4. <i>Síntesis de Biodiesel con Alcoholes Supercríticos</i> .....	1-15
1.5 <i>Ingeniería del Equilibrio entre Fases en Reactores Supercríticos</i> .....	1-25
1.5.1 Herramientas Termodinámicas para el Análisis de las Condiciones de Fases .....	1-26
1.5.2 Equilibrio entre Fases en Sistemas Reactivos .....	1-28
1.5.3 Equilibrio entre Fases en el Proceso de Transesterificación de Aceites Vegetales con Alcoholes Supercríticos .....	1-29
<i>Referencias</i> .....	1-33

## Capítulo 2

### TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE NABO FORRAJERO CON ALCOHOLES SUPERCÁRITICOS EN UN REACTOR POR LOTES

2.1 <i>Introducción</i> .....	2-2
2.2 <i>Planeamiento Experimental y Optimización de Procesos</i> .....	2-3
2.2.1 Planeamiento Factorial .....	2-4
2.2.2 Optimización de Procesos: Metodología de Superficie de Respuesta – MSR .....	2-6
2.3 <i>Transesterificación de Aceite de Nabo Forrajero con Metanol y Etanol     Supercríticos em um Reactor por Lotes</i> .....	2-9
2.3.1 Materiales .....	2-9
2.3.2 Equipo Experimental .....	2-10

2.3.3 Procedimiento Experimental .....	2-13
2.3.4 Método Analítico .....	2-14
2.3.5 Diseño Experimental .....	2-15
<b>2.4 Resultados</b> .....	2-18
2.4.1 Comportamiento Experimental de Fases .....	2-18
2.4.2 Ajuste del Modelo para la Transesterificación de Aceite de Nabo Forrajero con Alcoholes Supercríticos y Análisis de Respuesta .....	2-20
2.4.2.1 Estudios con Etanol .....	2-20
2.4.2.2 Estudios con Metanol .....	2-25
<b>2.5 Conclusiones</b> .....	2-30
<b>Referencias</b> .....	2-32

## Capítulo 3

### PROPIEDADES VOLUMÉTRICAS DE MEZCLAS ASIMÉTRICAS Y DETECCIÓN DE PUNTOS DE TRANSICIÓN DE FASES A ALTAS TEMPERATURAS Y PRESIONES

<b>3.1 Introducción</b> .....	3-2
<b>3.2 Métodos Experimentales para la Medición de Equilibrio de Fases a Altas Temperaturas y Presiones</b> .....	3-4
3.2.1 Densímetro de Suspensión Magnética .....	3-4
3.2.2 Densímetro de Tubo Vibrante .....	3-4
3.2.3 Métodos por Pesada Directa .....	3-5
3.2.4 Método Isocórico de Sustitución .....	3-5
3.2.5 Técnica de Índice de Refracción .....	3-6
<b>3.3 Detección de Puntos de Transición de Fases en una Celda de Volumen Constante</b> .....	3-6
3.3.1 Comportamiento de los Sistemas Isocóricos .....	3-6
3.3.2 Experimental .....	3-13
3.3.2.1 Materiales .....	3-13
3.3.2.2 Equipo y Procedimiento Experimental .....	3-13
<b>3.4 Resultados</b> .....	3-16
3.4.1 Sistema Metanol + Metil Oleato .....	3-16

3.4.2 Sistema Metanol + n-Octadecano .....	3-22
3.4.3 Sistema Metanol + Naftaleno .....	3-29
3.4 <b>Conclusiones</b> .....	3-34
<b>Referencias</b> .....	3-36

## Capítulo 4

### PROPIEDADES VOLUMÉTRICAS DE MEZCLAS REACTIVAS Y ESCENARIOS DE FASES EN REACTORES SUPERCRÍTICOS DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

4.1 <b>Introducción</b> .....	4-2
4.2 <b>Determinación Experimental de Propiedades Volumétricas de Mezclas de Aceites Vegetales y Alcoholes en Condiciones Supercríticas</b> .....	4-5
4.2.1 Materiales .....	4-6
4.2.2 Equipo y Procedimiento Experimental .....	4-6
4.3 <b>Resultados</b> .....	4-7
4.3.1 Ensayos con Metanol .....	4-7
4.3.1.1 Sistema Metanol + Aceite de Girasol de Alto Oleico, Relación Molar Metanol:Aceite Vegetal 40:1 .....	4-7
4.3.1.2 Sistema Metanol + Aceite de Girasol de Alto Oleico, Relación Molar Metanol:Aceite Vegetal 25:1 .....	4-13
4.3.1.3 Sistema Metanol + Aceite de Coco, Relación Molar Metanol:Aceite Vegetal 40:1 .....	4-16
4.3.1.4 Cálculo de Tiempos de Residencia .....	4-20
4.3.1.5 Influencia de la Relación Molar en las Propiedades Volumétricas de las Mezclas Reactivas .....	4-27
4.3.1.6 Influencia del Tipo de Ácido Graso Presente en el Triglicérido en las Propiedades Volumétricas de las Mezclas Reactivas .....	4-30
4.3.1.7 Errores en la Estimación del Tiempo de Residencia .....	4-32
4.3.1.8 Influencia de la Densidad Global y la Relación Molar en el Contenido Final de Ésteres .....	4-38
4.3.2 Ensayos con Etanol .....	4-44
4.3.2.1 Sistema Etanol Absoluto + Aceite de Girasol de Alto Oleico,	

Relación Molar Etanol:Aceite Vegetal 40:1 .....	4-45
4.3.2.2 Sistema Etanol Azeotrópico + Aceite de Girasol de Alto Oleico, Relación Molar Etanol:Aceite Vegetal 40:1 .....	4-48
4.3.2.3 Cálculo de Tiempos de Residencia .....	4-52
4.3.2.4 Influencia de la Presencia de Agua en las Propiedades Volumétricas de las Mezclas Reactivas .....	4-54
4.3.2.5 Comparación de Propiedades Volumétricas entre Mezclas Reactivas con Metanol y Etanol .....	4-56
4.3.2.6 Errores en la Estimación del Tiempo de Residencia .....	4-57
4.3.2.7 Influencia de la Densidad Global y la Presencia de Agua en el Contenido Final de Ésteres .....	4-62
4.4 <b>Conclusiones</b> .....	4-64
<b>Referencias</b> .....	4-66

## Capítulo 5

### TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES CON ALCOHOLES SUPERCRÍTICOS EN UN REACTOR CONTINUO

5.1 <b>Introducción</b> .....	5-2
5.2 <b>Sistemas de Reacción para la Transesterificación de Aceites     Vegetales con Alcoholes Supercríticos</b> .....	5-3
5.2.1 Reactores por Lotes .....	5-3
5.2.2 Reactores Continuos .....	5-9
5.3 <b>Experimental</b> .....	5-13
5.3.1 Materiales .....	5-13
5.3.2 Equipo Experimental .....	5-13
5.3.3 Procedimiento Experimental .....	5-20
5.3.4 Transesterificación de Aceites Vegetales con Alcoholes Supercríticos en un Reactor Continuo .....	5-25
5.3.4.1 Transesterificación de Aceite de Girasol de Alto Oleico con Etanol Supercrítico .....	5-25
5.3.4.2 Transesterificación de Aceite de Coco con Metanol Supercrítico .....	5-36

5.4 <i>Conclusiones</i> .....	5-41
<i>Referencias</i> .....	5-43

## Capítulo 6

### CONCLUSIONES Y TRABAJOS A FUTURO

6.1 <i>Conclusiones y Trabajos a Futuro</i> .....	6-2
---	-----

## ANEXO

### A.1 *Análisis Estadístico de Datos*

A.1.1 <i>Construcción de Modelos Empíricos</i> .....	II
A.1.2 <i>Estimación del Error Debido a los Tratamientos</i> .....	III
A.1.3 <i>Estimación del Error de los Efectos y los Coeficientes de</i> <i>Regresión en Experimentos con Punto Central</i> .....	III
A.1.4 <i>Análisis de Varianza: Evaluación del Modelo de Regresión</i> .....	IV
A.1.5 <i>El Uso del Valor-p en el Test de Hipótesis</i> .....	VI

### A.2 *Demostración de Cambios de Pendiente de Isocoras en Puntos de*

<i>Transición de Fases y Colinealidad en el Cricondenterm</i> .....	VIII
---	------

### A.3 *Tablas de Valores de Presión y Temperatura para Diferentes*

#### *Densidades Globales de los Sistemas Estudiados*

A.3.1 <i>Sistema Metanol + Metil Oleato, <math>X_{metanol} = 0,93</math></i> .....	XI
A.3.2 <i>Sistema Metanol + n-Octadecano, <math>X_{metanol} = 0,92</math></i> .....	XI
A.3.3 <i>Sistema Metanol + Naftaleno, <math>X_{metanol} = 0,857</math></i> .....	XII
A.3.4 <i>Sistema Metanol + Aceite de Girasol de</i> <i>Alto Oleico, RM = 40:1</i> .....	XII
A.3.5 <i>Sistema Metanol + Aceite de Girasol de</i> <i>Alto Oleico, RM = 25:1</i> .....	XIII
A.3.6 <i>Sistema Metanol + Aceite de Coco, RM = 40:1</i> .....	XIII
A.3.7 <i>Sistema Etanol Absoluto + Aceite de Girasol de</i> <i>Alto Oleico, RM = 40:1</i> .....	XIV
A.3.8 <i>Sistema Etanol Azeotrópico + Aceite de Girasol de</i> <i>Alto Oleico, RM = 40:1</i> .....	XIV



# *Capítulo 1*

## **INTRODUCCIÓN**

## 1.1 Introducción

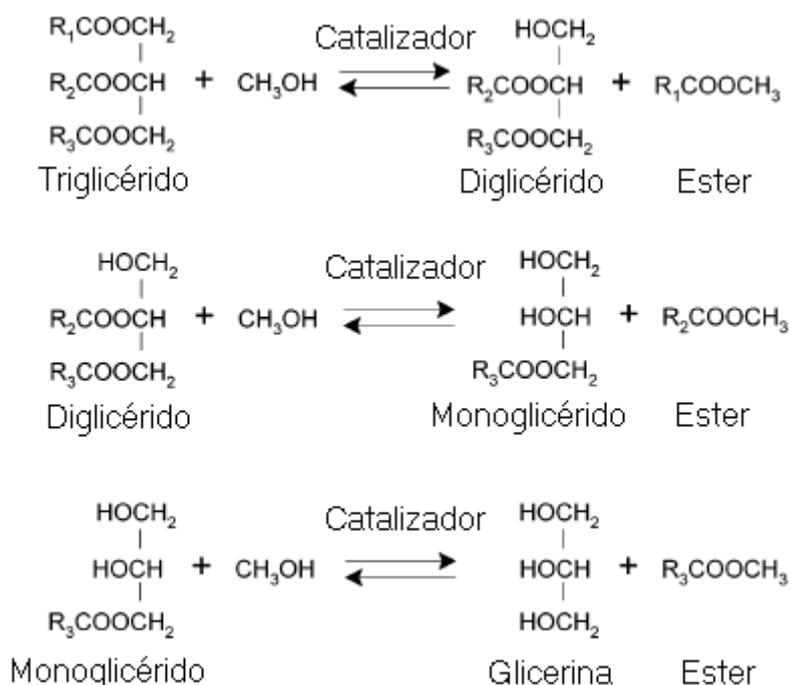
La producción de biocombustibles a nivel mundial se ha incrementado drásticamente en los últimos años, y hoy en día se consideran como una alternativa frente a los combustibles fósiles. A pesar de que probablemente no puedan reemplazarlos por completo y no se puede pensar en ellos como una solución global del problema de escasez de combustibles tradicionales, los biocombustibles podrían representar una solución local para cubrir la demanda energética de regiones en donde la materia prima para la producción sea de fácil acceso y de orígenes diversos, sin limitar la utilización de biomasa obtenida mediante el cultivo de suelos destinados a la producción de alimentos.

Los biocombustibles poseen la característica de reducir la emisión de gases de efecto invernadero, principalmente el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y pueden ser mezclados con combustibles derivados del petróleo para ser utilizados en los motores con los que se cuenta en la actualidad, sin que sea necesario convertirlos. Esta reducción de las emisiones de  $\text{CO}_2$  se debe a que para producir el biocombustible se recurre a la transformación química de la biomasa, que una vez transformada será posteriormente convertida en  $\text{CO}_2$  y agua en la combustión generada en los motores. Este  $\text{CO}_2$  será nuevamente consumido por los vegetales para desarrollar biomasa que luego puede ser reutilizada para producir biocombustible.

Biodiesel es el nombre genérico que se le da al conjunto de ésteres metílicos y etílicos que son obtenidos mediante la reacción de transesterificación de triglicéridos (aceites de origen vegetal y/o animal) con metanol o etanol, según sea el caso. El principal problema de este tipo de biocombustible referido a la rentabilidad del producto es el costo de su materia prima, ya que actualmente los requerimientos de calidad de los aceites vegetales utilizados para la producción del mismo son altos.<sup>1</sup> Este problema se presenta dado que la mayor producción de biodiesel a nivel mundial se obtiene por métodos en donde es necesaria la utilización de un catalizador, procedimientos que son altamente sensibles al contenido de humedad, grado de acidez, etc., de los aceites vegetales utilizados.

La producción convencional de estos ésteres se realiza mediante transesterificación catalítica, ya sea en medio básico o ácido. Los principales productos de la reacción son los ésteres de ácidos grasos y glicéridos. En el caso de que los

glicéridos se transformen totalmente en ésteres, al final de la reacción se obtendrá glicerina como subproducto (Fig. 1).



**Fig. 1:** reacción de transesterificación catalítica de glicéridos.<sup>2</sup>

Esta reacción cuando se utilizan catalizadores homogéneos básicos o ácidos presenta una cinética lenta. Cuando se utiliza un catalizador ácido el tiempo de reacción es de 3 a 20 horas<sup>3</sup>, mientras que los catalizadores básicos tienen una velocidad de reacción superior, dependiendo de la temperatura y presión, tomando un tiempo de reacción de un poco más de 1 hora.<sup>4</sup> La transesterificación catalítica posee además la desventaja de que el aceite a ser utilizado debe cumplir ciertos requisitos en cuanto a la acidez y contenido de agua, ya que paralelamente a la producción de ésteres se produce jabón por la interacción de los ácidos grasos libres y el catalizador. Otra dificultad es la remoción del catalizador y los productos saponificados, así como la purificación de los productos, y el reciclaje de los reactivos.<sup>3,5-6</sup>

Existen otros métodos catalíticos para producir la transesterificación de aceites vegetales con alcoholes, basados en el uso de enzimas<sup>2,7-10</sup> y de catalizadores sólidos.<sup>11-14</sup> Sin embargo estos métodos siguen presentando los problemas relacionados con la calidad requerida de la materia prima.

A los efectos de aumentar la velocidad de reacción y simplificar la separación de los reactivos y productos, se ha propuesto una alternativa para evitar el uso de catalizadores en la producción de biodiesel, y esto implica que la reacción de transesterificación de los aceites se realice bajo condiciones supercríticas del alcohol. En este sentido, Saka y Kusdiana<sup>6,15-16</sup> desarrollaron una serie de estudios sobre la transesterificación no catalítica de aceites vegetales en metanol supercrítico, demostrando una alta velocidad de reacción, y justificando la aplicación industrial del proceso, ya que este método es capaz de utilizar materias primas de inferior calidad que el convencional. En sus trabajos se observa que es posible alcanzar una alta conversión de triglicéridos a ésteres (95%) en metanol supercrítico, utilizando aceite de colza, con una relación molar metanol:aceite de colza de 42:1, una temperatura de 623 K y en un tiempo de alrededor de 4 minutos. También realizaron experimentos en las condiciones descritas anteriormente, pero con adición de agua al sistema, no encontrando efectos significativos de reducción en la conversión final cuando se trabajaba con contenidos de agua de hasta 36%. Lo mismo ocurrió con el contenido de ácidos grasos libres en el aceite vegetal utilizado, no observándose ningún efecto adverso en el contenido final de ésteres con concentraciones iniciales de ácido oleico en el aceite de hasta 30%. Con esto, el proceso supercrítico despertó gran interés debido a que una de las variables más influyentes en el costo final del producto puede sufrir un acentuado descenso y tornarlo mucho más competitivo frente a los combustibles fósiles.

## **1.2 Características del Biodiesel**

El biodiesel posee propiedades de combustión y de flujo similares al diesel derivado del petróleo, por lo tanto puede utilizarse como sustituto directo o mezclado con combustibles convencionales. La tabla 1 muestra las propiedades más relevantes del biodiesel y el combustible diesel, respectivamente.

Como punto de referencia, el biodiesel puro libera cerca del 90% de la energía que libera el combustible diesel, por lo que se espera que el desempeño de los motores, en términos de torque y potencia, sea similar. La principal desventaja que enfrenta el biodiesel es su costo de producción, que actualmente es mayor al combustible convencional. Sin embargo, el biodiesel posee una serie de ventajas<sup>17</sup>:

- Proviene de fuentes renovables, por lo tanto es biodegradable y no-tóxico.
- Posee un flash point más alto que el normal.
- Incrementa la lubricidad del motor, lo que prolonga su vida.
- Una ventaja significativa es su bajo nivel emisión, y su contenido de oxígeno que se encuentra entre 10 y 11%.
- Promueve el reciclaje del dióxido de carbono, ya que este es consumido por el vegetal productor del aceite.

**Tabla 1:** propiedades del diesel común y el biodiesel según las normas existentes<sup>3,17-19</sup>.  
 HC: Hidrocarburos; FAME: Ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos

Propiedad	Diesel	Biodiesel
Norma	ASTM D975	ASTM, D6751
Composición	HC (C10-C21)	FAME (C12-C22)
Viscosidad Cinemática a 313 K (mm <sup>2</sup> /s)	1.9 a 4.1	1.9 a 6.0
Densidad (g/ml)	0.85	0.88
Flash Point (K)	333 a 353	373 a 443
Punto de Niebla (K)	258 a 278	270 a 285
Punto de Congelación (K)	238 a 258	258 a 289
Agua (% vol)	0.05	0.05
Contenido de Carbono (wt%)	87	77
Contenido de Hidrógeno (wt%)	13	12
Oxígeno (wt%)	0	11
Sulfuro (wt%)	0.05	0.05
Número de Cetanos	40 a 55	48 a 60
HFRR (µm)	685	314
BOCLE scuff (g)	3600	>7000

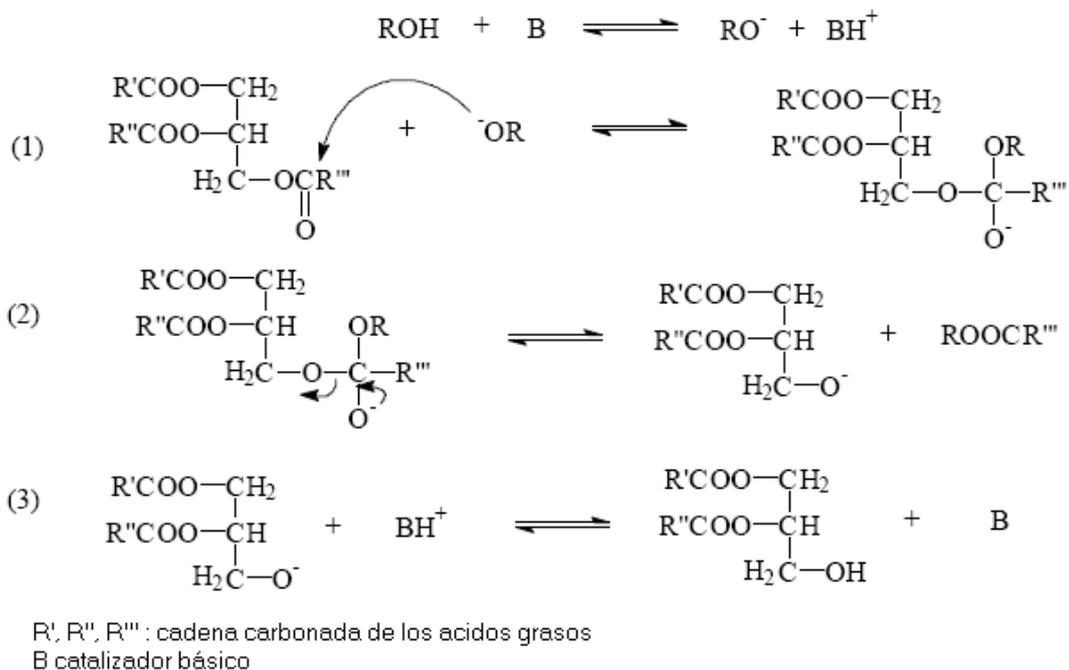
### 1.3 Procesos Convencionales de Producción de Biodiesel

En los procesos convencionales la transesterificación se efectúa en presencia de catalizadores. Estos usualmente son álcalis (NaOH, KOH), o ácidos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl), y aún bajo estudio, enzimas (lipasas) y catalizadores sólidos (alúmina, óxido de estaño, etc). La cinética de las reacciones catalizadas en medios ácidos o básicos ha sido muy estudiada y han logrado que la producción de este biocombustible sea rentable, permitiendo así su comercialización.<sup>20-21</sup> A continuación se detallan los métodos de catálisis homogénea ácidos y alcalinos, que son lo más difundidos actualmente.

### 1.3.1 Síntesis Mediante Catálisis Homogénea Alcalina

Actualmente, la mayor cantidad de biodiesel es sintetizado comercialmente utilizando catalizadores alcalinos.<sup>2</sup> Industrialmente se prefiere NaOH y KOH debido a su disponibilidad y bajo costo.

El mecanismo de reacción de la transesterificación catalizada por álcalis fue propuesto en 1956 por Eckey<sup>22</sup>, el mismo se muestra en la Fig. 2. Cuando se mezcla el catalizador con el alcohol, debido a la naturaleza ácida de los alcoholes se libera el protón del grupo alcohol que es captado por el catalizador básico, de esta manera se forma el grupo alcóxido en cantidades relativamente altas. La primera etapa consiste en el ataque del ión alcóxido al grupo carbonilo que compone la molécula de triglicérido, para formar un intermediario tetraédrico. En una segunda etapa este intermediario forma el éster de ácido graso y el anión del diglicérido. Mientras que en la tercera etapa este último anión reacciona para regenerar el álcali, formándose el diglicérido y reiniciando de esta manera el ciclo del catalizador. Las moléculas de diglicérido y monoglicérido son convertidas por el mismo mecanismo produciendo una mezcla de glicerol y ésteres de ácidos grasos.



**Fig. 2:** mecanismo de la reacción de transesterificación catalizada por un álcali.

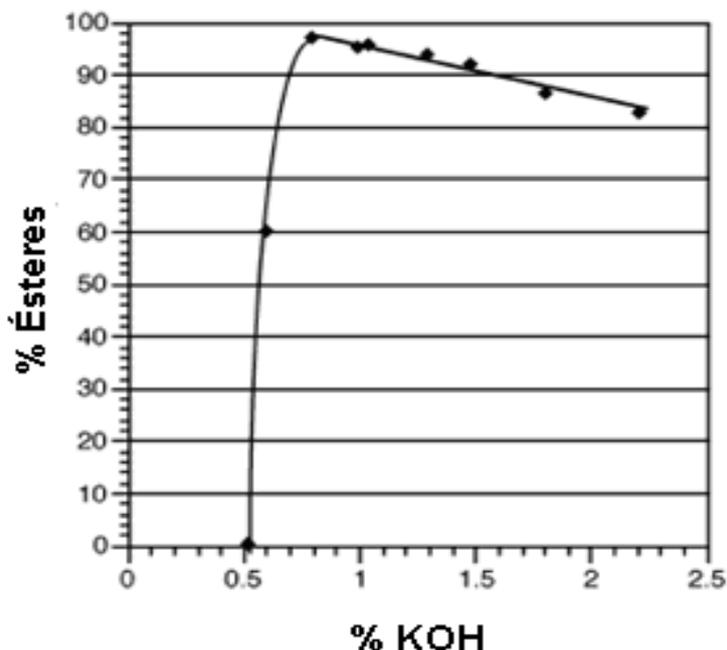
Muchos trabajos de investigación se han realizado para identificar las variables claves en el proceso de transesterificación catalítica.<sup>23-29</sup> Entre estas variables más influyentes se encuentran el tipo y la cantidad de catalizador agregado, calidad del aceite vegetal utilizado (acidez, índice de peróxido, contenido de agua, etc.), la relación molar alcohol:aceite vegetal, la velocidad de agitación, el tiempo de reacción y la temperatura.

Dorado et al.<sup>30</sup> encontraron que los aceites con un contenido de ácidos grasos libres mayor al 3% reducían la conversión a ésteres drásticamente, lo cual vuelve inviable el uso de aceites con alto grado de acidez para la producción de biodiesel vía catálisis alcalina. Un mayor grado de acidez implica un mayor consumo de catalizador para neutralizar el aceite, y aumenta el tiempo de reacción considerablemente. Además, los ácidos grasos libres forman jabón mediante reacción de saponificación con el catalizador, lo que implica un descenso de la eficiencia global y un incremento de viscosidad del sistema, formando un gel que posteriormente dificulta la separación del glicerol de los ésteres.

El agua también debe evitarse en este tipo de procesos. Tanto los triglicéridos como el alcohol y el catalizador deben ser anhídridos porque el agua da lugar a reacciones de saponificación, ocasionando los problemas mencionados anteriormente.

Dorado et al.<sup>26</sup> también estudiaron el efecto de alguna de las variables más importantes en el proceso de transesterificación con álcali. En ese trabajo se muestra la ventaja de usar KOH frente al NaOH, llevando a cabo la transesterificación de aceite de *Brassica Carinata* (mostaza etíope) con cantidades iguales de ambas álcalis (1,26%) y con exceso de metanol. Encontraron que el tiempo de reacción se reduce en gran medida cuando se utiliza KOH, y es con este hidróxido que lleva a cabo sus estudios, en un rango de 0% a 2,3% (masa KOH/masa aceite vegetal) y siempre utilizando alcohol en una cantidad mayor a la estequiométrica. Los resultados pueden verse en la Fig. 3.

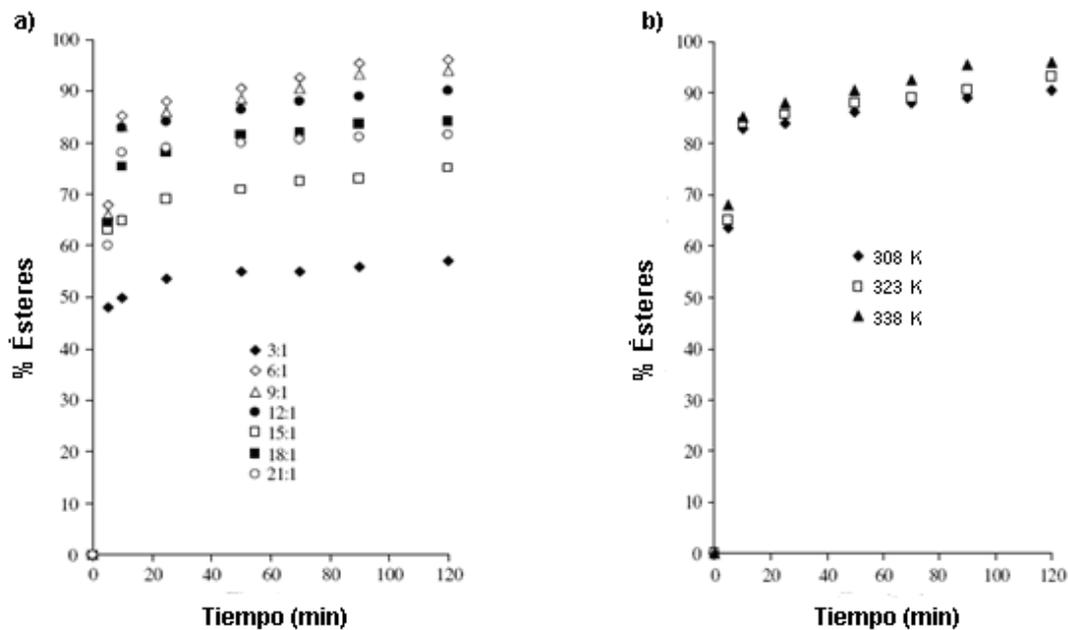
Una conversión mayor al 95% es obtenida con un porcentaje de catalizador de 0,8 % en peso respecto del aceite, una temperatura de 300 K, un tiempo de reacción de 30 minutos, una velocidad de agitación de 1100 rpm y una relación molar metanol:aceite vegetal de 4,6:1. El porcentaje de 0,8 % en peso de catalizador corresponde al valor óptimo en estas condiciones, ya que un porcentaje mayor de álcali promovía la formación de jabón en el sistema reactivo.



**Fig. 3:** contenido de ésteres en función del porcentaje en peso de catalizador básico (KOH) para la transesterificación de aceite de Brassica Carinata con metanol.<sup>26</sup>

La relación molar de metanol:aceite vegetal empleada es otro de los parámetros más importantes en este tipo de reacción. La estequiometría de la reacción requiere de tres moles de metanol por mol de aceite, para dar tres moles de ésteres y un mol de glicerina. Sin embargo, por tratarse de una reacción reversible, un exceso de alcohol favorece el desplazamiento de la reacción hacia los productos. Además, mientras más alta sea la relación molar, menor es el tiempo de reacción para obtener un alto rendimiento. Rashid y Anwar<sup>27</sup> estudiaron el efecto de la relación molar desde 3:1 hasta 21:1, consiguiendo un alto grado de conversión a metil ésteres (96%) utilizando aceite de colza cuando la relación molar metanol:aceite de colza era de 6:1 (Fig. 4), siendo esta relación la más utilizada industrialmente. Por su parte, Freedman et al.<sup>31</sup> estudiaron el efecto de la relación molar desde 1:1 hasta 6:1, consiguiendo un alto grado de conversión a metil ésteres (93-98%) con esta última relación molar, ya sea en aceite de girasol, soja, maní o algodón.

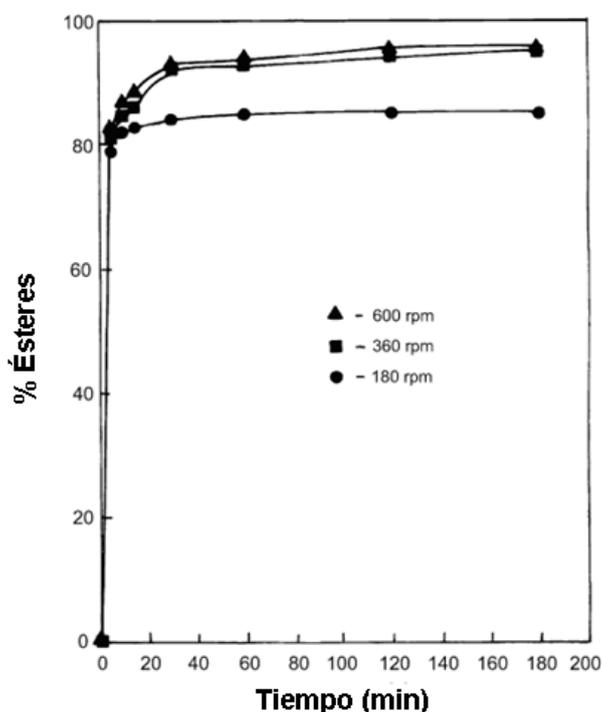
Rashid y Anwar<sup>27</sup> también estudiaron el efecto de otra de las variables principales del proceso: la temperatura de reacción. En el rango de temperaturas de 308 a 338 K obtuvo conversiones del 64 al 68% en 5 minutos, debiendo extender el tiempo de reacción a 120 minutos para tener una conversión del 96% a una temperatura de 338 K, cercana al punto de ebullición del metanol (Fig. 4).



**Fig. 4:** contenido final de ésteres en la transesterificación mediante catálisis básica de aceite de colza con metanol (1% KOH). a) Efecto de la relación molar metanol:aceite de colza a 600 rpm y 338 K; b) Efecto de la temperatura para una relación molar de 6:1.<sup>27</sup>

También es importante conocer el valor óptimo de la intensidad de agitación del sistema, debido a que la eficiencia de reacción de transesterificación con catálisis homogénea está íntimamente ligada a la resistencia de transferencia de masa de los triglicéridos desde la fase oleosa a la fase alcohol, que es en donde tiene lugar la reacción, dado que a la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso la mezcla de aceite vegetal y alcohol es heterogénea por ser parcialmente miscibles en tales condiciones. Una transferencia de masa pobre se traduce en velocidades de reacción iniciales muy bajas, independientemente del tipo y cantidad de catalizador utilizado, con la consecuente prolongación del tiempo de proceso. El objetivo de una vigorosa agitación es el de conseguir finas gotas de fase alcohólica, en donde se encuentra disuelto el catalizador, dispersas en la fase oleosa para conseguir la mayor superficie de intercambio de materia. En el trabajo de Meher et al.<sup>28</sup> se muestra que para conseguir altas conversiones a metil ésteres (95%) en la transesterificación catalítica alcalina de aceite de karanja (*Pongamia pinnata*) a una temperatura de 338 K, una concentración de

KOH de 1%, y un tiempo de reacción de 60 minutos, es suficiente con una agitación mecánica a 360 rpm. Velocidades de agitación mayores no reducen el tiempo de reacción (Fig. 5).



**Fig. 5:** contenido final de ésteres en la transesterificación de aceite de *Pongamia pinnata* mediante catálisis básica en función del tiempo para diferentes velocidades de agitación (1% KOH, 338 K, relación molar metanol:aceite de karanja de 6:1).<sup>28</sup>

El proceso catalítico homogéneo alcalino posee una serie de problemas relacionados con la calidad de la materia utilizada. Los límites de tolerancia que se han encontrado respecto del contenido de agua y ácidos grasos libres en el aceite son de 0,06 % y 0,5 % en peso respectivamente.<sup>32</sup> Debido a estas cantidades restringidas de estos compuestos en los aceites a utilizar, la producción de ésteres mediante catálisis básica requiere etapas de pretratamiento. A esto hay que sumarle el proceso de separación de los ésteres, la glicerina y el catalizador. Al finalizar la reacción, existen dos fases líquidas en el sistema. La mayoría del catalizador se encuentra en la fase pesada que contiene glicerina, por lo que debe ser removido para que este subproducto adquiera valor. Además, parte del catalizador y de glicerina se encuentra en la fase biodiesel, por lo que será necesario lavar el producto con agua para removerlo y cumplir de esta

manera con las normas de calidad exigidas para este biocombustible. Si el aceite vegetal supera los límites impuestos para los ácidos grasos y el contenido de agua, el rendimiento de la reacción descenderá, y será inevitable la formación de jabón en el reactor, debido a la reacción de los ácidos grasos con el catalizador, lo que tornará más difícil y costosa la separación de los productos. Todas estas etapas de refinado de materias primas y producto final aumentan el costo y el tiempo de proceso, y además son técnicamente difíciles de llevar a cabo, llevando a la pérdida de rentabilidad del producto.<sup>33</sup>

### **1.3.2 Síntesis Mediante Catálisis Homogénea Ácida**

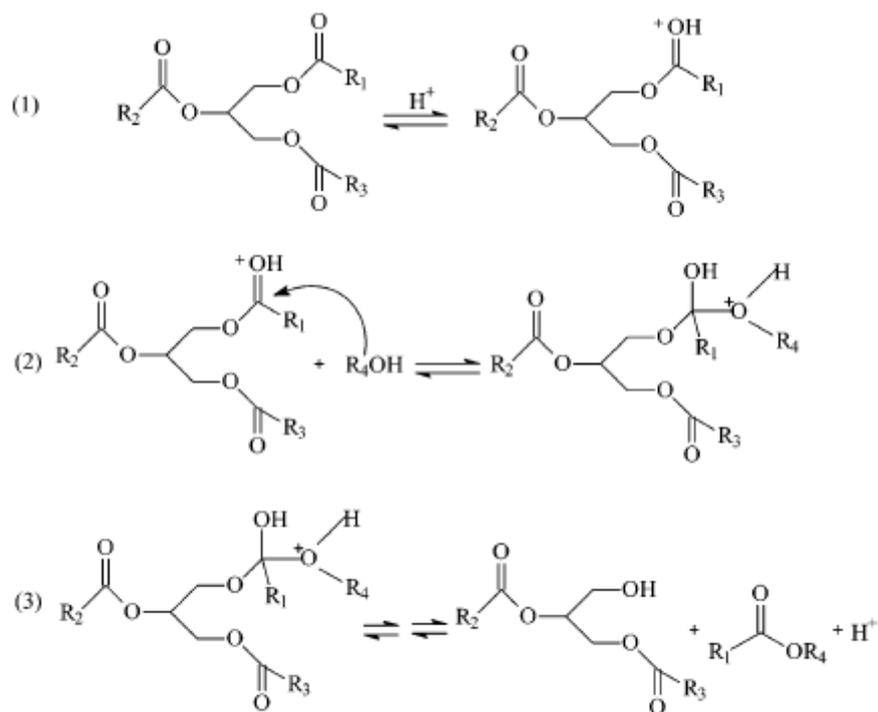
El uso de aceites o grasas de escaso valor en el mercado, como las grasas animales, aceites de frituras, o incluso aceites no refinados, poseen una alta concentración de ácidos grasos libres que los hace muy difíciles de utilizar en los procesos de transesterificación convencional con catalizadores alcalinos. A tal efecto, una alternativa que se ha desarrollado es la transesterificación en medio ácido.<sup>3</sup>

La reacción por catálisis homogénea ácida, tiene una ventaja muy importante sobre su medio de reacción opuesto, y es que la presencia de ácidos grasos libres no altera el desempeño del catalizador, siendo posible producir biodiesel de fuentes de bajo costo que, por lo general, se caracterizan por un alto índice de acidez. Los catalizadores ácidos pueden promover la reacción de esterificación (entre un ácido graso y el alcohol) y transesterificación simultáneamente. Sin embargo, su difusión e implementación práctica no se encuentra desarrollada al mismo nivel que la reacción por catálisis básica seguramente debido a que la velocidad de reacción en medio ácido es mucho menor que en medio alcalino.<sup>2,5</sup>

Una alternativa implementada con éxito es el llamado proceso integrado, en el que se combina la catálisis ácida homogénea, con la catálisis alcalina. En este proceso se realiza una pre-esterificación de los ácidos grasos libres mediante la reacción con un catalizador ácido, antes de efectuar la transesterificación con catalizadores básicos.<sup>3</sup>

El mecanismo de la reacción con catalizadores ácidos está dado por tres etapas, como se observa en la Fig. 6. En primera instancia ocurre la protonación del grupo carbonilo característico del triglicérido, luego se forma un intermediario tetraédrico por el ataque nucleofílico del alcohol, mientras que en la última etapa se produce la

migración del protón y el intermediario se rompe para dar los productos (glicérido y ésteres).



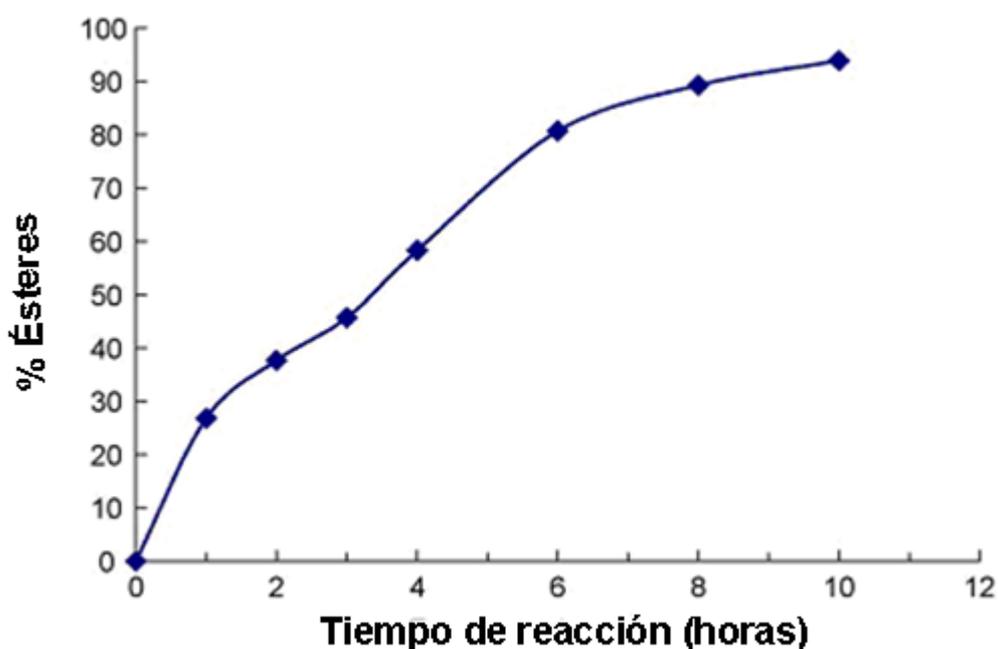
R1, R2, R3 cadena carbonada de los ácidos grasos.  
R4, grupo alquilo del alcohol.

**Fig. 6:** mecanismo de reacción de transesterificación catalítica ácida de un triglicérido.<sup>3</sup>

Existe una fuerte dependencia de la velocidad de reacción con la relación molar de los reactivos y con la temperatura de reacción. Esta última variable es muy importante. Freedman et al.<sup>31</sup> desarrollaron una serie de estudios donde evaluaron el efecto de la temperatura en un rango de entre 350 y 390 K, utilizado un 1% en peso de ácido sulfúrico como catalizador. A la menor temperatura una conversión completa de triglicéridos a ésteres demoró 20 horas, mientras que a 390 K el tiempo de reacción se reduce a 3 horas. A más altas temperaturas el efecto es aún más notable. Sin embargo, altas temperaturas involucran presiones de trabajo más importantes.

Wang et al.<sup>34</sup> estudiaron el proceso de transesterificación de aceite de cocina de desecho con metanol y ácido sulfúrico como catalizador. Esta materia prima contiene una gran cantidad de ácidos grasos libres. Estos investigadores encontraron que era posible obtener un contenido de ésteres algo mayor a 90 % cuando la temperatura era de

368 K, la relación molar metanol:aceite vegetal de 16:1, un tiempo de reacción de 10 horas y un porcentaje en peso de 4 % de ácido sulfúrico (Fig. 7). Mayores cantidades de ácido sulfúrico no alteraban el contenido final de ésteres ni el tiempo de reacción. Este tipo de procesos, como puede apreciarse, posee la desventaja de requerir elevados tiempos de operación. Además, el ácido sulfúrico no puede reutilizarse, por lo que genera desechos muy peligrosos, y a esto hay que sumarle el alto costo del equipamiento con el que se debe contar.



**Fig. 7:** efecto en el contenido final de ésteres para la transesterificación de aceite de cocina de desecho con metanol y ácido sulfúrico como catalizador (368 K, relación molar metanol:aceite vegetal 16:1, 4 % de ácido sulfúrico).<sup>34</sup>

Debido a estas desventajas, Miao et al.<sup>35</sup> proponen trabajar a temperaturas mayores y con ácido trifluoroacético, que es fácilmente removible de la corriente de productos por destilación en condiciones poco severas, con lo cual puede reutilizarse. El incremento de la temperatura de operación responde a la necesidad de disminuir los tiempos de reacción. En este trabajo se logró un contenido de ésteres del 98,4 % con aceite de soja, en 5 horas, a una temperatura de 393 K, una concentración de catalizador de 2 M y una relación molar metanol:aceite de soja de 20:1.

Weng et al.<sup>34</sup> proponen un método de dos etapas, para evitar el problema de la alta acidez de los aceites involucrados en la reacción. El primer paso consta en la

esterificación de los ácidos grasos libres con metanol y sulfato férrico como catalizador (2 % en peso), a 368 K, 4 horas de reacción y una relación molar metanol:aceite de soja de 10:1. Este primer paso previene la formación de jabón en la etapa posterior. La segunda etapa consistía en la transesterificación de los triglicéridos utilizando KOH (1 % en peso), a 338 K, con una relación molar 6:1 y una hora de reacción. Con este método conseguían rendimientos del 97 %. Sin embargo, la separación de los productos y los catalizadores en ambos casos aumentan los costos y los tiempos de proceso.

Si bien se demostró que es posible realizar la transesterificación de aceites con altos índices de acidez, la esterificación de ácidos grasos libres por catálisis ácida produce cantidades significativas de agua, que tiene un efecto negativo sobre la velocidad de reacción, ya que ésta puede hidroliza los ésteres producidos y formar nuevamente los ácidos grasos.

Se han hecho distintos estudios respecto de la influencia del agua en la reacción de transesterificación. Canakci y Van Gerpen<sup>36</sup> encontraron que, bajo las condiciones de reacción en los que ellos llevaban a cabo las experiencias era necesario disponer de un contenido de agua menor al 0.5% en peso para lograr rendimientos del 90 % de ésteres. Por otra parte, Kusdiana y Saka<sup>15</sup> en otra serie de experimentos observaron que el método catalítico ácido, es muy afectado por la presencia de agua. De esta manera, trabajando a 338 K, con una concentración de catalizador (ácido sulfúrico) del 3 %, durante 48 horas de reacción, el rendimiento a metil ésteres no superaba el 6 % si se adicionada un 5 % de agua al sistema.

### **1.3.3 Síntesis Mediante Catálisis Heterogénea**

Para evitar la separación del catalizador de los productos de reacción en un sistema catalítico homogéneo de producción de biodiesel, algunos investigadores estudiaron el uso de catalizadores heterogéneos, que comprenden sólidos con propiedades ácidas o alcalinas, y enzimas. Sin embargo, el problema referido a la calidad de la materia prima en cuanto al contenido de ácidos grasos libres y de humedad parecen no solucionarse con estos métodos. Di Serio et al.<sup>11</sup> trabajó en la transesterificación de aceite de soja con catalizadores heterogéneos ácidos y alcalinos. Para estudiar los catalizadores alcalinos utilizó hidrocalcitas y MgO. Obtuvo rendimientos de 92 y 75 % para hidrocalcitas y MgO respectivamente, y este

rendimiento descendía levemente cuando el catalizador era reutilizado. De todas maneras, se experimentaba la formación de jabón cuando el aceite utilizado contenía ácidos grasos libres. La presencia de agua en el sistema reactivo promovía la hidrólisis de los triglicéridos, liberando ácidos grasos, provocando también a la formación de jabón. Para el estudio de catalizadores sólidos ácidos utilizó dióxido de titanio soportado en sílica, y vanadil fosfato. Se obtuvo un rendimiento del 70 % para este último, pero se encontró una gran desactivación del catalizador al ser reutilizado. Por esta razón, se requiere una etapa de reactivación del catalizador en el proceso. El dióxido de titanio resultó ser mucho más estable cuando se lo reutilizaba, pero solamente se conseguían rendimientos del 40 %. Los ácidos grasos libres afectaban levemente la reacción, y el agua mostró un gran efecto de desactivación del catalizador de dióxido de titanio. Por lo tanto, la catálisis heterogénea, tanto ácida como básica, parece ser una buena opción de producción solamente cuando se parte de aceite refinado como materia prima, ya que no funciona bien con aceites de bajo costo que contienen impurezas.

Otros estudios se enfocaron en la producción de ésteres mediante la acción catalítica de enzimas lipasas. De acuerdo con Fukuda et al.<sup>2</sup> este método de síntesis de biodiesel supera los problemas relacionados con las impurezas en la materia prima en los métodos de catálisis ácida o alcalina, ya que el agua no afecta el proceso y los ácidos grasos libres son transformados en ésteres. La recuperación de la glicerina es fácil y se obtienen rendimientos de ésteres relativamente altos. De todas maneras, las lipasas resultan muy costosas frente a los catalizadores ácidos o alcalinos. Este elevado costo de las enzimas es el principal obstáculo para la producción de biodiesel mediante este método.

#### **1.4 Síntesis de Biodiesel con Alcoholes Supercríticos**

Como se vio en las secciones anteriores, la utilización de catalizadores en el proceso de producción de biodiesel presenta una serie de inconvenientes relacionados con la calidad de la materia prima utilizada y con el proceso de purificación de los productos. Estas limitaciones de los métodos catalíticos llevaron a la investigación y desarrollo de procesos no catalíticos para la producción de ésteres a partir de aceites vegetales y animales.

La transesterificación de triglicéridos (moléculas apolares) con un alcohol (molécula polar) es una reacción que generalmente se da en condiciones de heterogeneidad (dos fases líquidas) en los procesos convencionales debido a la naturaleza química de los reactivos y a las bajas temperaturas que se utilizan, en donde existe miscibilidad parcial de los reactivos. Bajo condiciones supercríticas se tendrá un estado homogéneo del sistema, condición que acelera la velocidad de reacción debido a la ausencia de interfases que limiten dicha velocidad por los mecanismos de transferencia de masa. Otra ventaja que posee el proceso supercrítico es que, en esas condiciones de temperaturas elevadas, el alcohol no solo es un reactivo sino que también actúa como catalizador ácido, debido a que a temperaturas tan elevadas habrá una mayor tendencia a liberar el protón del grupo alcohol.<sup>15</sup> Además, el proceso no catalítico posee ventajas medioambientales porque no hay generación de desechos del tratamiento catalítico y del proceso de separación y purificación de productos. También, este tipo de método no requiere pretratamiento de las materias primas, ya que las impurezas del aceite utilizado afectan muy poco el desarrollo del proceso. Cuando en el sistema existen ácidos grasos libres y agua, se dan tres tipos de reacciones simultáneamente: transesterificación, hidrólisis de los glicéridos y alquil esterificación de los ácidos grasos.<sup>15</sup> La reacción de transesterificación con un alcohol, con una relación molar de 42:1, una temperatura de 623 K y una presión de 450 bar da un gran rendimiento de ésteres (por encima del 95 %) en un tiempo breve de reacción de tan solo 4 minutos.<sup>6</sup>

La alquil esterificación es aún más rápida que la transesterificación y asegura que todos los ácidos grasos de la alimentación, independientemente de si provienen de la materia prima o por hidrólisis, sean completamente transformados en alquil ésteres.<sup>37</sup> Además, la separación de los productos y el glicerol es un proceso simple, ya que éstos son prácticamente inmiscibles a temperatura ambiente y no hay que remover ningún tipo de catalizador de la mezcla. También, en este proceso, no se presenta la formación de jabón, lo que representa otra de sus ventajas.

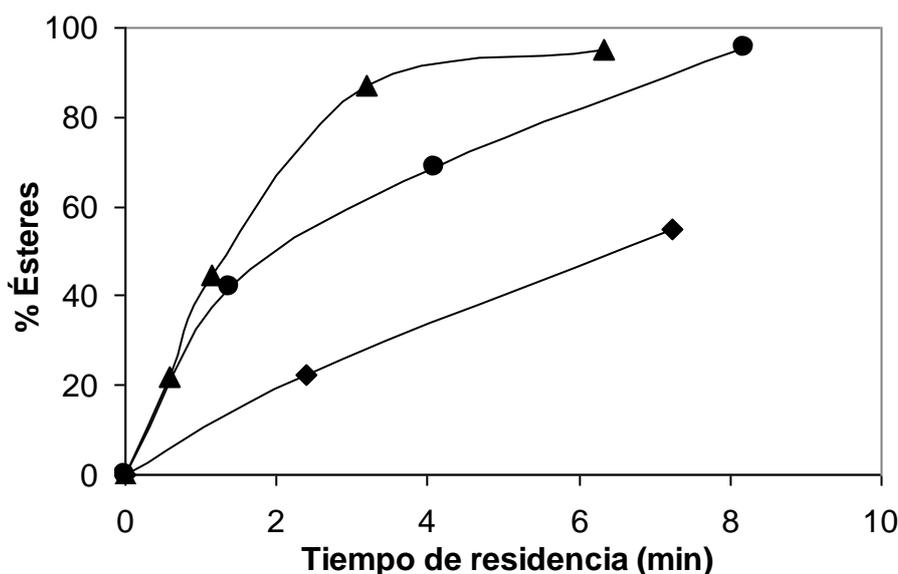
A pesar de que el método de transesterificación supercrítica tiene sus ventajas, también tiene algunos puntos que se consideran problemáticos. Por ejemplo, la alta relación molar alcohol:aceite vegetal utilizada en los experimentos (mayor a 40:1), en el caso de usarse el método comercialmente, puede crear problemas en la etapa de separación del biodiesel del exceso de alcohol para su recuperación y reutilización. Otros inconvenientes asociados a este método son las condiciones drásticas de

temperatura y presión, que requieren de una gran cantidad de energía y una buena ingeniería de proceso para una eficiente recuperación de la misma, y además eleva los costos de inversión inicial debido al tipo de reactor que debe construirse. Sin embargo, un estudio económico mostró que la inversión total y los costos de operación utilizando el proceso supercrítico<sup>38</sup> son menores a los que presenta la producción mediante el método convencional con catalizadores ácidos o básicos.<sup>39</sup> En estos procesos de producción de biodiesel estudiados, con y sin el uso de catalizadores, se utilizó aceite de cocina de desecho como materia prima. Para la síntesis no catalítica se utilizó propano como co-solvente para reducir la temperatura y presión críticas de la mezcla reactiva. En la literatura existen trabajos que demuestran que la modificación del proceso no catalítico puede reducir los requerimientos energéticos y los costos operativos. D'Ippolito et al.<sup>40</sup> mostraron que un proceso de dos reactores, el primero es un reactor de mezcla completa y el segundo un reactor de flujo en pistón, con recuperación energética en el segundo paso, puede reducir la presión de operación y puede utilizar menores relaciones molares, en el rango de 10:1 a 15:1.

Todo lo anterior apoya la factibilidad técnica y económica de la producción de biodiesel en condiciones supercríticas sin catalizador. Por ello se han realizado varios estudios en donde se examinan los efectos de las diferentes variables del proceso y tratan de encontrar las mejores condiciones de reacción dentro de la región analizada. En general se concuerda en que son necesarias altas temperaturas, altas presiones y altas relaciones molares para conseguir altos rendimientos.

La temperatura parece ser el parámetro más crítico ya que determina la extensión de la reacción cuando se trata del proceso supercrítico. El contenido de ésteres puede incrementarse dos o tres veces cuando la temperatura se incrementa desde 513 a 623 K a presión constante y con una relación molar determinada. La temperatura tiene una influencia muy grande en la velocidad de reacción. Por ejemplo, la constante cinética incrementa su valor aproximadamente 7 veces cuando la temperatura es elevada desde 483 hasta 553 K a una presión de 280 bar y una relación molar metanol:aceite vegetal de 42:1.<sup>41</sup> Similares resultados fueron obtenidos por Bunyakiat et al.<sup>42</sup>, quienes encontraron que la conversión del aceite de coco en metanol supercrítico casi se duplicaba (desde 50 a 95 %) cuando la temperatura se incrementaba desde 543 a 623 K (Fig. 8). Esta conversión casi se triplicaba (desde 38 a 96 %) en el caso de que el aceite utilizado fuera el de palma, para el mismo incremento de temperatura. La relación molar utilizada en ambos casos era de 42:1 y el tiempo de reacción de 7 minutos.

Aunque por operar a temperaturas elevadas claramente se beneficia la velocidad de reacción, las altas temperaturas también pueden desencadenar procesos de descomposición térmica de los ésteres, con el consecuente descenso en el rendimiento de la reacción. Estos procesos de descomposición parecen tener inicio a temperaturas ubicadas en el rango de 593 a 623 K.<sup>43</sup>

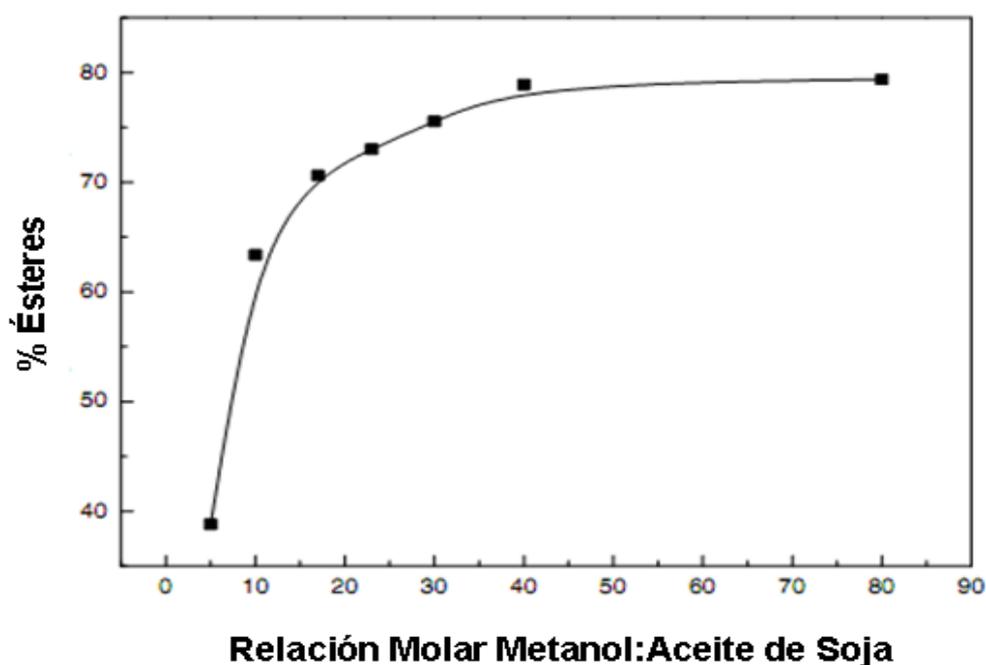


**Fig. 8:** efecto de la temperatura en el contenido final de ésteres en la transesterificación de aceite de coco con metanol supercrítico para una relación molar de 42:1. 543 K (◆); 578 K (●); 623 K (▲).<sup>42</sup>

El efecto de la presión sobre el contenido final de ésteres fue estudiado por varios autores. Se investigó en el rango de presiones de 100 a 350 bar con el objetivo de conseguir la mayor eficiencia en la reacción de transesterificación. Por debajo de 200 bar, la presión afecta significativamente el contenido final de ésteres en el rango de temperaturas de 543 a 623 K, pero este efecto deja de tener importancia cuando la presión supera ese valor.<sup>41,44</sup> Por ejemplo, a una temperatura de 553 K, un tiempo de residencia de 30 minutos y una relación molar de 42:1, el contenido de metil ésteres se incrementa significativamente desde 55 a 85 % cuando la presión sube desde 75 a 200 bar, y aumenta la conversión a solo 91 % cuando la presión se incrementa hasta 350 bar.

La relación molar alcohol:aceite vegetal es otra de las variables más influyentes en el proceso de transesterificación supercrítica. La reacción de transesterificación requiere una relación estequiométrica de 3 moles de alcohol por mol de triglicérido,

mientras que las relaciones molares utilizadas en el proceso supercrítico llegan hasta 42:1. Una relación molar alta disminuye la temperatura de transición hacia una sola fase e incrementa el rendimiento de la reacción.<sup>6</sup> Sin embargo, trabajar con relaciones molares mayores a 50:1 no muestran mejora alguna en el proceso (Fig. 9).<sup>44</sup> Casi todos los autores concuerdan en que la relación molar óptima para este tipo de proceso es de 40:1. Estas altas relaciones molares, requieren grandes costos energéticos para reciclar el alcohol en exceso. Un estudio revela que la producción de biodiesel en una sola etapa vía transesterificación supercrítica con metanol consume más energía en el reciclado del metanol en exceso que para el bombeo de reactivos y el calentamiento del reactor.<sup>45</sup> Por esta razón se entiende que es necesario el estudio de técnicas que disminuyan estos costos energéticos. En este sentido, Diaz et al.<sup>46</sup> introdujeron en el proceso una evaporación flash y una bomba de calor para el proceso de recuperación de metanol en exceso en la producción supercrítica de biodiesel para relaciones molares de 24:1 y 40:1 en sus estudios con el objetivo de lograr minimización de costos. Se demostró que el uso de una bomba de calor reduce significativamente el consumo energético y los costos de operación, llevando estos costos a ser apenas diferentes cuando se trabaja con una relación molar de 24:1 o 40:1.

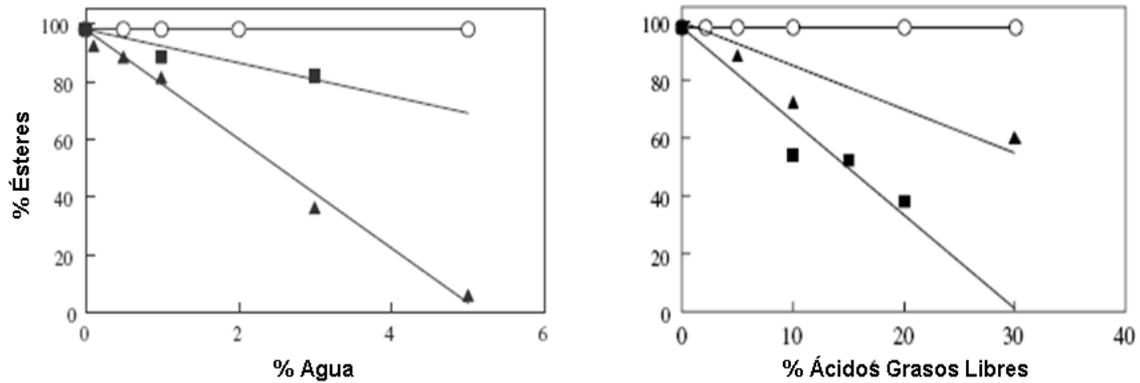


**Fig. 9:** efecto de la relación molar sobre la conversión en la transesterificación de aceite de soja con metanol supercrítico, a 573 K, 320 bar y 25 minutos de tiempo de reacción.<sup>44</sup>

El alcohol más comúnmente utilizado en el proceso supercrítico de obtención de biodiesel es el metanol. Sin embargo, el etanol es también un reactivo que despierta interés porque puede producirse a partir de fuentes renovables, es menos tóxico y es más fácil de manipular que el metanol. Además, algunas propiedades del biodiesel, tal como su punto de niebla, se ven mejoradas cuando se utiliza etanol.<sup>47</sup>

Existen varios trabajos referidos al efecto del tipo de alcohol utilizado y hay desacuerdo entre los resultados obtenidos. Madras et al.<sup>48</sup> mostraron que se obtenían mayores conversiones al utilizar etanol frente al metanol, en las mismas condiciones de reacción (473, 523, 573, 623 y 673 K para el mismo tiempo de reacción). Sin embargo, Warabi et al.<sup>37</sup> encontraron que los alcoholes con menor longitud de cadena carbonada mostraban mayor conversión del triglicérido en un mismo tiempo de reacción. A 573 K requería solamente 15 minutos para completar la conversión de aceite de colza con metanol, mientras que cuando el alcohol utilizado era etanol o propanol el tiempo de reacción para conversión completa ascendía a 45 minutos. Warabi et al.<sup>47</sup> intentan explicar este fenómeno mediante el descenso de la acidez del alcohol a medida que su longitud de cadena asciende. Atribuyen además este comportamiento a efectos estéricos. Los alcoholes más pequeños podrán atacar al triglicérido con mayor facilidad. Otros estudios fueron llevados a cabo y reportaron menores rendimientos con etanol que con metanol en la transesterificación supercrítica de aceites de castor, lino y algodón en las mismas condiciones de reacción.<sup>49-50</sup>

Como se vio anteriormente, el agua y los ácidos grasos libres presentes en el aceite utilizado como materia prima causan muchos problemas en los procesos de producción de biodiesel catalizados por ácidos o álcalis. Estas impurezas no presentan ningún inconveniente cuando la reacción de transesterificación se lleva a cabo mediante el proceso supercrítico. De hecho, el rendimiento tiende a incrementarse ligeramente cuando aumenta el contenido de ácidos grasos libres en el aceite reactivo.<sup>15</sup> La presencia de agua en este tipo de reacciones no impacta negativamente en la velocidad de reacción tal como ocurre en el proceso catalítico. Contenidos tan altos como 50 % en el aceite no afectaban significativamente el rendimiento de metil ésteres.<sup>15</sup> Este resultado fue explicado por la capacidad del agua a altas temperaturas a disolver tanto compuestos polares como no polares. El agua, a temperaturas superiores a 523 K puede solubilizar la mayoría de los compuestos orgánicos no polares, incluyendo hidrocarburos. Cuando el agua y el metanol son mezclados a altas temperaturas, la mezcla tendrá fuertes propiedades tanto hidrofóbicas como hidrofílicas.



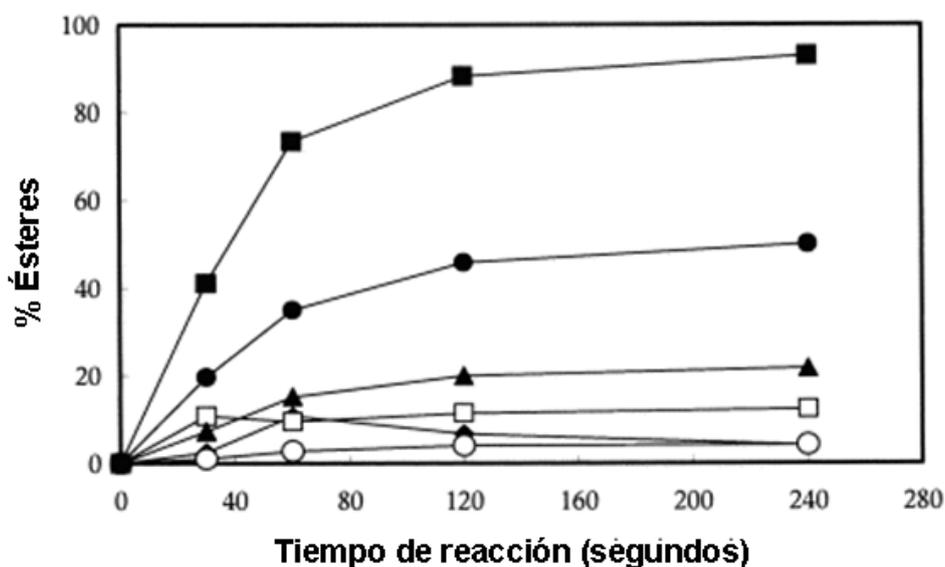
**Fig.10:** efecto del contenido de agua (izquierda) y ácidos graso libres (derecha) en el contenido final de ésteres en la obtención de metil ésteres por el método catalítico alcalino (■); catalítico ácido (▲); y supercrítico (○).<sup>15</sup>

El agua presente en la materia prima puede hidrolizar los triglicéridos y formar ácidos grasos libres, razón por la cual se beneficiaría el proceso supercrítico ya que en estas condiciones la esterificación de los ácidos grasos se da a mayor velocidad que la transesterificación de los triglicéridos sin la formación de jabón.<sup>37</sup> El efecto del contenido de agua y de ácidos grasos libres en el contenido final de ésteres en el proceso supercrítico comparado con los métodos catalíticos ácidos y alcalinos se muestra en la Fig. 10.

En lo que se refiere al tiempo de reacción, el efecto del mismo en la eficiencia de la conversión del triglicérido en el proceso supercrítico sigue la regla general. Por ende, el contenido de ésteres aumenta gradualmente con el tiempo de reacción hasta estabilizarse en un valor máximo u óptimo. El tiempo óptimo de reacción encontrado en la literatura varía entre 4 a 30 minutos. En el caso de la utilización de reactores batch en los experimentos, tanto el calentamiento como el enfriamiento del equipo necesitan ser optimizados para obtener una mejor precisión en la medición del tiempo de reacción. Por ejemplo, el tiempo de reacción óptimo más exacto obtenido por Saka y Kusdiana<sup>6</sup> fue mediante el uso de la tasa de calentamiento más rápida (30 K/s) y de enfriamiento más rápida (100 K/s). Para tasas de calentamiento lentas (0,33 K/s), el tiempo de reacción óptimo es menor que el valor real debido a que la reacción comienza a tener lugar antes de alcanzar la temperatura deseada de operación.

Saka y Kusdiana<sup>6</sup> utilizaron un baño de estaño fundido como medio de calentamiento mientras que en otros trabajos se utilizaba calentamiento eléctrico. La diferencia en el modo de calentar el sistema afectará los resultados.

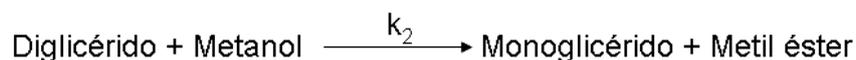
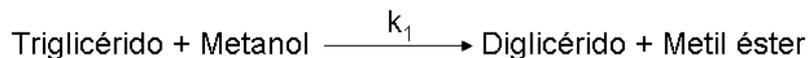
En el caso de utilizar reactores continuos, el tiempo de residencia calculado por los diferentes autores difiere según sea la manera en que se calcula la densidad de la mezcla reactiva en las condiciones de operación, ya que esta información no se encuentra en la literatura.



**Fig. 11:** contenido de los diferentes metil ésteres y contenido total de ésteres en función del tiempo para la transesterificación de aceite de de colza en metanol supercrítico (623 K, relación molar 42:1). Metil linolenato (◆); metil linoleato (□); metil oleato (●); metil estearato (○); metil palmitato (▲); metil ésteres totales (■).<sup>6</sup>

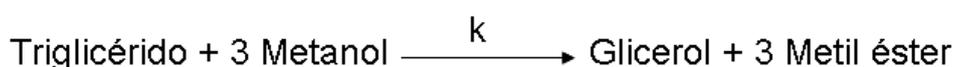
El tiempo de reacción afecta significativamente la conversión de triglicérido a ésteres a temperaturas superiores a 553 K ya que la constante cinética se incrementa pronunciadamente por encima de esta temperatura (Fig.11). Bunyakiat et al.<sup>42</sup> mostraron en sus estudios en un reactor continuo que el tiempo de residencia impacta profundamente sobre la eficiencia de la conversión a temperaturas mayores que 573 K, resultados que concuerdan con los obtenidos en el trabajo de Minami y Saka<sup>51</sup>, quienes estudiaron condiciones de reacción de 200 bar y una relación molar metanol:aceite vegetal de 42:1.

Hubo algunos intentos para modelar la cinética de la transesterificación no catalítica, y en general se utilizaron modelos simples con órdenes de reacción supuestos. Diasakou et al.<sup>52</sup> modelaron la cinética utilizando tres pasos consecutivos:



La reacción se suponía que era de primer orden respecto de cada uno de los reactivos e irreversible debido al gran exceso de metanol utilizado. La concentración de metil ésteres y de triglicérido calculados por el modelo brindaron buenos resultados al ser comparados con los datos experimentales. El cálculo de los parámetros cinéticos para la transesterificación de aceite de soja con metanol fue realizado para datos tomados a 493 y 508 K. Las constantes cinéticas de la primera y segunda reacción resultaron ser elevadas y dependientes de la temperatura. Por su parte, la constante cinética de la tercera etapa resultó ser bastante menor que las anteriores e independiente de la temperatura.

Kusdiana y Saka<sup>16</sup> simplificaron el mecanismo de tres etapas ignorando los intermediarios y utilizando simplemente la reacción global de una sola etapa.



La reacción se asumía que era de primer orden respecto de la concentración de triglicérido. La influencia de la concentración de metanol era ignorado debido a que el metanol se encontraba en gran exceso (cinética de pseudoprimer orden). Estos autores reportaron las constantes cinéticas para la transesterificación de aceite de colza para diferentes temperaturas en el rango de 473 a 760 K. He et al.<sup>41</sup> utilizaron el mismo enfoque para determinar las constantes cinéticas para la transesterificación de aceite de soja con metanol y encontraron resultados similares. Estos estudios reportaron valores comparables para estas constantes en el rango de temperatura de 483 a 553 K. Por ejemplo, la constante cinética calculada por He et al.<sup>41</sup> es de  $7,91 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a 543 K,

mientras que Kusdiana y Saka<sup>16</sup> encontraron un valor de  $7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a la misma temperatura. Los gráficos de Arrhenius mostraban una tendencia similar en ambos trabajos. Habían tendencia lineales separadas entre la región subcrítica del metanol (temperaturas menores a 512 K) y la región supercrítica (temperatura mayores a 512 K). He et al.<sup>41</sup> reportaron una energía de activación de 56 KJ/mol en condiciones supercríticas (513 a 553 K) y de 11,2 KJ/mol para condiciones subcríticas (483 a 513 K). La existencia de estas dos regiones estaría vinculada al comportamiento de fases de la mezcla reactiva. En condiciones subcríticas existen dos fases líquidas y la velocidad de reacción quedaría limitada por la velocidad de transferencia de masa en la interfase. Dasari et al.<sup>53</sup> sugirieron que la velocidad de reacción en condiciones subcríticas está limitada por la solubilidad del metanol en la fase triglicérido. La velocidad se ve incrementada a medida que la reacción avanza porque los intermediarios formados en la reacción aumentan la solubilidad del metanol en el aceite vegetal.

Varma y Madras<sup>50</sup> también utilizaron el mecanismo simplificado de una sola etapa. Ellos obtuvieron energías de activación de 47 y 70 KJ/mol para la producción supercrítica de metil y etil ésteres de aceite de lino, respectivamente, sobre el rango de temperatura de 473 a 623 K. En trabajos subsiguientes, Rathore y Madras<sup>54</sup> reportaron energías de activación entre 9 y 15 KJ/mol para la transesterificación de otros cuatro tipo de aceites con metanol o etanol supercríticos a temperaturas entre 473 y 673 K. Estos valores encontrados fueron bastante menores a los trabajos realizados anteriormente. Por su parte, Wang y Yang<sup>55</sup> encontraron una energía de activación de 92 KJ/mol para la transesterificación de aceite de soja con metanol a temperaturas entre 473 y 533 K.

Madras et al.<sup>50,54</sup> también compararon la cinética para diferentes tipos de aceites y encontraron que las constantes cinéticas para un triglicérido que contenga un alto contenido de ácidos grasos saturados son mayores que para un triglicérido que contenga mayormente ácidos grasos insaturados en su composición. También, la reacción se vuelve más lenta con el incremento del número de dobles enlaces en los ácidos grasos presentes. Por el contrario, Warabi et al.<sup>37</sup> encontraron que los ácidos grasos saturados poseían una reactividad apenas menor que los insaturados.

Silva et al.<sup>56</sup> también utilizaron el modelo de cinética de pseudoprimer orden y encontraron muy buena concordancia entre el modelo y los datos experimentales. Una constante de  $0,1 \text{ min}^{-1}$  fue obtenida a 623 K para la transesterificación de aceite de soja con etanol. Para comparar, Kusdiana y Saka<sup>16</sup> encontraron una constante cinética de

1,07 min<sup>-1</sup> bajo las mismas condiciones de reacción para la transesterificación de aceite de colza en metanol supercrítico. Al parecer, la constante cinética es sensible al alcohol y al tipo de aceite utilizado en la reacción de transesterificación.

## **1.5 Ingeniería del Equilibrio entre Fases en Reactores Supercríticos**

La ingeniería del equilibrio entre fases de reactores que operan en estado supercrítico es un tema que ha sido motivo de un gran número de trabajos de investigación en los últimos veinte años. Las reacciones gas-líquido catalizadas son una de las áreas en donde el uso de fluidos supercríticos es muy atractivo.<sup>57</sup> En general, estas reacciones están controladas por mecanismos de difusión, y la aplicación de fluidos supercríticos eleva las velocidades de reacción debido a que se elimina la interfaz líquido-gas. Además, la operación en condiciones supercríticas ofrece muchas propiedades interesantes, tales como una mayor solubilidad de los reactantes y los productos en la fase supercrítica, reducción de deposiciones de los compuestos reactivos en los poros del catalizador sólido, coeficientes de difusión mayores que en los líquidos, mayor capacidad calorífica y menor tensión superficial. Un ejemplo de reacción en donde el uso de fluidos supercríticos ha demostrado traer grandes beneficios es la hidrogenación de líquidos de baja volatilidad utilizando catálisis heterogénea sólido-fluido. Por ejemplo, Härröd et al.<sup>58</sup> reportaron un gran incremento de las velocidades de reacción durante la hidrogenación de aceites vegetales y ésteres de ácidos grasos cuando la reacción se llevaba a cabo en un medio con propano supercrítico.

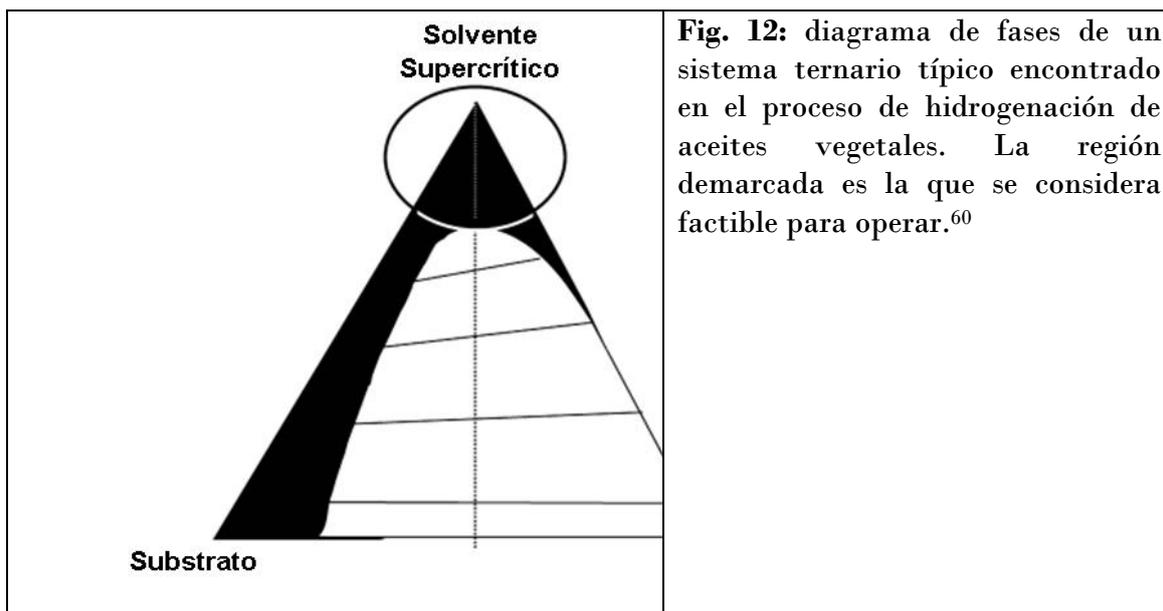
La selección de las condiciones de proceso que garanticen una operación en un estado de fase homogénea supercrítica es considerado un problema típico de ingeniería del equilibrio entre fases. Wandeler y Baiker<sup>59</sup> y Baiker<sup>57</sup> han remarcado la necesidad de tener conocimiento y control de las condiciones de fases con la finalidad de entender los resultados obtenidos en reactores que operan a altas presiones. La condición de fases del reactor establece el número de fases presentes para un cierto grado de conversión, para una dada alimentación de reactivos, y para una temperatura y presión de operación. Para obtener los beneficios de operar en condiciones supercríticas, las herramientas de la ingeniería del equilibrio entre fases pueden ser aplicadas para determinar la composición de la alimentación al equipo, la relación molar solvente supercrítico:alimentación, y la temperatura y presión de reacción requerida para

alcanzar una operación completa en estado homogéneo para cualquier grado de conversión.

Existen varias situaciones posibles para los sistemas reactivos que aquí se consideran. Uno de los reactivos podría ser un gas permanente, tal como  $H_2$ ,  $O_2$  o  $CO$  en un proceso de catálisis heterogénea, mientras que el otro reactivo (o reactivos) es un líquido o un sólido. Este es el caso de la hidrogenación de sustratos pesados como los aceites vegetales o de la alquilación de naftaleno con metanol. Una situación diferente surge cuando tenemos un sistema en donde los reactivos son líquidos parcialmente miscibles, como ocurre en la transesterificación de aceites vegetales con alcoholes.

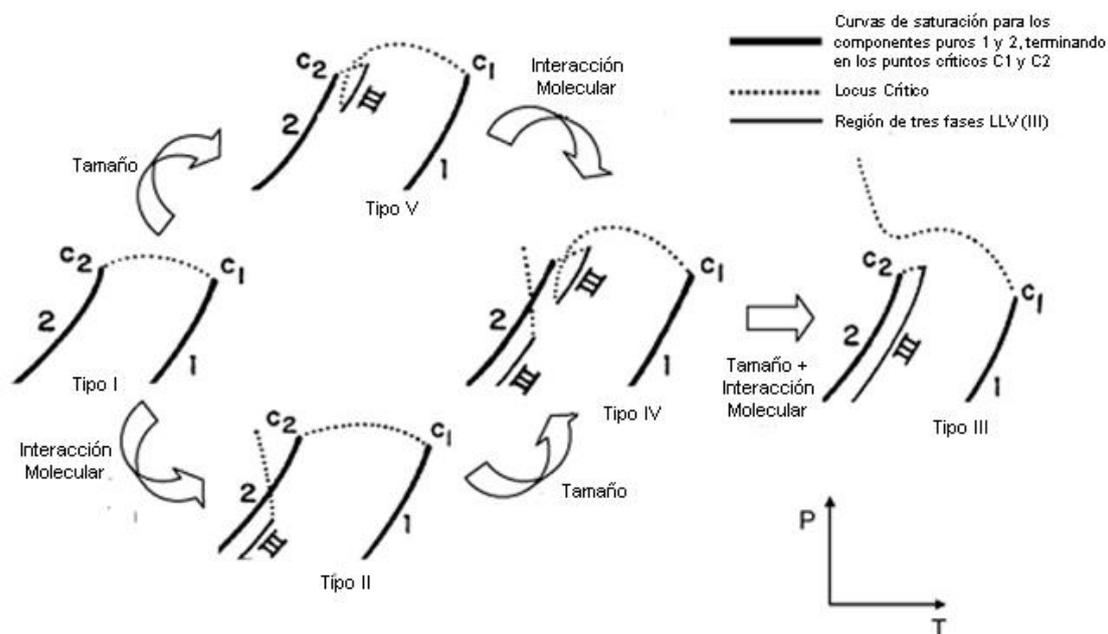
### **1.5.1 Herramientas Termodinámicas para el Análisis de las Condiciones de Fases**

Con el objetivo de seleccionar las condiciones apropiadas de operación de un reactor supercrítico, es necesario determinar las fronteras de fases de la mezcla multicomponente conformada por el sistema reactivo y el solvente supercrítico. Sistemas particularmente dificultosos para llevar a un estado supercrítico homogéneo son aquellos que se encuentran en los procesos de hidrogenación de compuestos pesados. En este tipo de reacciones se tiene inmiscibilidad en el binario hidrógeno-sustrato pesado en todas las condiciones. En la búsqueda de un solvente adecuado para alcanzar condiciones homogéneas supercríticas se necesita considerar la temperatura o el rango de temperatura recomendado para la reacción en cuestión. La temperatura crítica del solvente debe ser menor que la temperatura de operación del reactor. De esta manera, el binario solvente supercrítico + hidrógeno serán completamente miscibles, como se muestra en la Fig. 12, teniendo dos pares miscibles (solvente + hidrógeno y solvente + sustrato) y un par inmiscible (hidrógeno + sustrato).<sup>60-61</sup> Sin embargo, la miscibilidad entre el solvente supercrítico y el sustrato pesado requiere un análisis adicional.



Van Konynenburg y Scott<sup>62</sup> clasificaron el comportamiento de fases fluidas observado en mezclas binarias en cinco tipos principales. En los sistemas tipo I se observa miscibilidad líquida en todo el rango de temperaturas, y hay un locus crítico continuo entre los puntos críticos de los dos componentes puros. Cuando existe miscibilidad parcial líquida a bajas temperaturas, el sistema es tipo II. Cuando la inmiscibilidad persiste a temperaturas y presiones elevadas, se está frente a un sistema tipo III. Por ejemplo, el CO<sub>2</sub> forma mezclas tipo III con alcanos pesados y triglicéridos. Por esta razón, el CO<sub>2</sub> no es un solvente adecuado para llevar adelante reacciones en condiciones de homogeneidad cuando estos componentes participan de la misma. Cuando la diferencia en el tamaño molecular comienza a ser significativo en sistemas cercanos a la idealidad, se observa inmiscibilidad líquido-líquido cerca del punto crítico del componente liviano. En este caso hay una discontinuidad en el locus crítico de la mezcla binaria. De todas maneras, se recupera una completa miscibilidad a temperaturas más bajas o a presiones elevadas. Este es el caso de mezclas binarias de propano con alcanos pesados o triglicéridos.

Luks<sup>63</sup> presentó un diagrama mostrando la transición entre los diferentes tipos de comportamientos de fases binarias según la diferencia de tamaño molecular y/o interacciones moleculares entre los componentes de la mezcla (Fig. 13). Cismondi y Michelsen<sup>64</sup> han desarrollado un algoritmo muy eficiente para predecir diagramas globales de fases de mezclas binarias, que pueden ser de ayuda para encontrar regiones de completa miscibilidad en este tipo de mezclas.



**Fig. 13:** efecto de las interacciones moleculares y la diferencia de tamaños en el tipo de diagrama de fases de mezclas binarias.<sup>63</sup>

### 1.5.2 Equilibrio entre Fases en Sistemas Reactivos

Numerosos trabajos encontrados en la literatura reciente informan resultados de estudios experimentales y modelado termodinámico de sistemas reactivos. Camy et al.<sup>65</sup> realizaron mediciones y modelaron las condiciones de equilibrio de fases para la síntesis de dimetil carbonato a partir de metanol y  $\text{CO}_2$ , con agua como subproducto. Las condiciones supercríticas fueron establecidas mediante la utilización de la ecuación de estado SRK con regla de mezclado de MHV2 (Dahl y Michelsen).<sup>66</sup> Estos autores predecían que un gran exceso de  $\text{CO}_2$  era requerido para operar el reactor bajo condiciones de una sola fase. Andreatta et al.<sup>67</sup> y Hegel et al.<sup>68</sup> midieron el equilibrio entre fases de mezclas relacionadas con la producción de biodiesel con metanol supercrítico. En este caso, los datos experimentales fueron correlacionados con el modelo de GCA-EoS (Gros et al.<sup>69</sup>). Hu et al.<sup>70</sup> realizó un estudio exhaustivo de las propiedades críticas de mezclas binarias y multicomponentes encontradas en la síntesis del etil acetato. Estos autores examinan los cambios en la presión y temperatura críticas causada por la adición de  $\text{CO}_2$  a la mezcla reactiva. Ji et al.<sup>71</sup>, por su parte, estudiaron las propiedades críticas en la acilación de anisol con anhídrido acético, utilizando  $\text{CO}_2$  o propano como cosolventes supercríticos. El efecto del grado de reacción en las

propiedades críticas fue también investigado. Ke et al.<sup>72</sup> estudió experimentalmente y con la ecuación de estado de Peng-Robinson el cambio en las propiedades críticas en mezclas de H<sub>2</sub>, propileno, propano y CO<sub>2</sub> bajo condiciones de hidrogenación. El comportamiento de fases fluidas experimental durante la hidrogenación de aceites vegetales e hidrogenólisis de ácidos grasos fue estudiado por Rovetto et al.<sup>73-75</sup> Pereda et al.<sup>76</sup> llevó a cabo el modelado termodinámico de este tipo de mezclas utilizando GCA-EoS. Li et al.<sup>77</sup> midieron temperaturas y presiones críticas de varias mezclas binarias y ternarias relacionadas con la alquilación de 2-metilpropano con 1-buteno, e investigó el efecto del metano y el CO<sub>2</sub> en el comportamiento del sistema. Wang et al.<sup>78</sup> reportaron resultados de un estudio experimental sobre las propiedades críticas de mezclas reactivas encontradas durante la alquilación de benceno con propileno para obtener isopropilbenceno. Yermakova y Anikeev<sup>79</sup> realizaron un análisis cuidadoso del comportamiento de fases de mezclas multicomponentes en relación con el diseño de reactores químicos. Ellos aplicaron la ecuación de estado SRK para representar la operación de un reactor Fischer-Tropsch, destinado a la producción de combustibles líquidos a partir de gas de síntesis (CO y H<sub>2</sub>). Jiang et al.<sup>80</sup> midieron presiones de burbuja de mezclas típicas de la hidroformilación de 1-hexeno en CO<sub>2</sub> supercrítico para diferentes grados de conversión. Posteriormente, Pereda et al.<sup>61</sup> correlacionaron estos datos con el modelo de GCA-EoS y estudiaron el efecto, no solo del CO<sub>2</sub>, sino también del propano en las condiciones de fases.

Todos estos trabajos mencionados anteriormente estudian el cambio de las propiedades críticas de mezclas reactivas con la conversión, y remarcan la importancia de encontrar las fronteras de la región crítica con el propósito de identificar la condición de fases en un reactor supercrítico.

### **1.5.3 Equilibrio entre Fases en el Proceso de Transesterificación de Aceites Vegetales con Alcoholes Supercríticos.**

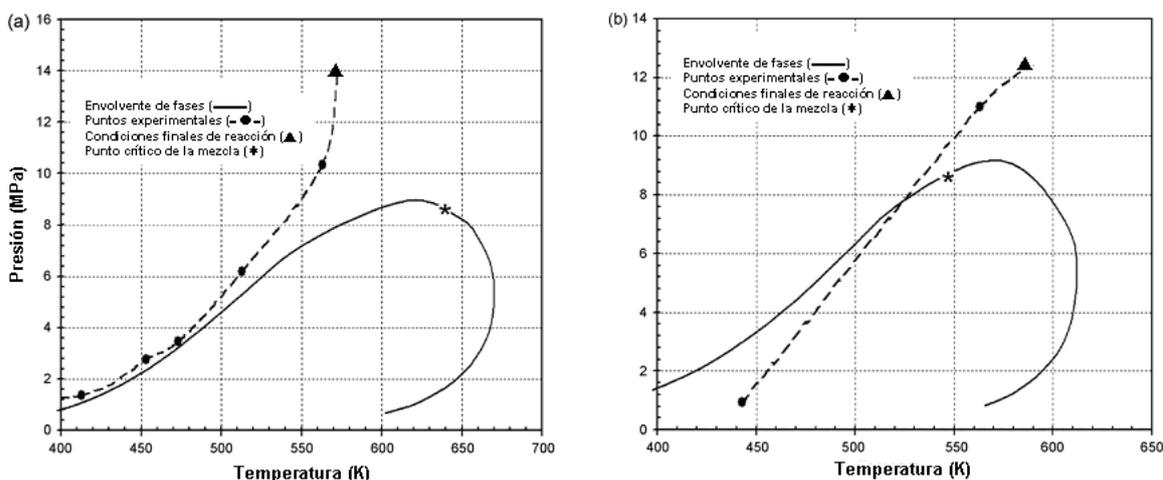
La reacción de transesterificación en condiciones supercríticas es un caso de mezcla reactiva en donde el compuesto que se encuentra por encima de sus parámetros críticos es uno de los reactivos. En este caso, el alcohol. En este sistema reactivo, los reactantes, el aceite vegetal y el alcohol, son parcialmente miscibles a temperatura ambiente. Se requieren altas temperaturas para lograr la completa miscibilidad del aceite

con el alcohol. Por ejemplo, el aceite de girasol presenta miscibilidad líquida total con el metanol a 412 K, y con el etanol ésta se da a 346 K. Los productos de reacción, ésteres de ácidos grasos y glicerina, también son inmiscibles.

Como se mencionó anteriormente, la velocidad de reacción es baja a temperaturas subcríticas en donde se encuentran dos fases en el sistema reactivo, pero esta velocidad se incrementa mucho cuando el sistema se encuentra en condiciones en que existe una sola fase. Una parte de este incremento de la velocidad se debe al aumento de la temperatura, pero en mayor medida se debe a la existencia de una única fase. Es por ello que el comportamiento de fases del sistema reactivo en la producción de biodiesel es un factor de gran importancia. Las grandes cantidades de alcohol en exceso utilizadas en los trabajos de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes supercríticos se deben a que la temperatura crítica de la mezcla se reduce a medida que se incrementa la relación molar alcohol:aceite vegetal. Para determinar el punto crítico de una mezcla de este tipo es posible el uso de una ecuación de estado apropiada. Es importante tener en cuenta también que la temperatura crítica de la mezcla irá cambiando a medida que la reacción avanza, ya que la reacción modifica las identidades de las especies presentes y su composición molar. Por lo tanto, si se tiene la intención de examinar o utilizar condiciones supercríticas para la reacción de transesterificación, no es adecuado escoger una temperatura que simplemente exceda la temperatura crítica del alcohol implicado. Mejor dicho, uno necesita conocer la temperatura crítica de la mezcla a medida que la reacción avanza para asegurar que la temperatura de reacción se mantenga por encima de este valor todo el tiempo.

El comportamiento de fases y los puntos críticos de algunas mezclas importantes en la transesterificación supercrítica fueron estudiadas por algunos investigadores. Shimoyama et al.<sup>81</sup> examinaron el sistema metanol + metil laureato y metanol + metil miristato, sistema que representa parte de la mezcla de productos al finalizar la reacción de transesterificación. Ellos reportaron mediciones experimentales para la composición de las fases líquido y vapor coexistentes y correlacionaron estos resultados utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson. Glišić et al.<sup>82</sup> estudiaron sistemas que representaban las mezclas reactivas. Ellos midieron el equilibrio entre fases para mezclas de metanol + aceite de girasol. La mejor correlación de los resultados experimentales la consiguieron con la ecuación de estado de Redlich-Kwong-ASPEN con reglas de mezclado de van der Waals.

Hegel et al.<sup>83</sup> estudiaron mezclas de aceite de soja con metanol. Ellos mostraron, mediante una celda con visores, cómo el sistema evolucionaba desde un estado de tres fases (líquido-líquido-vapor) a uno de dos fases (líquido-vapor) y luego a una fase homogénea supercrítica, a medida que la mezcla era calentada a volumen constante. En estos estudios, la densidad global del sistema era un valor controlado, de manera tal que se pudo relacionar claramente esta variable con el comportamiento de fases y la presión final del sistema. La Fig. 14 muestra la trayectoria de los experimentos de transesterificación supercrítica realizados en su trabajo para dos valores diferentes de densidad global. Se nota claramente que a altas densidades globales la reacción se da en una fase líquida comprimida, en donde la variación de la presión con la temperatura es muy grande.



**Fig. 14:** envolvente de fases para los productos de la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol calculada con el modelo GCA-EoS (—) y trayectoria de las condiciones dentro del reactor (— ● —) para una densidad global de 0,805 g/ml (a) y 0,513 g/ml (b). Condiciones finales de reacción(▲).<sup>83</sup>

Una manera de obtener una única fase en el sistema, pero en condiciones de menor temperatura y presión que las utilizadas con alcohol puro, es la utilización de cosolventes inertes. Cao et al.<sup>84</sup> utilizaron propano como cosolvente para la producción de biodiesel a partir de aceite de soja y metanol. El punto crítico de la mezcla se reduce cuando se incrementa la cantidad de propano añadida, ya que éste es un buen solvente del aceite vegetal, promoviendo la formación de una sola fase en el sistema. El uso de propano también reduce la cantidad de metanol a utilizar y esto resulta en una

disminución importante en el valor de presión de operación. Las condiciones de reacción que dieron el mejor resultado (98 % de rendimiento en 10 minutos) en su estudio fue una temperatura de 553 K, una relación molar propano:metanol de 0,05, una relación molar metanol:aceite de soja de 24 y una presión operativa de 128 bar. Este mismo grupo de investigadores utilizó CO<sub>2</sub> como cosolvente.<sup>85</sup> El resultado con CO<sub>2</sub> fue similar al obtenido con propano, pudiendo realizar la reacción de transesterificación en condiciones menos drásticas. Consiguieron un rendimiento del 98,5 % en 10 minutos, a una temperatura de 553 K, una relación molar CO<sub>2</sub>:metanol de 0,1, una relación molar metanol:aceite de soja de 24 y una presión operativa de 143 bar.

Busto et al.<sup>86</sup> mostraron que los ésteres que son productos de la reacción de transesterificación pueden ser utilizados como cosolventes en la alimentación del reactor. En su trabajo mostraron que es posible obtener una fase homogénea a 313 K si se añaden metil ésteres a la mezcla reactiva de metanol y aceite vegetal. Para una relación molar metanol:aceite de soja igual a 6:1 y añadiendo suficiente cantidad de metil éster para alcanzar 36 % en volumen de solución se generaba una sola fase líquida a esa temperatura.

En los capítulos siguientes se lleva a cabo un estudio de la reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol y etanol supercríticos, realizando un exhaustivo análisis del escenario de fases presentes en el sistema reactivo para diferentes aceites vegetales y diversas condiciones de reacción. Todo esto con el objetivo de poder llevar a cabo la producción de biodiesel en un reactor continuo de la manera más eficiente posible.

Para ello se realizan en primer lugar experimentos exploratorios para encontrar un rango de condiciones de operación de las variables más influyentes en la reacción con etanol y metanol supercríticos que brinden altos contenidos finales de ésteres. El aceite vegetal utilizado es el aceite de nabo forrajero, aceite de muy bajo costo debido a su baja calidad. Con el uso de este aceite se pretende demostrar que es posible utilizar aceites de este tipo para la obtención de biodiesel con el método supercrítico.

Luego se llevan a cabo mediciones de condiciones de transición de fases (presión y temperatura de transición de un sistema líquido-vapor a un sistema monofásico, para una densidad global y composición inicial definida) y de propiedades volumétricas de mezclas reactivas en las condiciones de operación del reactor. Estos datos son inexistentes en la literatura, y son necesarios para el cálculo de tiempos de residencia en un reactor continuo supercrítico de producción de biodiesel. Para ello se

utiliza un método isocórico simple, en donde se detectan los puntos de transición de fases ubicando el cambio de pendiente de las isocoras en un diagrama presión-temperatura. Este método isocórico fue utilizado para la medición de las mismas propiedades antes mencionadas, pero las mezclas estudiadas eran mezclas no reactivas. En el presente trabajo el método se aplica con éxito a mezclas que se encuentran en condiciones de reacción mientras se realiza la medición de las propiedades.

La utilización de un reactor continuo para la transesterificación supercrítica de aceites vegetales brinda un mejor control sobre las variables del proceso, y de esta manera se pueden realizar estudios cinéticos que aporten información al futuro desarrollo de reactores a escala industrial.

- 1 Pinzi, S. *et al.* The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: A review of social, economical and technical implications. *Energy and Fuels* **23**, 2325-2341 (2009).
- 2 Fukuda, H., Kondo, A. & Noda, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **92**, 405-416 (2001).
- 3 Lotero, E. *et al.* Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **44**, 5353-5363 (2005).
- 4 Singh, A. P., He, B. B., Thompson, J. C. & Van Gerpen, J. H. Process optimization of biodiesel production using alkaline catalysts. *Applied Engineering in Agriculture* **22**, 597-600 (2006).
- 5 Ma, F. & Hanna, M. A. Biodiesel production: A review. *Bioresource Technology* **70**, 1-15 (1999).
- 6 Saka, S. & Kusdiana, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* **80**, 225-231 (2001).
- 7 Liu, Y., Xin, H. I. & Yan, Y. j. Physicochemical properties of stillingia oil: Feasibility for biodiesel production by enzyme transesterification. *Industrial Crops and Products* **30**, 431-436 (2009).
- 8 Sim, J. H., Harun Kamaruddin, A. & Bhatia, S. Effect of mass transfer and enzyme loading on the biodiesel yield and reaction rate in the enzymatic transesterification of crude palm oil. *Energy and Fuels* **23**, 4651-4658 (2009).
- 9 Fu, B. & Vasudevan, P. T. Effect of organic solvents on enzyme-catalyzed synthesis of biodiesel. *Energy and Fuels* **23**, 4105-4111 (2009).
- 10 Sanchez, F. & Vasudevan, P. T. Enzyme catalyzed production of biodiesel from olive oil. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **135**, 1-14 (2006).
- 11 Di Serio, M., Cozzolino, M., Giordano, M., Tesser, R., Patrono, P., Santacesaria, E. From homogeneous to heterogeneous catalysts in biodiesel production. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**, 6379-6384 (2007).
- 12 Antunes, W. M., Veloso, C. d. O. & Henriques, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. *Catalysis Today* **133-135**, 548-554 (2008).
- 13 Liu, Y., Wang, L. & Yan, Y. Biodiesel synthesis combining pre-esterification with alkali catalyzed process from rapeseed oil deodorizer distillate. *Fuel Processing Technology* **90**, 857-862.
- 14 Boz, N. & Kara, M. Solid base catalyzed transesterification of canola oil. *Chemical Engineering Communications* **196**, 80-92 (2009).
- 15 Kusdiana, D. & Saka, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology* **91**, 289-295 (2004).
- 16 Kusdiana, D. & Saka, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel* **80**, 693-698 (2001).
- 17 US Department of Energy. Energy efficiency and renewable energy. Biodiesel handling and use guidelines DOE 160-102006-2358 Third Edition. (2006).
- 18 Varese, R., Varese, M. Methyl ester biodiesel: opportunity or necessity? *Inform. American Oil Chemists Society* **7 (8)**, 816 (1996).
- 19 De Greyt, W., Dijkstra, A. J. & Kellens, M. Effect of feedstock composition on the biodiesel and glycerol yield and methanol consumption: a theoretical approach Vol. 17 9-12 (2006).
- 20 Billenstein, S., Kukla, B., Stuhler. United States Patent, 4668439. (1987).

- 21 Lepper, H., Friesenhagen, L. Process for preparation of fatty acid esters of short-chain aliphatic alcohols from fats and / or oils containing free fatty acids. United States Patent, 4608202. (1986).
- 22 Eckey, E. W. Esterification and interestification. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **33**, 575-579 (1956).
- 23 Phan, A. N. & Phan, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel* **87**, 3490-3496 (2008).
- 24 Rashid, U. & Anwar, F. Production of biodiesel through base-catalyzed transesterification of safflower oil using an optimized protocol. *Energy and Fuels* **22**, 1306-1312 (2008).
- 25 Tremblay, A. Y., Cao, P. & Dubé, M. A. Biodiesel production using ultralow catalyst concentrations. *Energy and Fuels* **22**, 2748-2755 (2008).
- 26 Dorado, M. P., Ballesteros, E., López, F. J. & Mittelbach, M. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica Carinata oil for biodiesel production. *Energy and Fuels* **18**, 77-83 (2004).
- 27 Rashid, U. & Anwar, F. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel* **87**, 265-273 (2008).
- 28 Meher, L. C., Dharmagadda, V. S. S. & Naik, S. N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel. *Bioresource Technology* **97**, 1392-1397 (2006).
- 29 Stamenković, O. S., Lazić, M. L., Todorović, Z. B., Veljković, V. B. & Skala, D. U. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Bioresource Technology* **98**, 2688-2699 (2007).
- 30 Dorado, M. P. *et al.* An alkalai-catalyzed transesterification process for high free fatty acid waste oils. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* **45**, 525-529 (2002).
- 31 Freedman, B., Butterfield, R. O. & Pryde, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil 1. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **63**, 1375-1380 (1986).
- 32 Ma, F., Clements, L. D. & Hanna, M. A. The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* **41**, 1261-1264 (1998).
- 33 Karaosmanoğlu, F., Ciğizoğlu, K. B., Tüter, M. & Ertekin, S. Investigation of the refining step of biodiesel production. *Energy and Fuels* **10**, 890-895 (1996).
- 34 Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F. & Tang, S. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **252**, 107-112 (2006).
- 35 Miao, X., Li, R. & Yao, H. Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production. *Energy Conversion and Management* **50**, 2680-2684 (2009).
- 36 Canakci, M. & Van Gerpen, J. Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* **42**, 1203-1210 (1999).
- 37 Warabi, Y., Kusdiana, D. & Saka, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology* **91**, 283-287 (2004).
- 38 van Kasteren, J. M. N. & Nisworo, A. P. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resources, Conservation and Recycling* **50**, 442-458 (2007).

- 39 Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D. & Kates, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology* **90**, 229-240 (2003).
- 40 D'Ippolito, S. A., Yori, J. C., Iturria, M. E., Pieck, C. L. & Vera, C. R. Analysis of a two-step, noncatalytic, supercritical biodiesel production process with heat recovery. *Energy and Fuels* **21**, 339-346 (2007).
- 41 He, H., Sun, S., Wang, T. & Zhu, S. Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical methanol. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society* **84**, 399-404 (2007).
- 42 Bunyakiat, K., Makmee, S., Sawangkeaw, R. & Ngamprasertsith, S. Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. *Energy and Fuels* **20**, 812-817 (2006).
- 43 Sawangkeaw, R., Bunyakiat, K. & Ngamprasertsith, S. Effect of co-solvents on production of biodiesel via transesterification in supercritical methanol. *Green Chemistry* **9**, 679-685 (2007).
- 44 He, H., Wang, T. & Zhu, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel* **86**, 442-447 (2007).
- 45 Kijjaroun, C., Tubtimdee, C. & Piumsomboon, P. LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods. *Journal of Cleaner Production* **17**, 143-153 (2009).
- 46 Diaz, M. S., Espinosa, S. & Brignole, E. A. Model-based cost minimization in noncatalytic biodiesel production plants. *Energy and Fuels* **23**, 5587-5595 (2009).
- 47 Warabi, Y., Kusdiana, D. & Saka, S. Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **113-116**, 793-801 (2004).
- 48 Madras, G., Kolluru, C. & Kumar, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel* **83**, 2029-2033 (2004).
- 49 Demirbas, A. Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions. *Bioresource Technology* **99**, 1125-1130 (2008).
- 50 Varma, M. N. & Madras, G. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**, 1-6 (2007).
- 51 Minami, E. & Saka, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel* **85**, 2479-2483 (2006).
- 52 Diasakou, M., Louloudi, A. & Papayannakos, N. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel* **77**, 1297-1302 (1998).
- 53 Dasari, M. A., Goff, M. J. & Suppes, G. J. Noncatalytic alcoholysis kinetics of soybean oil. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society* **80**, 189-192 (2003).
- 54 Rathore, V. & Madras, G. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. *Fuel* **86**, 2650-2659 (2007).
- 55 Wang, L. & Yang, J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. *Fuel* **86**, 328-333 (2007).
- 56 Silva, C., T. A. Weschenfelder, S. Rovani, F. C. Corazza, M. L. Corazza, C. Dariva, and J. Vladimir Oliveira. Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**, 5304-5309 (2007).

- 57 Baiker, A. Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* **99**, 453-473 (1999).
- 58 Härröd, M., Macher, M. B., van den Hark, S. & Møller, P. Hydrogenation under supercritical single-phase conditions. *High Pressure Process Technology: Fundamentals and Applications Vol. 9* 496-508 (2001).
- 59 Wandeler, R. & Baiker, A. In situ monitoring of heterogeneously catalyzed reactions under supercritical conditions. *Chimia* **53**, 566-569 (1999).
- 60 Pereda, S., Bottini, S. B. & Brignole, E. A. Phase equilibrium engineering of supercritical hydrogenation reactors. *AIChE Journal* **48**, 2635-2645 (2002).
- 61 Pereda, S., Bottini, S. B. & Brignole, E. A. Supercritical fluids and phase behavior in heterogeneous gas-liquid catalytic reactions. *Applied Catalysis A: General* **281**, 129-137 (2005).
- 62 van Konynenburg, P. H. & Scott, R. L. Critical phenomena and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Phil. Trans. A* **298**, 495-540 (1980).
- 63 Luks, K. D. The occurrence and measurement of multiphase equilibria behavior. *Fluid Phase Equilibria* **29**, 209-224 (1986).
- 64 Cismondi, M. & Michelsen, M. L. Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid-liquid-vapour equilibrium in binary mixtures. *Journal of Supercritical Fluids* **39**, 287-295 (2007).
- 65 Camy, S., Pic, J. S., Badens, E. & Condoret, J. S. Fluid phase equilibria of the reacting mixture in the dimethyl carbonate synthesis from supercritical CO<sub>2</sub>. *Journal of Supercritical Fluids* **25**, 19-32 (2003).
- 66 Dahl, S. & Michelsen, M. L. High-pressure vapor-liquid equilibrium with a UNIFAC-based equation of state. *AIChE Journal* **36**, 1829-1836 (1990).
- 67 Andreatta, A. E., Casás, L. M., Hegel, P., Bottini, S. B. & Brignole, E. A. Phase equilibria in ternary mixtures of methyl oleate, glycerol, and methanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **47**, 5157-5164 (2008).
- 68 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**, 31-37 (2008).
- 69 Gros, H. P., Bottini, S. & Brignole, E. A. A group contribution equation of state for associating mixtures. *Fluid Phase Equilibria* **116**, 537-544 (1996).
- 70 Hu, T., Qin, Z., Wang, G., Hou, X. & Wang, J. Critical properties of the reacting mixture in the esterification of acetic acid with ethanol. *Journal of Chemical and Engineering Data* **49**, 1809-1814 (2004).
- 71 Ji, X. *et al.* Critical temperatures and pressures of the reacting mixture in the acylation of anisole with acetic anhydride. *Journal of Chemical and Engineering Data* **51**, 1156-1160 (2006).
- 72 Ke, J., George, M. W., Poliakoff, M., Han, B. & Yan, H. How does the critical point change during the hydrogenation of propene in supercritical carbon dioxide? *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 4496-4502 (2002).
- 73 Rovetto, L. J., Bottini, S. B., Brignole, E. A. & Peters, C. J. Supercritical hydrogenation processes experimental results on the fluid phase behavior of binary and ternary mixtures of hydrogen, propane and tripalmitin. *Journal of Supercritical Fluids* **25**, 165-176 (2003).
- 74 Rovetto, L. J., Bottini, S. B. & Peters, C. J. Phase equilibrium data on binary and ternary mixtures of methyl palmitate, hydrogen and propane. *Journal of Supercritical Fluids* **31**, 111-121 (2004).
- 75 Rovetto, L. J., Bottini, S. B., Brignole, E. A. & Peters, C. J. Supercritical hydrogenolysis of fatty acid methyl esters: Phase equilibrium measurements on

- selected binary and ternary systems. *Journal of Supercritical Fluids* **35**, 182-196 (2005).
- 76 Pereda, S., Rovetto, L., Bottini, S. B. & Brignole, E. A. Phase-equilibrium modeling in the hydrogenation of vegetable oils and derivatives. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society* **83**, 461-467 (2006).
- 77 Li, J., Qin, Z., Wang, G., Dong, M. & Wang, J. Critical temperatures and pressures of several binary and ternary mixtures concerning the alkylation of 2-methylpropane with 1-butene in the presence of methane or carbon dioxide. *Journal of Chemical and Engineering Data* **52**, 1736-1740 (2007).
- 78 Wang, G. *et al.* Critical Properties of the Reacting Mixture in the Alkylation of Benzene with Propene. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **42**, 6531-6535 (2003).
- 79 Yermakova, A. & Anikeev, V. I. Thermodynamic calculations in the modeling of multiphase processes and reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **39**, 1453-1472 (2000).
- 80 Jiang, T. *et al.* A study on the phase behavior of the system CO<sub>2</sub> + CO + H<sub>2</sub> + 1-hexene + heptanal. *Fluid Phase Equilibria* **215**, 85-89 (2004).
- 81 Shimoyama, Y., Iwai, Y., Jin, B. S., Hirayama, T. & Arai, Y. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for methanol + methyl laurate and methanol + methyl myristate systems near critical temperature of methanol. *Fluid Phase Equilibria* **257**, 217-222 (2007).
- 82 Glišić, S., Montoya, O., Orlović, A. & Skala, D. Vapor-liquid equilibria of triglycerides-methanol mixtures and their influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol. *Journal of the Serbian Chemical Society* **72**, 13-27 (2007).
- 83 Hegel, P., Mabe, G., Pereda, S. & Brignole, E. A. Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**, 6360-6365 (2007).
- 84 Cao, W., Han, H. & Zhang, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel* **84**, 347-351 (2005).
- 85 Han, H., Cao, W. & Zhang, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent. *Process Biochemistry* **40**, 3148-3151 (2005).
- 86 Busto, M. *et al.* Influence of the axial dispersion on the performance of tubular reactors during the noncatalytic supercritical transesterification of triglycerides. *Energy and Fuels* **20**, 2642-2647 (2006).

# *Capítulo 2*

## **TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE NABO FORRAJERO CON ALCOHOLES SUPERCRÍTICOS EN UN REACTOR POR LOTES**

## 2.1 Introducción

El alto valor del aceite vegetal como producto de consumo alimenticio lleva a que la obtención de un biocombustible a partir de él se convierta en un desafío en relación con el costo final del producto. El precio de la materia prima y los costos de producción son los principales factores económicos a tener en cuenta para comparar la competitividad del biodiesel frente a los combustibles fósiles.<sup>1</sup> Los costos de producción incluyen los costos directos para la extracción del aceite, reactivos, insumos de producción y mano de obra, y también los costos indirectos, relacionados con seguridad y almacenamiento. Varios estudios sobre el tema<sup>2-4</sup> coinciden en que el precio de la materia prima es el factor de mayor impacto al analizar la viabilidad económica de la producción de biodiesel. Por ello se busca que aceites vegetales crudos, grasas animales y aceites de cocina de desecho pueden también ser utilizados como reactivos. Algunos problemas en el procesamiento de este tipo de aceites de bajo costo están relacionados con la presencia de agua y con el porcentaje de ácidos grasos libres.<sup>5</sup> La transesterificación de estos aceites vegetales de baja calidad utilizando alcoholes supercríticos se ha convertido en una alternativa de producción industrial de biodiesel, ya que este tipo de proceso no catalítico parece no ser afectado por la presencia de grandes cantidades de agua y de ácidos grasos libres.<sup>6-7</sup>

A lo largo de este capítulo se expone el estudio de transesterificación en etanol y metanol supercríticos realizado con aceite de nabo forrajero (*Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Stokes), con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas de operación que garanticen una alta conversión del aceite a ésteres metílicos o etílicos. El aceite de nabo forrajero, que es no comestible, ha sido considerado como una opción interesante para la producción de biodiesel en Brasil, dado que las semillas poseen un alto contenido de aceite, y éste puede ser obtenido fácilmente por prensado. La planta se desarrolla rápidamente (90-120 días) y ha sido utilizada para fertilización verde dada su capacidad de reciclar nutrientes importantes como el fósforo y el nitrógeno. La producción de la semilla es de aproximadamente 1200 Kg/ha y posee un porcentaje de aceite de alrededor del 40%. Otra ventaja que posee el nabo forrajero es que puede desarrollarse en suelos ácidos y pobres en nutrientes, y además debido a su rápido crecimiento compite con las malezas, lo que reduce la cantidad de herbicida a utilizar<sup>8</sup>.

En este capítulo también se realiza un análisis de la ingeniería del equilibrio entre fases aplicada a la transesterificación de aceite de nabo forrajero en metanol y

etanol supercríticos. El objetivo es estudiar la influencia de la presión y de la condición de fases en la reacción de producción de biodiesel. Ingeniería del equilibrio entre fases se refiere al diseño de las condiciones de fases requeridas para un proceso dado. Ejemplos de ésta aplicada a procesos de reacción y de separación pueden verse en diferentes trabajos.<sup>9-10</sup> En el estudio de la transesterificación no catalítica del aceite de nabo forrajero se llevaron a cabo observaciones directas del comportamiento de fases en el transcurso de la reacción con el propósito de encontrar condiciones de operación factibles en estado homogéneo del sistema a presiones relativamente moderadas. También fueron evaluadas las diferentes variables que afectan la reacción de transesterificación supercrítica para ajustar las condiciones de operación y para demostrar la factibilidad de las mismas. Con la finalidad de conseguir los mejores valores de las variables en el rango experimental estudiado se aplicó un diseño de experimentos Doehlert<sup>11</sup> y una metodología de superficie de respuesta para determinar cómo estas variables influían en la reacción.

## **2.2 Planeamiento Experimental y Optimización de Procesos**

El progreso de una investigación experimental acerca de la optimización de los procesos implicados en ella, a partir de la situación en que no se tiene o se tiene muy poca información sobre el sistema bajo estudio, se puede lograr mediante la aplicación sucesiva de técnicas específicas de estadística. En concreto, las técnicas son: el diseño factorial fraccional, el diseño factorial completo, modelado por el análisis de mínimos cuadrados y superficie de respuesta.<sup>12</sup>

A continuación se intenta dar un panorama general acerca de estas técnicas estadísticas. El tratamiento en profundidad de las mismas escapa al objetivo del presente estudio. Aunque se muestra información adicional respecto del análisis estadístico de datos en el anexo de este trabajo, se recomienda que en caso de que se requiera información más detallada, se consulte la bibliografía aquí citada.

Para el trabajo realizado en este capítulo se utilizó una planilla electrónica de análisis estadístico de datos provista por el Consejo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico de Brasil (CNPq) que trata los datos experimentales con un modelo de superficie de respuesta tipo Doehlert. En esta planilla se incluyen todos los algoritmos para el cálculo de errores y análisis de varianza necesarios para la construcción de

superficies de respuesta a partir de un grupo de datos experimentales con repeticiones en el punto central.

### 2.2.1 Planeamiento Factorial

Montgomery<sup>13</sup> afirma que, en general, el factorial es la herramienta más eficaz para el planeamiento cuando el objetivo de los experimentos es evaluar los efectos de los factores o las variables que intervienen. Esto se debe al hecho de que el diseño factorial investiga todas las posibles combinaciones entre los niveles establecidos para las variables. En general, en este tipo de planificación sólo dos niveles de factores son investigados: uno inferior representado por el signo (-) y uno superior representado por el signo (+). Esta planificación se llama factorial  $2^k$ , donde  $k$  representa el número de factores y 2 niveles son investigados. Al realizar experimentos con repeticiones en el punto central entre los niveles superior e inferior se logra reducir el número de experimentos requeridos y al mismo tiempo se permite determinar el error experimental.

El efecto de un factor o variable a menudo se llama el efecto principal, porque se refiere a los factores de mayor importancia en el experimento y se define como la variación de la respuesta de interés producida por el cambio del nivel de la variable. Matemáticamente, el efecto se determina por la diferencia entre la respuesta promedio de los experimentos realizados con el nivel más alto del factor y la respuesta promedio de los realizados con el nivel más bajo. Esto se representa por la Ec. 1, entonces:

$$ef_i = \bar{y}_{i+} - \bar{y}_{i-} \quad (\text{Ec. 1})$$

$ef_i$  = efecto de la variable “i”;

$\bar{y}_{i+}$  = media de las respuestas de los experimentos con nivel superior de la variable “i”,

$\bar{y}_{i-}$  = media de las respuestas de los experimentos con nivel inferior de la variable “i”.

El efecto de interacción (Ec. 2) entre dos variables genéricas “j” e “i”, por ejemplo, es representado como “ji”, y se calcula por la diferencia entre el efecto de “j” correspondiente al nivel superior de “i” y el efecto de “j” correspondiente al nivel inferior de “i”.

$$ef_{ji} = \bar{y}_{ji+} - \bar{y}_{ji-} \quad (\text{Ec. 2})$$

$ef_{ji}$  = efecto de interacción entre las variables “j” e “i”

$\bar{y}_{ji+}$  = media de las respuestas para los distintos valores de la variable “j” con nivel superior de la variable “i”

$\bar{y}_{ji-}$  = media de las respuestas para los distintos valores de la variable “j” con nivel inferior de la variable “i”

Para llevar a cabo el planeamiento factorial es necesario que se codifiquen los valores reales de los niveles de los factores, pues las distancias medidas sobre los ejes de las variables codificadas en el espacio k-dimensional se convierten en estándar, lo que facilita considerablemente los cálculos que deben llevarse a cabo para obtener el modelo de aproximación e incrementa el ajuste en la estimación de los coeficientes. La codificación de los valores se realiza mediante la Ec. 3:

$$x_i = \frac{X_i - \left( \frac{X_{iNInf} + X_{iNSup}}{2} \right)}{\frac{X_{iNSup} - X_{iNInf}}{2}} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde:

$x_i$  = valor codificado del factor  $i$ ;

$X_i$  = valor real del factor  $i$ ;

$X_{iNInf}$  = valor predefinido del nivel más bajo del factor  $i$ ;

$X_{iNSup}$  = valor predefinido del nivel más alto del factor  $i$

La fórmula empleada para la codificación dan lugar a transformaciones biyectivas entre variables reales y codificadas, de manera que cualquier ecuación polinómica en los valores de  $x_i$  se puede expresar equivalentemente como una ecuación polinómica del mismo grado en los valores de  $X_i$ .

Este tipo de planeamiento experimental fue utilizado en este trabajo para reconocer las variables más influyentes en el proceso de transesterificación de aceite de nabo forrajero con etanol supercrítico. Luego se procuró encontrar un modelo experimental que explique los resultados mediante la manipulación estadística de estas variables identificadas. Esto se hizo con un planeamiento experimental tipo Doehlert y

con la aplicación del método de superficie de respuesta para el tratamiento estadístico de datos.

### **2.2.2 Optimización de Procesos: Metodología de Superficie de Respuesta - MSR**

El análisis mediante la metodología de superficie de respuesta constituye la etapa final de la optimización del proceso. Optimización significa encontrar los valores de las variables influyentes en el proceso estudiado que produzcan la respuesta deseada, o en otras palabras, significa encontrar la región óptima de la superficie generada por el modelo de regresión. Según Montgomery<sup>13</sup>, el primer paso para la MSR es encontrar una aproximación adecuada a la verdadera relación funcional entre la respuesta deseada y el grupo de variables dependientes influyentes en el proceso. Normalmente esto se hace mediante el ajuste de una función polinómica de orden inferior, aunque, según el autor, es poco probable que este modelo se aproxime a la verdadera relación entre las variables en un amplio rango de variación de las variables independientes. Sin embargo, para un rango de variación relativamente pequeño, este método funciona muy bien. Barros Neto, Scarmínio y Bruns<sup>12</sup> dividen la metodología de superficie de respuesta en dos etapas distintas: el modelado y el desplazamiento, que se repiten tantas veces como sea necesario hasta que llegan a una región de máximo o mínimo de la zona estudiada, en función del objetivo del diseño experimental. Luego de ajustar a una función polinómica de primer orden se produce el desplazamiento a lo largo del camino de la máxima pendiente de la superficie de respuesta, donde la respuesta varía más pronunciadamente.

El modelo de primer orden para un número determinado de variables está dado por la Ec. 4:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde:

$\hat{y}$  = valor estimado de la respuesta;

$b_i$  = coeficientes de regresión;

$x_i$  = valor codificado de la variable  $i$ ;

A partir del punto central en el plano generado por este modelo, se deben realizar nuevos experimentos con desplazamientos de las variables para encontrar la dirección de máxima pendiente en ascenso de la función. Montgomery<sup>13</sup> propone un algoritmo para determinar las coordenadas de este punto, y es el siguiente.

Se elige un tamaño de incremento o escalón en una de las variables del proceso, digamos  $\Delta x_j$ . Usualmente se elige la variable de la que más se sabe, o la que tiene el mayor coeficiente de regresión absoluto  $|b_j|$ .

El tamaño de incremento en las otras variables es

$$\Delta x_i = \frac{b_i}{b_j / \Delta x_j} \quad (\text{Ec. 5})$$

donde  $i = 1, 2, \dots, k$        $i \neq j$

c) Se convierte  $\Delta x_i$  de variables codificadas a variables naturales

A medida que se avanza sobre la superficie ajustada en la dirección en que se incrementan los valores de la respuesta y se va llegando a una región en la que haya curvatura en la superficie real, el incremento en la respuesta se estabilizará en el punto más alto de la superficie ajustada. Si se continúa en esta dirección y la altura de la superficie disminuye, se lleva a cabo un nuevo conjunto de experimentos y se ajusta de nuevo el modelo de primer orden. Se determina una nueva dirección hacia valores crecientes de la respuesta y se ejecuta otra secuencia de experimentos en la dirección determinada. Este proceso continúa hasta que se hace evidente que a partir del método no se puede obtener un incremento en la respuesta o éste es muy pequeño.

Si los tests de ajuste detectan que puede haber curvatura en la superficie, se aumenta un grado el modelo añadiéndole los términos de los coeficientes de interacción y los términos cuadráticos puros y se completa el diseño de primer orden añadiéndole los puntos necesarios para ajustar el nuevo modelo de segundo orden. El nuevo modelo debe ser el tipo expresado por la Ec. 6:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^k b_{ij} x_i x_j \quad (\text{Ec. 6})$$

Si el modelo de segundo orden se ajusta adecuadamente, se utiliza para describir la forma de la superficie a través de la gráfica de contornos en la región experimental. Se utiliza entonces el modelo ajustado de segundo orden para localizar, en el lugar en el que la pendiente de la superficie ajustada es cero, las coordenadas del punto estacionario, que es el punto que proporciona el valor óptimo de la variable de respuesta, si se detecta que éste se encuentra dentro de los límites de la región experimental, se pasa a determinar su naturaleza (si es máximo, mínimo o punto de ensilladura. Si por el contrario, el punto estacionario no se halla dentro del dominio experimental, se realiza un nuevo conjunto de experimentos en la dirección en la que éste se encuentra.

Básicamente hay tres tipos de diseños propuestos para la optimización del proceso: Planeamiento Central Compuesto, el planeamiento Behnken-Box y el planeamiento Doehlert. Una de las principales diferencias entre estos tipos de diseños experimentales es que cada uno requiere un número diferente de experimentos. Hay diferencias que contribuyen a la elección del modelo por parte del analista, como por ejemplo, que el diseño de Box-Behnken no es aplicable cuando el número de variables independientes es inferior a tres. El diseño Doehlert es el que tiene el menor número de experimentos y permite estudiar las variables en diferentes niveles. Esto puede ser interesante cuando se quiere estudiar mejor uno de los factores influyentes en el proceso. El diseño central compuesto, por su parte, permite al analista realizar el trabajo en etapas, a partir de un experimento factorial después de añadir el punto central y, finalmente, ampliar los experimentos de planificación con los niveles más allá de los límites indicados en el diseño factorial inicial.

La Tabla 1 muestra el número de experimentos necesarios en cada uno de los tres esquemas utilizados para la optimización de procesos, en función del número de variables independientes que se desea investigar, y la eficiencia del modelo, es decir, la precisión de los estimadores calculados por el modelo de regresión.

**Tabla 1:** número de experimentos necesarios según el número de variables y eficiencia de los diferentes diseños experimentales<sup>14</sup>.

Número de variables (k)	Número de términos del modelo (p)	Número de experimentos			Eficiencia del modelo		
		Central Compuesto $N=2^k+2k+C$	Behnken-Box $N=2k^2-2k+C$	Doehlert $N=k^2+k+C$	Central Compuesto	Behnken-Box (p/N)	Doehlert
2	6	9	--	7	0,67	--	0,86
3	10	15	13	13	0,67	0,77	0,77
4	15	25	25	21	0,60	0,60	0,71
5	21	43	41	31	0,49	0,51	0,68
6	28	77	61	43	0,36	0,46	0,65

Nota: en la tabla anterior no se consideran las repeticiones en el punto central “C”, que se considera igual a 1.

## 2.3 Transesterificación de Aceite de Nabo Forrajero con Metanol y Etanol Supercríticos en un Reactor por Lotes

### 2.3.1 Materiales

El aceite vegetal utilizado fue aceite de nabo forrajero extraído por prensado frío. La masa molar de este aceite fue calculada, obteniéndose un valor de 903,3 g/mol, basándose en su composición de ácidos grasos (Tabla 2), el índice de acidez del aceite era de 0,713 mg<sub>KOH</sub>/g<sub>aceite</sub>. El etanol absoluto (99,5%), metanol (99,7%) y el heptano (99%) fueron adquiridos de Anedra. El metil heptadecanoato (99%) se compró a Sigma-Aldrich.

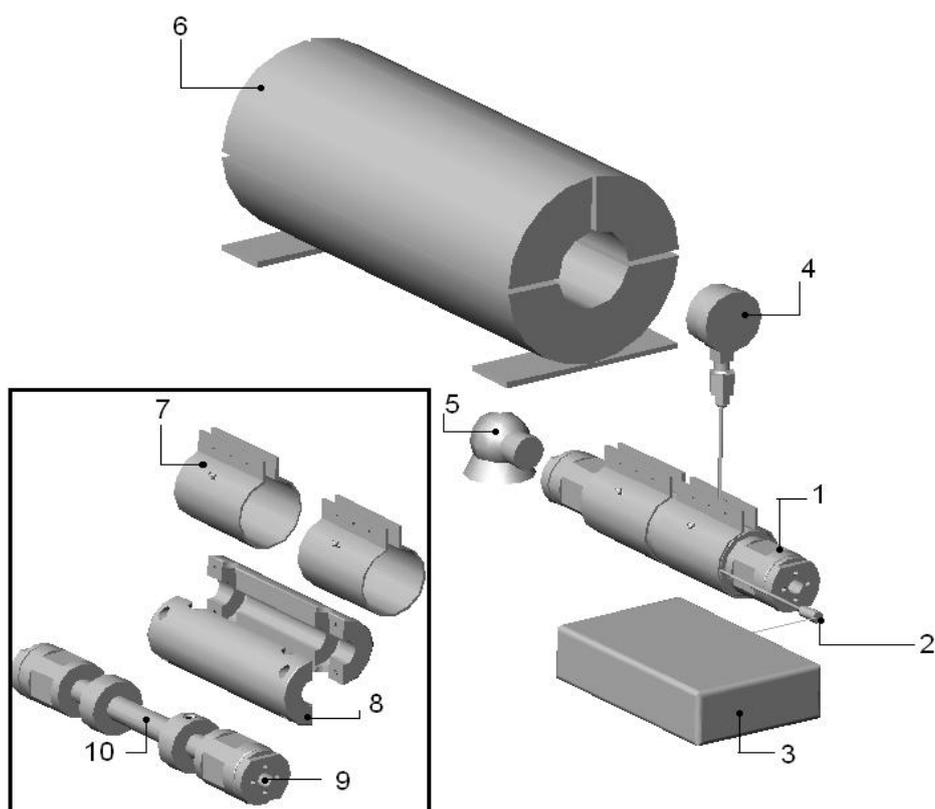
**Tabla 2.** composición de ácidos grasos del aceite de *Raphanus sativus* L. var *Oleiferus*

<i>Ácido Graso</i>	<i>Número de Átomos de Carbono/Doble Ligaduras</i>	<i>% en peso</i>
Palmítico	16:0	7
Estearico	18:0	3,6
Oleico	18:1	27,9
Linoleico	18:2	7,6
Linolénico	18:3	4,6
Araquídico	20:0	2,2
Gadoleico	20:1	11,2
Erúxico	22:1	33,3
Lignocérico	24:0	0,6
Nervónico	24:1	2,0

### 2.3.2 Equipo Experimental

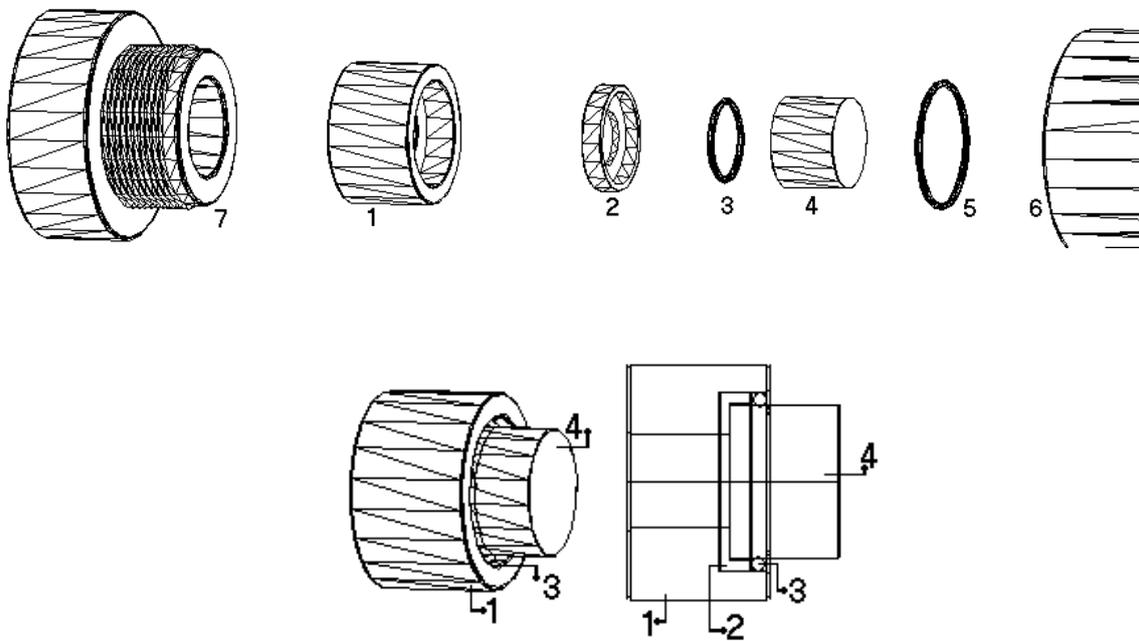
Las reacciones de transesterificación del aceite de nabo forrajero en metanol o etanol supercríticos se llevaron a cabo en un reactor por lotes, que básicamente consistía en una celda tubular de acero inoxidable de un volumen interno de 32 cm<sup>3</sup> (1,5 cm de diámetro interno). La misma celda de reacción se utilizó para determinar el comportamiento de fases del sistema reactivo. La Fig. 1 muestra un diagrama esquemático del equipo experimental. En el recuadro de la figura se muestra un detalle mayor de los componentes de la celda de reacción. Básicamente, la celda de reacción tenía dos visores de vidrio de 1 cm de espesor, lo que permitía conocer el estado de fases del sistema mediante observación directa. Una cámara (Mitzu cyber-eye) ubicada frente a una de las ventanas proporcionaba el medio para fotografiar y dejar registro del comportamiento de fases a una dada temperatura y presión. Dos tornillos de retención de bronce son utilizados para ajustar las ventanas contra el cuerpo del reactor. Mientras que una empaquetadura de teflón y o’rings para alta temperatura, son utilizados como sistema de sellos. Dos resistencias eléctricas de 450 W conectadas a un controlador de temperatura (Novus N480D) fueron utilizadas para el calentamiento de la celda de

reacción. La celda estaba recubierta con una camisa de aluminio cuya finalidad era distribuir homogéneamente el calor generado en las resistencias eléctricas y al mismo tiempo, al tratarse de una masa de metal con alta conductividad térmica, actuaba como termostato. En la camisa calefactora se colocaba un termómetro de resistencia de platino (Pt100) que permitía medir con un error de  $\pm 2$  K. La presión interior de la celda era medida mediante un sensor adecuado para mediciones a altas temperaturas (Dynisco PG4 series). El sistema completo era aislado con una manta de fibra de vidrio para permitir un mejor control de la temperatura del equipo.



**Fig.1:** equipo experimental. Celda de reacción (1), sensor de temperatura (2), controlador de temperatura (3), sensor de presión (4), cámara (5), manta de fibra de vidrio (6), resistencia eléctrica (7), camisa de aluminio (8), ventana-visor (9), reactor de acero inoxidable (10)

El sistema de sello de los visores se muestra en la Fig. 2 Cada visor se encontraba alojado dentro de una armadura de acero 316 pulida a espejo que se ubicaba dentro de los alojamientos de bronce en los extremos de la celda. Para sellar el visor contra la armadura se utilizó una empaquetadura de teflón para alta temperatura. A su vez, un o’ring de perfluoroelastómero se ubica entre la empaquetadura y el visor y en la cavidad existente entre el visor y la armadura del lado en que se contacta con el fluido dentro de la celda, evitando fugas. Debido a la alta temperatura alcanzada durante los estudios, y la presión ejercida por los reactivos dentro de la celda, el teflón funde y extruda por la cavidad existente entre la armadura y el visor. Sin embargo, existe un gradiente de temperatura ya que la cara externa del visor se expone a una temperatura mucho menor, por lo que produce la solidificación del teflón. Esto produce un sello muy bueno, que impide el paso de fluido. La desventaja del sistema es que se trata de un sello rígido, y cuando la presión disminuye se liberan pequeñas cavidades que dan lugar a fugas. Por ello es que se recurrió al o’ring ubicado entre el visor y la empaquetadura, evitando las pérdidas de los reactivos y productos cuando se procede a bajar la temperatura de la reacción, para abrir posteriormente el reactor.



**Fig. 2:** sistema de sellos desarrollado para alta temperatura y presión. 1. Armadura de 316SS pulida al espejo, 2. Empaquetadura de Teflón, 3. O’ring, 4. Visor, 5. O’ring, 6. Alojamiento de bronce de la Celda de Equilibrio, 7. Tornillo de Retención

### 2.3.3 Procedimiento Experimental

El procedimiento experimental era el siguiente: el reactor era cargado con una cantidad predeterminada de aceite y alcohol con una relación molar alcohol:aceite vegetal dada, previamente pesados en una balanza (Sartorius GE412). El aire residual de la celda era luego barrido con una corriente de nitrógeno para evitar degradación de los productos o reactivos por contacto con el aire. Luego de la carga, la celda era cerrada, se la colocaba dentro de la carcasa aislante de fibra de vidrio, y la temperatura se comenzaba a incrementar hasta un valor deseado. El procedimiento para incrementar la temperatura consistía en aumentar inicialmente a una tasa de 15 K/min hasta 493 K. Luego, la tasa de incremento del controlador se modificaba a un valor de 10 K/min hasta la temperatura final de reacción. Este cambio en la tasa de incremento de temperatura se realizaba para evitar un sobrecalentamiento de la camisa de aluminio, lo que se traducía en el sobrepaso de la temperatura final deseada del sistema. El tiempo total de calentamiento era aproximadamente 33 minutos. De todas maneras, estudios previos mostraron que casi no hay reacción a temperaturas por debajo de 540 K<sup>6-7</sup>. El tiempo de reacción fue supuesto arbitrariamente como el tiempo en el que el reactor se mantenía al valor de temperatura deseado. Cuando la reacción finalizaba, la fuente de calor se desconectaba y el reactor se enfriaba rápidamente por medio de una corriente de aire frío para apagar la reacción lo más rápido posible. Considerando los tiempos de calentamiento y enfriamiento del sistema y el rango de temperaturas estudiadas, se asume que existe un error entre el tiempo de reacción real y el reportado que oscila entre 5 y 8 minutos.

Al final de la cada experiencia, el remanente de alcohol sin reaccionar presente en los productos finales era separado mediante la utilización de una estufa de vacío a 343 K y 25 mmHg. Ante la ausencia de alcohol, los ésteres metílicos o etílicos se tornan prácticamente inmiscibles con la glicerina, por lo que la separación de ésta del biodiesel se producía por simple precipitación gravimétrica. Los triglicéridos y los productos intermedios (diglicéridos y monoglicéridos) permanecían en la fase biodiesel luego de la evaporación del alcohol, debido a la escasa afinidad de los triglicéridos y sus derivados con la fase polar correspondiente a la glicerina. La fase biodiesel era separada por aspiración y luego era analizada mediante cromatografía gaseosa para determinar el contenido de ésteres, expresados como fracción en peso de la muestra.

Triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos no eran analizados. De todos modos, de acuerdo con la Ec. 7, y debido a que el peso molecular del triglicérido es similar a tres veces el peso molecular de los ésteres (ej:  $PM_{\text{Trioleín}} = 885,4$  y  $PM_{\text{Metil Oleato}} = 296,5$ ), la conversión de la reacción de transesterificación está relacionada con el contenido de ésteres de ácidos grasos<sup>15</sup>:

$$X = 1 - \frac{Mol_{TG}}{Mol_{TG0}} = 1 - \frac{Mol_{TG0} - \frac{Mol_{Es}}{3}}{Mol_{TG0}} = \frac{Mol_{Es}}{3 Mol_{TG0}}$$

$$X = \frac{\frac{M_{Es}}{3PM_{Es}}}{\frac{M_{TG0}}{PM_{TG}}} \approx \frac{M_{Es}}{M_{TG0}} \approx CE \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde:

$X$  = conversión del triglicérido;

$Mol_{TG}$  = moles de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos al final de la reacción;

$Mol_{TG0}$  = moles de triglicéridos cargados al reactor inicialmente;

$Mol_{Es}$  = moles de ésteres de ácidos grasos;

$M_{TG0}$  = masa de triglicéridos cargados al reactor inicialmente;

$M_{Es}$  = masa de ésteres de ácidos grasos al final de la reacción;

$PM_{Es}$  = peso molecular promedio de los ésteres de ácidos grasos;

$PM_{TG}$  = peso molecular del aceite vegetal;

$CE$  = contenido de ésteres.

Es importante aclarar que la Ec. 7 es válida sólo si la descomposición de los ésteres de los ácidos grasos del aceite vegetal es despreciable.

### 2.3.4 Método Analítico

El contenido de ésteres de las muestras fue determinado mediante cromatografía gaseosa (GC – Varian Star 3400 CX). El equipo estaba equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar (J&W Scientific, modelo DB – 5hT, 15 m de longitud, 0,32 mm diámetro interno, 0,1µm de espesor de película de fase

estacionaria). El caudal de hidrógeno en la columna igual a 4 mL/min; razón de split de 50:1; presión en la entrada de la columna igual a 5 psi y temperaturas del inyector y detector iguales a 593 K y 653 K, respectivamente. La temperatura de la columna obedecía a la siguiente programación: comenzaba a 323 K y subía hasta 333 K a una tasa de 2 K/min, después se incrementaba hasta 493 K a una tasa de 10 K/min, a 623 K a una tasa de 38 K/min y, finalmente, hasta 643 K a una tasa de 20 K/min, manteniéndose en esta temperatura durante 20 minutos. El tiempo total del análisis era de 46,4 minutos.

Estas condiciones de análisis son el resultado de una combinación de las normas AOCS Cd 11b-91 y BS EN 14103:2003. La primera norma, aunque está hecha para determinación de mono y diglicéridos, permite que los ésteres sean cuantificados, teniendo el cuidado de usarse un riguroso factor de respuesta obtenido para un éster de referencia, en este caso se utilizó el metil heptadecanoato, con relación al estándar interno tetradecano. La segunda norma es específica para determinación de ésteres y por eso se prescinde el uso de reactivos xililizantes. Además, como estándar interno se utiliza tetradecano.

Los resultados obtenidos con esta metodología son considerados conservativos una vez que el factor de respuesta tiende a disminuir para ésteres de cadenas largas de carbono, y en los cálculos se lo consideró constante para todos los ésteres observados en el cromatograma.

La determinación del factor de respuesta del cromatógrafo, para una referencia de éster con relación al estándar interno tetradecano se constituyó en una etapa previa de los experimentos. Las condiciones de la cromatografía fueron las descritas en la metodología de análisis.

### **2.3.5 Diseño Experimental**

El análisis de la producción de ésteres mediante transesterificación de aceite de nabo forrajero usando alcoholes supercríticos fue llevado a cabo utilizando un diseño de experimentos del tipo Doehlert<sup>11</sup>. Este tipo de diseño experimental es muy útil y ofrece ventajas en relación con otro tipo de diseños. El diseño Doehlert es fácilmente aplicable en optimización de variables y requiere una menor cantidad de experimentos respecto al Diseño Central Compuesto y al diseño Box-Behnken<sup>12-14</sup>.

Para el estudio con etanol supercrítico se aplicó un diseño experimental Doehlert de tres variables. El contenido de ésteres en la muestras de biodiesel,  $Y_{\text{ésteres}}\%$ , fue seleccionada como la variable de respuesta. Las variables o factores investigados fueron la temperatura de reacción,  $X_T$ , el tiempo de reacción,  $X_t$ , y la relación molar inicial etanol:aceite vegetal,  $X_M$ . La selección de los niveles para cada una de las variables fue basada en estudios previos<sup>16-19</sup> y en estudios preliminares realizados en el laboratorio con el propósito de identificar la influencia de los diferentes factores en la reacción de transesterificación supercrítica y los valores que garantizaban altas conversiones del triglicérido. Esto se realizó mediante la aplicación de un planeamiento experimental del tipo factorial fraccionario, en donde se concluyó que la densidad global del sistema no era una variable a ser tomada en cuenta debido a su baja influencia sobre la conversión en rangos superiores a 0,5 g/ml. Sin embargo la densidad se fijaba en un valor tal que la presión del sistema a la temperatura de reacción no llegue a valores muy elevados, y además el valor de densidad debía garantizar una condición de fase homogénea en las condiciones de reacción. Este valor de densidad se escogía de acuerdo a experiencias previas realizadas en el laboratorio. El menor valor de temperatura fue fijado en 568 K y el máximo valor fue fijado en 598 K. El tiempo de reacción variaba entre 15 y 29 minutos, y la relación molar inicial alcohol:aceite vegetal fue estudiado en el rango de 32:1 a 52:1. La densidad global del sistema se fijó en un valor de  $\rho_g = 0,55$  g/ml.

Para el estudio con metanol supercrítico se aplicó un diseño experimental Doehlert de dos variables. Varios autores<sup>6-7,15-16,20</sup> en general concuerdan que altas relaciones molares de metanol:aceite son requeridas para obtener altas conversiones y altas velocidades de reacción. Basado en esto y en los resultado previos obtenidos con etanol, la relación molar inicial de metanol:aceite de nabo forrajero seleccionada para estos estudios fue de 39:1. La temperatura de reacción,  $X_T$  y el tiempo de reacción,  $X_t$ , fueron las variables independientes de entrada escogidas, y el contenido de ésteres en la muestras de biodiesel,  $Y_{\text{ésteres}}\%$ , fue usado como la variable dependiente de salida. El menor valor de temperatura fue fijado en 533 K y el máximo valor fue fijado en 609 K. El tiempo de reacción variaba entre 5 y 27 minutos. La densidad global del sistema se fijó en un valor de  $\rho_g = 0,51$  g/ml.

Una vez que estos valores fueron seleccionados, el diseño experimental Doehlert<sup>11</sup> fue aplicado. La matriz Doehlert y las condiciones experimentales estudiadas en este trabajo se presentan en la Tabla 3 para el etanol y en la Tabla 4 para el metanol. Las primeras columnas de datos en las Tablas 4 y 5 muestran los niveles de los factores

en escala natural, y las columnas siguientes nos dan los valores codificados de los factores en las coordenadas adimensionales. Todas las experiencias se realizaron de manera aleatoria. Tres experimentos fueron llevados a cabo en el punto central del rango de las variables, cuyo valor codificado es “0”, para estimar el error experimental.

**Tabla 3:** condiciones experimentales estudiadas para las pruebas de transesterificación de aceite de nabo forrajero con etanol supercrítico. Matriz Doehlert y resultados experimentales. Los valores codificados se obtienen mediante la Ec. 4, multiplicados por un factor constante para cada una de las variables, según indica la metodología Doehlert<sup>11</sup>.

T: Temperatura, t: Tiempo, M: Relación molar, Y<sub>éster</sub>: contenido de ésteres.

Exp. N°	Valores Reales			Valores Codificados			Presión (bar)	Y <sub>éster</sub> (%)
	T (K)	t (min)	RM	X <sub>T</sub>	X <sub>t</sub>	X <sub>M</sub>		
1	598	22	42	1	0	0	140	93,1
2	590,5	29	42	0,5	0,866	0	125	95,5
3	590,5	24,3	52	0,5	0,289	0,8166	130	76,1
4	568	22	42	-1	0	0	90	91,7
5	575,5	15	42	-0,5	-0,866	0	105	72,3
6	575,5	19,7	32	-0,5	-0,289	-0,8166	100	91,4
7	590,5	15	42	0,5	-0,866	0	125	94,8
8	590,5	19,7	32	0,5	-0,289	-0,8166	120	92,3
9	575,5	29	42	-0,5	0,866	0	105	93,5
10	583	26,7	32	0	0,577	-0,8166	110	94,2
11	575,5	24,3	52	-0,5	0,289	0,8166	105	74,5
12	583	17,3	52	0	-0,577	0,8166	120	66,3
13	583	22	42	0	0	0	115	91,6
14	583	22	42	0	0	0	115	95,1
15	583	22	42	0	0	0	115	92,1

**Tabla 4:** condiciones experimentales estudiadas para las pruebas de transesterificación de aceite de nabo forrajero con metanol supercrítico para una relación molar constante de metanol:aceite vegetal de 39:1. Matriz Doehlert y resultados experimentales. Los valores codificados se obtienen mediante la Ec. 4 multiplicados por un factor constante para cada una de las variables, según indica la metodología Doehlert<sup>11</sup>.

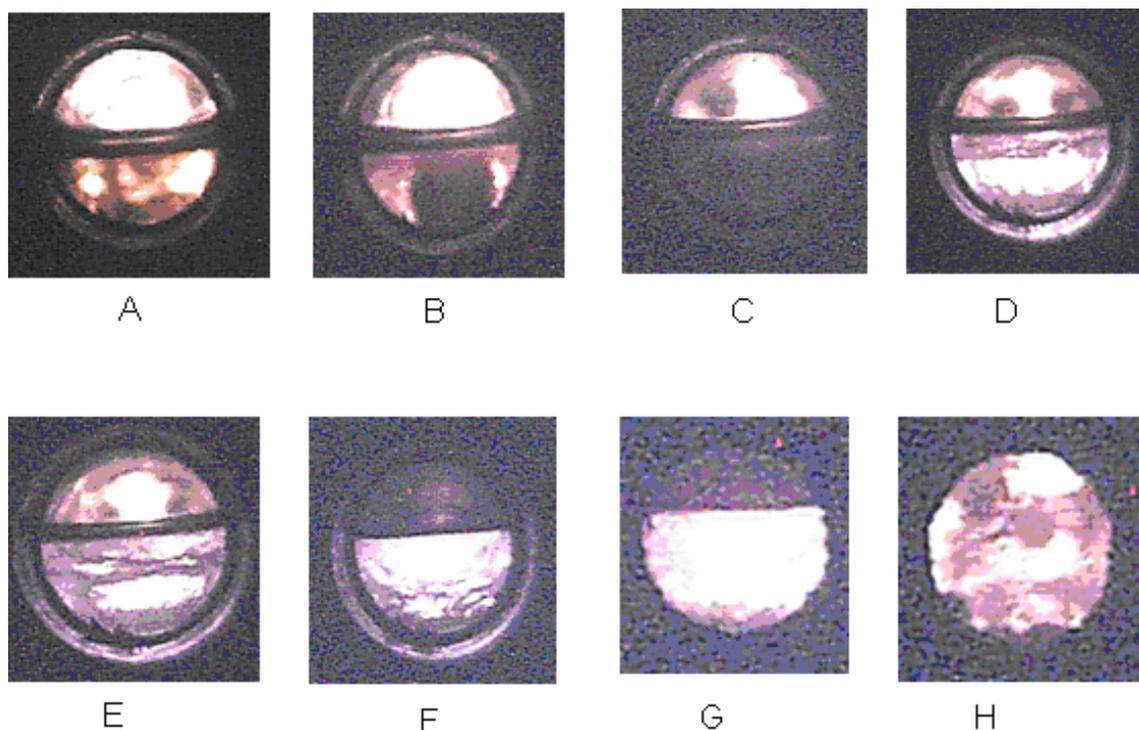
T: Temperatura, t: Tiempo, Y<sub>éster</sub>: contenido de ésteres.

Exp. N°	Valores Reales		Valores Codificados		Presión (bar)	Y <sub>éster</sub> (%)
	T (K)	t (min)	X <sub>T</sub>	X <sub>t</sub>		
1	609	16	1	0	183	84,2
2	533	16	-1	0	100	18,0
3	590	27	0,5	0,866	141	99,8
4	552	27	-0,5	0,866	107	62,8
5	590	5	0,5	-0,866	155	33,7
6	552	5	-0,5	-0,866	117	20,7
7	571	16	0	0	135	49,1
8	571	16	0	0	140	43,0
9	571	16	0	0	135	45,0

## 2.4 Resultados

### 2.4.1 Comportamiento Experimental de Fases

Los contenidos de ésteres obtenidos en los experimentos son presentados en las Tablas 3 y 4. Al final de cada experimento se observaba un sistema de fase homogénea debido a las condiciones de trabajo escogidas. Como un ejemplo, la Fig. 3 muestra imágenes de la evolución de fases típica durante la reacción de transesterificación no catalítica con etanol, en las condiciones indicadas. Las Fig. 3 A y B muestra que el sistema exhibía equilibrio líquido-líquido-vapor (LLV) a temperaturas ambiente y moderadas, respectivamente. La Fig. 3 D muestra que a temperaturas más altas, cercanas a 453 K, la fase líquida se volvía completamente miscible y el sistema exhibía entonces equilibrio líquido-vapor (LV). El sistema cambiaba a una condición de fase homogénea supercrítica a temperaturas por encima de 573 K, y el incremento de la presión con la temperatura era moderado en todos los casos. Cuando se trabajó con metanol se pudo observar un comportamiento de fases similar. Sin embargo los valores finales de presión alcanzados por el sistema fueron mayores debido a la mayor presión de vapor del metanol.



**Fig. 3:** evolución durante el proceso de calentamiento de la mezcla reactiva en la transesterificación de aceite de nabo forrajero con etanol supercrítico. A-B: equilibrio líquido-líquido-vapor. C-G: equilibrio líquido-vapor. H: fase homogénea. A: 298 K; B: 393 K y 7 bar; C: 433 K y 11 bar, D: 453 K y 17 bar; E: 473 K y 25 bar; F: 493 K y 32 bar, G: 553 K y 72 bar; H: 591 K y 125 bar.

El comportamiento de fases que se observó se debía a la densidad global cargada en el reactor. Según Hegel et al.<sup>16</sup>, la densidad global del sistema ( $\rho_g$ ), definida como la masa total cargada en el reactor dividido el volumen del reactor es un factor muy importante desde el punto de vista de la ingeniería del equilibrio entre fases. En el proceso de transesterificación no catalítica con metanol supercrítico, una densidad global alta ( $\rho_g > 0,8$  g/ml) produce un brusco incremento de la presión con la temperatura cuando la fase líquida llena completamente el volumen del reactor. A densidades globales más pequeñas ( $\rho_g < 0,5$  g/ml) la región de LV se extiende hasta temperaturas cercanas a los 560 K, y luego de superar esa temperatura, cuando el sistema se encuentra en fase homogénea, los incrementos de presión son menos drásticos que a densidades más altas. De todas maneras se alcanzaron altas eficiencias en el proceso aún cuando el sistema se encontraba en la región de LV, a temperaturas cercanas a los 550 K y 10 minutos de reacción.<sup>16</sup> Estos resultados podrían explicar las

ampliamente variadas condiciones de temperatura y presión que fueron propuestas para las reacciones de transesterificación no catalítica con alcoholes supercríticos.<sup>6-7,15,20-21</sup>

En las experiencias que se muestran en este capítulo se usó una densidad global igual a  $\rho_g = 0,55$  g/ml para las experiencias con etanol, y con una densidad de  $\rho_g = 0,51$  g/ml en los estudios con metanol. Estos valores se determinaron de acuerdo con experiencias previas, lo que permitió trabajar a la temperatura final de reacción a presiones en el rango de 100 a 150 bar en los experimentos con etanol, y en el rango de 100 a 180 bar cuando el alcohol utilizado era metanol. Con estos valores de presión se asegura la existencia de una sola fase homogénea.

## **2.4.2 Ajuste del Modelo para la Transesterificación de Aceite de Nabo Forrajero con Alcoholes Supercríticos y Análisis de Respuesta**

El análisis multivariable de los datos es una técnica estadística muy utilizada para el estudio del efecto de varios factores y sus interacciones sobre una o más variables de respuesta en un proceso.<sup>12-13</sup> La metodología de superficie de respuesta también ha sido utilizada para la optimización de los procesos de producción de biodiesel.<sup>8,21-22</sup>

### **2.4.2.1 Estudios con Etanol**

Se llevó a cabo la metodología de superficie de respuesta sobre los datos experimentales. Se obtuvo un modelo cuadrático de regresión lineal, como se muestra en la Ec. 8, para el contenido de ésteres en el proceso de transesterificación con etanol supercrítico como una función de las tres variables codificadas:

$$Y_{esteres\%} = 92,943 + 3,729X_T + 6,369X_t - 12,465X_M - 14,333X_M^2 - 11,801X_T X_t \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde:

$Y_{esteres\%}$  : contenido de ésteres (%)

$X_T$  : valor codificado para la variable temperatura

$X_t$  : valor codificado para la variable tiempo

$X_M$  : valor codificado para la variable relación molar inicial metanol:aceite

La incertidumbre y el *valor-p* asociado con cada coeficiente del modelo pueden verse en la Tabla 5. El criterio del *valor-p* fue utilizado para decidir si un dado factor era significativo en el rango experimental estudiado. En los casos en que el *valor-p* fue más bajo que el nivel de confianza “ $\alpha$ ” para el test, la hipótesis estadística se consideró significativa<sup>12-13</sup>.

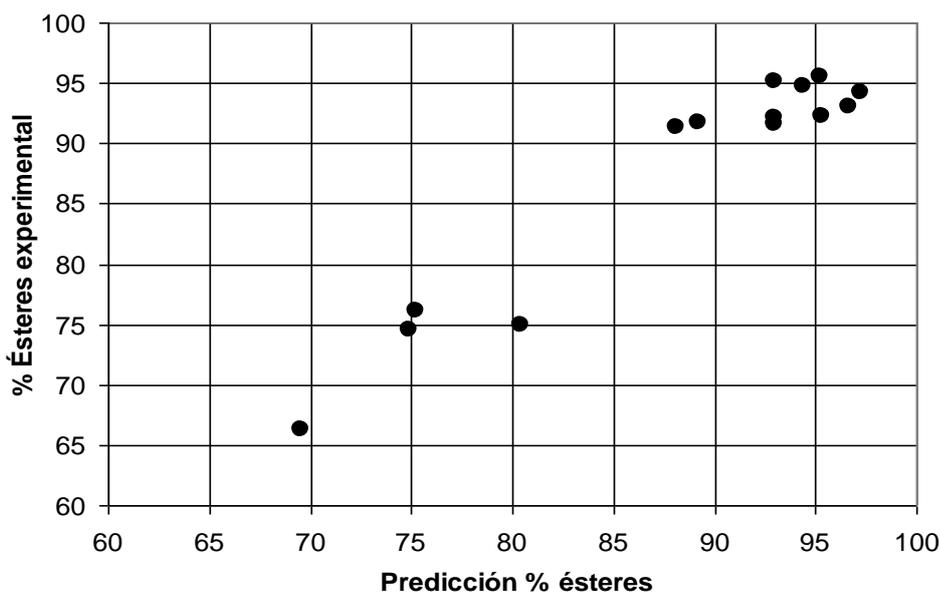
De acuerdo con sus valores-*p*, el modelo de regresión obtenido para la transesterificación del aceite de nabo forrajero con etanol supercrítico demostró un buen ajuste con los datos experimentales y es además estadísticamente significativo para un nivel de confianza “ $\alpha$ ” para el test menor a 0,065. El coeficiente de regresión  $R^2$  fue igual a 0,92 (cercano a 1), indicando que el modelo de regresión tuvo una satisfactoria capacidad de predicción de los datos experimentales.

**Tabla 5:** coeficientes de modelo de regresión lineal cuadrática y sus respectivas incertidumbres y valores-*p* para el diseño Doehlert de 3 variables aplicado a la transesterificación de aceite de nabo forrajero con etanol supercrítico.

Coeficientes		Error		<i>Valor-p</i>
$b_0$	92,943	±	1,114	0,00014
$b_{XT}$	3,729	±	0,965	0,06092
$b_{Xt}$	6,369	±	0,965	0,02220
$b_{XM}$	-12,465	±	0,964	0,00593
$b_{XT^2}$	-0,553	±	1,762	0,78320
$b_{Xt^2}$	-5,040	±	1,762	0,10356
$b_{XM^2}$	-14,333	±	1,669	0,01330
$b_{XT \cdot Xt}$	-11,801	±	2,229	0,03386
$b_{XT \cdot XM}$	4,572	±	2,490	0,20777
$b_{Xt \cdot XM}$	3,115	±	2,490	0,33745
<b>Nivel de Significancia <math>\alpha</math> :</b>				0,065

La Fig. 4 muestra los valores experimentales versus los valores predichos por el modelo para la producción supercrítica de biodiesel a partir de aceite de nabo forrajero utilizando etanol. Puede apreciarse que no hay tendencia alguna en el ajuste de regresión, lo que indica que el modelo explica adecuadamente lo observado en el rango experimental estudiado.

De acuerdo con los valores-p de la Tabla 5 a partir del análisis estadístico y en el rango experimental estudiado, la relación molar etanol:aceite de nabo forrajero es el factor más importante en la transesterificación supercrítica con etanol, con un efecto negativo ( $b_{XM} = -12,465$ ). Además, el valor-p que corresponde a este coeficiente (0,00593) es menor que  $\alpha = 0,065$ , indicando que el efecto de la relación molar en la reacción es significativamente mayor que su incertidumbre.

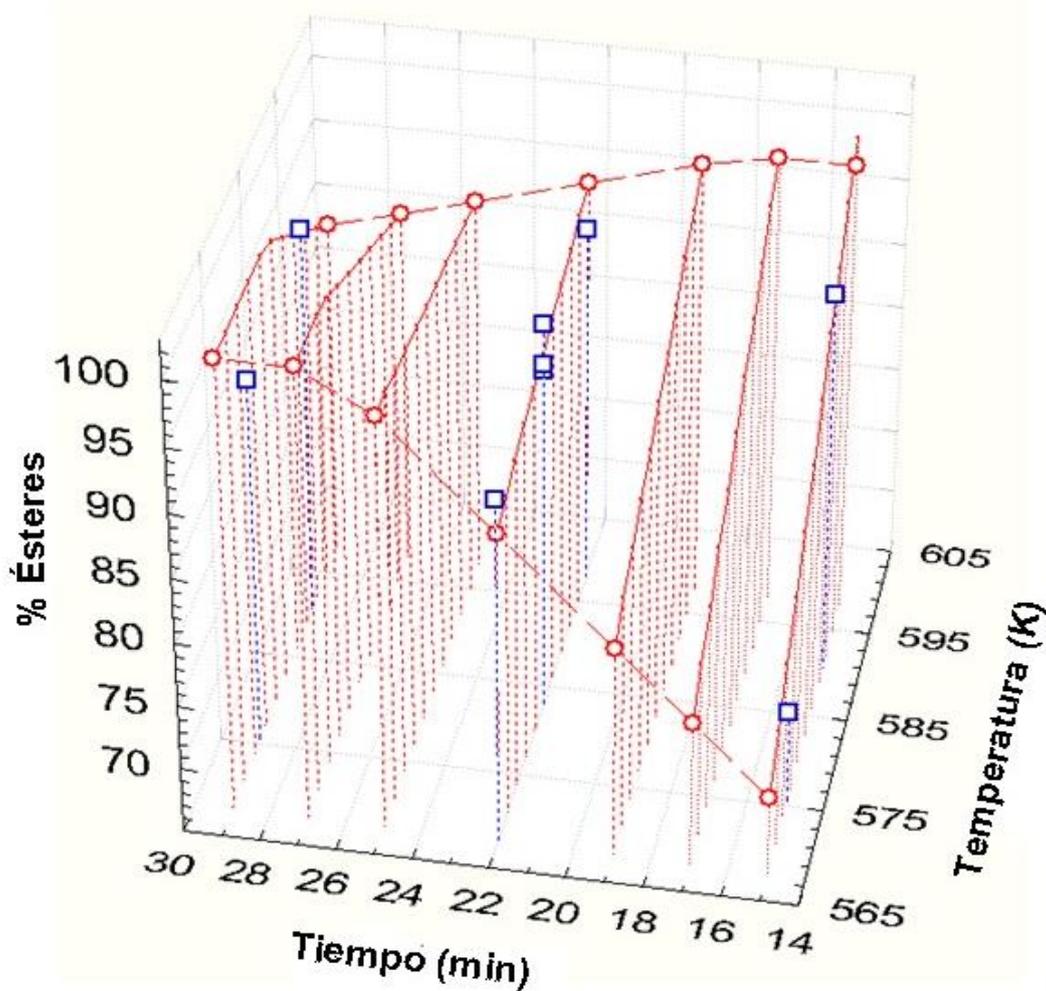


**Fig 4:** comparación entre valores de contenido final de ésteres predichos por el modelo de regresión cuadrática obtenido por el diseño Doehlert de 3 variables (Ec. 8) y los valores obtenidos experimentalmente (Tabla 3) para la transesterificación de aceite de nabo forrajero en etanol supercrítico.

Silva et al.<sup>18</sup> estudiaron la transesterificación del aceite de soja a 598 K con etanol supercrítico y diferentes relaciones molares etanol:aceite, desde 10:1 hasta 100:1 en modo continuo. Los autores observaron un aumento de la conversión modificando esta variable de proceso desde 10:1 hasta 40:1. De todas maneras, no observaron ningún efecto significativo para razones molares entre 40:1 hasta 100:1. Resultados similares fueron obtenidos por Varma y Madras<sup>19</sup> para la transesterificación de aceite de castor y aceite de lino con etanol supercrítico. En el caso de la transesterificación de aceite de nabo forrajero con etanol supercrítico, un incremento de la relación molar etanol:aceite también incrementó el nivel de contenido de ésteres en los productos de reacción. De todas maneras, una relación molar de 52:1 produjo un contenido de ésteres

significativamente menor en el rango de temperaturas y tiempos de reacción estudiados en este capítulo. El valor negativo del coeficiente correspondiente a la relación molar etanol:aceite vegetal ( $b_{XM} = -12,465$ ) dan muestra de este efecto en el modelo de regresión.

La Fig. 5 muestra la superficie de respuesta para el contenido de ésteres (Ésteres %) en la muestras de biodiesel para una relación molar de etanol:aceite de 42:1. También se encuentran los puntos experimentales obtenidos para esta relación molar (Tabla 3), lo cual muestra la buena correlación de los datos con el modelo. Puede apreciarse en el gráfico cómo el tiempo de reacción y la temperatura influyen en el proceso de transesterificación supercrítica.



**Fig. 5:** superficie de respuesta del contenido de ésteres vs. tiempo de reacción y la temperatura para la transesterificación de aceite de nabo forrajero en etanol supercrítico. Relación molar etanol:aceite vegetal = 42:1. (□): % de ésteres obtenidos experimentalmente.

Ambos, el tiempo de reacción y la temperatura, tuvieron efectos positivos en el contenido final de ésteres ( $b_{Xt} = 6,369$ ;  $b_{XT} = 3,729$ ) y fueron estadísticamente significativos, con valores-p menores a  $\alpha = 0,065$  de nivel de significancia. El máximo contenido de ésteres se alcanzó en el nivel máximo de temperatura. De la misma manera, el máximo contenido de ésteres se alcanzó con el nivel más elevado de tiempo de reacción. Estos resultados concuerdan con estudios previos obtenidos por otros autores para la transesterificación de aceite de soja<sup>18</sup> y aceite de lino<sup>19</sup> con etanol supercrítico.

Por otra parte, la interacción entre tiempo de reacción y temperatura, según el modelo, poseen un efecto negativo ( $b_{XTXt} = -11,801$ , valor-p = 0,03386). Por ejemplo, para una relación molar etanol:aceite de nabo forrajero de 42 (Fig. 5), se observó un incremento en el contenido de ésteres mientras se incrementaba la temperatura para tiempos de reacción entre 15 y 25 minutos. Para tiempos de reacción por encima de 25 minutos el modelo predice una disminución del contenido de ésteres con el incremento de la temperatura. Estos resultados podrían explicarse si se acepta el hecho de que los ésteres se enfrentan a un proceso de descomposición debido a las altas temperaturas a las que se los expone.<sup>17,23</sup> Vieitez et al.<sup>17</sup> estudiaron la producción de biodiesel a partir de aceite de soja con etanol supercrítico en un reactor continuo de 42 ml a 623 K, y observaron una descomposición de etil ésteres mayor al 25% en peso al menor valor de flujo (0,8 ml/min) y casi del 10% en peso a la mayor tasa de flujo (2,5 ml/min). Los resultados que se obtuvieron en el estudio objeto de este capítulo se encuentran en concordancia con estas observaciones ya que el modelo predice una disminución del contenido de ésteres etílicos de ácidos grasos a las temperaturas más altas cuando se aumenta el tiempo de exposición.

En lo referido a las interacciones entre tiempo y relación molar ( $b_{XtXM}$ ) y temperatura y relación molar ( $b_{XTXM}$ ), ambas poseen un efecto positivo. Pero de acuerdo al valor-p que poseen dichos coeficientes se los consideró no significativos (Tabla 5), y por lo tanto sus efectos en el modelo no son estadísticamente mayores que la incertidumbre asociada en la determinación de los mismos. Los términos que representan la influencia cuadrática de la temperatura ( $b_{XT^2}$ ) y el tiempo de reacción ( $b_{Xt^2}$ ) tampoco fueron significativos en el modelo, con valores-p mucho mayores que el nivel de significancia  $\alpha = 0,065$ .

El término que representa la influencia cuadrática de la relación molar etanol:aceite vegetal resultó en un valor fuertemente negativo ( $b_{XM^2} = -14,333$ ) y el

valor-p para este factor fue de 0,0133. Esta influencia negativa en el modelo sugiere que hay un valor específico que lleva a una respuesta máxima. Si se resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales homogéneo (generado por derivadas parciales de la Ec. 8) se obtiene un óptimo en la relación molar etanol:aceite igual a 39:1 (Tabla 6).

**Tabla 6:** valores óptimos para la transesterificación de aceite de nabo forrajero en etanol supercrítico obtenidos con el diseño Doehlert de 3 variables.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor Óptimo</b>
% Esters	97.63
Densidad global de carga (g/ml)	0.55
Temperatura (K)	592
Relación molar etanol:aceite vegetal	39
Tiempo (min)	22

Para verificar la capacidad predictiva del modelo en cuanto al máximo contenido de ésteres, se llevó a cabo una experiencia extra bajo las condiciones óptimas calculadas y descritas en la Tabla 6. El análisis cromatográfico de la muestra lanzó un resultado promedio de contenido de ésteres igual a 97,5%. La buena concordancia entre los resultados obtenidos y el valor predicho por el modelo confirman la validez del mismo. La superficie de respuesta obtenida con el modelo correspondiente al valor óptimo de relación molar etanol:aceite de nabo forrajero (39:1) muestra un comportamiento similar al que puede verse en la Fig. 5, que es para una relación molar 42:1.

#### **2.4.2.2 Estudios con Metanol**

El método de superficie de respuesta fue también llevado a cabo con los datos obtenidos en las experiencias de transesterificación no catalítica de aceite de nabo forrajero con metanol supercrítico. La Ec. 9 muestra el modelo cuadrático de regresión lineal basado en los valores codificados de las variables. Como se mencionó anteriormente en la sección 2.3.5, en todos estos experimentos la relación molar metanol.aceite fue fijada en 39:1 y las variables analizadas fueron el tiempo de reacción y la temperatura.

$$Y_{\text{ésteres}\%} = 45,7 + 30,4X_T + 31,236X_t + 13,857X_T X_t \quad (\text{Ec. 9})$$

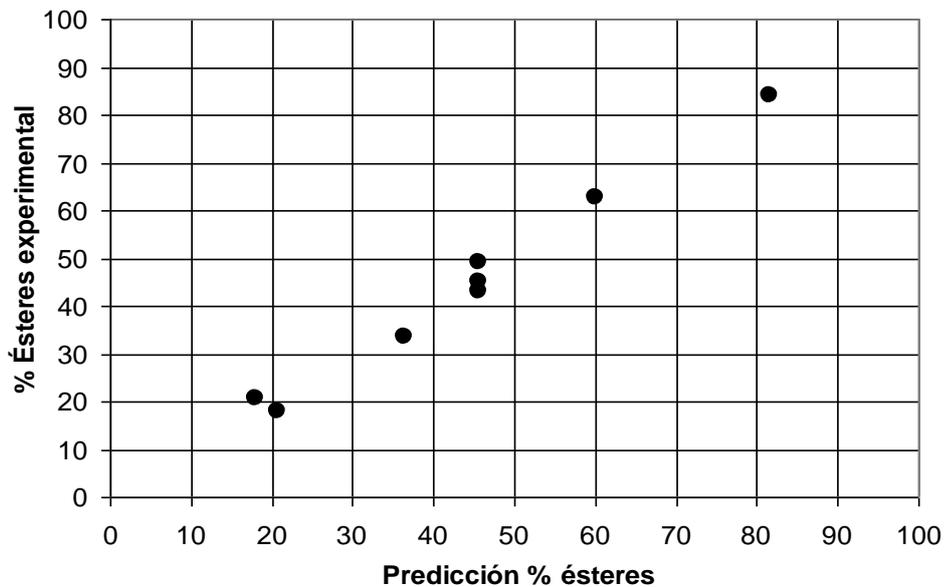
$Y_{\text{ésteres}\%}$  : contenido de ésteres (%)

$X_T$  : valor codificado para la variable temperatura

$X_t$  : valor codificado para la variable tiempo

El buen ajuste del modelo y la alta significancia del test estadístico (bajo valor-p del test de hipótesis) llevan a un alto valor de datos experimentales explicados (99,16%) por el mismo.

La Fig. 6 pone de manifiesto que no existe tendencia alguna de los residuos entre los valores estimados y los datos experimentales, lo cual es importante desde el punto de vista estadístico.



**Fig 6:** comparación entre valores predichos por el modelo de regresión cuadrática obtenido por el diseño Doehlert de 2 variables (Ec. 9) y los valores obtenidos experimentalmente (Tabla 4) para la transesterificación de aceite de nabo forrajero en metanol supercrítico.

La superficie de respuesta para el contenido de ésteres (ésteres %) en las muestras de biodiesel se puede apreciar en la Fig. 7. Los datos experimentales reportados se encuentran en la Tabla 4. La figura ayuda a identificar de qué manera las interacciones entre las variables influyen la reacción en el rango estudiado. El

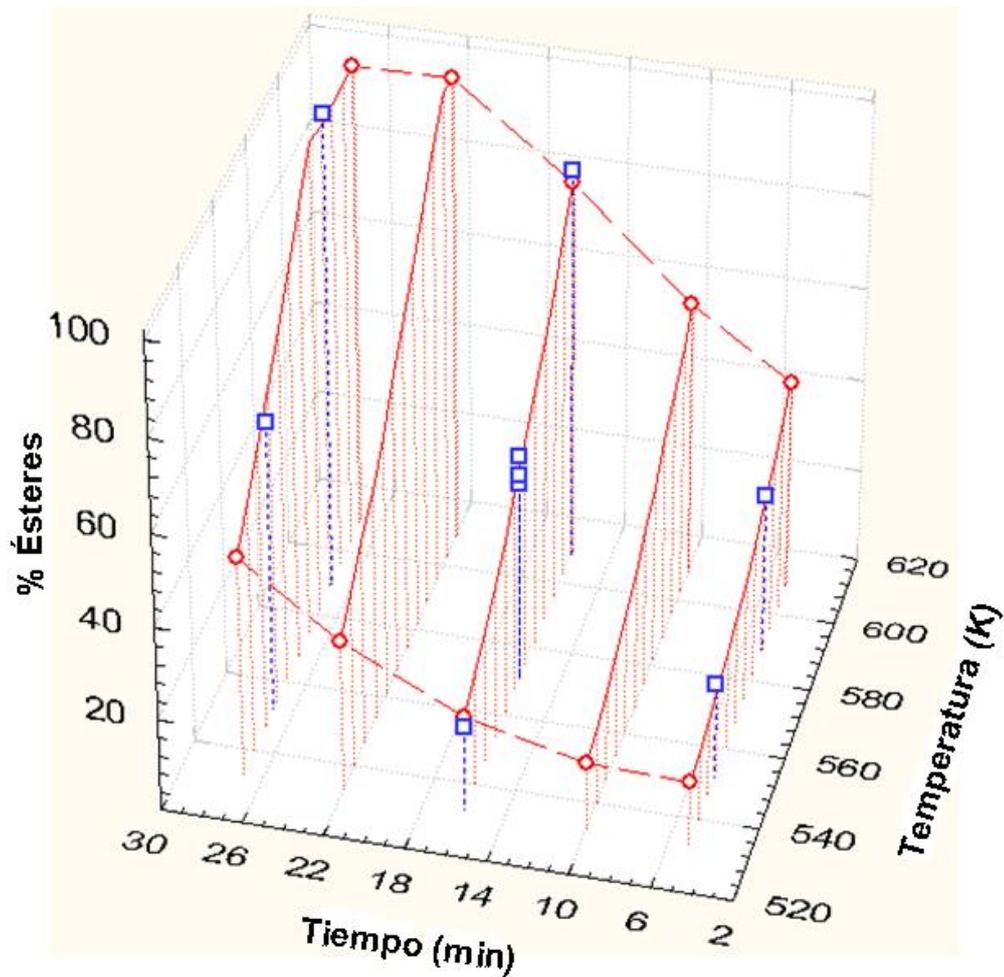
modelo basado en el contenido de ésteres muestra en este caso una superficie de respuesta apenas cuadrática. Es como un plano con una marcada pendiente hacia los valores más elevados de las variables (temperatura y tiempo de reacción). Por esta razón no existe un punto máximo de respuesta dentro del dominio experimental examinado. De todas maneras los resultados son satisfactorios porque éstos están evidenciando una región de rendimiento máximo. La Tabla 7 expone los valores de temperatura y tiempo de reacción para alcanzar una transesterificación casi completa (contenido de ésteres de 97%) del aceite de nabo forrajero hacia ésteres en metanol supercrítico cuando la relación molar inicial metanol:aceite es 39:1. Al no existir un óptimo en la respuesta de contenido de ésteres, los valores de las variables que llevarán a una mayor conversión del triglicérido a ésteres en el dominio experimental estudiado serán los máximos posibles. La Tabla 7 nos muestra que el modelo obtenido con el diseño Doehlert de dos variables predice un contenido de ésteres igual a 97 %, aunque experimentalmente en las condiciones citadas en la misma tabla se pudo medir un contenido final de más del 99 % , tal cual puede apreciarse en la Tabla 4.

Los estudios de transesterificación de aceite de nabo forrajero con metanol supercrítico mostraron resultados similares a aquellos obtenidos para los estudios con etanol. Ambos alcoholes exhibieron reactividad similar a una temperatura de 590 K , obteniéndose un contenido de ésteres de 95-100% luego de 27-29 minutos de tiempo de reacción.

La Tabla 8 muestra que ambas variables (temperatura y tiempo de reacción) son importantes en el modelo, con un efecto positivo en el contenido final de ésteres ( $b_{XT} = 30,4$ ;  $b_{Xt} = 31,236$ ) y son estadísticamente significativos, con valores-p menores que el nivel de significancia  $\alpha = 0,055$ , en concordancia con otros autores<sup>6-7,15-16,20-21</sup> para la transesterificación de aceites vegetales con metanol supercrítico.

**Tabla 7:** Valores óptimos para la transesterificación de aceite de nabo forrajero en metanol supercrítico obtenidos con el diseño Doehlert de 2 variables.

Parámetro	Valor Óptimo
% Esters	97
Densidad global de carga (g/ml)	0.52
Temperatura (K)	590
Relación molar metanol:aceite vegetal	39
Tiempo (min)	27



**Fig. 7:** Superficie de respuesta del contenido de ésteres vs. tiempo de reacción y la temperatura para la transesterificación de aceite de nabo forrajero en metanol supercrítico. Relación molar metanol:aceite vegetal = 39:1. (□): % de ésteres obtenidos experimentalmente.

**Tabla 8:** Coeficientes de modelo de regresión lineal cuadrática y sus respectivas incertidumbres y valores-p para el diseño Doehlert de 2 variables aplicado a la transesterificación de aceite de nabo forrajero con metanol supercrítico.

Coeficientes		Error		Valor-p
$b_0$	45,7	±	1,761	0,0015
$b_{XT}$	30,733	±	1,761	0,0033
$b_{Xt}$	31,813	±	1,761	0,0031
$b_{XT^2}$	5,4	±	2,784	0,2104
$b_{Xt^2}$	10,267	±	2,785	0,0704
$b_{XT \cdot Xt}$	15,012	±	3,522	0,0509
<b>Nivel de Significancia <math>\alpha</math> :</b>				0.050

La interacción entre las dos variables (temperatura y tiempo) ( $b_{XTX_i} = 13,857$ ) es también positiva y significativa en el modelo, en contraste con el coeficiente de interacción entre estas dos variables calculados por el modelo en los estudios de transesterificación con etanol. Esto sugiere que los mejores valores de contenido de ésteres serán obtenidos por la combinación de los valores más altos de ambas variables en el rango experimental estudiado.

Imahara et al.<sup>23</sup> estudiaron la estabilidad térmica del biodiesel en metanol supercrítico, y observaron que el metil oleato es estable a 543 K, sin embargo, se vuelve inestable a 573 K y hay una clara descomposición de los ésteres insaturados con el tiempo de exposición a temperaturas mayores a 623 K. El aceite de nabo forrajero posee un contenido importante de C18:1, C20:1 y C22:1 (Tabla 2), indicando que podría ser posible una degradación con el tiempo de reacción y la temperatura. Este efecto no se observó en las interacciones entre temperatura y tiempo estudiadas en este capítulo para la transesterificación de aceite de nabo forrajero con metanol supercrítico. Ya que los coeficientes cuadráticos de las variables son positivos, no existe ningún máximo en el rango de variabilidad de los experimentos. Para encontrar un punto máximo sería necesario desplazar el dominio experimental de tiempo de reacción y temperatura hacia valores mayores. De esta manera, temperaturas más elevadas podrían tener efectos negativos en el resultado final de la síntesis de metil ésteres.<sup>23</sup>

El resultado que se desprende del trabajo es que los ésteres etílicos de ácidos grasos son menos estables frente a altas temperaturas que los ésteres metílicos.

Al igual que en los estudios de transesterificación con etanol supercrítico, los términos que representan la influencia cuadrática de la temperatura ( $b_{XT^2}$ ) y el tiempo de reacción ( $b_{X^2}$ ) en el contenido de metil ésteres no fueron significativos, con valores-*p* mucho mayores que el nivel de significancia estadística  $\alpha = 0,055$ . Los resultados sugieren que en el rango experimental analizado, ambas variables, temperatura y tiempo de reacción, tienen una influencia lineal en la reacción de transesterificación con alcoholes supercríticos.

## 2.5 Conclusiones

Se llevaron a cabo estudios de transesterificación no catalítica de aceite de nabo forrajero (*Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Stokes) con metanol y etanol supercríticos en un reactor por lotes. Los valores de densidad global escogidos para los experimentos fueron de 0,55 g/ml para los estudios con etanol, y de 0,52 g/ml para los estudios con metanol. De esta manera fue posible alcanzar condiciones monofásicas a presiones relativamente moderadas en el rango de temperaturas escogidos para las experiencias. Con ambos alcoholes se alcanzaron altos valores de contenidos de ésteres.

Se utilizó un diseño de experimentos del tipo fraccional para detectar las variables de mayor influencia en la reacción de transesterificación de aceite de nabo forrajero con etanol supercrítico. La única variable que no tenía un efecto marcado en la conversión final de triglicéridos fue la densidad global del sistema, para valores superiores a 0,5 g/ml. El tiempo de reacción, la temperatura y la relación molar alcohol:aceite vegetal mostraron gran incidencia en el contenido final de ésteres.

Se utilizó un diseño Doehlert en los estudios con el fin de optimizar el valor de las variables que afectan el proceso de transesterificación con metanol o etanol supercríticos, demostrándose que el diseño experimental resultó efectivo. Para ambos alcoholes analizados se obtuvieron modelos cuadráticos de regresión lineal para poder predecir el contenido de ésteres en función de las variables estudiadas en cada caso. El análisis de los residuos demostró que los modelos predecían adecuadamente el contenido de ésteres en el rango experimental considerado.

Las condiciones óptimas de operación (relación molar de 39:1, tiempo de reacción de 22 minutos y temperatura de 592 K) fueron seleccionadas a partir del modelo cuadrático de regresión lineal, derivado del diseño experimental Doehlert de tres variables aplicado a los estudios con etanol.

Basado en los estudios con etanol y en trabajos previos, una relación molar inicial de alcohol:aceite de 39:1 fue utilizada para los estudios con metanol. Un diseño experimental Doehlert de dos variables fue empleado para encontrar las condiciones de reacción óptimas y se obtuvieron resultados similares a los alcanzados en los estudios de transesterificación con etanol supercrítico. El tiempo de reacción en este caso ascendió a 27 minutos, y la temperatura obtenida fue de 590 K.

La transesterificación no catalítica de aceite de nabo forrajero con alcoholes supercríticos puede ser llevada a cabo con relaciones molares de alcohol:aceite en el rango de 30:1 a 40:1, y temperaturas entre 583-589 K.

Una condición de fase homogénea con el avance de la reacción puede ser lograda a presiones de 110 a 140 bar para etanol y metanol supercríticos, respectivamente, dependiendo de la densidad global de los reactantes utilizado en el proceso de reacción por lotes. Este estado homogéneo del sistema reactivo es indispensable para que la velocidad de reacción y el contenido final de ésteres sea elevada. En caso de operar en un estado heterogéneo, la reacción de transesterificación se llevará a cabo en la fase vapor, y los procesos de transferencia de masa entre ambas fases limitarán la velocidad de reacción y reducirán su valor a niveles muy bajos.

Son requeridos tiempos de reacción mayores a 20 minutos para obtener un alto contenido de ésteres (mayores a 96% en peso) incluso cuando la reacción tiene lugar en condiciones de una sola fase. Los resultados de este trabajo son importantes para el proceso continuo de producción de biodiesel, porque en ese caso el tiempo de residencia está directamente relacionado con la densidad global de la mezcla reactiva.

Los modelos obtenidos muestran que los ésteres metílicos de ácidos grasos poseen una estabilidad mayor frente a las altas temperaturas que los ésteres etílicos.

- 1 Pinzi, S. *et al.* The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: A review of social, economical and technical implications. *Energy and Fuels* **23**, 2325-2341 (2009).
- 2 Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D. & Kates, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology* **90**, 229-240 (2003).
- 3 Dorado, M. P., Cruz, F., Palomar, J. M. & López, F. J. An approach to the economics of two vegetable oil-based biofuels in Spain. *Renewable Energy* **31**, 1231-1237 (2006).
- 4 Krawczyk, G. R., Buliga, G. S., Bertrand, D. T. & Humphreys, W. M. Reviewing the technology of low-fat spreads. *INFORM - International News on Fats, Oils and Related Materials* **7**, 635-639 (1996).
- 5 Canakci, M. & Van Gerpen, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* **44**, 1429-1436 (2001).
- 6 Kusdiana, D. & Saka, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel* **80**, 693-698 (2001).
- 7 Kusdiana, D. & Saka, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology* **91**, 289-295 (2004).
- 8 Valle, P. W. P. A., Rezende, T. F., Souza, R. A., Fortes, I. C. P. & Pasa, V. M. D. Combination of fractional factorial and doehlert experimental designs in biodiesel production: Ethanolysis of raphanus sativus l. var. oleiferus stokes oil catalyzed by sodium ethoxide. *Energy and Fuels* **23**, 5219-5227 (2009).
- 9 Pereda, S., Bottini, S. B. & Brignole, E. A. Phase equilibrium engineering of supercritical hydrogenation reactors. *AIChE Journal* **48**, 2635-2645 (2002).
- 10 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. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **39**, 3024-3033 (2000).
- 11 Doehlert, D. H. Uniform shell design. *Applied Statistic* **19**, 231-239 (1970).
- 12 B.B. Neto, I. S. S., R.E. Bruns. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, 2a ed.*, UNICAMP, Campinas, Brasil (2003).
- 13 Montgomery, D. C. Design and Analysis of Experiments. *John Wiley & Sons, Inc* (2005).
- 14 Ferreira, S. L. C., Dos Santos, W. N. L., Quintella, C. M., Neto, B. B. & Bosque-Sendra, J. M. Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review. *Talanta* **63**, 1061-1067 (2004).
- 15 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**, 356-363 (2008).
- 16 Hegel, P., Mabe, G., Pereda, S. & Brignole, E. A. Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**, 6360-6365 (2007).
- 17 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 and Fuels* **22**, 2805-2809 (2008).
- 18 Silva, C., T. A. Weschenfelder, S. Rovani, F. C. Corazza, M. L. Corazza, C. Dariva, and J. Vladimir Oliveira. Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**, 5304-5309 (2007).

- 19 Varma, M. N. & Madras, G. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**, 1-6 (2007).
- 20 Warabi, Y., Kusdiana, D. & Saka, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology* **91**, 283-287 (2004).
- 21 Bunyakiat, K., Makmee, S., Sawangkeaw, R. & Ngamprasertsith, S. Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. *Energy and Fuels* **20**, 812-817 (2006).
- 22 Vicente, G., Martínez, M. & Aracil, J. Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. *Bioresource Technology* **98**, 1724-1733 (2007).
- 23 Imahara, H., Minami, E., Hari, S. & Saka, S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel* **87**, 1-6 (2008).



# *Capítulo 3*

## **PROPIEDADES VOLUMÉTRICAS DE MEZCLAS ASIMÉTRICAS Y DETECCIÓN DE PUNTOS DE TRANSICIÓN DE FASES A ALTAS TEMPERATURAS Y PRESIONES**

### 3.1 Introducción

Encontrar las condiciones de presión, temperatura y composición que permite operar en una fase homogénea en reactores químicos es un problema de gran interés desde un punto de vista tanto teórico como práctico. En el caso particular de reacciones catalíticas heterogéneas gas-líquido, la operación alternativa en fase homogénea reduce los problemas de transferencia de masa, debido a que se elimina la interfase, y las limitaciones de solubilidad entre los reactantes, los cuales suelen muchas veces dificultar este tipo de procesos.<sup>1</sup>

Una manera de lograr una operación en estado homogéneo es el uso de un co-solvente en reacciones tales como la hidrogenación, hidrogenólisis, hidroformilación, etc. También esto puede realizarse si uno de los reactantes (dióxido de carbono, metanol, etc.) es utilizado como solvente supercrítico requerido si la reacción se lleva a cabo por encima de los valores críticos de temperatura y presión del mismo. Van der Hark et al.<sup>2</sup> han demostrado que la hidrogenación homogénea de aceites vegetales puede ser llevada a cabo con el uso de propano como co-solvente supercrítico. Dependiendo de los reactantes y de las condiciones de reacción, otros solventes pueden ser escogidos para operar el sistema en una sola fase fluida. Un procedimiento sistemático para encontrar solventes que permitan alcanzar condiciones homogéneas de operación fue desarrollado por Pereda et al.<sup>3-4</sup> Varios autores han remarcado la necesidad de conocer la condición de fases para poder interpretar adecuadamente la cinética y las conversiones de los procesos químicos. El conocimiento del comportamiento de fases de un proceso de reacción puede ayudar a entender el resultado de los estudios empíricos y para planear y diseñar ensayos experimentales. Este tema ha sido recientemente discutido por Grunwaldt et al.<sup>5</sup> y Novitsky et al.<sup>6</sup>, quienes revisaron extensamente las técnicas experimentales aplicadas en el monitoreo del comportamiento de fases en reactores químicos.

Las propiedades volumétricas de las mezclas son importantes en el diseño de reactores continuos supercríticos dado que la densidad del sistema reactivo determina el tiempo de residencia en el reactor. Debido a que la densidad es un factor altamente sensible respecto de la temperatura y la presión en regiones cercanas a la crítica, la determinación de esta variable se torna en un trabajo de gran importancia dado que debe garantizar un apropiado control de operación del reactor. En general, este tipo de

información para las condiciones de operación de un reactor supercrítico es escasa en la literatura.

Cuando las reacciones son llevadas a cabo en condiciones extremas de presión y temperatura la observación directa de las condiciones de fases puede resultar dificultosa, por lo que es conveniente utilizar algún método indirecto que nos indique la transición del sistema desde un estado de equilibrio líquido vapor (LV) hacia una condición de fase homogénea. Dentro de este tipo de métodos indirectos existen varias alternativas que son propuestas en la literatura para la detección de transiciones de fases a altas temperaturas y presiones, entre los cuales se destacan aquellos en los que se monitorean propiedades físicas del sistema. Cambios en la transmisión de rayos-X, permitividad dieléctrica relativa, velocidad del sonido, señales acústicas de eco o capacidad calorífica son la base para la detección de la aparición de una nueva fase en un dado sistema. También, si el volumen total de una celda de volumen variable puede medirse con exactitud, la aparición de una nueva fase en el sistema es detectada mediante el cambio abrupto en la pendiente de la curva de presión vs. densidad. La serie de trabajos de Dohrn et al.<sup>7-9</sup> brindan un repaso de cada método experimental y su aplicación a diferentes sistemas.

Entre los métodos existentes para la determinación de propiedades volumétricas de sistemas se encuentran las mediciones realizadas en celdas de volumen fijo (métodos isocóricos), con las cuales se pueden determinar transiciones de fases mediante una simple detección de cambios de la pendiente de las isocoras en un diagrama presión vs temperatura (P vs T). Los métodos isocóricos para medir propiedades volumétricas y equilibrio de fases han sido ampliamente utilizados por varios autores con el propósito de obtener mediadas exactas de densidades de mezclas gaseosas y puntos de rocío.<sup>10-12</sup> En este capítulo se realiza un estudio de la aplicación de un método isocórico para la determinación directa de puntos de transición de fases de mezclas altamente asimétricas en tamaño y naturaleza química, utilizando metanol como solvente liviano. De esta manera se pretende demostrar la utilidad de este método para aplicarlo al estudio de los sistemas reactivos alcohol + aceite vegetal en condiciones supercríticas para al cálculo de densidades de dichas mezclas, utilizadas para la determinación de tiempos de residencias en reactores continuos que operen en estado supercrítico.

## **3.2 Métodos Experimentales para la Medición de Equilibrio de Fases a Altas Temperaturas y Presiones**

El estudio del comportamiento presión-volumen-temperatura (PVT) de sistemas fluidos a presiones elevadas tiene gran aplicación práctica. Conocer las propiedades volumétricas de mezclas es necesario en áreas diversas, tales como en la explotación de petróleo y gas natural, manipulación y transporte de fluidos comprimidos, reacciones químicas llevadas a cabo a altas temperaturas y presiones, extractores supercríticos, etc. A continuación se detallan algunos métodos experimentales para investigar acerca del comportamiento de mezclas fluidas a alta presión.

### **3.2.1 Densímetro de Suspensión Magnética**

Este densímetro fue desarrollado por Kleinrahm y Wagner<sup>13</sup> y brinda gran exactitud en las mediciones. El método para medir densidades está basado en el principio de flotación de Arquímedes, y consiste en sumergir un buzo en un fluido de densidad desconocida. El volumen y el peso del buzo son conocidos y lo que se determina es el peso aparente del buzo cuando se lo sumerge en el fluido en cuestión. Con ello se determina directamente el valor de la densidad de la muestra. Este equipo permite medir densidades en el rango de 1 a 2000 Kg/m<sup>3</sup>, y puede operar a presiones entre 0,01 y 120 bar. La temperatura de operación no puede superar los 340 K. Con el propósito de incrementar el rango de temperatura de operación del equipo, Wagner et al.<sup>14</sup> desarrollaron un nuevo tipo de densímetro de este tipo, con un diseño más simple y capaz de realizar mediciones de densidad con una muy buena exactitud. Con las mejoras introducidas, el rango de temperatura de operación se incrementó hasta los 530 K, y la presión podía llegar a 2000 bar.

### **3.2.2 Densímetro de Tubo Vibrante**

En la técnica de tubo vibrante, la densidad es determinada mediante la frecuencia de resonancia de un tubo en forma de “U”. Las oscilaciones están cerca de la frecuencia de resonancia del tubo y están relacionadas con la masa del tubo y la densidad del fluido dentro del tubo. Un tubo vibrante es básicamente similar a una barra

vibrante sujeta en ambos extremos y el mismo principio es utilizado para describir las oscilaciones. La densidad del fluido dentro del tubo se relaciona con el cuadrado del período de vibración del tubo y con constantes particulares del equipo utilizado. Este tipo de densímetro se utiliza mucho para la medición de volúmenes de exceso. La temperatura máxima de operación para este tipo de equipo es cercana a los 425 K y 350 bar, aunque algunos diseños especiales son capaces de operar a temperaturas de 700 K y presiones de 400 bar.<sup>15</sup>

### **3.2.3 Métodos por Pesada Directa**

Este tipo de métodos están basados en la medición directa del peso de un fluido que llena una celda de volumen conocido. Especialmente para las mediciones de densidades a temperatura ambiente, este tipo de picnómetros ofrecen gran exactitud en los resultados mediante un procedimiento simple de pesado. De todos modos, la medición directa del peso requería que las líneas de alimentación a la celda de alta presión estuvieran desconectadas durante la pesada, convirtiendo el método en tedioso, prolongado y sujeto a errores del operador. Una mejora de este tipo de densímetro fue introducida por Machado y Streett<sup>16</sup> cuando realizaron mediciones de densidades para el metanol líquido en amplios rangos de presión y temperatura. En este trabajo las líneas de alimentación no requerían ser retiradas del sistema para realizar las mediciones, y además disminuían en gran medida el movimiento vertical de la celda, que introducía errores en la pesada. También tenían en cuenta la deformación de la celda, y por ende la variación del volumen de la misma, por efecto de la temperatura y la presión.

### **3.2.4 Método Isocórico de Sustitución**

Morris et al.<sup>17-19</sup> midieron densidades para el argón, metano y nitrógeno a presiones de hasta 7000 bar utilizando este método isocórico de sustitución. Con esta técnica, una celda de volumen constante es llenada con el fluido de interés, luego la celda es pesada para determinar la masa de fluido presente, y la presión interna es medida a diferentes temperaturas a lo largo de la isocora. Un trozo de metal de volumen bien definido (generalmente esférico) es posteriormente colocado en la celda. Luego se vuelve a llenar la celda con el fluido de interés y la secuencia completa es repetida. A la

temperatura de llenado, la diferencia entre las masas de fluido cargadas en cada caso representa la cantidad de fluido que ocupa el volumen del metal de referencia que se introdujo en la celda, y la densidad del fluido puede ser calculada con esta serie de mediciones.

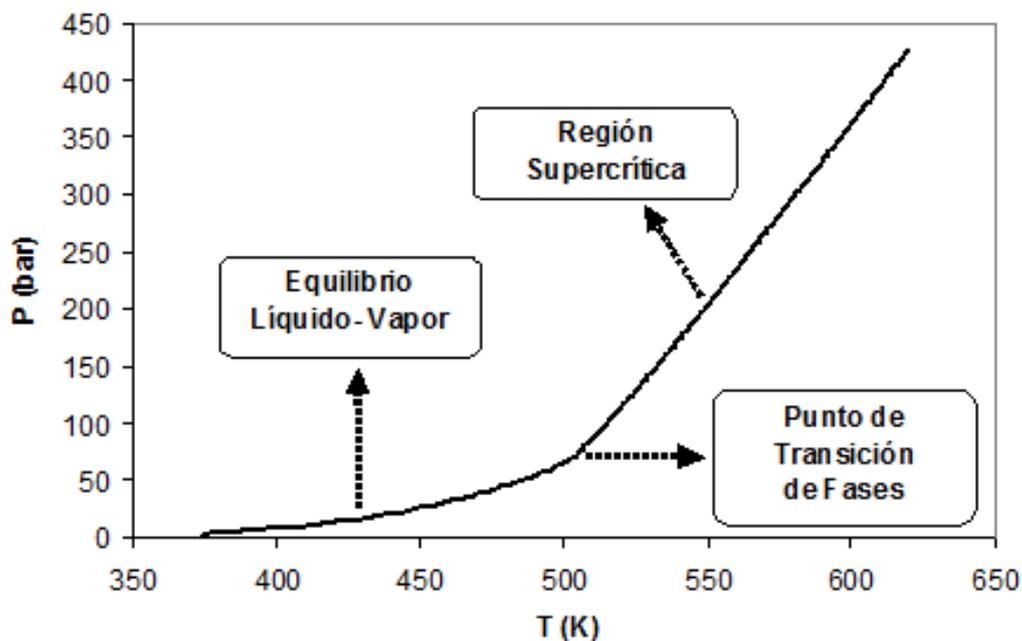
### **3.2.5 Técnicas de Índice de Refracción**

Los efectos dieléctricos, incluido el índice de refracción, también dependen directamente del número de moléculas presente, por ello pueden ser usados para estudiar el comportamiento PVT de los sistemas. Bose et al.<sup>20</sup> desarrollaron una técnica óptica que provee información tanto de la densidad del fluido como las propiedades dieléctricas del mismo, que pueden ser relacionadas para el cálculo del factor de compresibilidad del fluido. El equipo permite realizar mediciones rápidas y de gran exactitud. El equipo además posee la bondad de trabajar con poca cantidad de muestra. Estos atributos lo transforman en un equipo ideal para la medición de propiedades volumétricas de compuestos tóxicos, altamente reactivos o corrosivos.

## **3.3 Detección de Puntos de Transición de Fases en una Celda de Volumen Constante.**

### **3.3.1 Comportamiento de los Sistemas Isocóricos**

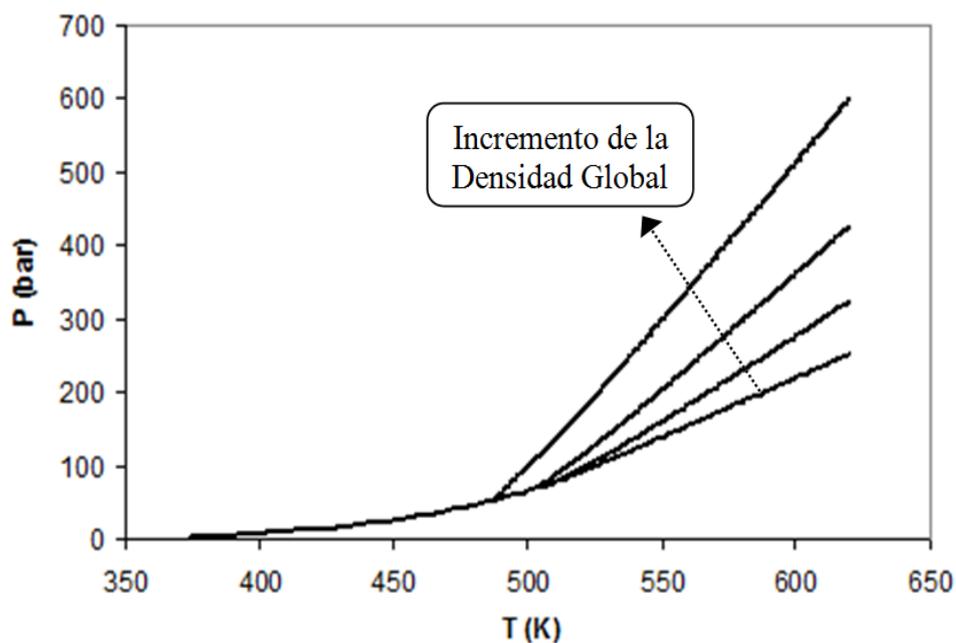
La técnica isocórica es otro método atractivo para llevar a cabo mediciones PVT precisas y para medición de equilibrio entre fases, y han sido utilizadas por varios investigadores.<sup>10-11,21-26</sup> En el método isocórico una celda de volumen fijo es cargada con una cantidad conocida de la sustancia o mezcla de interés, con una composición bien definida. De esta manera estamos fijando la densidad global del sistema ( $\rho_g$ ), que se obtiene simplemente como la razón la masa de muestra introducida por el volumen de la celda. Luego la temperatura se incrementa en un valor determinado y se espera hasta que se alcance un nuevo equilibrio de temperatura y presión. Este proceso se repite varias veces, con lo que se obtendrá un gráfico presión vs temperatura como el que se ejemplifica en la Fig. 1, correspondiente a una isocora descrita por un compuesto puro, en este caso para metanol con una densidad global de 0,44 g/ml:



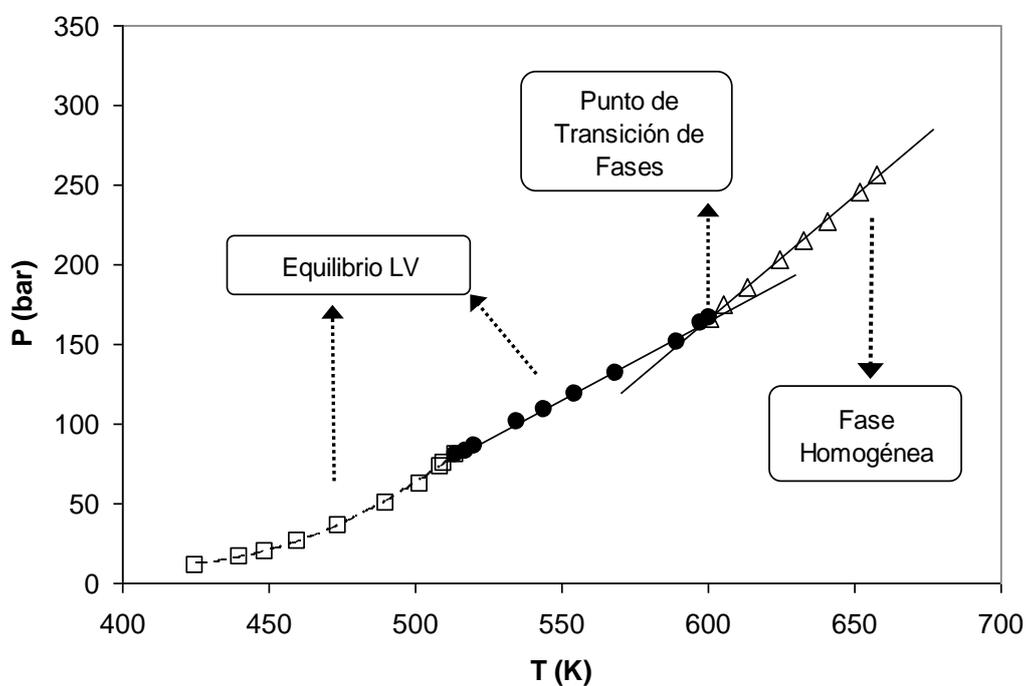
**Fig 1:** datos de presión vs. temperatura para metanol puro y para una densidad global de 0,44 g/ml.<sup>27</sup>

A temperaturas inferiores y lejanas a la temperatura crítica del compuesto puro se tendrá una curva PT típica de la curva de presión de vapor, la cual cambiará su funcionalidad al pasar de la región de equilibrio LV a la región supercrítica. El punto de transición de fases dependerá de la densidad global del sistema, como puede observarse en la Fig. 2, correspondiente a metanol puro para diferentes densidades globales. A mayor densidad global, menor será la temperatura de transición de fases y mayor será la pendiente de la isocora en la región homogénea.

En el caso de que la celda se cargue con una mezcla líquida y no con un compuesto puro, el comportamiento PT es diferente, y se ejemplifica en la Fig. 3, que corresponde al sistema metanol + metil oleato (Met:MO) con una relación molar Met:MO igual a 12,4 y una densidad global de 0,37 g/ml.



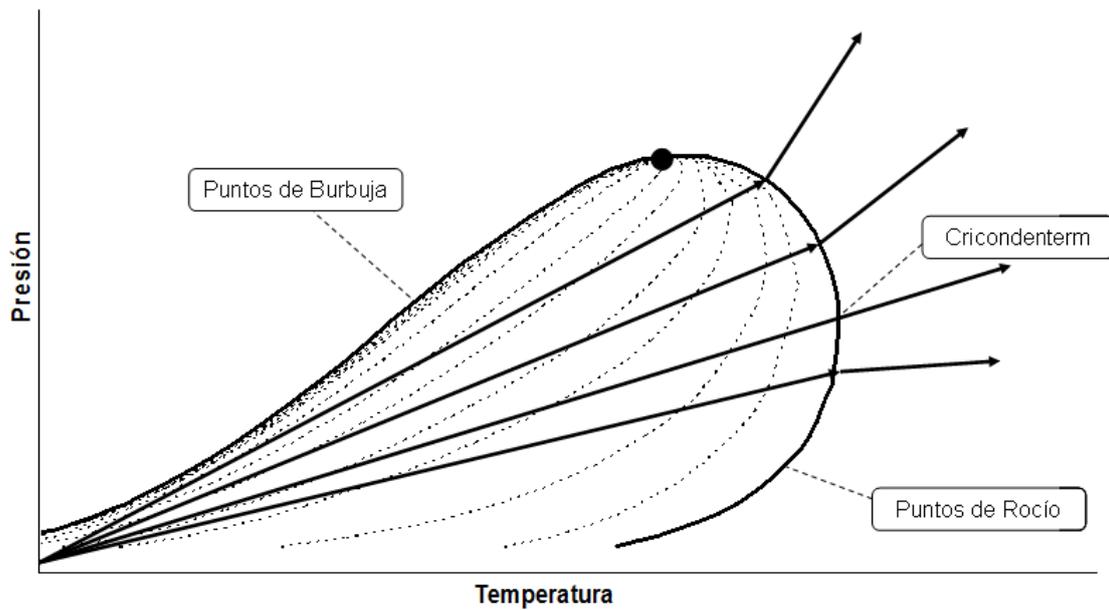
**Fig 2:** datos de presión vs. temperatura para metanol puro a varios valores de densidad global (isocoras).<sup>27</sup>



**Fig 3:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + metil oleato. Relación molar Met:MO = 12,4; densidad global = 0,37 g/ml. ( $\square$ ) y ( $\bullet$ ): Equilibrio LLV y LV; ( $\triangle$ ): Región de fase homogénea.

Con el incremento de la temperatura se pueden apreciar diferentes regiones con diferentes relaciones PT. Comenzando las mediciones a temperaturas relativamente bajas (alejadas de la temperatura crítica del componente más liviano, en este caso metanol) se observa una típica curva de presión de vapor de la mezcla. Esta relación PT se mantiene hasta temperaturas cercanas a la temperatura crítica del componente liviano, en donde comienza a verse una dependencia PT prácticamente lineal, con una pendiente menor a la curva de presión de vapor. En estas dos regiones se tiene equilibrio LV, en el caso de que los compuestos presentes sean totalmente miscibles. En caso contrario se tendrá equilibrio líquido-líquido-vapor (LLV) hasta finalizar esta primera región lineal PT, o puede darse el caso que el sistema LLV evoluciona luego en esa región lineal a equilibrio LV a medida que la temperatura y la presión aumenten. Al seguir incrementando la temperatura ocurre que, dependiendo de la densidad global del sistema, la fase vapor o la fase líquida incrementan su volumen hasta llegar a un punto en donde todo el sistema colapsa en una fase única. Este punto corresponde a la temperatura y presión en donde existe una transición de fases LV a una fase homogénea. A partir de este punto, al seguir incrementando la temperatura, la presión responde linealmente a dicho incremento, como puede observarse en la isocora correspondiente a la fase homogénea mostrada en la Fig. 3, pero con una pendiente diferente a la de la región LV. Esta pendiente será mayor o menor que la correspondiente a la de la región LV dependiendo de la densidad global del sistema. Entonces, para encontrar gráficamente el punto de transición de fases de la mezcla para una composición y densidad global determinada solamente se debe ubicar la intersección entre estas dos isocoras lineales.

Estos puntos de transición de fases para un sistema de composición fija y a diferentes densidades globales nos estarán brindando información sobre las fronteras de la envolvente de fases de la mezcla de composición fija. Esto puede verse mejor en la Fig. 4.



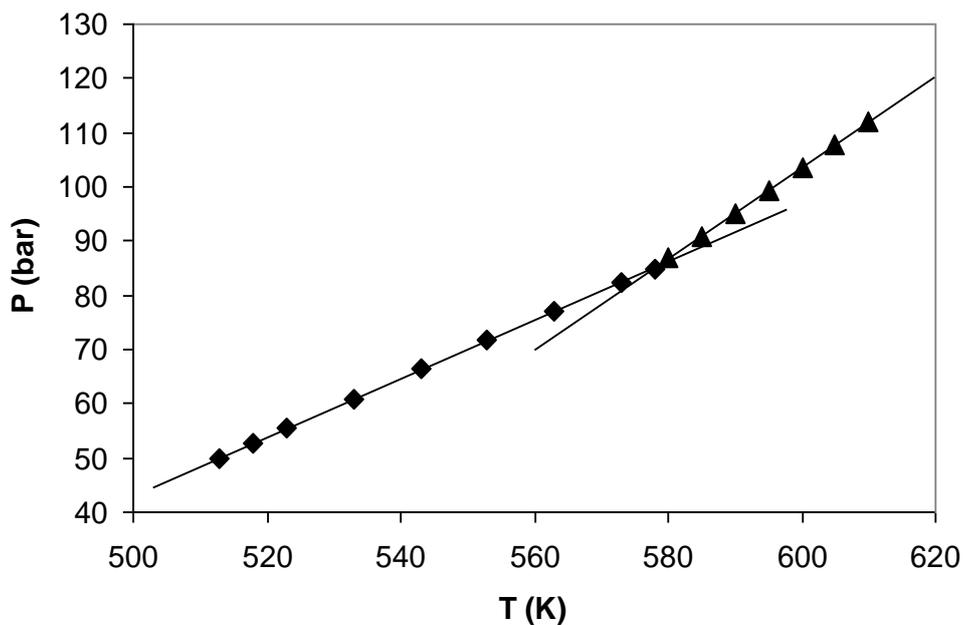
**Fig. 4:** diagrama general de una envolvente de fases y comportamiento de distintas isocoras para una mezcla de composición constante. Las líneas punteadas representan distintas fracciones vaporizadas del sistema. Las líneas rectas representan las diferentes isocoras. (●): Punto crítico de la mezcla.

Las líneas punteadas de la Fig. 4 representan diferentes fracciones vaporizadas de la mezcla en cuestión. La línea sólida representa la frontera de la envolvente de fases para el sistema, dentro de la cual se tendrá equilibrio LV y fuera de ella estaremos en una condición de fase homogénea. Las isocoras de la región LV van atravesando las diferentes fracciones vaporizadas con el incremento de la temperatura. Cuando estas isocoras se encuentran con la frontera de la envolvente todo el sistema colapsará en una fase única y la isocora cambiará de pendiente. Estos puntos en donde el sistema sufre una transición desde un estado de dos fases a uno de fase única son puntos de rocío o puntos de burbuja, según la ubicación de esta intersección de la isocora respecto del punto crítico de la mezcla. Si se analiza el comportamiento de las isocoras partiendo desde la curva de puntos de burbuja a bajas temperaturas (mayores valores de densidad) se observará que a medida que va disminuyendo la densidad global del sistema las isocoras de la región homogénea van disminuyendo su pendiente hasta que se llega al punto de mayor temperatura de la envolvente de fases. Este punto se denomina “cricondenterm”, y allí sucede que la isocora de la región LV y la correspondiente a la región de fase única poseen la misma pendiente. Este fenómeno, conocido como

“colinealidad isocórica”, ha sido estudiado por varios autores.<sup>28-30</sup> En el anexo del presente trabajo se presenta la demostración de la colinealidad en el punto de máxima temperatura y de los cambios de pendiente en la frontera de la envolvente de fases, publicada por Doiron et al.<sup>30</sup>

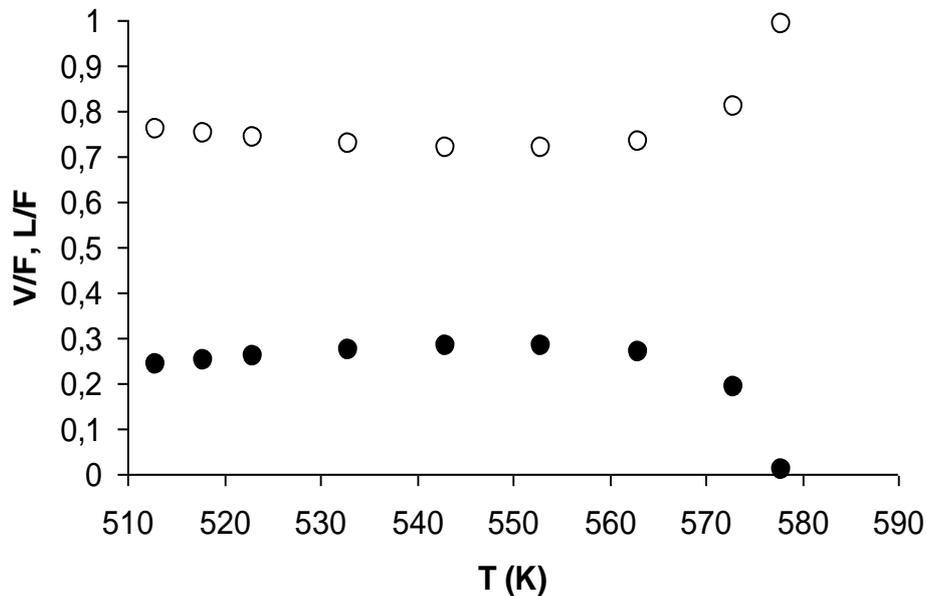
Como se verá más adelante, en caso de densidades globales muy altas se llegará al punto de transición de fases sin recorrer la primera región lineal de la isocora, pasando desde un equilibrio LLV o LV a una fase líquida que, según la temperatura y el tipo de mezcla, podría presentar equilibrio LL o ser una fase homogénea.

Para comprobar si el comportamiento PT del tipo de mezclas estudiadas en este capítulo es predicho cualitativamente por las ecuaciones de estado existentes se llevaron a cabo cálculos de la presión para diferentes temperaturas para un sistema modelo de mezcla altamente asimétrica en tamaños y en naturaleza química con la GCA-EoS. El comportamiento que se predice es idéntico, cualitativamente, al experimental, tal como se muestra en la Fig. 5 donde pueden verse los resultados obtenidos al realizar flashes isocóricos utilizando la GCA-EoS para el sistema metanol + metil oleato + glicerina con una composición de 0,904 – 0,073 – 0,022, utilizando los parámetros publicados por Andreatta et al.<sup>31</sup>, para una densidad global del sistema de 0,195 g/ml y en el rango de temperatura que comprende las regiones LV y homogénea:



**Fig. 5:** predicción realizada con GCA-EoS para el sistema metanol + metil oleato + glicerina (0,904 – 0,073 – 0,022), para un valor de densidad global constante (0,195 g/ml) (◆): Región de equilibrio líquido – vapor; (▲): Región de fase homogénea

Puede verse como en la región de coexistencia de líquido y vapor la relación PT es lineal. Luego a una determinada temperatura el sistema colapsa en una fase homogénea y la relación PT seguirá siendo lineal pero con una pendiente diferente a la de la región LV, tal cual se observa experimentalmente. En la Fig. 6 se muestra cómo para esta composición y densidad global, al aumentar la temperatura la fase líquida incrementa su volumen hasta alcanzar un estado homogéneo, mientras que por otra parte la fase vapor tiende a disminuir su volumen hasta desaparecer completamente.



**Fig. 5:** Predicción realizada con GCA-EoS para el sistema metanol + metil oleato + glicerina (0,904 – 0,073 – 0,022) para un valor de densidad global constante (0,195 g/ml). Comportamiento de las fracciones líquida y vaporizada en base volumétrica del sistema a volumen constante. (○) fracción líquida; (●) fracción vaporizada

Este capítulo se centrará en el estudio de sistemas altamente asimétricos en tamaño molecular y en naturaleza química, para sentar una base que permita ampliar luego el tema en el capítulo siguiente, centrandó el análisis en el equilibrio entre fases de mezclas reactivas alcohol + aceite vegetal para la producción de biodiesel en condiciones supercríticas.

### 3.3.2 Experimental

Todos los datos experimentales obtenidos para los distintos sistemas aquí estudiados se encuentran en el anexo final del trabajo.

#### 3.3.2.1 Materiales

El metanol (99,9%) fue adquirido de Anedra. El metil oleato (composición en tabla 1) y el n-octadecano (99%) se compraron a Sigma-Aldrich. El naftaleno fue adquirido de Iberia (Buenos Aires).

**Tabla 1:** composición del metil oleato utilizado en las experiencias, Datos reportados por Sigma-Aldrich

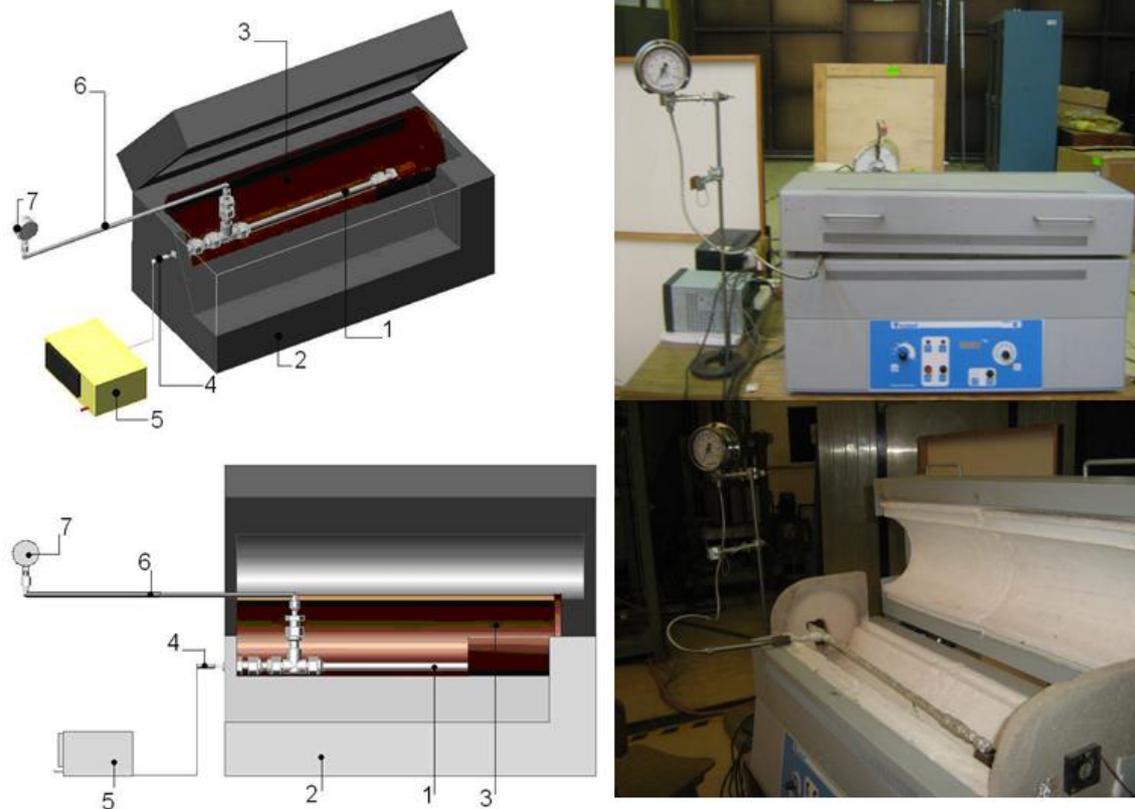
<b>Metil éster (longitud de cadena carbonada)</b>	<b>Contenido (%)</b>
<b>C12</b>	<b>1,70</b>
<b>C14</b>	<b>2,20</b>
<b>C15</b>	<b>0,60</b>
<b>C16</b>	<b>6,80</b>
<b>C17</b>	<b>1,60</b>
<b>C18:1</b>	<b>70,40</b>
<b>C18:2</b>	<b>12,20</b>
<b>C18:3</b>	<b>1,30</b>
<b>C20</b>	<b>3,20</b>

#### 3.3.2.2 Equipo y Procedimiento Experimental

La celda de volumen constante consistía en un tubo de acero inoxidable de diámetro nominal  $\frac{3}{8}$  de pulgada, de 64 cm de longitud y cerrado en ambos extremos. El volumen de la celda se midió a temperatura ambiente de manera indirecta, llenando la misma con hexano y calculando el volumen por medio del peso y la densidad del mismo, y se obtuvo un valor de **26,1 ml**. Esta celda fue utilizada para todas las

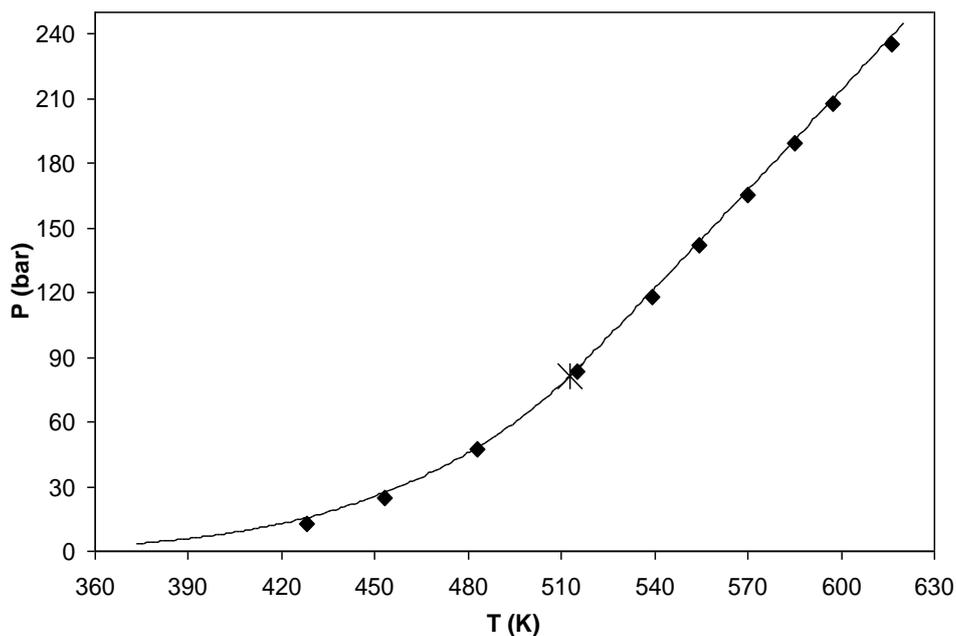
experiencias de mediciones PVT. La presión fue medida con un manómetro “Dynisco melt pressure gauge PG4 series”, que es capaz de operar a temperaturas de hasta 673 K y presiones de 300 bar, y brinda valores con un error de  $\pm 2\%$ . La temperatura fue medida con un termómetro de resistencia de platino (Pt-100) con un error de  $\pm 0,1$  K, el cual se conectaba a un registrador de datos “Eurotherm Chessel 6100E”. La celda se ubicaba en un horno eléctrico con control de temperatura y con un pequeño ventilador que generaba recirculación del aire dentro del mismo y evitaba así gradientes de temperatura. La totalidad de la celda estaba cubierta con varias capas de papel de aluminio que tenían como función evitar el abrupto incremento de la temperatura dentro de la celda ocasionado por la radiación del horno. Un esquema del equipo utilizado puede verse en la Fig. 7.

El procedimiento seguido en los experimentos era como se detalla a continuación: la celda se cargaba con la mezcla objeto del estudio. Las cantidades de cada uno de los componentes (que se trataban siempre de sólidos o líquidos a temperatura ambiente) eran pesadas en una balanza digital con un error de  $\pm 0,01$  g. De esta manera se estaba fijando la densidad global del sistema y la composición de la mezcla. Luego de la carga la celda se cerraba y se ubicaba en el horno eléctrico. Después se comenzaba a incrementar la temperatura a bajas tasas de calentamiento para evitar aumentos drásticos de la temperatura del sistema. Una vez que se alcanzaba la temperatura deseada se mantenían las condiciones hasta que tanto los valores de presión como de temperatura medidos en la celda no sufrieran variaciones en el tiempo. En ese momento se consideraba que el sistema se encontraba en condiciones muy cercanas a las del equilibrio y entonces se registraban los valores de temperatura y presión. Luego se volvía a aumentar la temperatura y se repetía el procedimiento anterior hasta cubrir todo el rango experimental que se deseaba analizar. La duración de cada experimento oscilaba entre 3 y 4 horas.



**Fig. 7:** equipo experimental para la medición de puntos de transición de fases y relaciones presión – temperatura – densidad. 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.

Para corroborar la exactitud de los datos obtenidos con el equipo experimental con el que se contaba se realizaron mediciones cargando la celda con metanol puro con una densidad global del sistema de 0,28 g/ml, que corresponde a la densidad crítica del metanol, y se compararon los valores medidos con los de las tablas del NIST<sup>27</sup> en un rango de temperatura que comprendía la región de LV y supercrítica del metanol. Como puede verse en la Fig. 8 los datos experimentales están en muy buena concordancia con las tablas del NIST:



**Fig. 8:** comparación de valores experimentales con datos del NIST para metanol puro en la región de equilibrio líquido - vapor y en la región supercrítica isocórica para una densidad de 0,28 g/ml. (◆): Datos experimentales, (—): Datos del NIST para metanol (densidad = 0,28 g/ml), (\*): Punto crítico del metanol puro.

### 3.4 Resultados

#### 3.4.1 Sistema Metanol + Metil Oleato

Los productos de transesterificación no catalítica de aceites vegetales con metanol supercrítico son una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos presentes en los triglicéridos que constituyen dicho aceite vegetal, y glicerina. Para representar esta mezcla de productos recurrimos a un éster representativo, en este caso el metil oleato, ya que el ácido oleico es uno de los ácidos grasos más comunes y en general se encuentra en mayor proporción en los aceites vegetales más comúnmente encontrados en la región. En las reacciones con alcoholes supercríticos se utiliza un gran exceso de alcohol, generalmente en una relación molar alcohol:aceite vegetal de 40:1. Por lo tanto en la mezcla de productos también se tiene una gran cantidad de alcohol sin reaccionar. El sistema metanol + metil oleato es útil entonces para predecir cómo será el comportamiento de los productos en un reactor supercrítico.

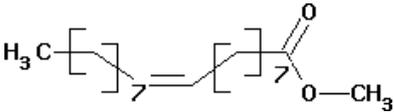
La relación molar metanol:metil oleato (Met:MO) que se utilizó fue de 12,4:1 ( $X_{\text{metanol}} = 0,93$ ), que representa la mezcla de productos (sin tener en cuenta la glicerina

formada) luego de obtenerse conversión total de los triglicéridos a partir de una mezcla reactiva metanol + aceite vegetal cuya relación molar inicial metanol:aceite era de 40:1. Algunas propiedades de los componentes de la mezcla se listan en las Tabla 2 y 3.

**Tabla 2:** propiedades físicas del metanol.<sup>32</sup>

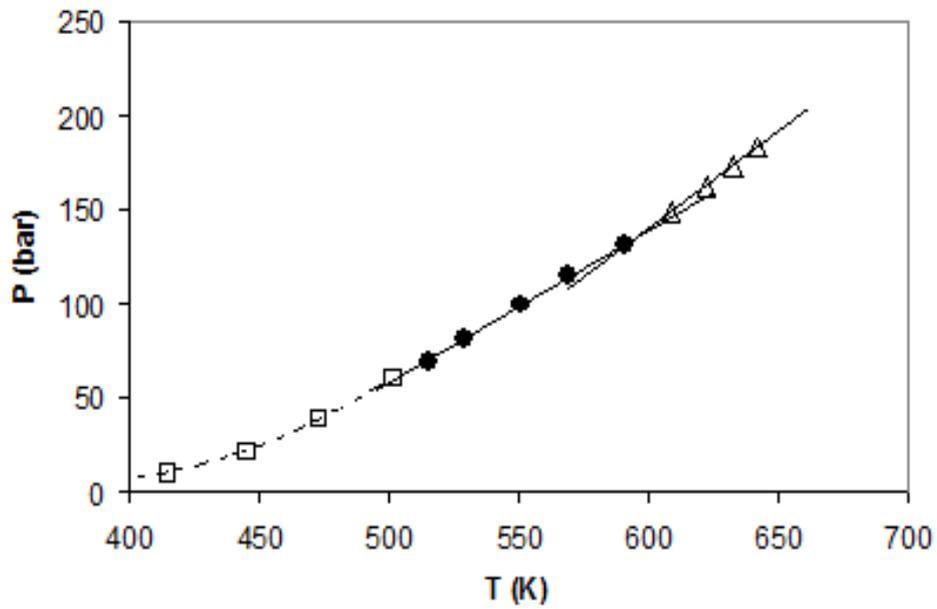
<b>Fórmula Química</b>	CH <sub>3</sub> OH H <sub>3</sub> C—OH
<b>Peso Molecular</b>	32,04 g/mol
<b>Densidad a 293 K</b>	0,792 g/ml
<b>Punto de Ebullición</b>	337,8 K
<b>Temperatura Crítica</b>	512,6 K
<b>Presión Crítica</b>	81,04 bar
<b>Densidad Crítica</b>	0,28 g/ml

**Tabla 3:** propiedades físicas del metil oleato.<sup>32</sup>

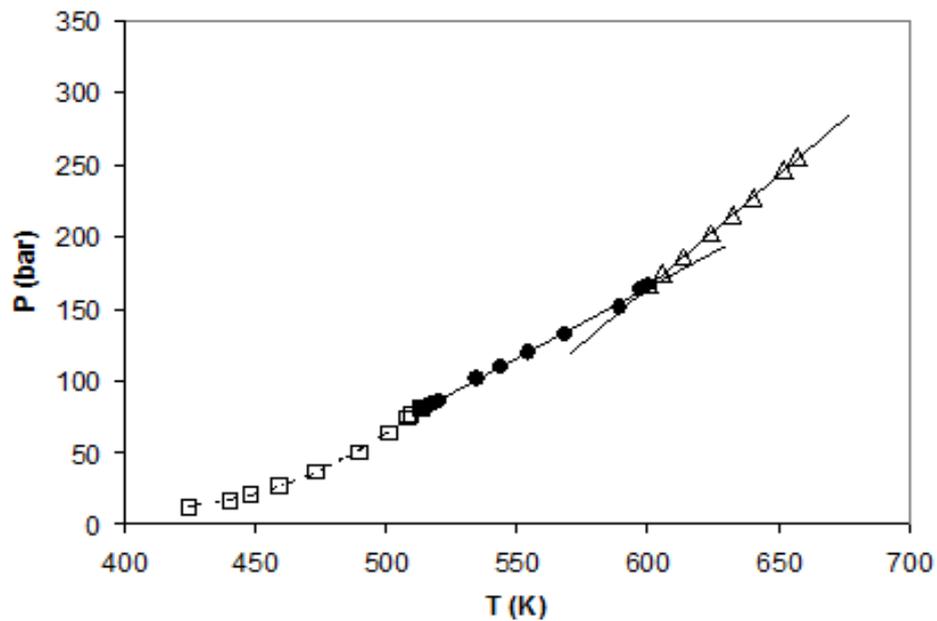
<b>Fórmula Química</b>	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH:CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub> ] 
<b>Peso Molecular</b>	296,49 g/mol
<b>Densidad a 293 K</b>	0,87 g/ml
<b>Punto de Fusión</b>	293,05 K
<b>Punto de Ebullición</b>	617 K
<b>Temperatura Crítica Estimada</b>	764 K

Las Fig. 9 a la 12 muestran los diagramas PT para el sistema descrito anteriormente, en donde se realizaron mediciones en el rango de densidades globales

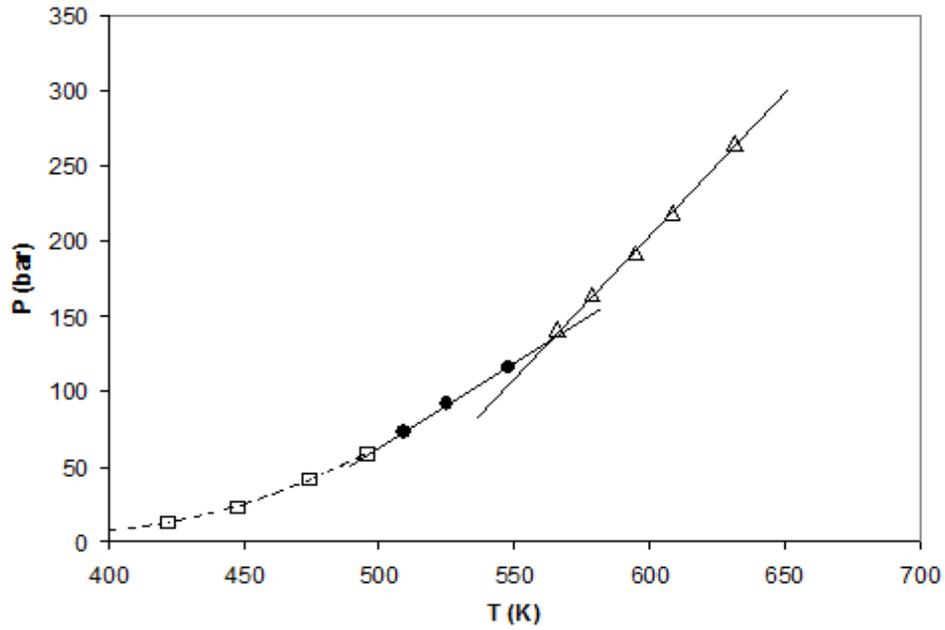
entre 0,29 g/ml hasta 0,51 g/ml, para la misma composición de la mezcla. La temperatura máxima de los experimentos fue cercana a los 650 K.



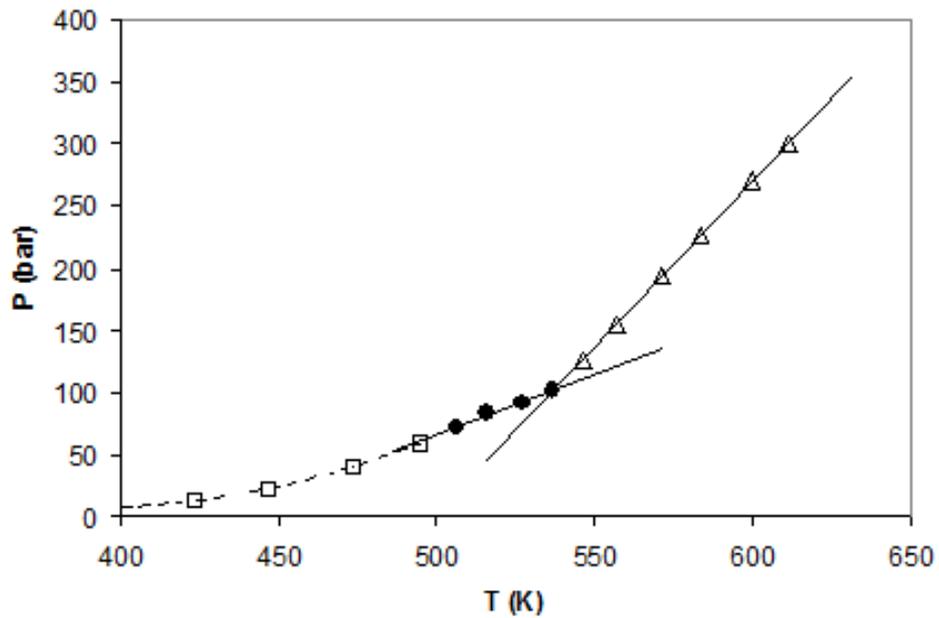
**Fig 9:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + metil oleato. Relación molar Met:MO = 12,4:1; densidad global = 0,29 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.



**Fig 10:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + metil oleato. Relación molar Met:MO = 12,4:1; densidad global = 0,37 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.



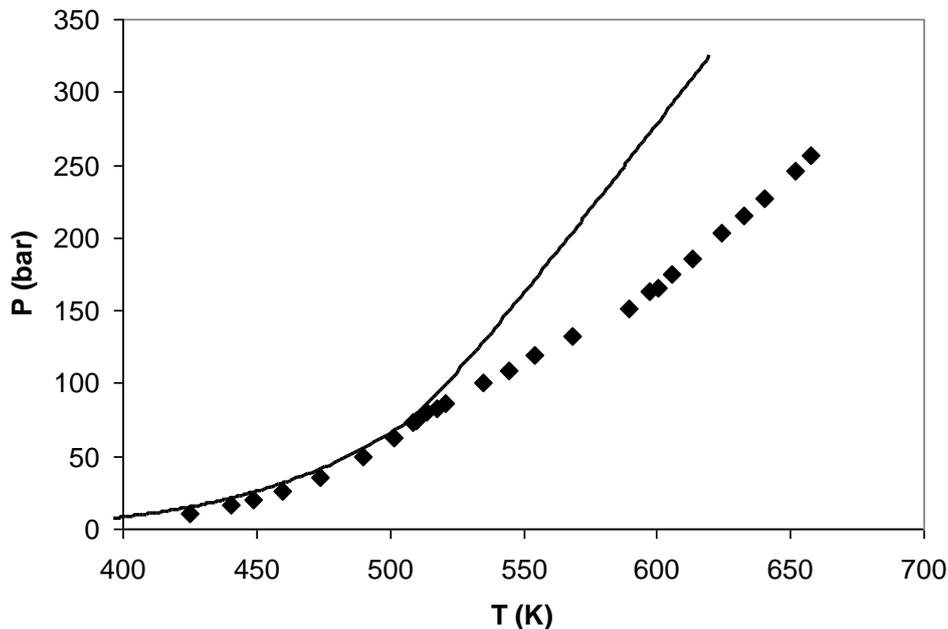
**Fig 11:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + metil oleato. Relación molar Met:MO = 12,4:1; densidad global = 0,44 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.



**Fig 12:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + metil oleato. Relación molar Met:MO = 12,4:1; densidad global = 0,51 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.

En todos los gráficos anteriores pueden apreciarse claramente las regiones de equilibrio en donde se tienen diferentes funcionalidades PT. En este caso, el metil oleato y el metanol son totalmente miscibles a temperatura ambiente, por lo que en las primeras dos regiones se tendrá equilibrio LV. La primera zona donde coexisten LV tiene una forma típica de una curva de presión de vapor, y sigue la forma de la curva de presión de vapor del metanol puro. Este comportamiento se extiende hasta una temperatura apenas superior a los 500 K, que es un valor muy cercano a la temperatura crítica del metanol (512 K), y en donde la relación de la presión con la temperatura comienza a ser prácticamente lineal. Ambas regiones muestran valores de presión menores que las correspondientes al metanol puro, como puede verse en la Fig. 13, en donde se agrega a los datos experimentales de la Fig. 10 la isocora del metanol puro para la misma densidad global (0,37 g/ml).

La tercera región corresponde a una zona de homogeneidad en donde se observa una pendiente mayor en la recta que en la zona LV.



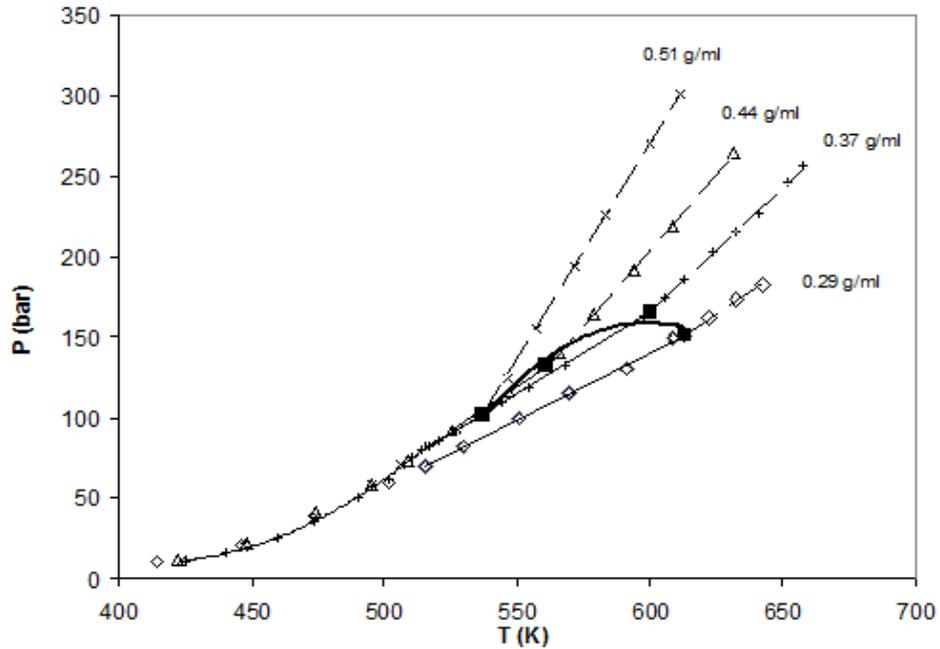
**Fig 13:** comparación de datos de presión vs. temperatura entre metanol puro y una mezcla de metanol + metil oleato, relación molar Met:MO = 12,4:1. Densidad global para ambos sistemas = 0,37 g/ml. (◆): datos experimentales para la mezcla, (—): datos del NIST para metanol puro.

Como se mencionó anteriormente la intersección de las isocoras de la región homogénea y heterogénea nos brinda el valor de temperatura y presión de transición de fases para la composición y densidad global determinada. Estos valores se muestran en la tabla 4.

**Tabla 4:** valores de presión y temperatura de transición de fases para diferentes densidades globales para el sistema metanol + metil oleato, relación molar Met:MO = 12,4:1.

<i>Densidad (g/ml)</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>Presión (bar)</i>
0,29	613	150
0,37	600	166
0,44	561	132
0,51	537	102

Puede verse que a medida que se incrementa el valor de la densidad global la temperatura de transición de fases es cada vez menor. Esto puede visualizarse mejor si se grafican todos estos puntos de transición en un plano presión-temperatura y obtener de esta manera los puntos de la envolvente de fases para el sistema de composición constante en cuestión (isopleta, representada por la línea sólida gruesa) uniendo tales puntos, como se muestra en la Fig. 14. En dicha figura se observa claramente cómo al ir disminuyendo la densidad global del sistema, la diferencia entre las pendientes de las isocoras de la región homogénea y heterogénea va decreciendo. En el valor más bajo de densidad global (0,29 g/ml) ese cambio de pendiente es apenas perceptible. Esto se debe a que el punto de transición de fases se encuentra muy cercano al punto de máxima temperatura de coexistencia LV para el sistema (cricondenterm), en donde, como ya se mencionó en el inciso 3.3.1, existe colinealidad entre las isocoras de la región LV y la región de una sola fase.



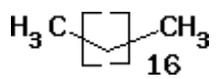
**Fig 14:** isocoras y puntos de transición de fases para diferentes densidades globales del sistema metanol + metil oleato. Relación molar Met:MO = 12,4:1. (■): Puntos de transición de fases.

El valor más alto de presión en donde coexisten líquido y vapor, según la Tabla 4 es de 166 bar para la mezcla de metanol + metil oleato con una relación molar metanol:metil oleato 12,4:1, lo cual nos da una idea de cuál sería la mínima presión necesaria alcanzar en un reactor de transesterificación supercrítica de aceite vegetal para operar en una fase homogénea a temperaturas tales que puedan asegurar altas velocidades de reacción y valores de densidad global relativamente altos.

### 3.4.2 Sistema Metanol + n-Octadecano

En este caso el componente pesado de la mezcla es un alcano lineal saturado de dieciocho átomos de carbono cuyas propiedades físicas más importantes se muestran en la Tabla 5.

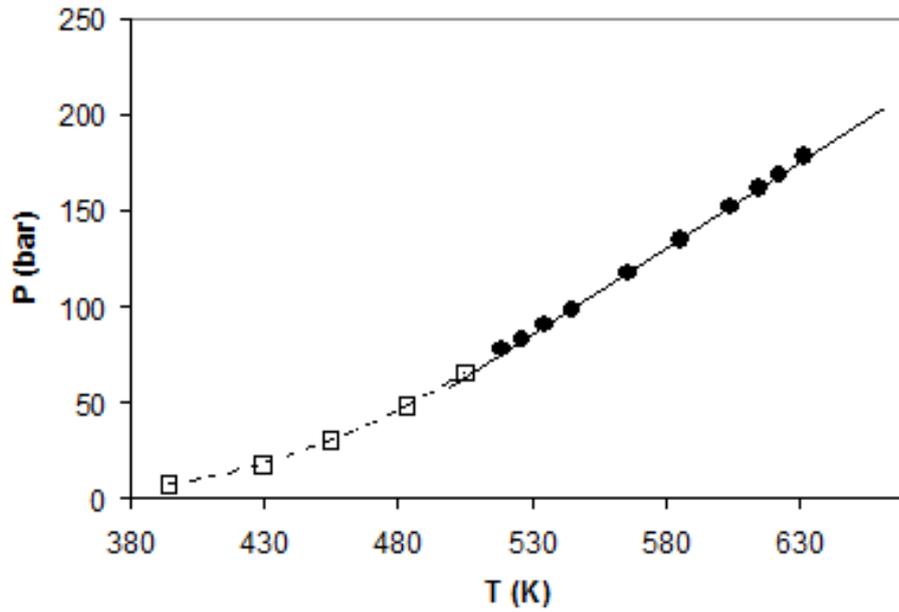
**Tabla 5:** propiedades físicas del n-octadecano.<sup>32</sup>

<b>Fórmula Química</b>	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3]$ 
<b>Peso Molecular</b>	254,49 g/mol
<b>Densidad a 293 K</b>	0,78 g/ml
<b>Punto de Fusión</b>	299 K
<b>Punto de Ebullición</b>	590 K
<b>Temperatura Crítica Estimada</b>	747 K

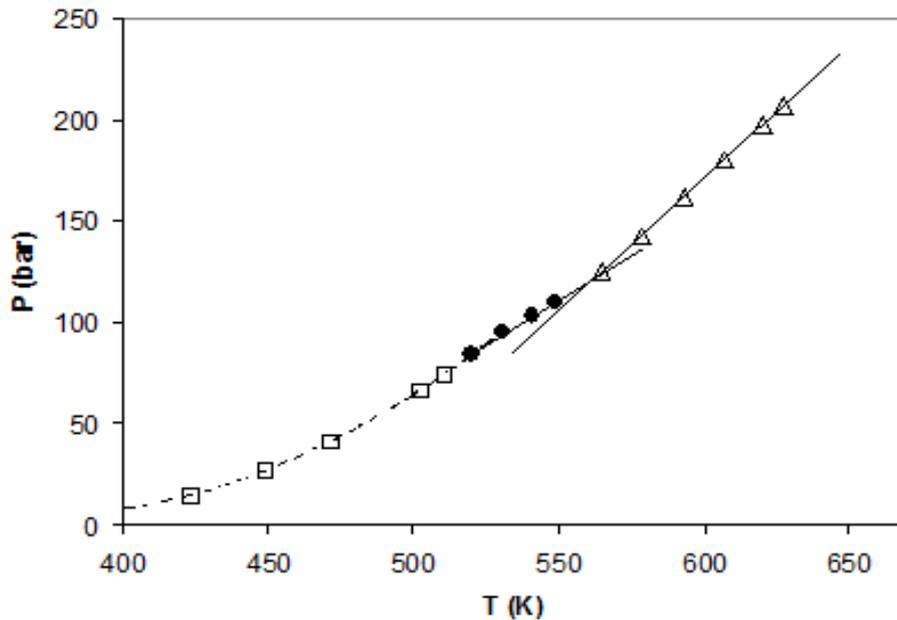
Este sistema de un solvente liviano con un alcano de alto peso molecular puede dar una idea general del comportamiento de este tipo de mezclas a altas presiones. Algunas aplicaciones de este tipo de estudios están relacionadas con la extracción de alcanos con solventes supercríticos para el tratamiento de lodos de petróleo, fraccionamiento de parafinas, etc., utilizando solventes tales como dióxido de carbono, etano, propano, agua, entre otros.<sup>33-35</sup>

Las Fig. 15 a 19 muestran los diagramas PT para el sistema metanol + n-octadecano, con una relación molar de 11,92:1 ( $X_{\text{metanol}} = 0,92$ ), en donde se realizaron mediciones en el rango de densidades globales entre 0,27 g/ml hasta 0,6 g/ml, para la misma composición de la mezcla. La temperatura máxima de los experimentos fue cercana a los 630 K.

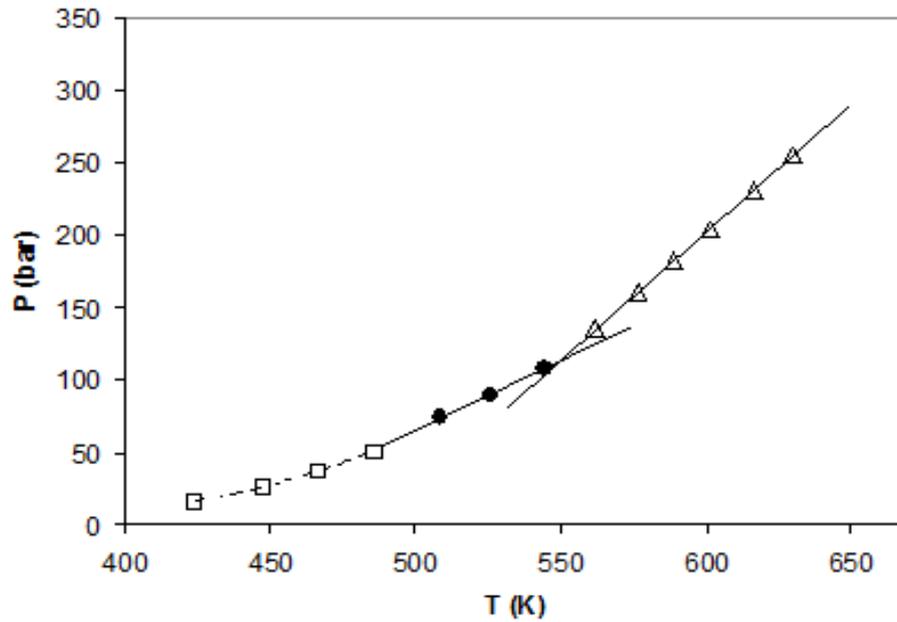
En la Fig. 15 se observa que la isocora es colineal, probablemente debido a que la densidad de 0,27 g/ml sea un valor cercano a la densidad que atraviesa el cricondenterm. Otra posibilidad es que nunca se esté cruzando la frontera de la envolvente de fases y el sistema se encuentre en un equilibrio LV a lo largo de todo el rango de temperatura del experimento.



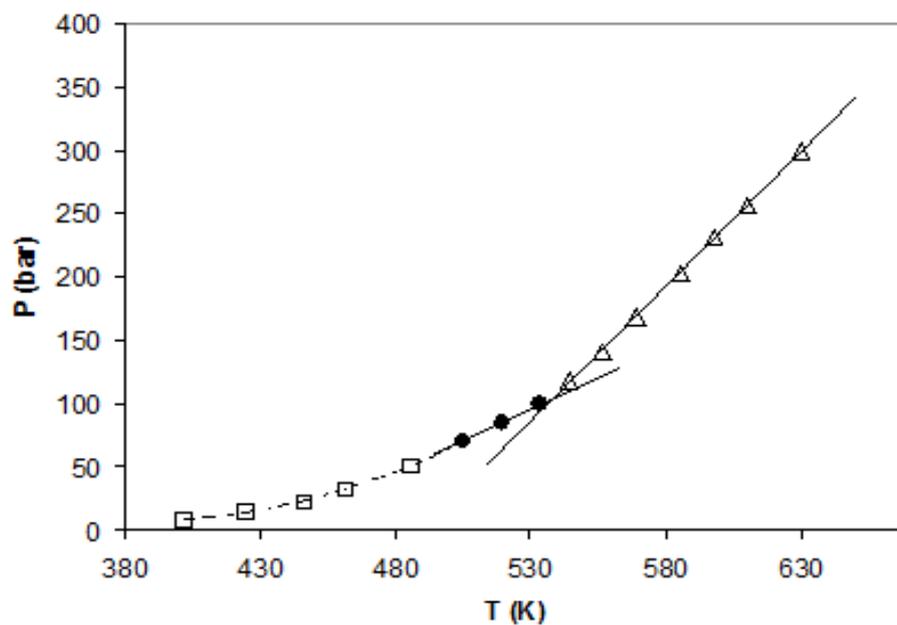
**Fig 15:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + n-octadecano. Relación molar Met:Octadecano = 11,92:1; densidad global = 0,27 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV.



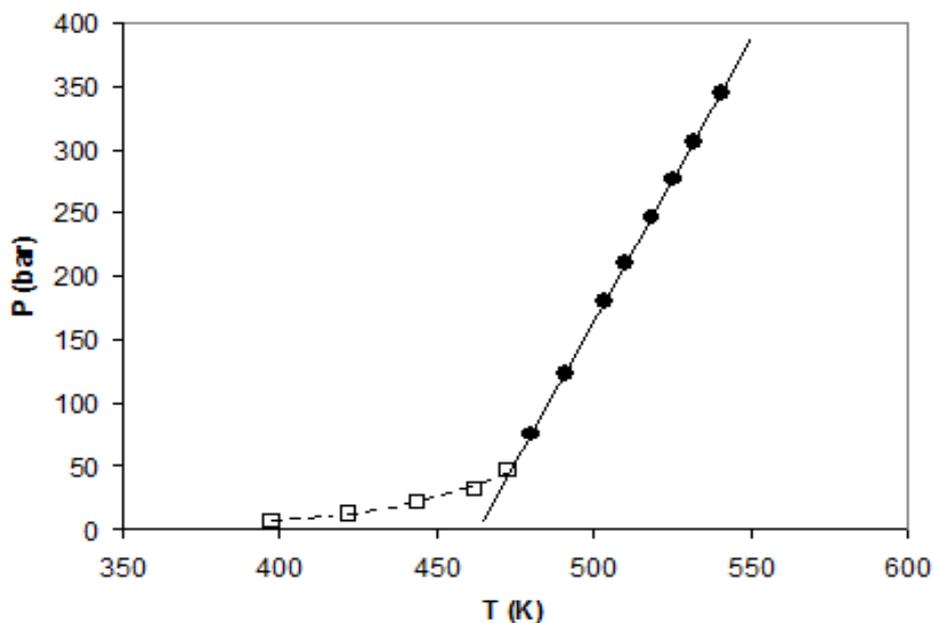
**Fig 16:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + n-octadecano. Relación molar Met:Octadecano = 11,92:1; densidad global = 0,33 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.



**Fig 17:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + n-octadecano. Relación molar Met:Octadecano = 11,92:1; densidad global = 0,38 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.



**Fig 18:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + n-octadecano. Relación molar Met:Octadecano = 11,92:1; densidad global = 0,44 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.



**Fig 19:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + n-octadecano. Relación molar Met:Octadecano = 11,92:1; densidad global = 0,6 g/ml (□): Equilibrio LLV ó LV (●): Región monofásica o LL

Las Fig. 16 a 19 muestran cómo al aumentar la densidad global el punto de transición de fases se encuentra a menores temperaturas y a menores valores de presión. La región de equilibrio LV que exhibe un comportamiento lineal está acotada a rangos de temperatura cada vez más estrechos hasta llegar a un valor de densidad en el cual solo existe una única isocora lineal, como puede verse en la Fig. 19. En estas condiciones la celda se encuentra completamente llena de una fase líquida muy densa, razón por la cual la pendiente de la isocora lineal es muy pronunciada. Como se trata de un punto de transición de fases de baja temperatura, podemos estar en presencia de un equilibrio LL, pero esto solamente podría verificarse con un equipo que posea visores para contar con observación directa.

Al igual que en el sistema metanol + metil oleato los puntos experimentales presentan un comportamiento como el mostrado en la Fig. 13, con presiones similares a la presión de vapor del metanol puro para bajos valores de temperatura y con valores de presión menores a los correspondientes al metanol supercrítico (con la misma densidad másica global) para temperaturas mayores a la temperatura crítica del alcohol mencionado.

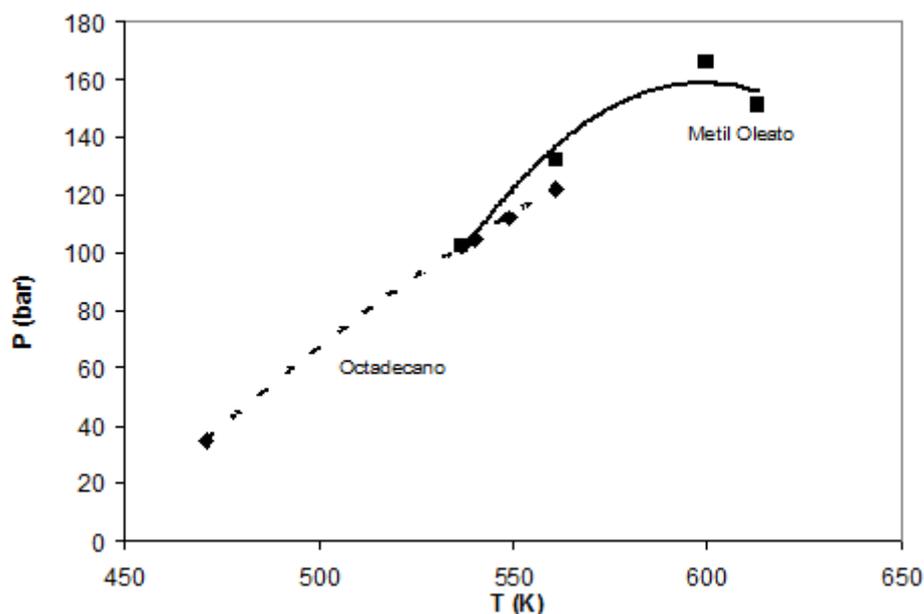
En la tabla 6 se muestran los valores de temperatura y presión de transición de fases para el sistema metanol + n-octadecano obtenidos en este trabajo.

**Tabla 6:** valores de presión y temperatura de transición de fases para diferentes densidades globales para el sistema metanol + n-octadecano, relación molar Met:Octadecano = 11,92:1.

<i>Densidad (g/ml)</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>Presión (bar)</i>
0,27	-	-
0,33	561	122
0,38	549	112
0,44	540	105
0,60	471	40

Los puntos de transición hacia una fase homogénea para el sistema metanol + n-octadecano tienen lugar a menores valores de presión y temperatura que para el sistema binario metanol + metil oleato (Fig 20), a pesar de que la mezcla que posee el alcano presenta una menor proporción de metanol (menor proporción molar de metanol en la mezcla se traduce en desplazamiento de los puntos de transición hacia mayores temperaturas, como se verá en el próximo capítulo). Esto lleva a pensar que en el binario metanol + metil oleato el efecto del peso molecular de este último prevalece sobre el efecto de la asociación del grupo alcohol del metanol con el grupo éster, ya que la fase vapor tiene mayor dificultad para disolverse en la fase líquida y favorecer la transición hacia un estado homogéneo. Esto podría indicar que la asociación del metanol con el grupo éster no es importante a temperaturas cercanas a la temperatura crítica del metanol.

De acuerdo con datos de puntos de burbuja medido por otros investigadores para los sistemas metanol + n-dodecano<sup>36</sup> y metanol + metil laureato<sup>37</sup>, mostrados en la tabla 7, si se comparan mezclas de alcano y éster con composiciones cercanas entre sí, se encuentra que también las temperaturas de transición para las mezclas de metanol + metil laureato presentan una temperatura de transición superior a la de las mezclas con dodecano. En estos casos la composición de las mezclas con dodecano tienen siempre una proporción molar de metanol menor que las del metil laureato, razón por la cual cabría pensar que las diferencias en las temperaturas también son menores por la suma de este efecto. Para estas mezclas la presión de burbuja presentaba valores similares.

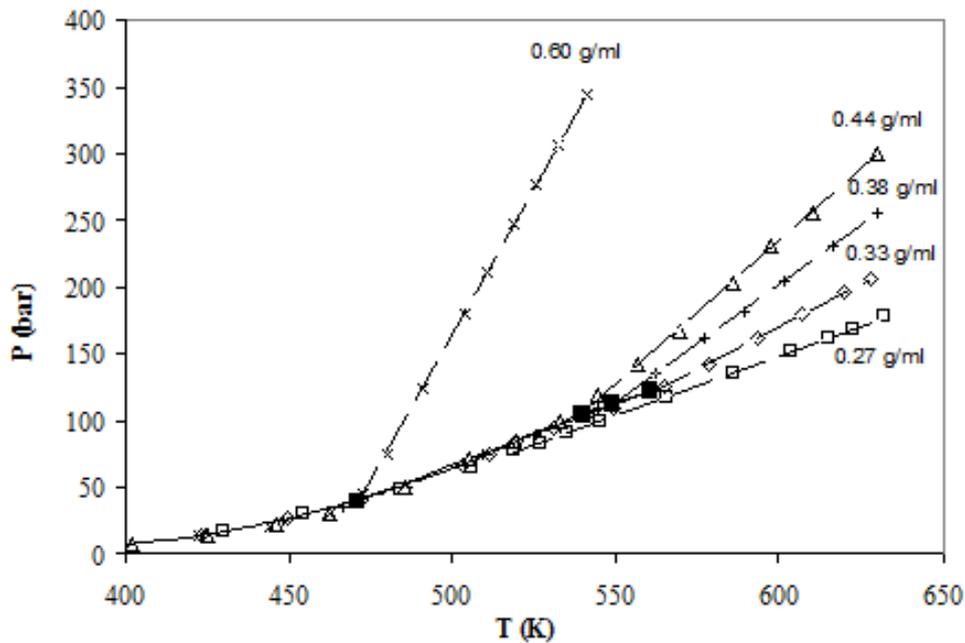


**Fig 20:** comparación de los valores de presión y temperaturas de transición entre los sistemas metanol + metil oleato (relación molar Met:MO = 12,4:1) y metanol + n-octadecano (relación molar Met:Octadecano = 11,92:1).

**Tabla 7:** valores de temperatura y presión de transición de fases (puntos de burbuja) para mezclas de metanol con n-dodecano (a)<sup>36</sup> y metanol + metil laureato (b)<sup>37</sup> para distintas composiciones. X = fracción molar

<b>Mezcla</b>	<b>X<sub>metanol</sub></b>	<b>Temperatura (K)</b>	<b>Presión (bar)</b>
a	0,899	481	44,4
b	0,886	493	43,8
a	0,849	531	86,3
b	0,842	543	84,9

Nuevamente se condensan en un solo gráfico (Fig. 21) las isocoras correspondientes a todas las densidades para los experimentos con la mezcla de metanol + n-octadecano, en donde se muestra la frontera de la envolvente de fases para el sistema a composición constante, dada por la unión de dichos puntos (línea continua gruesa).

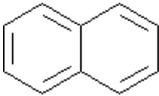


**Fig 21:** isocoras y puntos de transición de fases para diferentes densidades globales del sistema metanol + n-octadecano. Relación molar Met:Octadecano = 11,92:1. (■): Puntos de transición de fases.

### 3.4.3 Sistema Metanol + Naftaleno

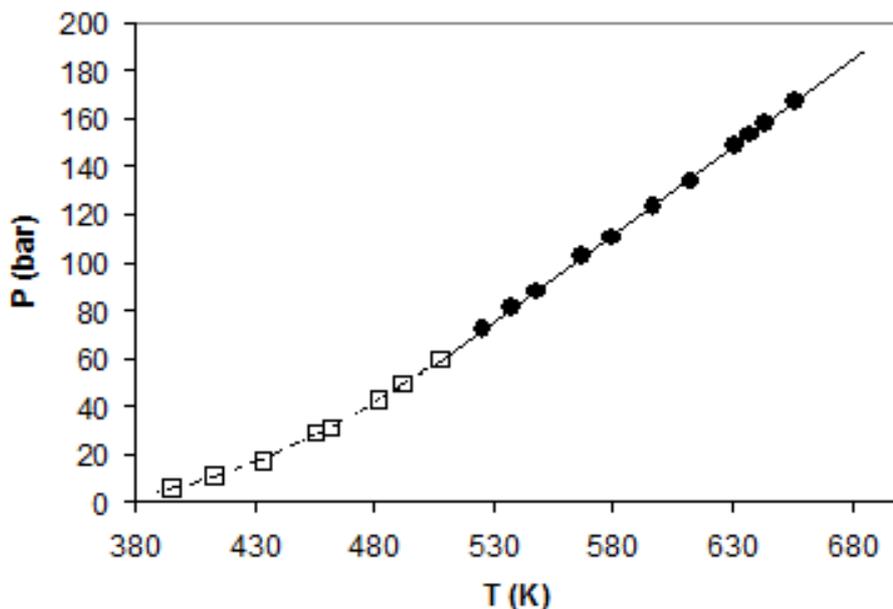
En este caso el componente pesado presente en la mezcla es un compuesto aromático biciclo de un total de diez átomos de carbono cuyas propiedades más importantes se muestran en la tabla 8.

**Tabla 8:** propiedades físicas del naftaleno.<sup>32</sup>

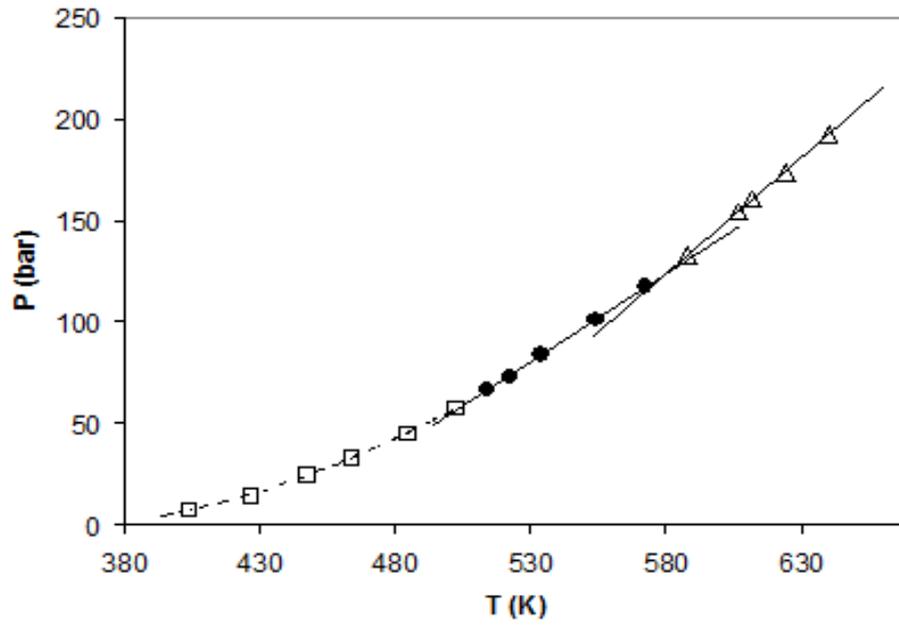
<b>Fórmula Química</b>	$C_{10}H_8$ 
<b>Peso Molecular</b>	128,17 g/mol
<b>Densidad a 293 K</b>	1,15 g/ml
<b>Punto de Fusión</b>	353,45 K
<b>Punto de Ebullición</b>	491,14 K
<b>Temperatura Crítica Estimada</b>	748,4 K

El comportamiento de estas mezclas a altas presiones y temperaturas pueden resultar útiles como guía en experimentos destinados a la extracción de contaminantes orgánicos aromáticos, reacciones para la conversión de residuos en productos de mayor valor comercial, etc., utilizando diversa clases de solventes livianos polares y no polares .<sup>38-44</sup>

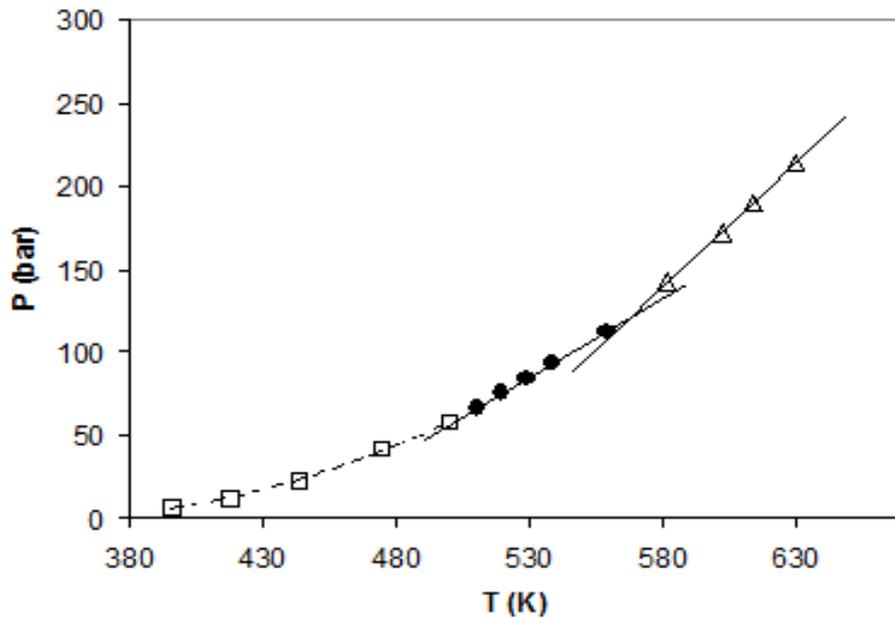
Las Fig. 22 a la 26 muestran los diagramas PT para el sistema metanol + naftaleno, con una relación molar de 6:1 ( $X_{\text{metanol}} = 0,857$ ), en donde se realizaron mediciones en el rango de densidades globales entre 0,22 g/ml hasta 0,57 g/ml, para la misma composición de la mezcla. La temperatura máxima de los experimentos fue cercana a los 660 K.



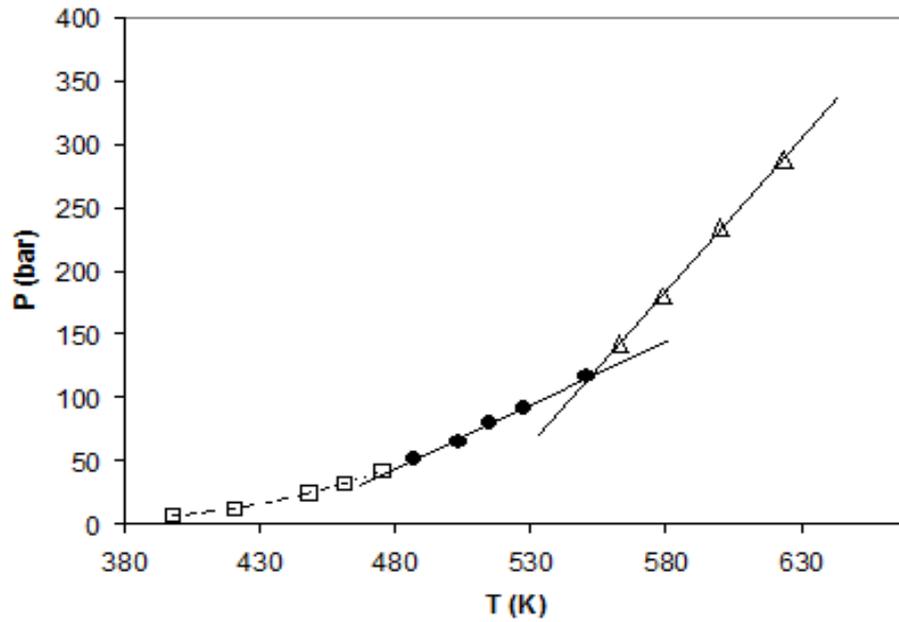
**Fig 22:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + naftaleno. Relación molar Met:Naftaleno = 6:1; densidad global = 0,22 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV.



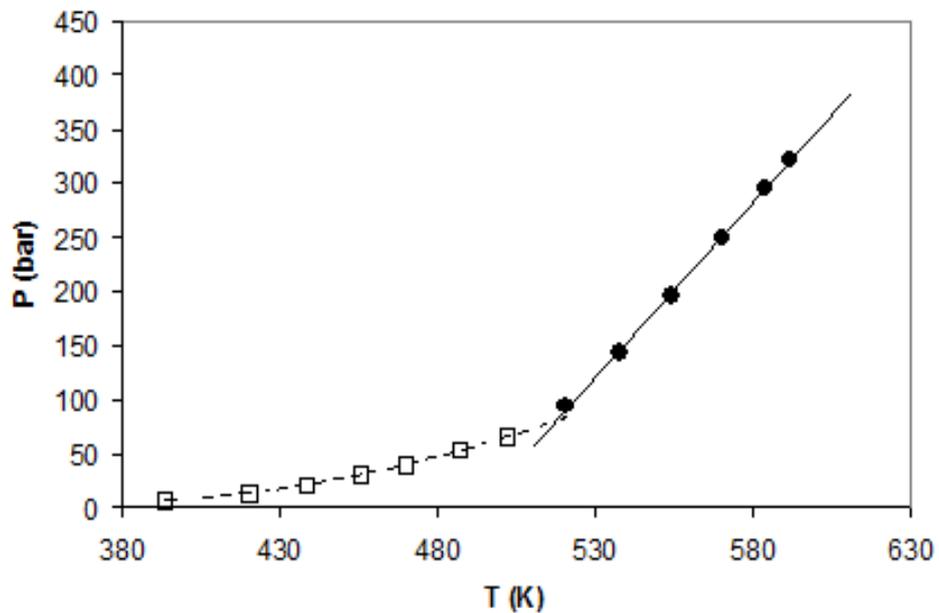
**Fig 23:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + naftaleno. Relación molar Met:Naftaleno = 6:1; densidad global = 0,29 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.



**Fig 24:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + naftaleno. Relación molar Met:Naftaleno = 6:1; densidad global = 0,37 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.

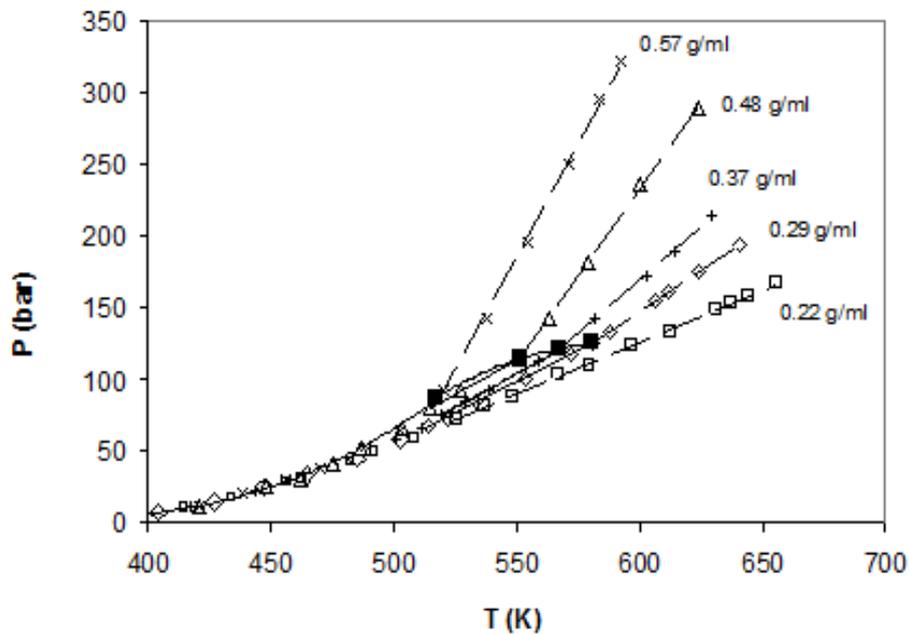


**Fig 25:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + naftaleno. Relación molar Met:Naftaleno = 6:1; densidad global = 0,48 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.



**Fig 26:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + naftaleno. Relación molar Met:Naftaleno = 6:1; densidad global = 0,57 g/ml. (□): Equilibrio LLV ó LV; (●): Región monofásica ó LL

En la Fig. 22 se observa que la isocora para una densidad de 0,22 g/ml es colineal, o el cambio de pendiente es tan pequeño que no es posible determinarlo debido a las limitaciones del equipo utilizado. Esto indica que este valor de densidad está muy cercano a la densidad correspondiente al cricondenterm para la composición dada del sistema. La envolvente de fases descrita por los puntos experimentales sugiere que la antedicha isocora atraviesa la envolvente, según puede observarse en la Fig. 27, en donde se condensan los datos experimentales para todos los valores de densidad obtenidos para el sistema metanol + naftaleno, con una relación molar de 6:1. En la Tabla 9 se muestran las condiciones de presión y temperatura de transición de fases para dicho sistema obtenidas en los experimentos.



**Fig 27:** isocoras y puntos de transición de fases para diferentes densidades globales del sistema metanol + naftaleno. Relación molar Met:Naftaleno = 6:1. (■): Puntos de transición de fases.

Nuevamente los puntos experimentales presentan un comportamiento como el mostrado en la Fig. 13, con presiones similares a la presión de vapor del metanol puro para bajos valores de temperatura y con valores de presión menores a los correspondientes al metanol supercrítico con la misma densidad global para temperaturas mayores a la temperatura crítica del alcohol. Este comportamiento fue común en los tres sistemas estudiados.

**Tabla 9:** Valores de presión y temperatura de transición de fases para diferentes densidades globales para el sistema metanol + naftaleno, relación molar Met:Naftaleno = 6:1.

<i>Densidad (g/ml)</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>Presión (bar)</i>
0,22	-	-
0,29	581	125
0,37	567	120
0,48	551	115
0,57	517	87

### 3.5 Conclusiones

Los cambios de pendiente en las isocoras en un gráfico de presión vs temperatura pueden ser utilizados para reconocer fácilmente puntos de burbuja o rocío (puntos de transición de fases) de sistemas simples o altamente complejos con el objetivo de encontrar condiciones óptimas de operación en reactores químicos, equipos de extracción, etc. El equipo utilizado es muy sencillo y permite realizar mediciones a altas presiones y temperaturas sin necesidad de visores que reducen el rango operativo del equipo. También es útil para la búsqueda de cosolventes, con el objetivo de llevar a cabo los procesos en condiciones menos drásticas al permitir disminuir los valores de temperatura y presión en los cuales se consigue homogeneidad de fases en el sistema.

El sistema metanol + metil oleato es de gran interés en el proceso de producción de biodiesel. Los estudios realizados con esta mezcla se llevaron a cabo con una composición tal que represente a la mezcla de productos a la salida de un reactor

supercrítico de transesterificación de aceite vegetal cuando se ha alcanzado una conversión total del triglicérido a metil éster partiendo de una mezcla reactiva inicial con una relación molar 40:1 metanol:aceite vegetal, que es el valor de relación molar más utilizado en los diferentes trabajos sobre el tema. Las experiencias fueron realizadas para el rango de densidades de 0,29 a 0,51 g/ml y se encontró que es posible operar a elevadas temperaturas que garanticen altas velocidades de reacción en fase homogénea a valores de presión superiores a 170 bar.

Sistemas que presentan inmiscibilidad a temperatura ambiente, tales como el sistema metanol + n-octadecano, pueden ser estudiados con el equipo descrito en este capítulo, pero no es posible determinar la existencia de equilibrios LL o LLV a temperaturas alejadas de la temperatura crítica del compuesto liviano. Para ello sería necesario contar con visualización directa dentro de la celda de equilibrio.

Las experiencias realizadas con metanol + metil oleato y metanol + n-octadecano parecerían demostrar que la asociación del metanol con el grupo éster no es importante a temperaturas cercanas a la temperatura crítica del metanol, debido a las menores temperaturas de transición hacia una fase homogénea para la mezcla con n-octadecano. El efecto del peso molecular del componente pesado de la mezcla fue más influyente que la interacción de grupos funcionales en la temperatura de transición de fases.

El estudio de mezclas modelo, tales como los que se vieron en este capítulo, son muy útiles para orientar los experimentos que tengan como objetivo el estudio de la situación de fases en determinados rangos de temperatura y presión para sistemas similares a tales mezclas modelo.

- 1 Baiker, A. Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* **99**, 453-473 (1999).
- 2 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**, 207-215 (2001).
- 3 Pereda, S., Bottini, S. B. & Brignole, E. A. Phase equilibrium engineering of supercritical hydrogenation reactors. *AIChE Journal* **48**, 2635-2645 (2002).
- 4 Pereda, S., Bottini, S. B. & Brignole, E. A. Supercritical fluids and phase behavior in heterogeneous gas-liquid catalytic reactions. *Applied Catalysis A: General* **281**, 129-137 (2005).
- 5 Grunwaldt, J. D., Wandeler, R. & Baiker, A. Supercritical fluids in catalysis: Opportunities of in situ spectroscopic studies and monitoring phase behavior. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **45**, 1-96 (2003).
- 6 Novitskiy, A. A., Perez, E., Wu, W., Ke, J. & Poliakoff, M. A New continuous method for performing rapid phase equilibrium measurements on binary mixtures containing CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O at high pressures and temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data* **54**, 1580-1584 (2009).
- 7 Dohrn, R. & Brunner, G. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988-1993). *Fluid Phase Equilibria* **106**, 213-282 (1995).
- 8 Christov, M. & Dohrn, R. High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999). *Fluid Phase Equilibria* **202**, 153-218 (2002).
- 9 Dohrn, R., Peper, S. & Fonseca, J. M. S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000-2004). *Fluid Phase Equilibria* **288**, 1-54 (2010).
- 10 Yurttas, L., Holste, J. C., Hall, K. R., Gammon, B. E. & Marsh, K. N. Semiautomated isochoric apparatus for p-V-T and phase equilibrium studies. *Journal of Chemical and Engineering Data* **39**, 418-423 (1994).
- 11 Duarte-Garza, H. A. & Magee, J. W. Isochoric p-ρ-T measurements on {(x)CO<sub>2</sub> + (1-x)C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, x ≈ 0.25, 0.49, 0.74} from (220 to 400) K at pressures to 35 MPa. *Journal of Chemical and Engineering Data* **46**, 1095-1100 (2001).
- 12 Zhou, J. *et al.* (p, V<sub>m</sub>, T) and phase equilibrium measurements for a natural gas-like mixture using an automated isochoric apparatus. *Journal of Chemical Thermodynamics* **38**, 1489-1494 (2006).
- 13 Kleinrahm, R. & Wagner, W. Measurement and correlation of the equilibrium liquid and vapour densities and the vapour pressure along the coexistence curve of methane. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **18**, 739-760 (1986).
- 14 Wagner, Z. Vapour-liquid equilibrium at high pressure in the system containing carbon dioxide and propyl acetate. *Fluid Phase Equilibria* **110**, 175-182 (1995).
- 15 Albert, H. J. & Wood, R. H. High-precision flow densimeter for fluids at temperatures to 700 K and pressures to 40 MPa. *Review of Scientific Instruments* **55**, 589-593 (1984).
- 16 Machado, J. R. S. & Streett, W. B. Equation of state and thermodynamic properties of liquid methanol from 298 to 489 K and pressures to 1040 bar. *Journal of Chemical and Engineering Data* **28**, 218-223 (1983).
- 17 Morris, E. C. & Wylie, R. G. Accurate method for high pressure PVT measurements and results for argon for T=-20 to +35°C and p in the range 200-480 MPa. *The Journal of Chemical Physics* **73**, 1359-1367 (1980).

- 18 Morris, E. C. & Wylie, R. G. The PVT properties of nitrogen from -20 to +35°C and 200 to 570 MPa, and some comparisons with argon and the Lennard-Jones (6-12) fluid. *The Journal of Chemical Physics* **79**, 2982-2988 (1983).
- 19 Morris, E. C. Accurate measurements of the PVT properties of methane from -20 to 150 °C and to 690 MPa. *International Journal of Thermophysics* **5**, 281-290 (1984).
- 20 Bose, T. K., St-Arnaud, J. M., Achtermann, H. J. & Scharf, R. Improved method for the precise determination of the compressibility factor from refractive index measurements. *Review of Scientific Instruments* **57**, 26-32 (1986).
- 21 Goodwin, R. D., Diller, D. E., Roder, H. M. & Weber, L. A. The densities of saturated liquid hydrogen. *Cryogenics* **2**, 81-83 (1961).
- 22 Eubank, P. T., Hall, K. R., Holste, J. C. & Scheloske, J. J. Experimental densities and enthalpies of wet, sweet natural gas mixtures. *Proceedings, Annual Convention - Gas Processors Association*, 18-30 (1980).
- 23 Eubank, P. T., Scheloske, J. J., Hall, K. R. & Holste, J. C. Densities and mixture virial coefficients for wet natural gas mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data* **32**, 230-233 (1987).
- 24 Straty, G. C. & Palavra, A. M. F. Automated high-temperature PVT apparatus with data for propane. *Journal of Research of the National Bureau of Standards (United States)* **89**, 375-383 (1984).
- 25 Di Nicola, G., Giuliani, G., Passerini, G., Polonara, F. & Stryjek, R. Vapor-Liquid-Equilibrium (VLE) properties of R-32 + R-134a system derived from isochoric measurements. *Fluid Phase Equilibria* **153**, 143-165 (1998).
- 26 Fenghour, A., Trusler, J. P. M. & Wakeham, W. A. Phase behaviour and density of model reservoir fluids at high temperature and pressure. *Fluid Phase Equilibria* **158-160**, 783-794 (1999).
- 27 WebBook, N. C. *NIST Standard Reference Database Number 69; National Institute of Standards and Technology (NIST): Gaithersburg, MD, 2005; available at <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed January 2010).*
- 28 Rowlinson, J. S., Esper, Gunter J., Holste, James C., Hall, Kenneth R., Barrufet, Maria A. Eubank, Philip T. Collinearity of isochores at single and two phase boundaries for fluid mixtures, *ACS Symposium Series, Chapter 2*, 42-59 (1986)
- 29 Alvarado, J. J. F. & Eubank, P. T. Re-examination of collinearity tests for density-dependent mixing rules. *Fluid Phase Equilibria* **122**, 255-263 (1996).
- 30 Doiron, T., Behringer, R. P. & Meyer, H. Equation of state of a<sup>3</sup>He-4He mixture near its liquid-vapor critical point. *Journal of Low Temperature Physics* **24**, 345-363 (1976).
- 31 Andreatta, A. E., Casás, L. M., Hegel, P., Bottini, S. B. & Brignole, E. A. Phase equilibria in ternary mixtures of methyl oleate, glycerol, and methanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **47**, 5157-5164 (2008).
- 32 DIPPR 801, E. P. D. D., Public Release, American Institute of Chemical Engineers, Design Institute for Physical Property Data, BYU- DIPPR, Thermophysical Properties Laboratory. Provo, Utah. (2003).
- 33 Jing, G., Qin, S. & Li, M. Oxidation of alkanes in supercritical water. *ICEET '09 Proceedings of the 2009 International Conference on Energy and Environment Technology*, Volume 2. 648-651 (2009)
- 34 Nieuwoudt, I. & Du Rand, M. Measurement of phase equilibria of supercritical carbon dioxide and paraffins. *Journal of Supercritical Fluids* **22**, 185-199 (2002).

- 35 Schwarz, C. E., Nieuwoudt, I. & Knoetze, J. H. Phase equilibria of long chain n-alkanes in supercritical ethane: Review, measurements and prediction. *Journal of Supercritical Fluids* **46**, 226-232 (2008).
- 36 de Loos, T. W., Poot, W. & de Swaan Arons, J. Vapour-liquid equilibria and critical phenomena in methanol + n-alkane systems. *Fluid Phase Equilibria* **42**, 209-227 (1988).
- 37 Shimoyama, Y., Iwai, Y., Jin, B. S., Hirayama, T. & Arai, Y. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for methanol + methyl laurate and methanol + methyl myristate systems near critical temperature of methanol. *Fluid Phase Equilibria* **257**, 217-222 (2007).
- 38 Anitescu, G. & Tavlarides, L. L. Solubilities of solids in supercritical fluids - II. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) + CO<sub>2</sub>/cosolvent. *Journal of Supercritical Fluids* **11**, 37-51 (1997).
- 39 Deuster, R., Lubahn, N., Friedrich, C. & Kleiböhmer, W. Supercritical CO<sub>2</sub> assisted liquid extraction of nitroaromatic and polycyclic aromatic compounds in soil. *Journal of Chromatography A* **785**, 227-238 (1997).
- 40 Hollender, J. *et al.* Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from polluted soils with binary and ternary supercritical phases. *Journal of Chromatography A* **776**, 233-243 (1997).
- 41 Mandal, P. C., Shiraishi, T., Diono, W., Sasaki, M. & Goto, M.
- 42 Onwudili, J. A. & Williams, P. T. Hydrothermal gasification and oxidation as effective flameless conversion technologies for organic wastes. *Journal of the Energy Institute* **81**, 102-109 (2008).
- 43 Wahyudiono, Kanetake, T., Sasaki, M. & Goto, M. Decomposition of a lignin model compound under hydrothermal conditions. *Chemical Engineering and Technology* **30**, 1113-1122 (2007).
- 44 Sun, X., Xu, Z., Zhao, S. & Xu, C. Separation by supercritical fluid and evaluation of Liaohe heavy crude vacuum residuum. *Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong/Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)* **26**, 622-627 (2010).

# *Capítulo 4*

## **PROPIEDADES VOLUMÉTRICAS DE MEZCLAS REACTIVAS Y ESCENARIOS DE FASES EN REACTORES SUPERCRÍTICOS DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL**

## 4.1 Introducción

Existen en la literatura algunos trabajos acerca de la producción de biodiesel en reactores supercríticos en modo continuo. El tiempo de residencia en este tipo de reactores es una función de la densidad de mezcla reactiva, y en condiciones supercríticas, esta densidad será altamente sensible a la presión, temperatura y composición del sistema. A pesar de que el proceso continuo es una muy buena opción para el estudio de reacciones de transesterificación supercrítica, existe muy poca información en la literatura acerca de los valores de densidad para mezclas de alcohol + aceite vegetal en condiciones de reacción. Por esta razón existen diversos criterios de estimación de estos tiempos de residencia en reactores continuos supercríticos para la producción de biodiesel a partir de mezclas de alcohol y aceite vegetal.

Minami y Saka<sup>1</sup> estimaron el tiempo de residencia en un reactor continuo dividiendo el volumen total del reactor tubular por el flujo volumétrico de los reactantes a las condiciones de reacción mediante la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{V}{F_s \frac{\rho_s}{\rho'_s} + F_o \frac{\rho_o}{\rho'_o}} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde  $F_s$ ,  $\rho_s$  y  $\rho'_s$  son el flujo volumétrico y los valores de densidad en condiciones normales (P y T ambiente) y de reacción del metanol, respectivamente, mientras que el subíndice “o” indica las mismas cantidades pero para el aceite vegetal utilizado.  $V$  es el volumen total del reactor tubular. Las densidades del metanol a las diferentes temperaturas las obtienen de la base de datos del NIST<sup>2</sup>, mientras que la relación de densidades del aceite vegetal para ambas temperaturas la consideran igual a la unidad, haciendo la suposición de que el cambio de densidad del mismo con la temperatura es despreciable. En esta ecuación se considera que la mezcla reactiva se comporta idealmente.

Por su parte, Anitescu et al.<sup>3</sup> realizaban estimaciones del tiempo de residencia de la mezcla reactiva mediante la Ec. 2,

$$\tau = \frac{V}{\left(\frac{v\rho_o}{\rho}\right)} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde  $V$  es el volumen del reactor,  $v$  es el caudal volumétrico total en condiciones ambiente,  $\rho_o$  es la densidad de la mezcla a la temperatura que se tiene en la bomba que impulsa la mezcla hacia el reactor y  $\rho$  es la densidad de la mezcla a la temperatura y presión del reactor. El valor de las densidades a las diferentes temperaturas fueron calculadas por este autor mediante simulaciones con CHEMCAD (versión 5.6.4), utilizando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong.

Bertoldi et al.<sup>4</sup> calculaban el tiempo de residencia dividiendo el volumen total del reactor por el flujo volumétrico que era determinado en la bomba de alimentación del reactor, que se hallaba a una temperatura menor a la que se encontraba el sistema de reacción.

Bunyakiat et al.<sup>5</sup> estimaban el tiempo de residencia de la mezcla reactiva calculando el valor del volumen real del alcohol y el aceite vegetal en las condiciones de temperatura y presión de reacción empleando el valor del factor de compresibilidad obtenido por el método de Pitzer.

En su trabajo de producción continua de biodiesel, Vieitez et al.<sup>6</sup> simplemente utilizaron los valores de flujo volumétrico como un parámetro de comparación con el tiempo de residencia de los reactantes, tomando dichos valores de flujo en la bomba de alimentación del reactor, que se encontraba a temperatura ambiente.

En lo anteriormente expuesto se hace evidente que es muy difícil comparar datos de producción de biodiesel obtenidos en un reactor que opera en condiciones supercríticas debido a la diversidad de criterios y suposiciones que realizan los diferentes autores para definir los tiempos de residencia de la mezcla reactiva en el proceso supercrítico continuo. Es por ello que, al ser el tiempo de residencia un parámetro clave en el proceso de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes supercríticos, se tiene como prioritario el estudio de las propiedades volumétricas de mezclas de aceites vegetales con metanol y etanol a elevadas temperaturas y presiones, con el objetivo de conocer los valores de densidad de esas mezclas en el rango de operabilidad de dichos reactores para una mejor estimación del tiempo de residencia.

Las mezclas que se estudian a continuación poseen una gran asimetría tanto en tamaño como en naturaleza química, ya que los componentes son aceite vegetal, metanol o etanol, glicerina y metil o etil ésteres de ácidos grasos. Esta característica de la mezcla hace que las predicciones de densidad y puntos de transición de fases sean poco confiables en condiciones cercanas a las críticas. La determinación de las fronteras de la región homogénea del sistema es de gran interés porque, como ya se mencionó con anterioridad, al operar en una región de fase única se obtendrán altas velocidades de reacción.<sup>7</sup> Pinnarat y Savage<sup>8</sup> señalaron la necesidad de obtener información acerca de puntos críticos de mezclas alcohol + aceite vegetal a medida que la reacción avanza con el objetivo de asegurar que la temperatura de operación se mantenga por encima de estos valores a lo largo de todo el proceso.

Hegel et al.<sup>9</sup> determinaron puntos de transición de fases de mezclas de metanol y aceite vegetal, utilizando propano como co-solvente en determinados casos, en una celda de volumen fijo con ventanas que permitían la observación directa del comportamiento de fases, pero el efecto de la densidad global del sistema en el proceso supercrítico no fue determinado claramente. Estos autores también advierten acerca de que las densidades globales de operación no eran reportadas en la mayoría de los trabajos de transesterificación de aceites vegetales con metanol supercrítico en reactores batch.

A continuación se muestra y analiza información acerca de determinación de puntos de transición de fases obtenida para mezclas de aceites vegetales y metanol o etanol. Además se muestra la influencia que tiene la densidad global del sistema en el valor final de conversión del aceite vegetal a ésteres metílicos a largos tiempos de reacción. La información obtenida es sumamente útil no sólo para un mejor cálculo de los tiempos de residencia en reactores supercríticos de transesterificación de aceites vegetales, sino también para el cálculo y dimensionamiento de unidades de proceso, tales como intercambiadores de calor, bombas de alta presión, compresores, etc.

También se ve a continuación la influencia de variables tales como la relación molar, el tipo de ácidos grasos presentes en el aceite vegetal, etc., en las propiedades volumétricas de este tipo de mezclas.

## **4.2 Determinación Experimental de Propiedades Volumétricas de Mezclas de Aceites Vegetales y Alcoholes en Condiciones Supercríticas**

Considerando los rangos de presión y temperatura a ser investigados y la necesidad de información en las condiciones de transición de fases de la mezcla desde una región heterogénea a una homogénea, se decidió utilizar un método isocórico (estudio a volumen constante) para este trabajo. El método isocórico es muy atractivo por su simplicidad para obtener valores precisos de puntos de transición de fases, y ha sido utilizado por muchos investigadores.<sup>10-12</sup> Este método fue discutido en el capítulo anterior, y se basa en encontrar cambios de pendientes de isocoras de un sistema de densidad global constante (volumen constante) en un gráfico presión vs temperatura para reconocer los puntos de transición de un estado heterogéneo a uno homogéneo de un sistema dado.

De estos experimentos se pudo obtener mucha información importante de los sistemas reactivos, incluyendo:

- la relación de la presión con la temperatura para una dada densidad global bajo condiciones de homogeneidad,
- la extensión de la región de equilibrio líquido vapor (LV),
- los valores de presión y temperatura de transición de fases de la mezcla para diferentes densidades globales,
- la presión de vapor de las mezclas de aceite vegetal + alcohol durante el proceso de calentamiento,
- el efecto de la densidad global del sistema sobre el contenido final de ésteres para largos tiempos de reacción (3 a 4 horas).

Los datos obtenidos también podrían ser útiles para evaluar la capacidad predictiva de las ecuaciones de estado.

Con la finalidad de contar con la menor dispersión del tipo de ésteres en los productos de reacción y simplificar de esta manera el examen cromatográfico de los productos, y además para permitir la comparación de tales productos con algún éster de referencia, las experiencias se llevaron a cabo con aceite de girasol con alto contenido de ácido oleico en su estructura.

### **4.2.1 Materiales**

El metanol (99,9%), el hexano cromatográfico y el etanol absoluto (99,8%) fueron adquiridos de Anedra. El etanol azeotrópico (96°) se compró a Soria (Buenos Aires). El metil oleato (70%), el metil heptadecanoato (99%) y el tetradecano (99%) se compraron a Sigma-Aldrich. El aceite de girasol de alto oleico fue adquirido de Ecoop S.A. (Lezama, Buenos Aires) y el aceite de coco se compró a Parafarm (Buenos Aires).

### **4.2.2 Equipo y Procedimiento Experimental**

La celda utilizada en todos los experimentos era la descrita en el capítulo anterior (sección 3.3.2.2), con la que se determinaban los puntos de transición de fases para sistemas modelo: celda de volumen constante de acero inoxidable, diámetro nominal  $\frac{3}{8}$  de pulgada y de 64 cm de longitud, de 26,1 ml de capacidad, cerrada en ambos extremos y ubicada en un horno eléctrico.

El procedimiento experimental llevado a cabo era el siguiente: la celda se cargaba con la mezcla de aceite vegetal y alcohol pesando las cantidades de cada uno de los componentes en una balanza digital con un error de  $\pm 0,01$ g. De esta manera se estaba fijando la densidad global del sistema y la composición de la mezcla. Luego de la carga la celda se cerraba y se ubicaba en el horno eléctrico. Después se comenzaba con el incremento de la temperatura a bajas tasas de calentamiento para evitar aumentos drásticos de la temperatura del sistema. Una vez que la temperatura deseada se alcanzaba se mantenían las condiciones hasta que tanto los valores de presión como de temperatura medidos en la celda no sufrieran variaciones en el tiempo. En ese momento se consideraba que el sistema se encontraba muy cercano al equilibrio y entonces se registraban los valores de temperatura y presión. Luego se volvía a aumentar la temperatura y se repetía el procedimiento anterior hasta cubrir todo el rango de temperatura que se deseaba analizar. Al final de cada experiencia los productos de reacción eran vertidos en un vaso de precipitado, el cual era llevado a una estufa de vacío en donde se retiraba todo el metanol. A temperatura ambiente la glicerina y los ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos son prácticamente inmiscibles, por lo tanto la glicerina, luego de removido el alcohol, decantaba en el fondo del vaso de precipitado y de esta manera se separaba fácilmente de la fase biodiesel, compuesta en su mayoría por ésteres. Los triglicéridos y los productos intermedios (diglicéridos y

monoglicéridos) permanecían en la fase biodiesel luego de la evaporación del alcohol, debido a la escasa afinidad de los triglicéridos y sus derivados con la fase polar correspondiente a la glicerina. La fase biodiesel era separada por aspiración y luego era analizada mediante cromatografía gaseosa para determinar el contenido de ésteres, expresados como fracción en peso de la muestra. Las experiencias en general alcanzaban valores de temperatura superiores a 620 K, y la mezcla se encontraba por encima de 500 K, que es la temperatura en donde comienza a desarrollarse la reacción<sup>7</sup>, por más de 2 horas. Con estos valores tan altos de temperatura y tiempo de reacción se suponía que las conversiones alcanzadas en el experimento eran las correspondientes a las del equilibrio. El equipo de cromatografía gaseosa (GC – Varian Star 3400 CX) estaba equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar (J&W Scientific, modelo DB – 5hT, 15 m de longitud, 0,32 mm diámetro interno, 0,1µm de espesor de película de fase estacionaria). El caudal de hidrógeno en la columna era igual a 1,5 mL/min; razón de split de 75:1; presión en la entrada de la columna igual a 5 psi y temperaturas del inyector y detector iguales a 633 K y 643 K, respectivamente. La temperatura de la columna obedecía a la siguiente programación: comenzaba a 368 K por 5 minutos y luego subía hasta 503 K a una tasa de 30 K/min, y finalmente hasta 623 K a una tasa de 25 K/min, manteniéndose en esta temperatura durante 15 minutos. Como estándar interno se utilizaba tetradecano y la curva de calibración se realizó con metil heptadecanoato como éster de referencia. Estas condiciones de análisis son una modificación de la norma BS EN 14103:2003.<sup>13</sup> Esta modificación se realizó con el objetivo de optimizar el tiempo de análisis.

## **4.3 Resultados**

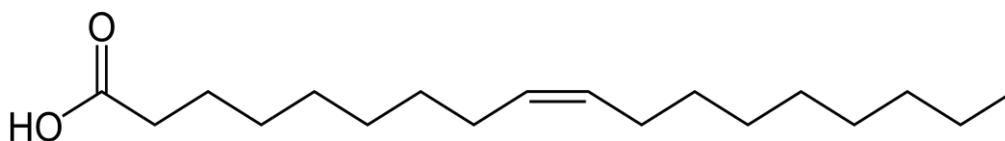
### **4.3.1 Ensayos con Metanol**

#### **4.3.1.1 Sistema Metanol + Aceite de Girasol de Alto Oleico, Relación Molar Metanol:Aceite Vegetal 40:1**

De acuerdo a los trabajos existentes en la literatura<sup>7,9,14-15</sup>, los procesos de transesterificación supercrítica de aceite vegetales con alcoholes se llevan a cabo con relaciones molares de alcohol:aceite vegetal iguales a 40:1 por ser considerado éste un valor óptimo para la obtención de altas conversiones del aceite. Es por ello que el

estudio de la relación temperatura – presión – densidad global con una composición que sea equivalente a esta relación molar es muy importante para la operación de reactores supercríticos de producción de biodiesel. A menos que se indique lo contrario, cuando se haga mención a la densidad se estará refiriendo a la densidad global másica del sistema.

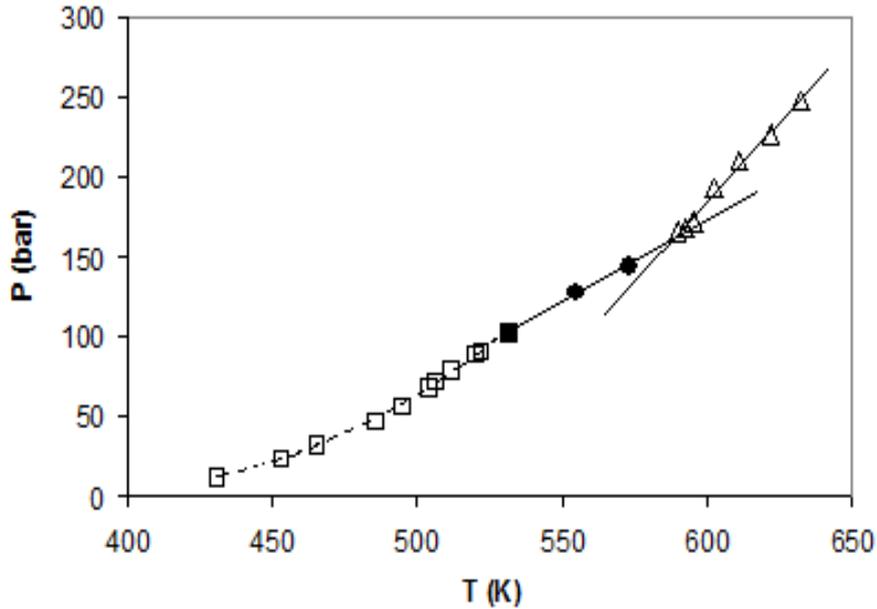
El ácido oleico es un ácido graso monoinsaturado de 18 átomos de carbono de longitud de cadena, un punto de fusión de 288,3 K y un punto de ebullición de 633 K:



**Fig. 1:** estructura química del ácido oleico

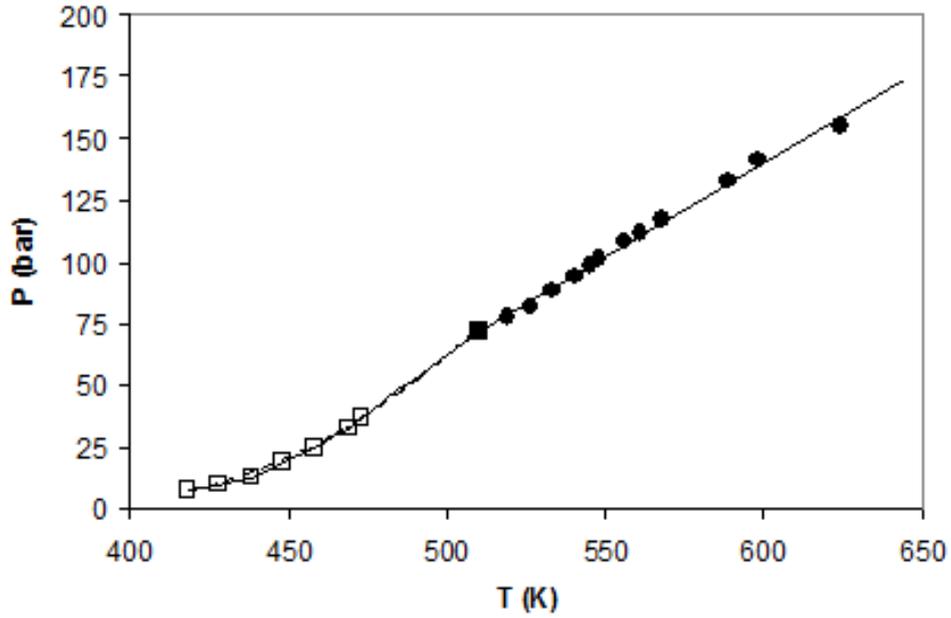
Cabe recordar que el éster correspondiente a la reacción entre el ácido oleico y el metanol es el metil oleato, compuesto que se utilizó en el capítulo anterior como sistema modelo para inferir el comportamiento de mezcla de productos en el proceso de transesterificación supercrítica.

La Fig. 2 muestra el diagrama típico de la relación entre la presión y la temperatura obtenido experimentalmente para una mezcla de alcohol + aceite vegetal. En este caso se trata de una mezcla de metanol + aceite de girasol alto oleico, con una relación molar metanol:aceite de girasol (Met:AG) igual a 40:1 ( $X_{\text{metanol}} = 0,976$ ), lo que equivale a un porcentaje en peso de metanol en la mezcla de 59,2 %. Se consideró que el peso molecular del aceite de girasol era de 885 g/mol, y la densidad del mismo era igual a 0,91 g/ml. La composición de ácidos grasos del aceite de girasol de alto oleico fue estudiada por Blanco et al.<sup>16</sup>, y arrojó un porcentaje de ácido oleico en el aceite de 87 %. El resto de los ácidos grasos estaba compuesto por ácido esteárico (C18) y ácido linoleico (C18 con doble insaturación).

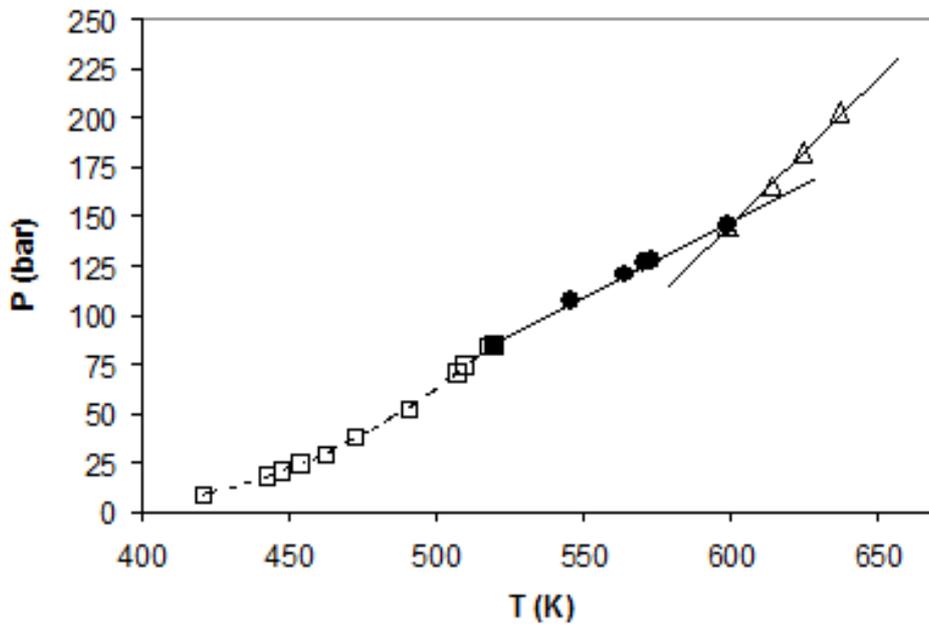


**Fig. 2:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar Met:AG = 40:1; densidad global = 0,44 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.

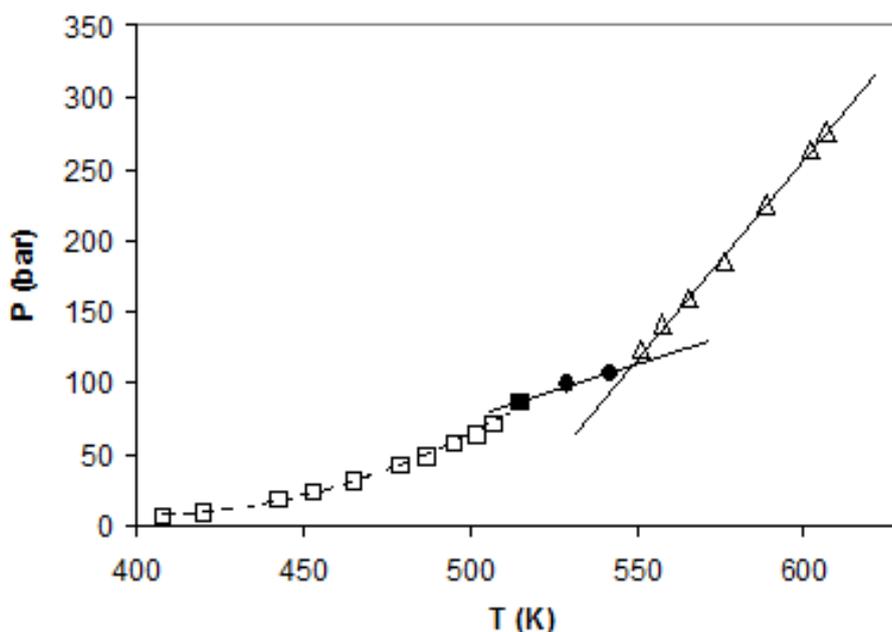
Como ya se discutió en el capítulo anterior, existen tres regiones diferentes en estos tipos de gráficos. La primera región posee un comportamiento similar a la curva de presión de vapor del metanol puro. Luego se observan dos regiones con relación lineal entre presión y temperatura, presentando la primera recta una pendiente menor a la correspondiente al metanol puro. La intersección entre esas dos isocoras nos está indicando que se está produciendo una transición de fases desde un estado heterogéneo a uno homogéneo. Entonces, las primeras dos regiones corresponden a zonas de equilibrio líquido-líquido-vapor (LLV) y líquido vapor (LV), y la última región corresponde a una situación del sistema en el que solo existe una sola fase. A bajas temperaturas existe equilibrio LLV ya que la total miscibilidad del metanol con el aceite de girasol se da cercana a la temperatura crítica del metanol (512 K).<sup>17</sup> Para este mismo sistema se realizaron mediciones para tres valores más de densidad, plasmados en las Fig. 3 a 5.



**Fig. 3:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar Met:AG = 40:1; densidad global = 0,29 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV.



**Fig. 4:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar Met:AG = 40:1; densidad global = 0,37 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.



**Fig. 5:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar Met:AG = 40:1; densidad global = 0,51 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.

En la Fig. 3 se ve que a densidades globales bajas este sistema presentaba una situación de equilibrio LV en todo el rango de temperatura del experimento. Otra alternativa es que el valor de densidad de 0,29 g/ml se encuentre muy cercano al valor de densidad de la isocora que atraviesa el cricondenterm, fenómeno llamado “colinealidad isocórica”, ya discutido por Barrufet y Eubank<sup>18</sup>, y que se revisó en el capítulo 3. A medida que la densidad global del sistema se incrementaba, los valores de temperatura de transición de fases disminuían, como era de esperar, ya que al aumentar la densidad global se ocupa un mayor porcentaje del volumen de la celda por la mezcla en estado líquido, por lo tanto dicha fase deberá expandirse cada vez menor volumen para llenar completamente la celda. También, mientras mayor era la densidad global más pronunciada era la pendiente de la recta correspondiente a la región homogénea.

En la primera región, en donde existía equilibrio LLV, sólo es posible una única relación presión – temperatura independientemente de la densidad global del sistema, ya que según la regla de las fases de Gibbs, para un sistema cerrado, binario, y con tres fases coexistiendo, solamente es posible imponer el valor de una única variable,

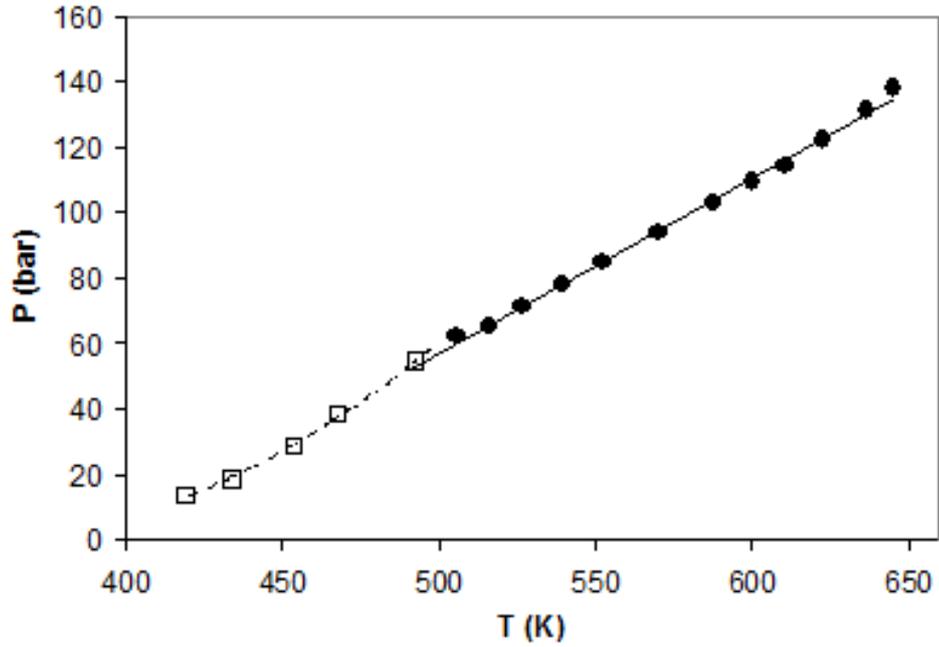


**Tabla 1:** valores de presión y temperatura de transición de fases para diferentes densidades globales para el sistema metanol + aceite de girasol de alto oleico, relación molar Met:AG = 40:1.

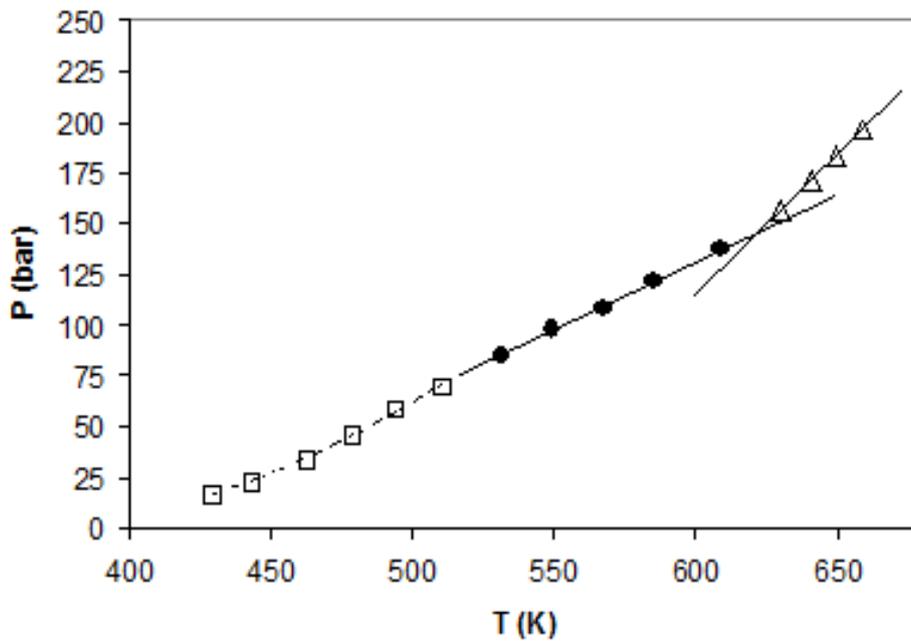
<i>Densidad (g/ml)</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>Presión (bar)</i>
0,29	-	-
0,37	598,5	146
0,44	589	166
0,51	548	112

#### **4.3.1.2 Sistema Metanol + Aceite de Girasol de Alto Oleico, Relación Molar Metanol:Aceite Vegetal 25:1**

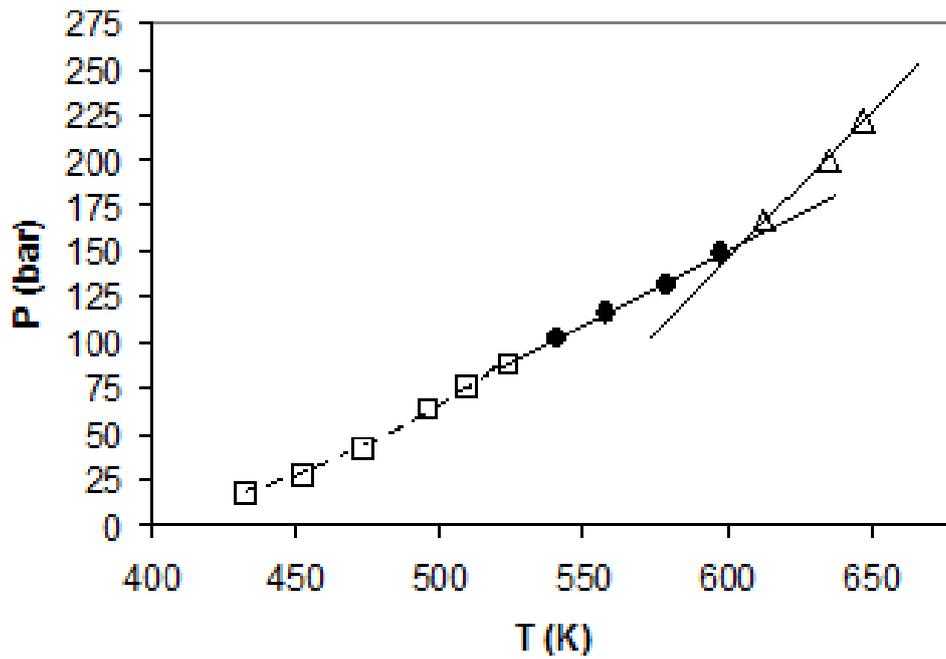
Debido a los altos costos que supone reciclar el exceso de metanol luego de la reacción de transesterificación en metanol supercrítico<sup>19</sup>, es necesario contar con información acerca de cómo afecta el escenario de fases del sistema el cambio de composición hacia valores con menor contenido de alcohol, para poder luego realizar estudios de cinética con menores relaciones molares alcohol:aceite vegetal y tener un mejor conocimiento acerca del impacto de este factor en los costos del proceso de producción supercrítica de biodiesel. Por ello se realizaron ensayos para el sistema metanol + aceite de girasol de alto oleico con una relación molar metanol:aceite de 25:1, repitiendo los mismos valores de densidad que para la mezcla con relación molar 40:1. Los resultados que se muestran en las Fig. 7 a 10 corresponden al sistema metanol + aceite de girasol alto oleico, para una relación molar metanol:aceite de girasol (Met:AG) igual a 25:1 ( $X_{\text{metanol}} = 0,962$ ), lo que equivale a un porcentaje en peso de metanol en la mezcla de 47,5 %.



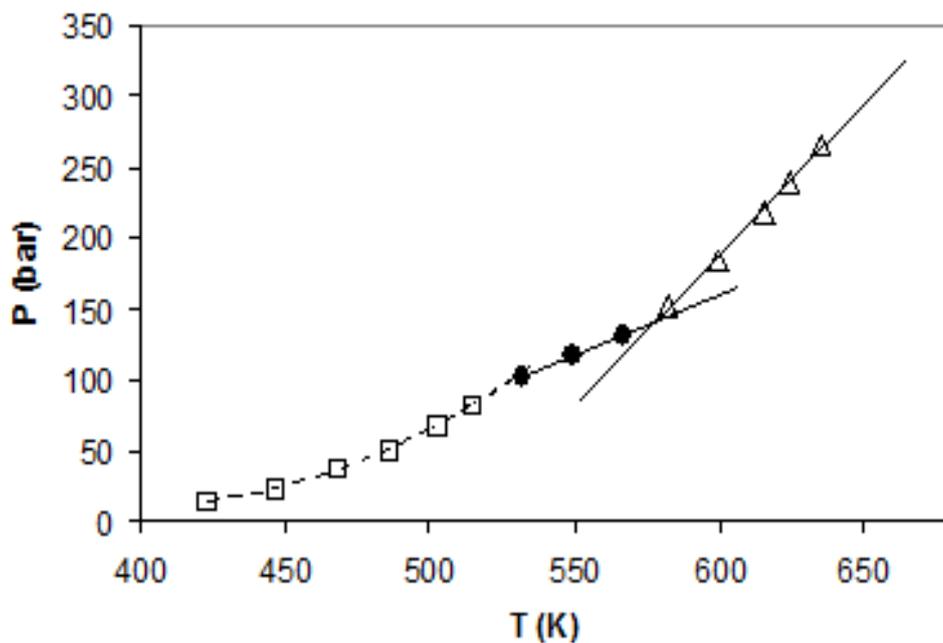
**Fig. 7:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar Met:AG = 25:1; densidad global = 0,29 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV.



**Fig. 8:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar Met:AG = 25:1; densidad global = 0,37 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.



**Fig. 9:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar Met:AG = 25:1; densidad global = 0,44 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.



**Fig. 10:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar Met:AG = 25:1; densidad global = 0,51 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.

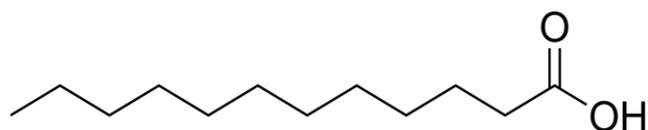
De nuevo se observa el mismo comportamiento de presión con la temperatura, con las 3 regiones claramente diferenciadas. A una densidad de 0,29 g/ml no se observa cambio de pendiente en la isocora lineal, por lo que se considera que coexisten vapor y líquido en todo el rango de temperatura. O se trata de una densidad muy cercana a la de la isocora que atraviesa el criocondenterm, y por tal razón no puede ubicarse el punto de transición de fases. Los valores de temperatura y presión de transición para este sistema se muestran en la tabla 2:

**Tabla 2:** valores de presión y temperatura de transición de fases para diferentes densidades globales para el sistema metanol + aceite de girasol de alto oleico, relación molar Met:AG = 25:1.

<i>Densidad (g/ml)</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>Presión (bar)</i>
0,29	-	-
0,37	623	148
0,44	606	153
0,51	578	147

#### **4.3.1.3 Sistema Metanol + Aceite de Coco, Relación Molar Metanol:Aceite Vegetal 40:1**

El aceite de coco ha sido propuesto por varios autores<sup>20-23</sup> debido a que en determinadas regiones este aceite tiene un costo muy bajo, factor que impacta directamente en el precio final del biodiesel. Este aceite se encuentra dentro de los llamados “aceites láuricos”, debido a su alto porcentaje de contenido de dicho ácido graso en su composición. Un estudio cuantitativo del aceite de coco utilizado en los ensayos mostraron que el porcentaje de ácido láurico presentes en el mismo era alrededor del 54 %, en concordancia con los valores obtenidos por Bezard et al.<sup>24</sup> El ácido láurico (o ácido n-dodecanoico), es un ácido graso saturado de 12 átomos de carbono de longitud de cadena, que tiene un punto de fusión de 316 K y un punto de ebullición de 572 K:

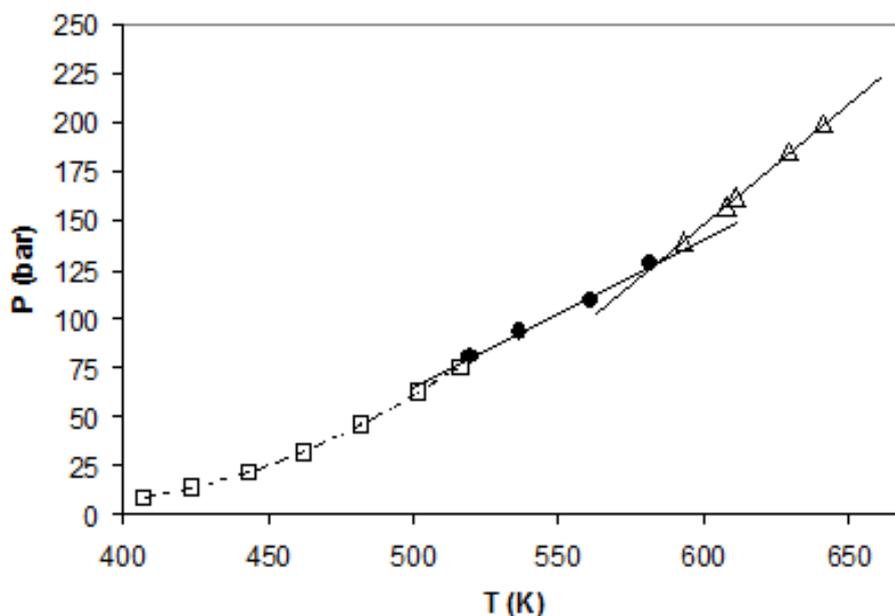


**Fig. 11:** estructura química del ácido láurico

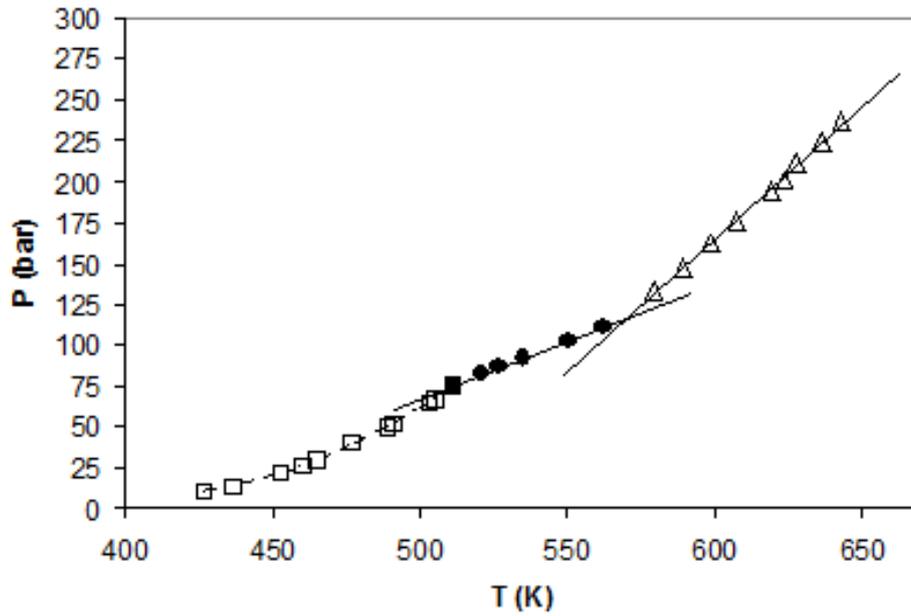
El resto de los ácidos grasos que componen el aceite de coco son el caprílico (C8), cáprico (C10), mirístico (C14), palmítico (C16) y oleico (C18), todos ellos en porcentajes que oscilan entre 5 y 10 %.

Los resultados que se obtuvieron con este aceite nos brindan información acerca de la incidencia del peso molecular o la longitud de cadena del ácido graso en las propiedades volumétricas de las mezclas reactivas en condiciones supercríticas. Los valores de densidad estudiados fueron los mismos que los utilizados para las mezclas de metanol + aceite de girasol de alto oleico.

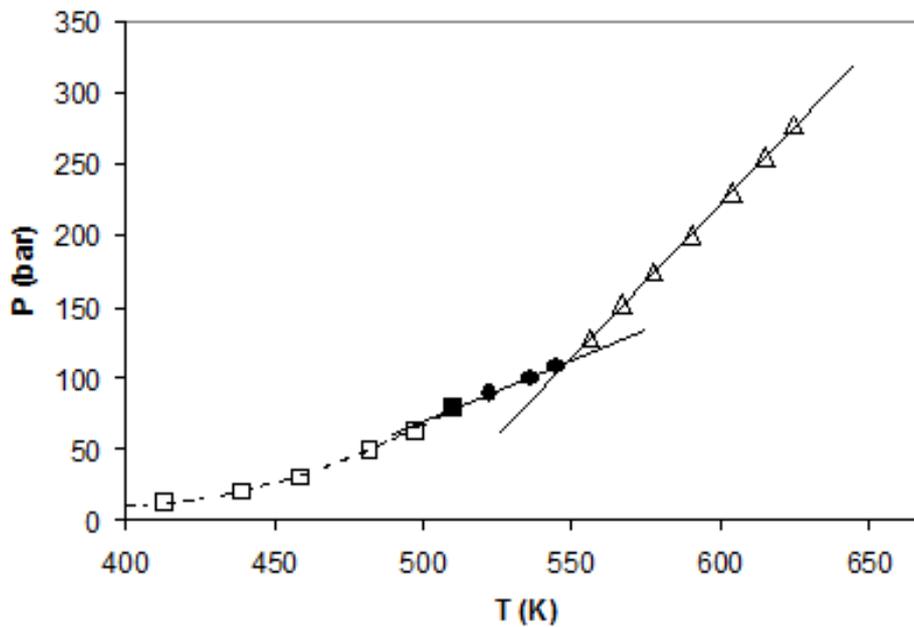
Las Fig. 12 a 15 muestran los datos obtenidos para una mezcla de metanol + aceite de coco, con una relación molar metanol:aceite de coco (Met:AC) igual a 40:1 ( $X_{\text{metanol}} = 0,976$ ), lo que equivale a un porcentaje en peso de metanol en la mezcla de 66,4 %. Se consideró que el peso molecular del aceite de coco era de  $647,7 \text{ g/mol}^{24}$ , y la densidad del mismo era igual a  $0,92 \text{ g/ml}$ .



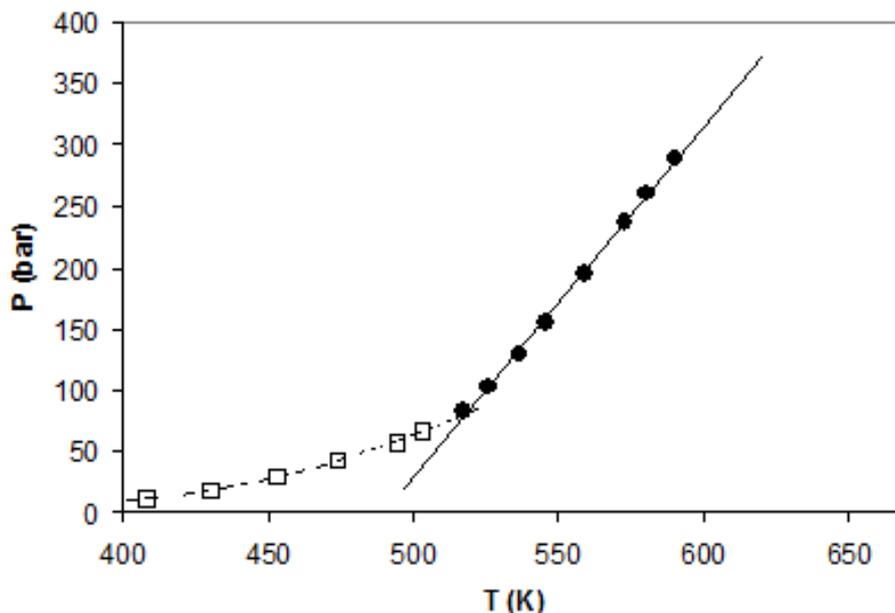
**Fig. 12:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + aceite de coco. Relación molar Met:AC = 40:1; densidad global =  $0,29 \text{ g/ml}$ . ( $\square$ ) y ( $\bullet$ ): Equilibrio LLV y LV; ( $\triangle$ ): Región de fase homogénea.



**Fig. 13:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + aceite de coco. Relación molar Met:AC = 40:1; densidad global = 0,37 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.



**Fig. 14:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + aceite de coco. Relación molar Met:AC = 40:1; densidad global = 0,44 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.



**Fig. 15:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de metanol + aceite de coco. Relación molar Met:AC = 40:1; densidad global = 0,51 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (△): Región de fase homogénea.

Los valores de temperatura y presión de transición de fases para la mezcla metanol + aceite de coco para una relación molar de 40:1 se muestran en la tabla 3. En el caso de este aceite vegetal, a la densidad más baja estudiada (0,29 g/ml) existe un cambio de pendiente apreciable en la isocora del diagrama presión vs. temperatura, mostrando así una transición de fases, a diferencia del sistema con aceite de girasol con la misma relación molar. En el otro extremo, cuando la densidad global es la más alta (0,51 g/ml) la primera región de relación lineal de la presión con la temperatura (región de equilibrio LV) desaparece y el punto de transición de fases se produce a una temperatura y presión muy baja. Esta isocora muestra que con densidades cercanas a 0,5 g/ml el cambio de presión que experimentará el sistema con una pequeña variación de la temperatura será considerable.

**Tabla 3:** valores de temperatura y presión de transición de fases para diferentes densidades globales para el sistema metanol + aceite de coco, relación molar Met:AC = 40:1.

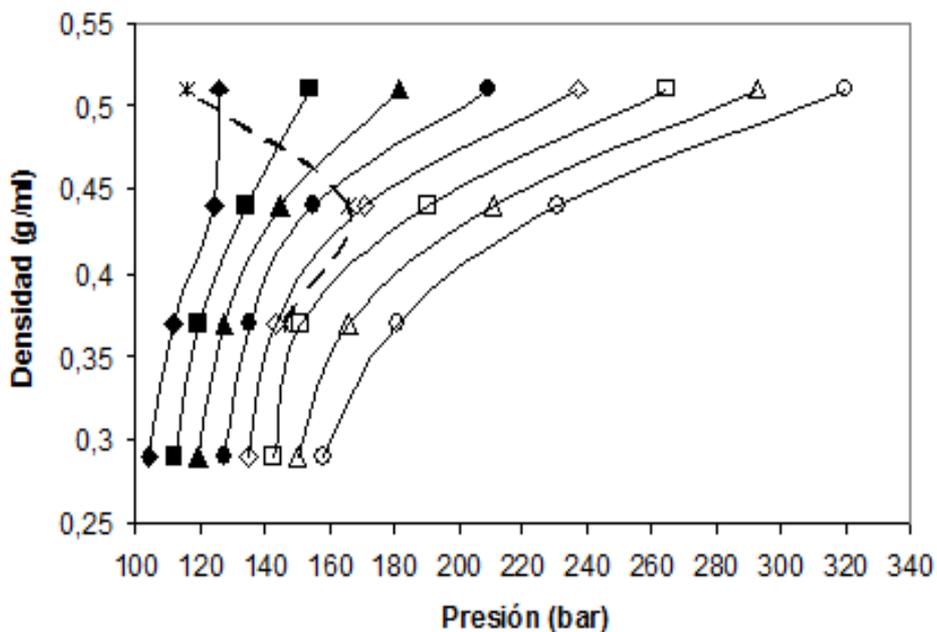
<i>Densidad (g/ml)</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>Presión (bar)</i>
0,29	584	129
0,37	571	118
0,44	548	110
0,51	518	79

#### 4.3.1.4 Cálculo de Tiempos de Residencia

El tiempo de residencia de la mezcla reactiva en el reactor es una función de la densidad de la mezcla, y en el caso de los reactores que operan en condiciones supercríticas, esta densidad será altamente sensible a la presión, temperatura y composición del sistema. Con los datos obtenidos para las mezclas reactivas de aceites de girasol de alto contenido de ácido oleico y aceite de coco con metanol, se pueden realizar gráficos que muestren la densidad que tendrán estas mezclas en las condiciones de temperatura y presión de operación del equipo. Así se podrá realizar un cálculo directo del tiempo de residencia de los reactivos conociendo el caudal másico y el volumen del reactor con el que se esté trabajando. Un diagrama típico de este tipo se ve en la Fig. 16.

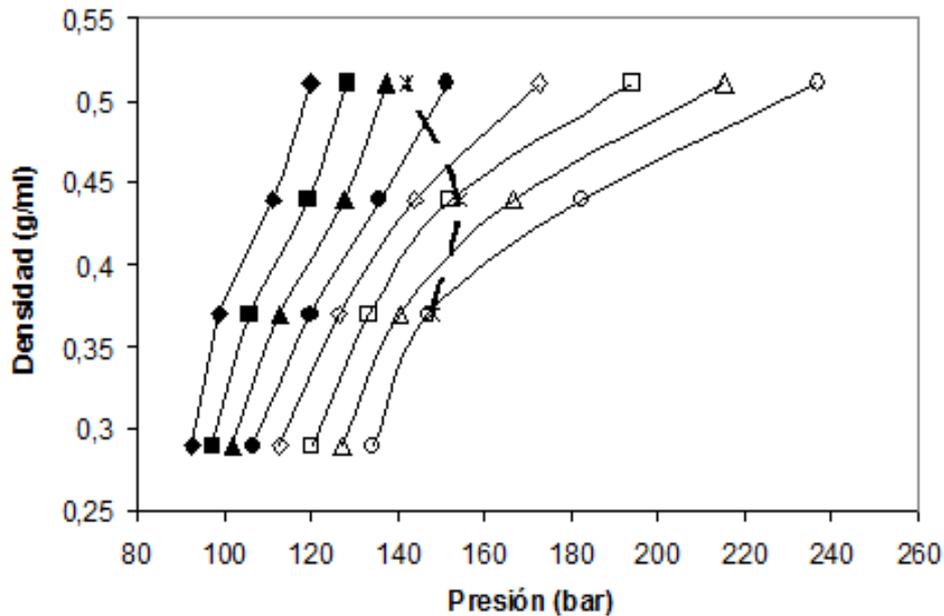
En la figura anterior puede apreciarse la forma en que varía la densidad conforme cambia la presión y la temperatura de una mezcla reactiva de metanol con aceite de girasol de alto oleico con una relación molar 40:1. En esa figura se plasman los valores de estas variables tanto para la región en donde coexisten LV y la región de una fase homogénea, que corresponde a valores de densidad global inferiores. La línea de guiones divide las regiones de heterogeneidad (región izquierda) con las de homogeneidad. Los puntos de intersección de la línea discontinua con las diferentes isotermas son los puntos de transición de fases para una densidad global determinada. En los experimentos no fue posible determinar el punto de transición de fases para densidades inferiores a 0,37 g/ml, por lo que la línea punteada finaliza en ese valor de densidad global. La región que se encuentra debajo de ese valor de densidad se

considera de heterogeneidad. Es fácil notar que en la región de fase homogénea la variación de la presión con un pequeño cambio en la densidad del sistema a temperatura constante es muy grande. Además, si uno se desplaza por el gráfico en un valor de densidad constante se ve que al traspasar la frontera de transición de fases un cambio determinado en la temperatura del sistema implicará un mayor aumento de la presión comparado con un mismo cambio de temperatura en la zona heterogénea. Esto puede verse también en los diagramas presión vs. temperatura, en los cuales se muestra que la pendiente de la isocora en la región de equilibrio LV siempre tiene menor pendiente que la correspondiente a la región de una sola fase. Esto es así porque las densidades estudiadas siempre fueron mayores o iguales a la densidad correspondiente al criocondenterm. En el caso de tener densidades menores a la antedicha, el comportamiento que habría de esperar sería el contrario, ya que la isocora de la región homogénea presenta una pendiente inferior a la de la región de coexistencia LV.



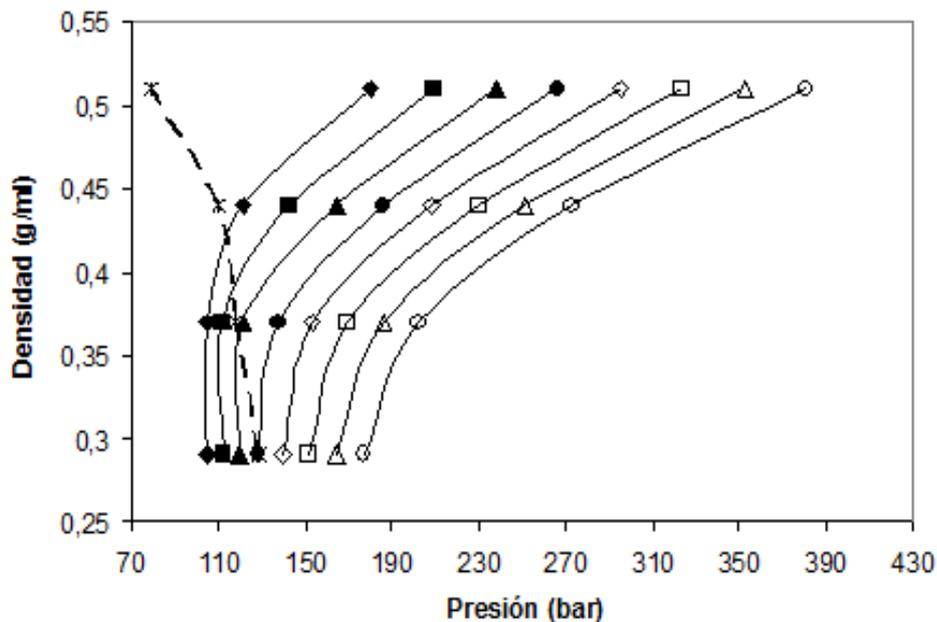
**Fig. 16:** densidad global vs. presión para una mezcla reactiva de metanol + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar Met:AG = 40:1; (◆): 553 K; (■): 563 K ; (▲): 573 K; (●): 583 K; (◇): 593 K; (□): 603 K; (△): 613 K; (○): 623 K.

En la Fig. 17 y 18 los gráficos pertenecientes a los otros dos sistemas estudiados: metanol + aceite de girasol de alto oleico y metanol + aceite de coco, con relaciones molares metanol:aceite vegetal 25:1 y 40:1 respectivamente.



**Fig. 17:** densidad global vs. presión para una mezcla reactiva de metanol + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar Met:AG = 25:1; (◆): 553 K; (■): 563 K ; (▲):573 K; (●): 583 K; (◇): 593 K; (□): 603 K; (△): 613 K; (○): 623 K.

En la figura anterior nuevamente se traza la frontera que divide región heterogénea de la homogénea, y a densidades globales menores a 0,37 g/ml no se tiene información acerca de la temperatura de transición, ya sea porque tal temperatura excede el rango del experimento o porque la densidad de 0,29 g/ml es un valor cercano al correspondiente a la criocondenterm. El comportamiento de la presión con la temperatura y la densidad global es el mismo que en el caso del sistema anterior.



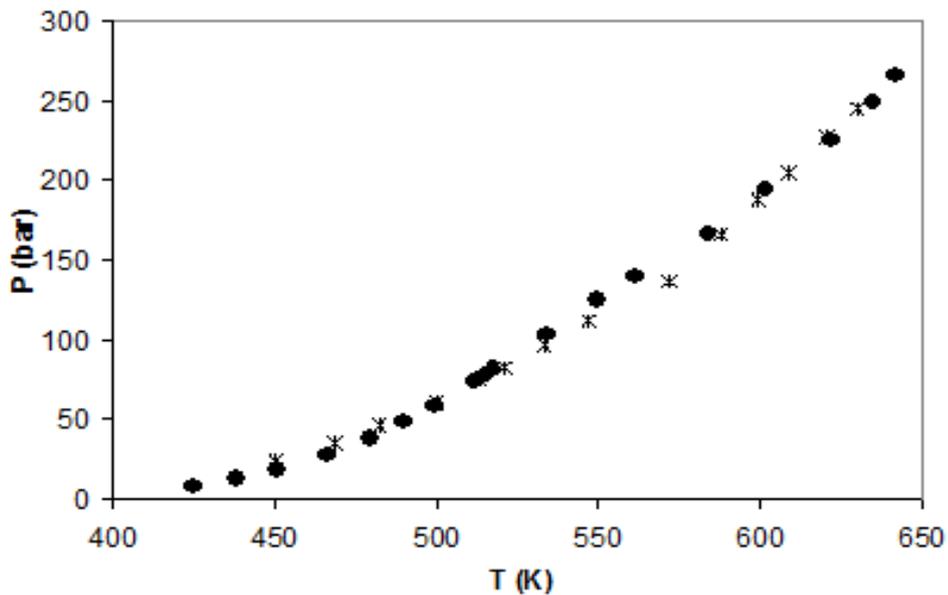
**Fig. 18:** densidad global vs. presión para una mezcla reactiva de metanol + aceite de coco. Relación molar Met:AC = 40:1; (◆): 553 K; (■): 563 K ; (▲):573 K; (●): 583 K; (◇): 593 K; (□): 603 K; (△): 613 K; (○): 623 K.

En el sistema metanol + aceite de coco (Fig. 18) es posible diferenciar las zonas de equilibrio LV con la de una sola fase a densidades globales bajas. Además, los puntos de transición de fases se dan a presiones y temperaturas bastante menores respecto de las mezclas con aceite de girasol.

Los gráficos anteriores pueden ser utilizados entonces para saber el tiempo de residencia de una mezcla con la composición correspondiente sabiendo de antemano las condiciones de presión y temperatura a las cuales operará el reactor continuo isotérmico. Siempre se debe procurar trabajar en valores un tanto alejados de la frontera que separa regiones de heterogeneidad y homogeneidad para asegurarse de que el sistema se mantendrá siempre en condición de una única fase, que es la que garantizará altas velocidades de reacción y altos contenidos finales de ésteres en el biodiesel.

Hay que tener en cuenta que los datos que se obtuvieron representan a un sistema en reacción (la mayoría de los datos corresponden a conversiones altas del triglicérido) por lo tanto existe cierta incertidumbre respecto de las condiciones de fases en la entrada del reactor, en donde la conversión es muy baja. Es por ello que se sugiere trabajar alejado de la frontera calculada experimentalmente, llevando las condiciones hacia presiones mayores para una temperatura dada. Para analizar este problema se

realizó un experimento isocórico en donde se midió los valores de presión, primero realizando un aumento de temperatura hasta temperatura máxima de la experiencia, y luego seguir la misma metodología de adquisición de datos de presión, pero esta vez realizando descensos progresivos de temperatura, desde esa temperatura final del experimento. Siempre se daba el tiempo suficiente al sistema para que alcance la presión y temperatura cercana al equilibrio. El sistema elegido para realizar este ensayo fue el de metanol + aceite de girasol de alto oleico con una relación molar metanol.aceite de 40:1 y una densidad global de 0,44 g/ml. Los resultados se ven en la Fig. 19.



**Fig. 19:** datos de presión vs. temperatura para la situación de temperatura ascendente y descendente del experimento para una mezcla de metanol + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar Met:AG = 40:1, densidad global 0,44 g/ml. (●): ascenso de temperatura; (\*): descenso de temperatura.

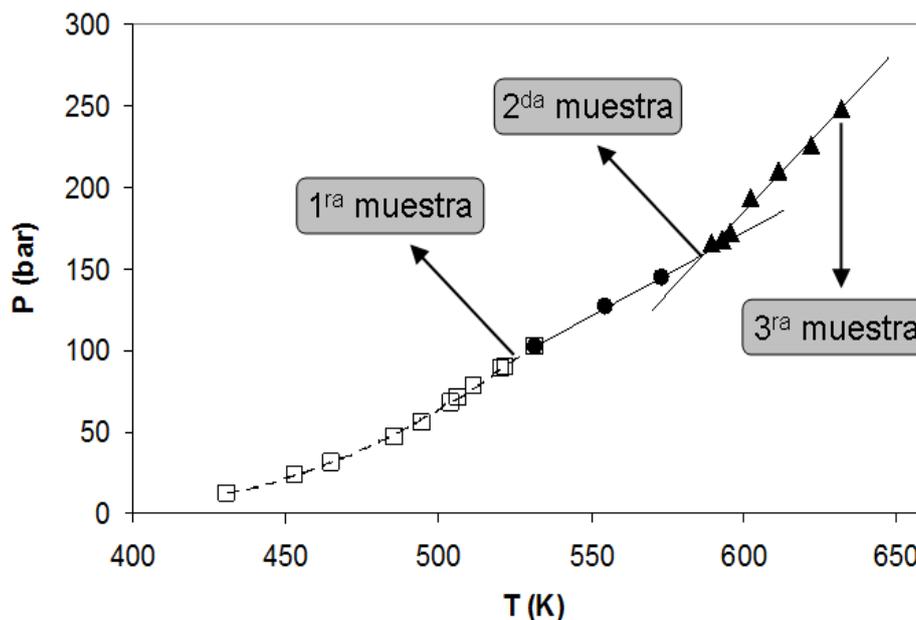
Para el camino de temperatura en ascenso se vio que para el sistema en cuestión (Tabla 1) los valores de temperatura y presión de transición de fases fueron de 589 K y 166 bar. De la Fig. 19 se obtiene que para el camino en que la temperatura desciende, la temperatura y presión de transición fueron de 573 K y 140 bar. Es decir que hay un leve desplazamiento de las condiciones de transición a valores más bajos de temperatura y,

un poco más acentuado, a valores menores de presión, lo que es razonable si se considera que gran parte de los triglicéridos se han convertido en metil ésteres.

Para obtener un real dimensionamiento del contenido de ésteres en la mezcla dentro de la celda a diferentes tiempos (o de manera equivalente, a diferentes temperaturas), se decidió repetir la misma experiencia, pero ésta se finalizaba en diferentes puntos del experimento conocidos de antemano por una experiencia previa. Conociendo la temperatura y presión de transición de fases del sistema metanol + aceite de girasol de alto oleico con una relación molar metanol.aceite vegetal de 40:1 y una densidad global de 0,44 g/ml, en ese punto de transición se finalizó el ensayo. También, en una segunda experiencia, se finalizó con el ensayo a la temperatura y presión en la cual comenzaba la primera región con relación lineal de la presión respecto de la temperatura, es decir, apenas por encima del punto crítico del metanol puro. En ambos puntos se recolectó la mezcla de productos de la celda y se la analizaba mediante cromatografía gaseosa con el método descrito anteriormente para conocer la conversión hacia ésteres del triglicérido. También se midió el contenido de ésteres de la muestra recolectada en el experimento en donde se completaba hasta la temperatura final, y cuyos datos de P vs. T se mostraron en la Fig. 2. Los resultados del contenido de ésteres se muestran en la tabla 4 y los puntos donde se recolectaron las diferentes muestras se muestran en la Fig. 20.

**Tabla 4:** Contenido de ésteres para las muestras indicadas en la Fig. 20

<b><i>Muestra Nº</i></b>	<b><i>Temperatura (K)</i></b>	<b><i>Presión (bar)</i></b>	<b><i>Contenido de ésteres (%)</i></b>
1	532	102	27,09
2	589	166	80,29
3	632	148	94,43



**Fig. 20:** puntos de muestreo para la experiencia con la mezcla de metanol + aceite de girasol de alto oleico, relación molar Met:AG = 40:1 y densidad global de 0,44 g/ml

Al analizar conjuntamente la Fig. 19 con la tabla 4 se puede observar que un mayor contenido de ésteres producirá un mayor aumento de la presión con la temperatura en la región de una sola fase. Además, la tabla 4 muestra que la temperatura de transición de fases se desplaza hacia valores de menor temperatura al aumentar el contenido de ésteres. Este comportamiento probablemente responda al fenómeno observado en el capítulo 3 (sección 3.4.2), en donde se pone de manifiesto que el peso molecular de las especies químicas que se encuentran en la mezcla tiene una incidencia importante en el punto de transición de la misma hacia una fase homogénea. Los mono, di y triglicéridos tienen un peso molecular mayor que los ésteres, por lo tanto cuando exista menor contenido de ésteres y mayor proporción de productos intermedios el punto de transición se desplazará a mayores valores de temperatura, y será mayor este valor mientras menor sea el contenido de ésteres en la mezcla de reactivos y productos intermedios.

Como se ve, el mayor contenido de ésteres en la mezcla reactiva desplaza el punto de transición de fases hacia valores menores de temperatura y presión. Esto confirma lo anteriormente dicho respecto de trabajar alejado de la frontera de transición de fases experimentales obtenidas en este trabajo, ya que al ingresar al reactor el contenido de ésteres es nulo, y por lo tanto si se trabajara en condiciones cercanas a la

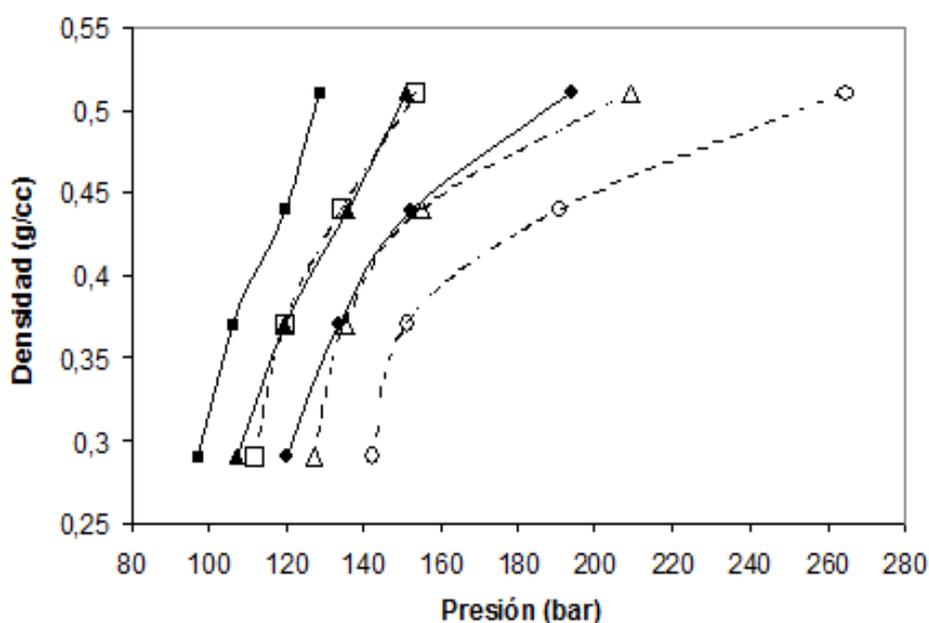
frontera se tiene grandes probabilidades de estar operando en condiciones de equilibrio LV y no en una única fase, que garantizará altas velocidades de reacción.

#### **4.3.1.5 Influencia de la Relación Molar en las Propiedades Volumétricas de las Mezclas Reactivas**

La relación molar metanol:aceite vegetal es un factor muy importante en el proceso de producción supercrítica de biodiesel. Esta variable parece tener un valor óptimo cercano a 40:1, no mostrando mejoras apreciables en la velocidad de reacción o en el contenido final de ésteres cuando se supera este valor, probablemente porque al seguir aumentando este valor de relación molar se estaría diluyendo demasiado el triglicérido en un exceso de alcohol y esto provoca la caída de la velocidad de reacción. El problema de trabajar con relaciones molares tan elevadas es el costo que implica separar el gran exceso de alcohol luego de finalizada la reacción. Si este valor de relación molar disminuye, los costos de separación posteriores al proceso de transesterificación disminuirán, pero la velocidad de reacción también lo hará, y generalmente esto sucede de manera drástica.<sup>5,7-8,15,25-27</sup> Es por ello que es indispensable realizar un estudio con diferentes relaciones molares para llegar a una solución intermedia en el análisis de costos, que garantice velocidades de reacción adecuadas y bajos requerimientos energéticos en los equipos de separación posteriores al reactor supercrítico.

La Fig. 21 compara la relación de la presión con la densidad global del sistema para mezclas de metanol con aceite de girasol de alto oleico para relaciones molares metanol:aceite vegetal de 40:1 y 25:1, para poder tener una idea de la influencia de la cantidad del alcohol presente en la mezcla sobre las propiedades volumétricas. Analizando esa figura se puede concluir que el incremento de la relación molar, a una densidad global y temperatura constante del sistema, se traduce en un desplazamiento hacia valores mayores de presión. En la zona de equilibrio LV este aumento de la presión se debe a que al aumentar la relación molar de la mezcla también se está aumentando la fracción molar del alcohol, que es la especie más volátil. En la región de una sola fase, este aumento de la presión se debe a que al mantener fija la densidad global del sistema, cuando se aumenta la relación molar también se está aumentando el número de moles por unidad de masa de mezcla. Es decir que se está incrementando la

densidad molar, debido a que el aceite de girasol tiene un peso molecular de 885 g/mol frente a 32 g/mol del metanol. Cuando la relación molar en la mezcla es de 40:1 se tienen un total de 0,019 moles por gramo de mezcla, en cambio cuando la relación molar es de 25:1 esta proporción varía a 0,015 moles por gramo de mezcla. Entonces el aumento de la presión para una misma densidad global másica del sistema y una misma temperatura en la región de homogeneidad de fase se corresponde con el incremento de número de moles por unidad de masa de mezcla por la gran diferencia de peso molecular entre el alcohol y el aceite vegetal.

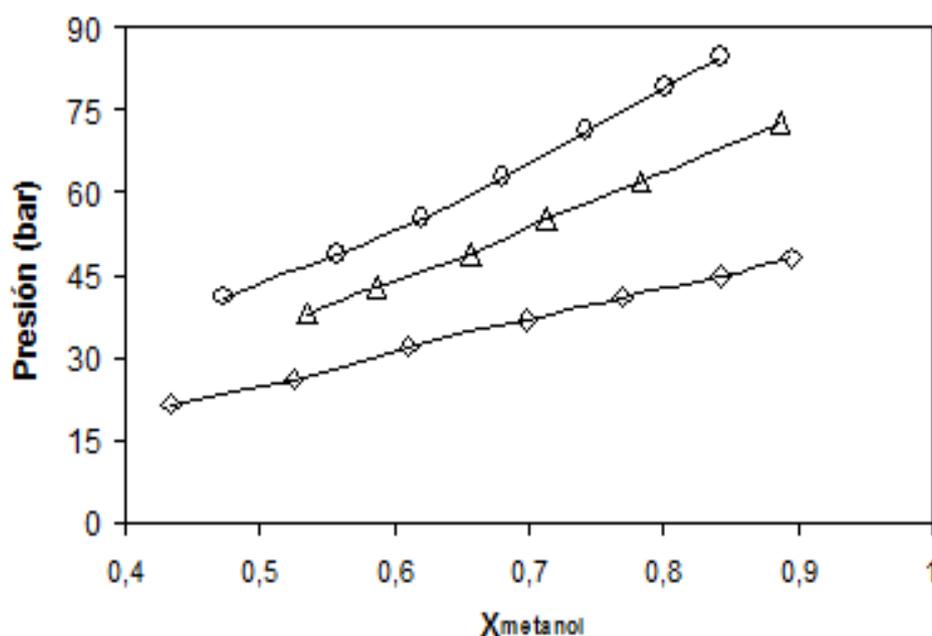


**Fig. 21:** comparación de datos de densidad global vs. presión para una mezcla de metanol + aceite de girasol de alto oleico con relación molar Met:AG de 40:1 (marcadores sin relleno) y 25:1 (marcadores rellenos). (■) y (□): 563 K ; (▲) y (△): 583 K; (●) y (○): 603 K.

Además, si se comparan los puntos de transición de fases para ambas relaciones molares (tablas 1 y 2) se notará que al incrementar la relación molar estos puntos se desplazan a valores menores de temperatura. Esto podría deberse a que, como se vio anteriormente, al incrementar la proporción de metanol en la mezcla aumenta la presión del sistema en la región LV. Este aumento de presión favorecerá que la fase vapor, rica en metanol, se disuelva en la fase líquida pesada, en donde se encuentra casi la totalidad

del aceite vegetal. Al disolverse mayor cantidad de metanol a una temperatura dada, la fase líquida incrementa su volumen, llegando por esta razón a ocupar completamente la celda de volumen constante a menores valores de temperatura.

Shimoyhama et al.<sup>28</sup> midieron el equilibrio líquido vapor para mezclas de metanol y ácido láurico a temperaturas cercanas y por encima de la temperatura crítica del metanol. En la Fig. 22 se muestran los datos presión vs. composición del líquido en equilibrio con su vapor para tres temperaturas diferentes. Las composiciones del vapor no se muestran para simplificar el gráfico. Los puntos que representan al líquido en equilibrio con su vapor a una determinada presión y temperatura corresponden también a puntos de burbuja de una mezcla que tenga la composición inicial de ese mismo líquido, ya que en el punto de burbuja coexiste una fase vapor incipiente de una composición determinada y una fase líquida mayoritaria de composición igual a la global. Analizando la Fig. 22 se verá que si se mantiene la presión constante (presión de burbuja contante) al ir incrementando la proporción de metanol en la mezcla nos encontraremos con puntos de burbujas a menores temperaturas. Este comportamiento está en concordancia con lo observado en los experimentos con mezclas de metanol con aceite de girasol de alto oleico de diferentes relaciones molares.



**Fig. 22:** datos de presión vs. composición de equilibrio para la fase líquida de una mezcla de metanol + metil laureato a diferentes temperaturas.<sup>28</sup> ( $\diamond$ ): 493 K; ( $\triangle$ ): 523 K; ( $\circ$ ): 543 K.

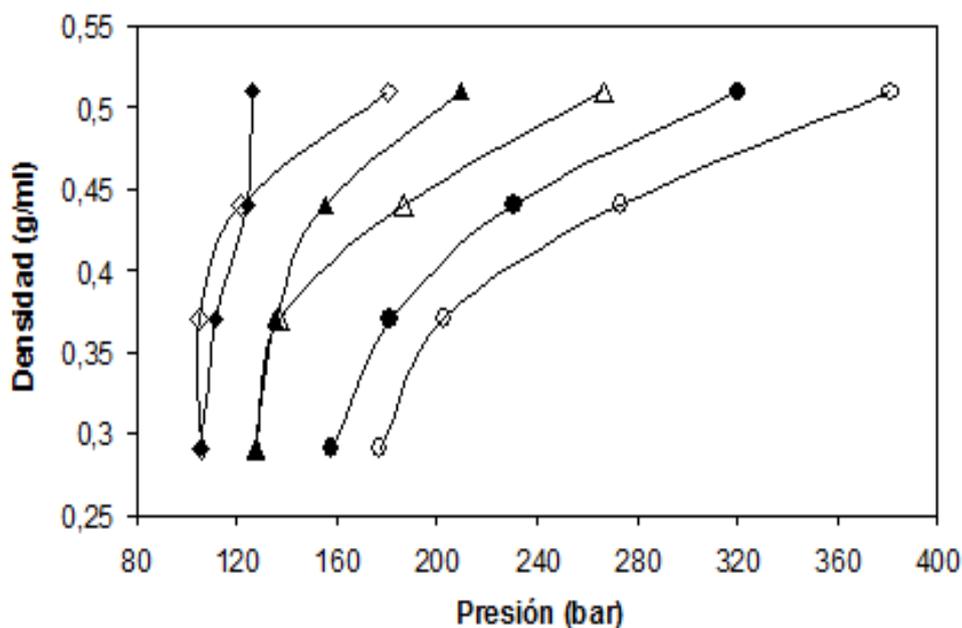
#### **4.3.1.6 Influencia del Tipo de Ácido Graso Presente en el Triglicérido en las Propiedades Volumétricas de las Mezclas Reactivas**

El biodiésel puede ser obtenido a partir de diferentes aceites vegetales. En el caso del proceso de transesterificación supercrítica, el tipo de aceite influirá en las condiciones de operación, los tiempos de reacción y la calidad final del biodiésel.<sup>5,15,27</sup> Esto es porque cada aceite vegetal posee diferentes composiciones de ácidos grasos en sus estructuras, y por ello los aceites presentan distintas reactividades y propiedades volumétricas, y los ésteres que se forman como productos de reacción también difieren en propiedades tales como viscosidad, densidad, punto de niebla, etc., según las propiedades del ácido graso que forma parte del éster (longitud de cadena, número de dobles enlaces, etc).

Para entender la influencia de la longitud de cadena de ácidos grasos presentes en la molécula de triglicérido sobre las propiedades volumétricas de la mezcla reactiva se comparan a continuación los resultados experimentales obtenidos para los sistemas metanol + aceite de girasol de alto oleico (87 % de ácido oleico) y metanol + aceite de coco (54% de ácido láurico), ambos con una relación molar de 40:1. El aceite de girasol posee una gran cantidad de ácidos grasos de 18 átomos de carbono de longitud de cadena, mientras que el aceite de coco tiene ácidos grasos de cadena corta, mayormente de una longitud de cadena de 12 átomos de carbono. Debido a esto, el peso molecular de ambos aceites difiere en aproximadamente 230 gramos por mol de moléculas: 885 g/mol para el aceite de girasol, 647,7 g/mol para el aceite de coco. Es por ello que la densidad molar de la mezcla con aceite de coco será siempre mayor que la de la mezcla con aceite de girasol para una densidad másica global constante, que es la variable fija en la comparación. Por ejemplo, para una densidad global másica de 0,44 g/ml, la mezcla con aceite de girasol presenta una densidad molar de 0,0083 moles/ml, mientras que este valor asciende a 0,0094 moles/ml para la mezcla con aceite de coco.

En la Fig. 23 se compara la relación de la presión con la densidad global del sistema para las mezclas mencionadas. En el gráfico se puede ver que cuando la temperatura y la densidad global son lo suficientemente bajas como para que en ambos sistemas exista equilibrio LV, la presión es similar. Este comportamiento se repite hasta que alguno de los sistemas alcanza las condiciones de transición de fases y comienza a mostrar un mayor incremento de la presión con la densidad global. Esta similitud de la presión de ambos sistemas en esta región LV aparentemente se debe a que al ser

relaciones molares iguales, y al ser mucho mayor el contenido en moles de metanol que de aceite, la presión estará regida principalmente por el metanol, que es el componente mayoritario del vapor, responsable de la presión del sistema. En el caso de la isoterma de 623 K, las diferencias de presión a densidades bajas se deben a que el sistema que tiene aceite de coco en su composición ya se encuentra en una condición de homogeneidad, lo que implica mayores incrementos de la presión con la densidad.



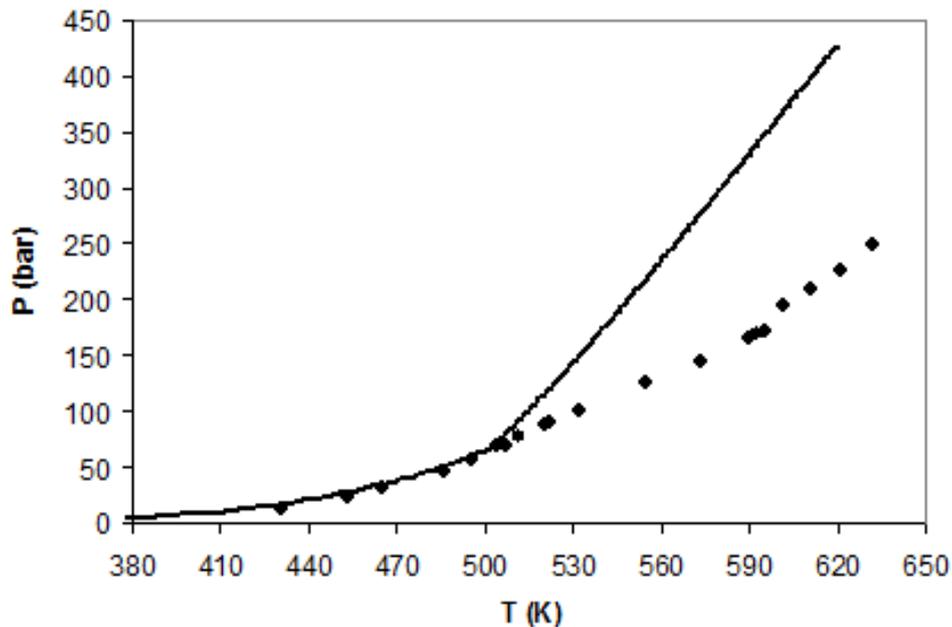
**Fig. 23:** comparación de datos de densidad global vs. presión para una mezcla de metanol + aceite de girasol de alto oleico (marcadores rellenos) y una mezcla de metanol + aceite de coco (marcadores sin relleno), ambas con relación molar metanol:aceite vegetal de 40:1. (◆) y (◇): 553 K ; (▲) y (△): 583 K; (●) y (○): 623 K.

Si se comparan las tablas 1 y 3 se observa que el sistema con aceite de coco presenta temperaturas de transición de fases bastante menores que el sistema con aceite de girasol. A una densidad de 0,29 g/ml, valor al cual la mezcla con aceite de girasol no mostraba punto de transición de fase, la mezcla con aceite de coco presentaba cambio en la pendiente de la isocora a 584 K. Este desplazamiento hacia menores temperaturas de los puntos de transición puede explicarse teniendo en cuenta la incidencia del peso molecular del aceite a temperaturas superiores a la crítica del metanol, fenómeno que se observó en el capítulo 3, y que implica el descenso de la temperatura de transición de fases a medida que el peso molecular de la especie química implicada disminuye.

#### 4.3.1.7 Errores en la Estimación del Tiempo de Residencia

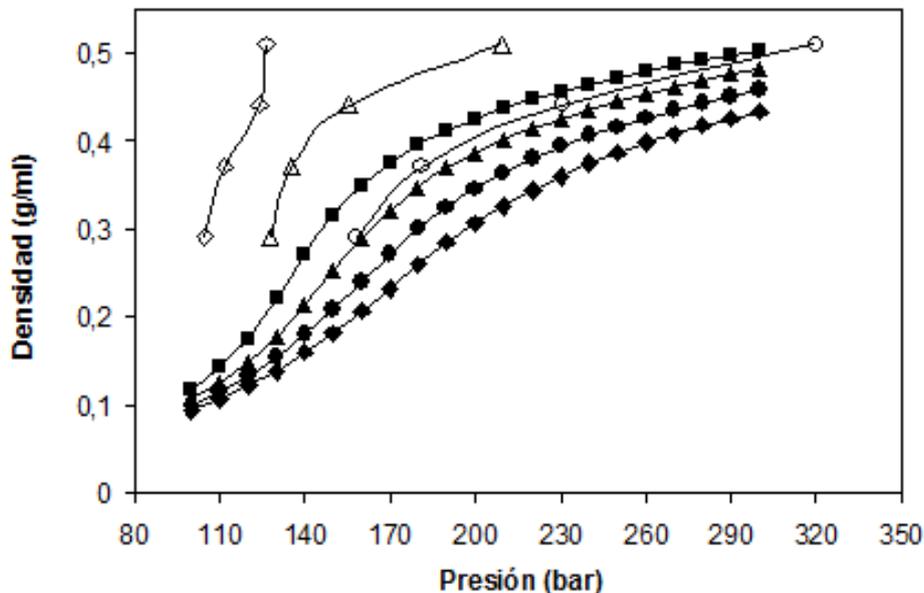
Como se vio anteriormente, existen varios criterios en cuanto a la estimación del tiempo de residencia en un reactor continuo de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes supercríticos debido a la escasez de información respecto de las propiedades volumétricas de las mezclas reactivas en las condiciones de operación.

Song et al.<sup>25</sup> suponían que las propiedades volumétricas de la mezcla reactiva de metanol + aceite vegetal distaban poco de las propiedades del metanol puro correspondientes a la temperatura y presión de reacción. Sin embargo si se analiza el comportamiento que exhibieron todos los sistemas de metanol + aceite vegetal se llega a la conclusión de que pueden cometerse grandes errores al realizar dicha suposición. Como ejemplo se tiene la Fig. 24, que muestra el comportamiento general de las mezclas reactivas, tomando como referencia al sistema metanol + aceite de girasol de alto oleico para una densidad global de 0,44 g/ml y una relación molar de 40:1.

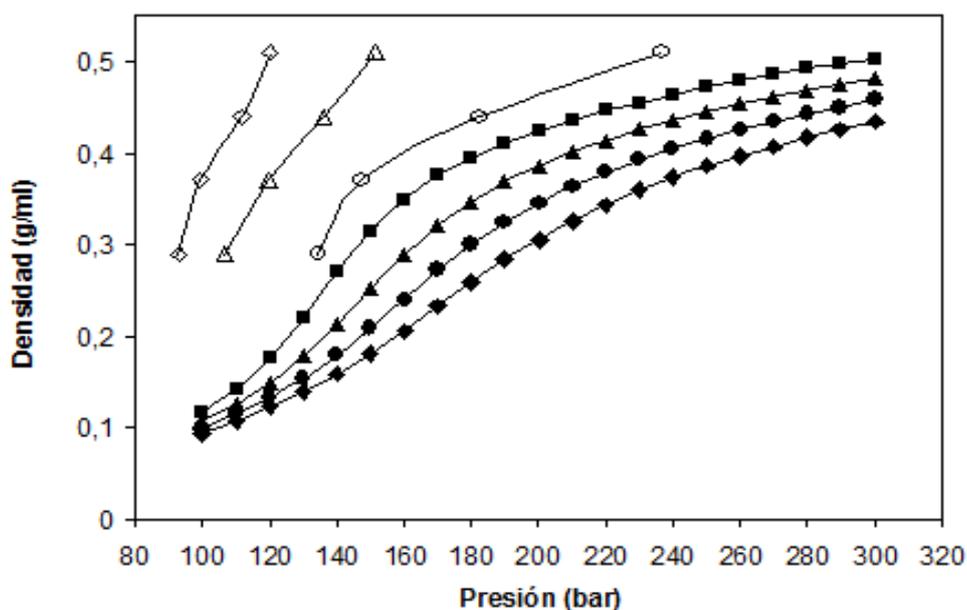


**Fig. 24:** datos de presión vs. temperatura para metanol puro<sup>2</sup> (línea continua) y una mezcla de metanol + aceite de girasol alto oleico de relación molar Met:AG = 40:1 (◆), ambos con una densidad global = 0,44 g/ml

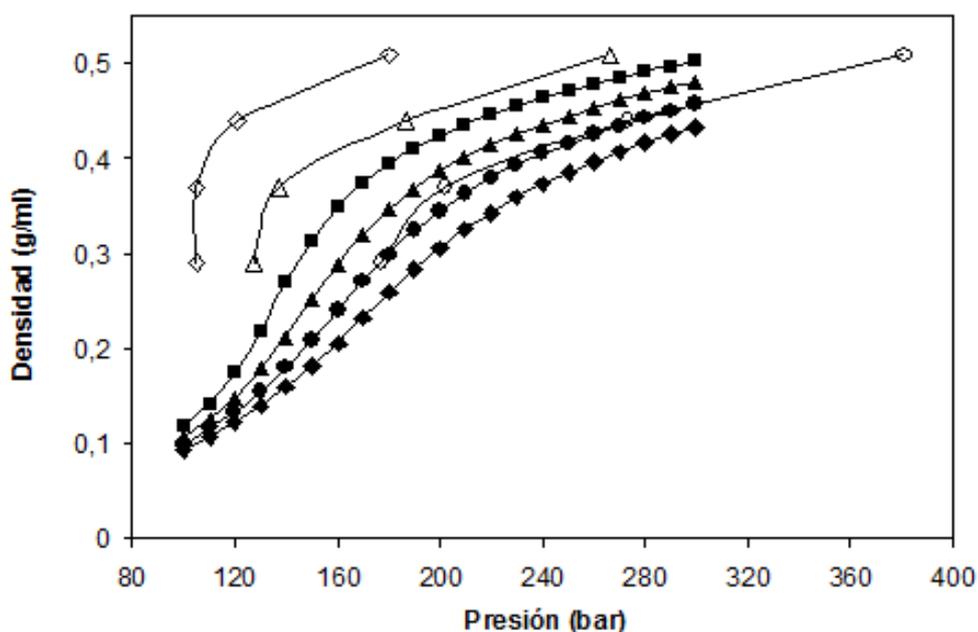
Por encima del punto crítico del metanol (512,6 K), que es aproximadamente a la temperatura en donde comienza a reaccionar el alcohol y el triglicérido, las diferencias entre los valores de presión para la mezcla y el metanol puro a una misma temperatura y densidad global comienzan a ser significativas, y este error se incrementa mientras mayor sea la temperatura. Por ejemplo, a una temperatura de 590 K, que es el valor óptimo de temperatura para la reacción obtenida en el capítulo 2, el valor de presión para el metanol puro para una densidad de 0,44 g/ml es de 331 bar, mientras que la presión que exhibe la mezcla reactiva para la misma densidad global es de 166 bar, es decir, la mitad del valor que para el metanol puro. Para un análisis en todo el rango de densidades se comparan en la Fig. 25 las relaciones presión-densidad para varias temperaturas para una mezcla de metanol + aceite de girasol de alto oleico con una relación molar 40:1, que es la relación molar estudiada más alta, y para metanol puro. Allí se observa que para una misma temperatura y presión, la mezcla reactiva siempre presentará una densidad global bastante más elevada que el metanol puro. Cuando la relación molar disminuye, estas diferencias en los valores de densidad se acentúan aún más, como era de esperarse debido a la menor cantidad de metanol en la mezcla, y esto puede apreciarse en la Fig. 26.



**Fig. 25:** comparación de datos de densidad global vs. presión para metanol puro (marcadores rellenos) y para una mezcla de metanol + aceite de girasol de alto oleico con relación molar Met:AG de 40:1 (marcadores sin relleno). (■): 553 K ; (▲):563 K; (●): 573 K; (◆): 583 K; (◇): 553 K; (△): 583 K; (○): 623 K.



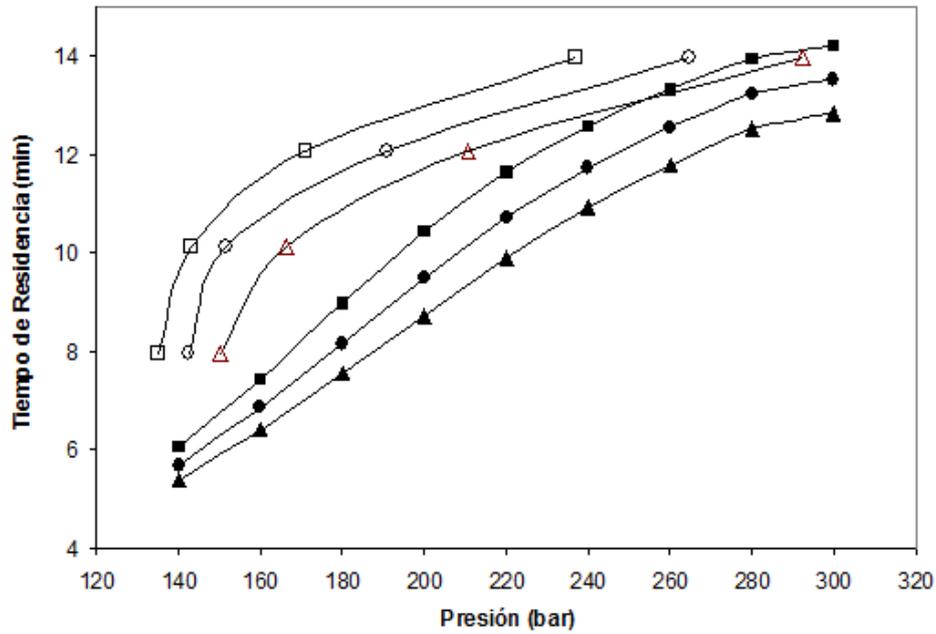
**Fig. 26:** comparación de datos de densidad global vs. presión para metanol puro (marcadores rellenos) y para una mezcla de metanol + aceite de girasol de alto oleico con relación molar Met:AG de 25:1 (marcadores sin relleno). (■): 553 K ; (▲):563 K; (●): 573 K; (◆): 583 K; (◇): 553 K; (△): 583 K; (○): 623 K.



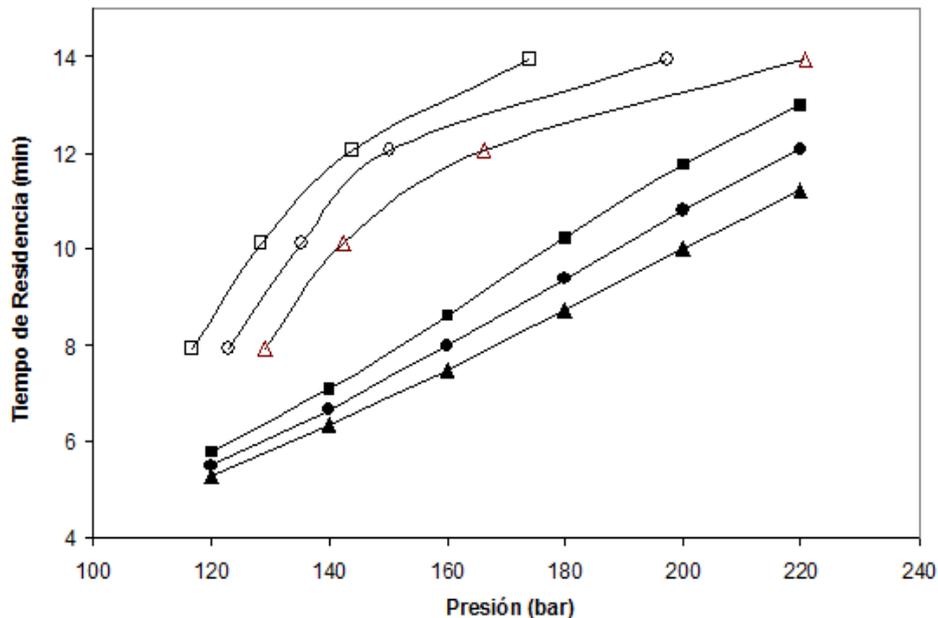
**Fig. 27:** comparación de datos de densidad global vs. presión para metanol puro (marcadores rellenos) y para una mezcla de metanol + aceite coco con relación molar Met:AC de 40:1 (marcadores sin relleno). (■): 553 K ; (▲):563 K; (●): 573 K; (◆): 583 K; (◇): 553 K; (△): 583 K; (○): 623 K.

La Fig. 27, que compara la mezcla de metanol + aceite de coco con una relación molar 40:1 muestra que aproximar las propiedades volumétricas de la mezcla reactiva a las del metanol puro para la estimación del tiempo de residencia no es buena independientemente del peso molecular del aceite.

En el caso de que la estimación se realice con la Ec. 1, en donde se supone que la mezcla reactiva es una mezcla ideal, ya que calcula el flujo volumétrico total como la suma de los flujos volumétricos por separado, y también desprecia el cambio de densidad del aceite vegetal con la temperatura, también se estaría cometiendo un error considerable, si el aceite vegetal utilizado es el de girasol de alto oleico. Esto puede verse en la Fig. 28, en donde se compara el tiempo de residencia calculado por la Ec. 1 para un flujo volumétrico y un volumen de reactor hipotético (la densidad del metanol a las diferentes temperaturas se obtuvieron del NIST<sup>2</sup>) y el tiempo de residencia calculado con las densidades de mezcla experimentales, para varias temperaturas y varios valores de presión, para el sistema metanol + aceite de girasol de alto oleico con relación molar 40:1. Allí puede apreciarse que los tiempos de residencia experimentales distan mucho de los calculados con la Ec. 1, en los rangos de temperatura y presión analizados, que son las condiciones más comunes de operación de los procesos de transesterificación supercrítica. Los tiempos de residencia experimentales son siempre superiores a los ideales. Esta diferencia entre los tiempos de residencia parece atenuarse, aunque persiste, cuando se trata de valores de densidad global elevados (mayores a 0,5 g/ml), pero los valores de presión que se alcanzan en estas condiciones son muy altos. A esta conclusión se llega cuando se extrapolan los valores de la Fig. 28. La densidad experimental de la mezcla a la que corresponde un tiempo de residencia dado se puede obtener con los valores de temperatura y presión que se leen en la Fig. 28 y luego se llevan esos valores a los gráficos densidad de mezcla vs. presión para la relación molar indicada. En el caso de la Fig. 28, el diagrama que nos brinda las densidades de cada punto es la Fig. 16. Se debe aclarar que las figuras del tipo de la Fig. 28 conservan el error porcentual en el cálculo del tiempo de residencia calculado experimentalmente frente al ideal independientemente del volumen del reactor y del flujo que se suponga, siempre y cuando la relación molar se mantenga constante.



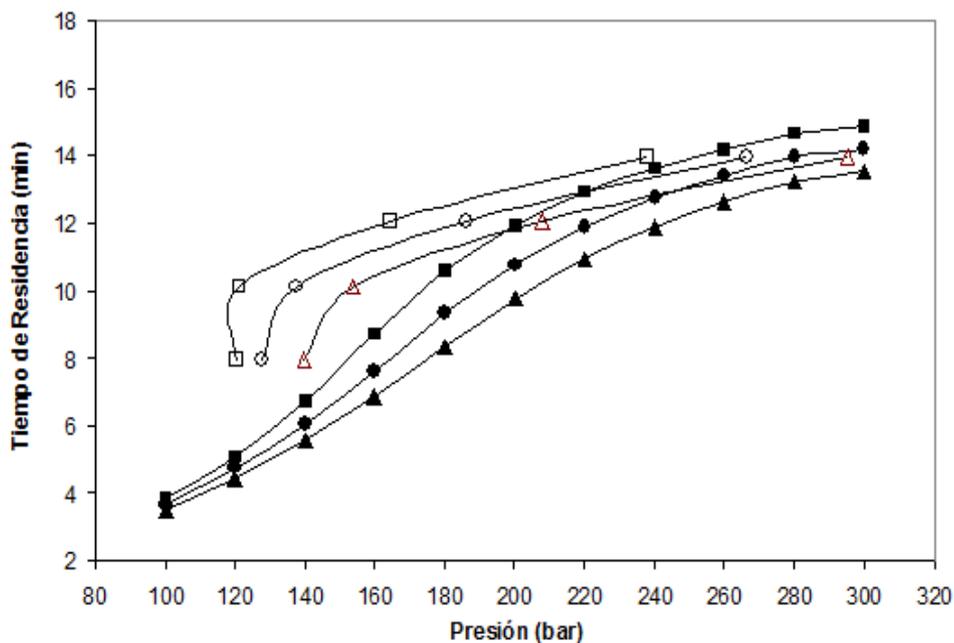
**Fig. 28:** tiempos de residencia calculados con datos de densidades experimentales (marcadores sin relleno) y con la Ec. 1 (marcadores rellenos) para una mezcla de metanol + aceite de girasol de alto oleico con relación molar Met:AG de 40:1. (□) y (■): 593 K; (○) y (●): 603 K; (△) y (▲): 613 K.



**Fig. 29:** tiempos de residencia calculados con datos de densidades experimentales (marcadores sin relleno) y con la Ec. 1 (marcadores rellenos) para una mezcla de metanol + aceite de girasol de alto oleico con relación molar Met:AG de 25:1. (□) y (■): 593 K; (○) y (●): 603 K; (△) y (▲): 613 K.

Si la relación molar de la mezcla desciende a un valor de 25:1, lo que muestra la Fig. 29 es que se acentúan aún más las diferencias entre los tiempos de residencia calculados con las densidades experimentales y los ideales respecto de las diferencias observadas para una relación molar de 40:1. En este caso parecería que el error se hace menor a presiones muy elevadas, lo que implica densidades de mezclas bastantes mayores a 0,5 g/ml.

En el caso de que el aceite involucrado en la reacción de transesterificación supercrítica sea el aceite de coco la situación respecto de las diferencias entre los tiempos de residencia ideal y experimental es un poco distinta. En la Fig. 30 se comparan tales tiempos para una mezcla de metanol + aceite de coco con una relación molar de 40:1. Allí se observa que la Ec. 1 es una buena aproximación del tiempo de residencia experimental cuando la densidad se encuentra en un valor cercano o mayor a 0,5 g/ml. Se puede afirmar entonces que el error cometido al utilizar la Ec. 1 para el cálculo del tiempo de residencia considerando la mezcla reactiva como mezcla ideal disminuye mientras menor sea el peso molecular del aceite vegetal utilizado, o lo que es equivalente, mientras menor sea la longitud de cadena carbonada de los ácidos grasos presentes en la estructura química del triglicérido.

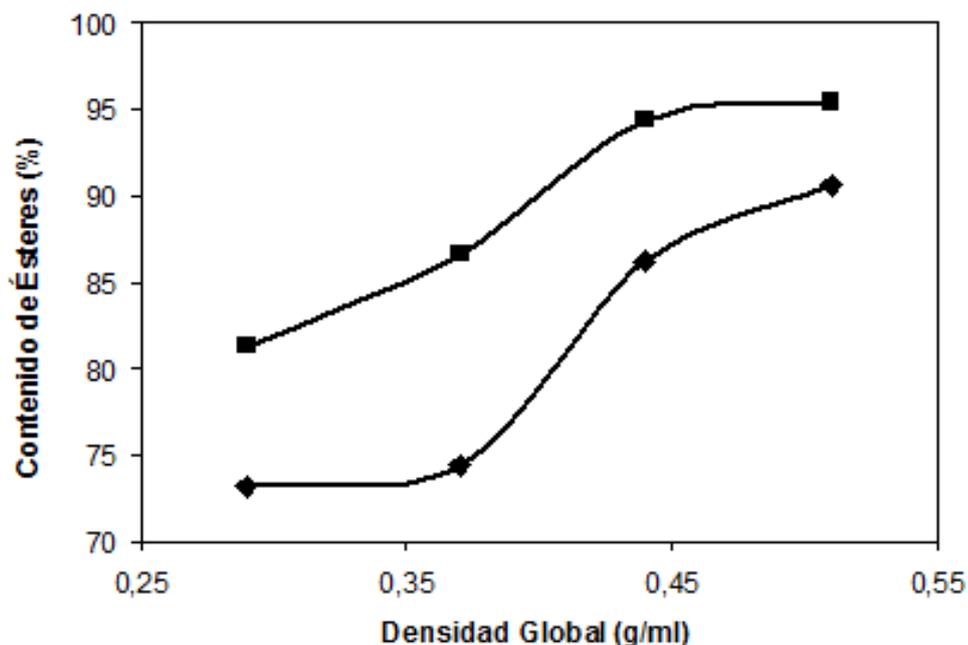


**Fig. 30:** tiempos de residencia calculados con datos de densidades experimentales (marcadores sin relleno) y con la Ec. 1 (marcadores rellenos) para una mezcla de metanol + aceite de coco con relación molar Met:AC de 40:1. (□) y (■): 573 K; (○) y (●): 583 K; (△) y (▲): 593 K.

#### **4.3.1.8 Influencia de la Densidad Global y la Relación Molar en el Contenido Final de Ésteres**

Al final de cada una de las experiencias en la celda de volumen constante se recogían los productos de reacción para determinar su contenido de ésteres mediante cromatografía gaseosa. Como se mencionó en el capítulo 2, sección 2.3.3, el contenido porcentual de ésteres respecto de la masa total de muestra se puede aproximar a la conversión del triglicérido sin cometer un gran error. Los resultados del contenido final de ésteres de las muestras de cada uno de los experimentos en función de la densidad global para la mezcla de relación molar inicial metanol: aceite de girasol de alto oleico 40:1 y 25:1 se muestra en la Fig. 31. Las conversiones informadas al final de los experimentos se consideran conversiones de equilibrio, ya que la mezcla reactiva se encuentra dentro de la celda en condiciones de reacción (variables y ascendentes en temperatura y presión con el tiempo) por al menos 2 horas. Lo que se vio para la mezcla de relación molar 40:1 fue que el incremento de la densidad global presentaba un efecto positivo sobre la conversión del triglicérido a ésteres, y fue necesaria un valor de densidad global de al menos 0,44 g/ml para poder superar el 90 % de contenido de ésteres en el producto final. Una vez superado este valor la densidad deja de tener una influencia tan marcada en la conversión, manteniendo ésta un valor casi constante de 95 %.

En cuanto a la mezcla reactiva de relación molar inicial 25:1 pudo observarse el mismo efecto positivo de la densidad global sobre la conversión. Al parecer la tendencia es que a densidades mayores a 0,51 g/ml el contenido de ésteres siga aumentando. Pero como ya se mencionó anteriormente, es poco práctico trabajar con valores de densidad global tan elevados debido a las altas presiones que se deberían alcanzar para llegar a una temperatura tal que garantice una velocidad de reacción considerable.

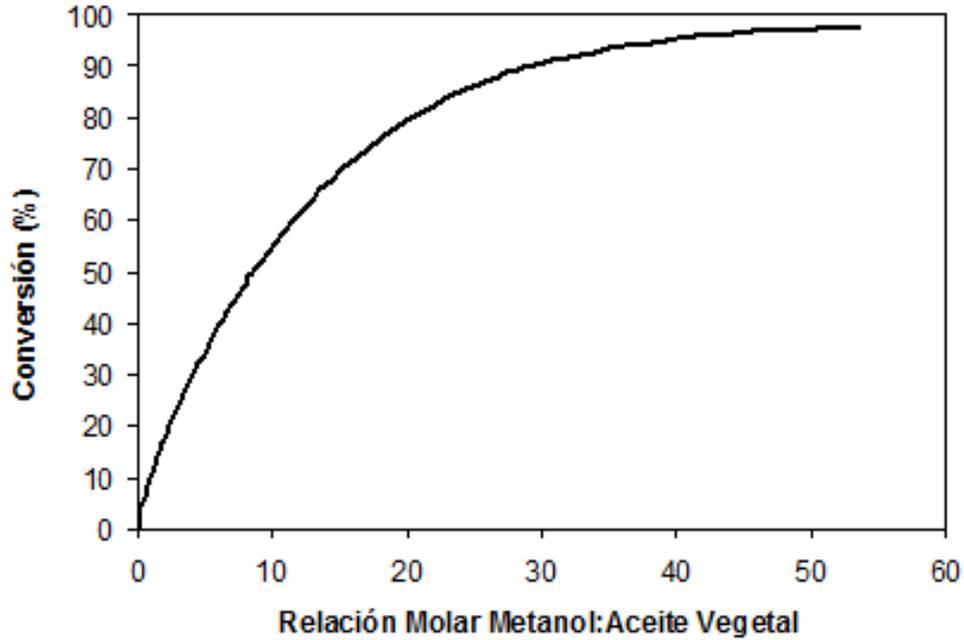


**Fig. 31:** contenido final de ésteres vs. densidad global para las muestras de productos de las experiencias con mezclas de metanol + aceite de girasol de alto oleico con relación molar Met:AG de 40:1 (■) y 25:1 (◆).

La razón por la cual se obtienen mayores conversiones con una relación molar de 40:1 respecto a 25:1 es porque al haber mayor concentración de alcohol el equilibrio se ve desplazado hacia los productos, aumentando de esta manera la conversión del triglicérido. La manera más simple de ver esto es si se considera la reacción global de transesterificación del aceite vegetal (Ec. 3) y se supone para simplificar, que el sistema se comporta idealmente.



Entonces puede escribirse la constante de equilibrio en función de la conversión del triglicérido y la concentración inicial del mismo, que es el reactivo limitante. Luego, si se grafica (colocando el valor de una constante de equilibrio hipotética) la conversión del triglicérido en función de la relación molar inicial de metanol:aceite se tendrá un comportamiento como el de la Fig. 32.



**Fig. 32:** conversión del triglicérido vs. relación molar metanol:aceite vegetal para la reacción de transesterificación mostrada en la Ec. 3, considerando sistema ideal y una temperatura y una constante de equilibrio hipotética.

Para analizar el aumento de la conversión del triglicérido para una misma relación molar cuando aumenta el valor de la densidad global debemos analizar el sistema teniendo en cuenta el alejamiento de su comportamiento del ideal y escribir su constante de equilibrio en función no de las concentraciones de los productos y reactivos, sino de sus actividades:

$$K_{eq} = \frac{a_{ME}^3 a_{Glic}}{a_{Tg} a_{Met}^3} \quad (\text{Ec. 4})$$

$K_{eq}$  : constante de equilibrio,

$a_{ME}$  : actividad del éster,

$a_{Glic}$  : actividad de la glicerina,

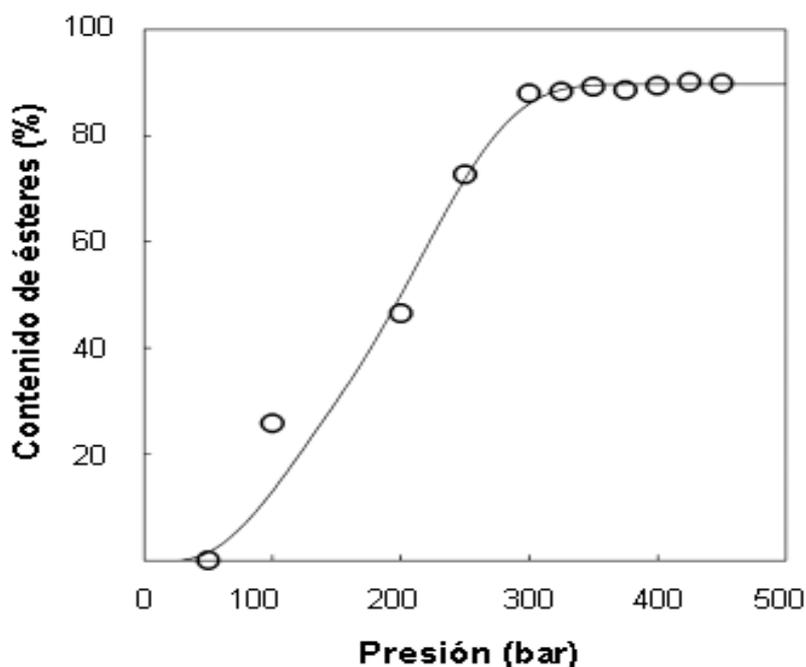
$a_{Tg}$  : actividad del triglicérido

$a_{Met}$  : actividad del metanol

Si se reemplazan las actividades de los productos y reactivos por el producto de las respectivas composiciones y coeficientes de fugacidad nos queda:

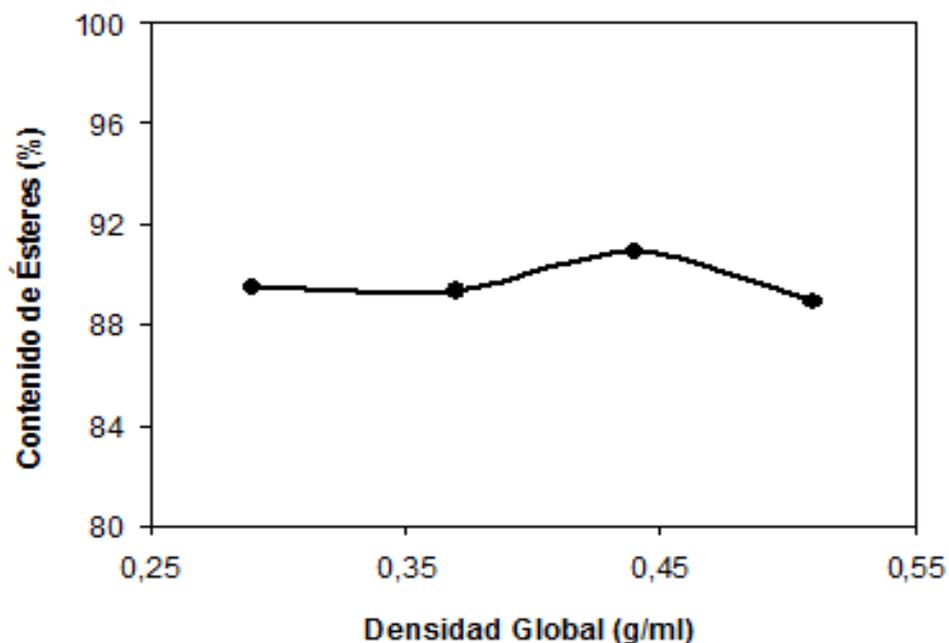
$$K_{eq} = \frac{x_{ME}^3 x_{Glic}}{x_{Tg} x_{Met}^3} \frac{\phi_{ME}^3 \phi_{Glic}}{\phi_{Tg} \phi_{Met}^3} = K_x K_\phi \quad (\text{Ec. 5})$$

Al incrementarse la densidad global para una mezcla de una dada relación molar inicial la presión final que alcanza el sistema reactivo es cada vez mayor para una misma temperatura. Entonces, la razón por la cual las composiciones de equilibrio cambian con la densidad probablemente sea por la dependencia de los coeficientes de fugacidad  $\phi_i$  con la presión. Este cambio en la relación  $K_\phi$  llevará a cambios en la relación  $K_x$  y con ello se tendrá variación en las composiciones finales de equilibrio. Hay que aclarar que en la reacción de transesterificación se forman productos intermedios (mono y diglicéridos) y por ello existen un conjunto de reacciones que no se tienen en cuenta en este análisis simplificado. El mismo comportamiento respecto de la variación de contenido final de ésteres al aumentar la densidad global fue observado por Song et al.<sup>25</sup>, quienes realizaron experiencias en un reactor batch de volumen constante con aceite de palma y metanol. Al tratar el aceite vegetal a 623 K, con un tiempo de reacción de 40 minutos y una relación molar metanol:aceite vegetal de 60:1 encontró gran variación del porcentaje final de ésteres hasta presiones de 300 bar, valor desde el cual la variación de dicho porcentaje permanecía invariante. Sus resultados se muestran en la Fig 33. Al ser un reactor de volumen constante, y al realizarse las experiencias siempre con la misma relación molar inicial, el valor de la presión es una medida indirecta de la densidad global del sistema, siendo mayor la presión cuando la densidad global es más alta.



**Fig. 33:** variación del contenido final de ésteres con presión de reacción para el sistema metanol + aceite de palma, para una relación molar metanol:aceite vegetal de 60:1 y un tiempo y temperatura de reacción de 40 minutos y 623 K. <sup>25</sup>

Las conversiones correspondientes a los ensayos isocóricos para la mezcla reactiva metanol + aceite de coco con una relación molar de 40:1 se muestran en la Fig. 34. En estos ensayos se consiguió siempre la misma conversión, cercana al 90 %, independientemente de la densidad global del sistema. Este valor de conversión podría ser aún mayor debido a que el método utilizado para cuantificar el contenido de ésteres está destinado al análisis de ésteres de cadena larga (16 a 20 átomos de carbono) ya que el éster de referencia utilizado es uno de 17 átomos de carbono (metil heptadecanoato), por lo que cabría esperar un error por defecto en el valor del contenido de ésteres ya que como se mencionó anteriormente el aceite de coco contiene ácido láurico (12 átomos de carbono) en una proporción mayor al 50 %. Cabría esperar una conversión mayor, superiores al 95 %, ya que se encontró que los aceites vegetales que contienen ácidos grasos de cadena corta en su composición suelen presentar mayor reactividad frente a los que poseen ácidos grasos de cadena larga.<sup>8,29</sup> Entonces en el caso del aceite de coco el equilibrio químico parece estar desplazado casi totalmente hacia los productos en todos los casos estudiados.



**Fig. 34:** contenido final de ésteres vs. densidad global para las muestras de productos de las experiencias con mezclas de metanol + aceite de coco con relación molar Met:AC de 40:1.

En la tabla 5 se muestran los valores de contenido de ésteres para todas las experiencias realizadas con metanol.

**Tabla 5:** contenido final de ésteres para las muestras de productos de las experiencias con metanol.

Aceite Vegetal	Relación Molar Metanol:Aceite Vegetal	Densidad Global (g/ml)	Contenido de Ésteres (%)
Girasol Alto Oleico	40:1	0,29	81,29
Girasol A.O.	40:1	0,37	86,63
Girasol A.O.	40:1	0,44	94,43
Girasol A.O.	40:1	0,51	94,45
Girasol A.O.	25:1	0,29	73,18
Girasol A.O.	25:1	0,37	74,34
Girasol A.O.	25:1	0,44	86,21
Girasol A.O.	25:1	0,51	90,58
Coco	40:1	0,29	89,49
Coco	40:1	0,37	89,39
Coco	40:1	0,44	90,95
Coco	40:1	0,51	88,96

### 4.3.2 Ensayos con Etanol

El proceso de transesterificación supercrítica también puede llevarse a cabo con etanol en reemplazo del metanol, ya que posee la ventaja de no ser una sustancia tóxica como el metanol, puede obtenerse de fuentes renovables y sus temperaturas críticas son similares. Las propiedades físicas más importantes para el etanol se resumen en la tabla 6.

En primer lugar se analizan mezclas reactivas de etanol absoluto (anhidro) + aceite de girasol de alto oleico para identificar la frontera de transición de fases y los diagramas densidad – presión – temperatura asociados. Luego se extiende el estudio a mezclas de etanol azeotrópico (medicinal) con el mismo aceite vegetal, con el objetivo de observar los efectos de la presencia de agua en el sistema reactivo. Al igual que en las experiencias con metanol, los productos finales eran recogidos de la celda de volumen constante y su contenido de ésteres era analizado mediante cromatografía gaseosa con el método analítico ya descripto anteriormente.

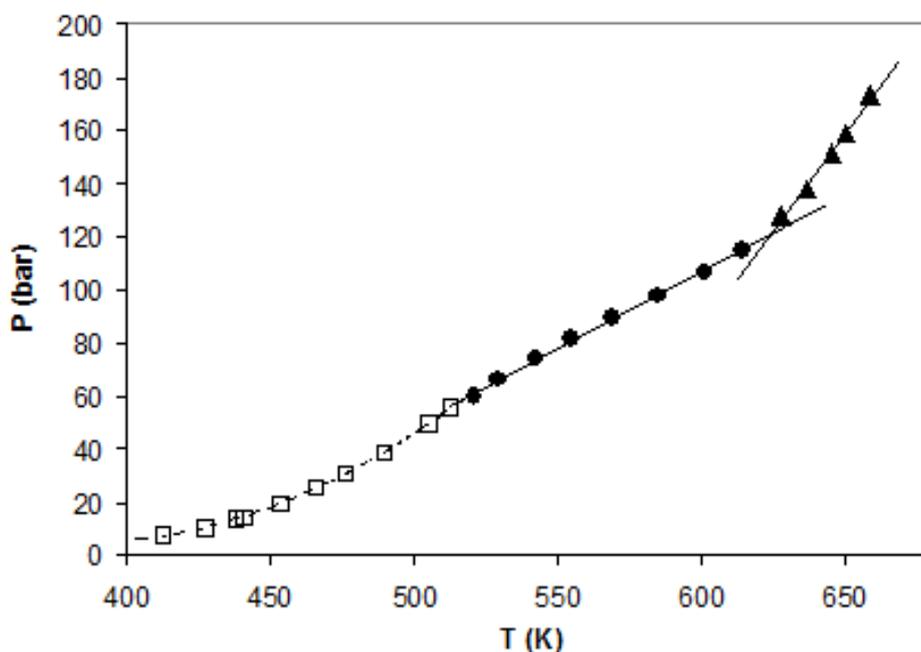
**Tabla 6:** Propiedades físicas del etanol.<sup>30</sup>

Fórmula Química	<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH</b>
Peso Molecular	<b>46,07 g/mol</b>
Densidad a 293 K	<b>0,789 g/ml</b>
Punto de Ebullición	<b>351,6 K</b>
Temperatura Crítica	<b>514 K</b>
Presión Crítica	<b>63 bar</b>
Densidad Crítica	<b>0,276 g/ml</b>

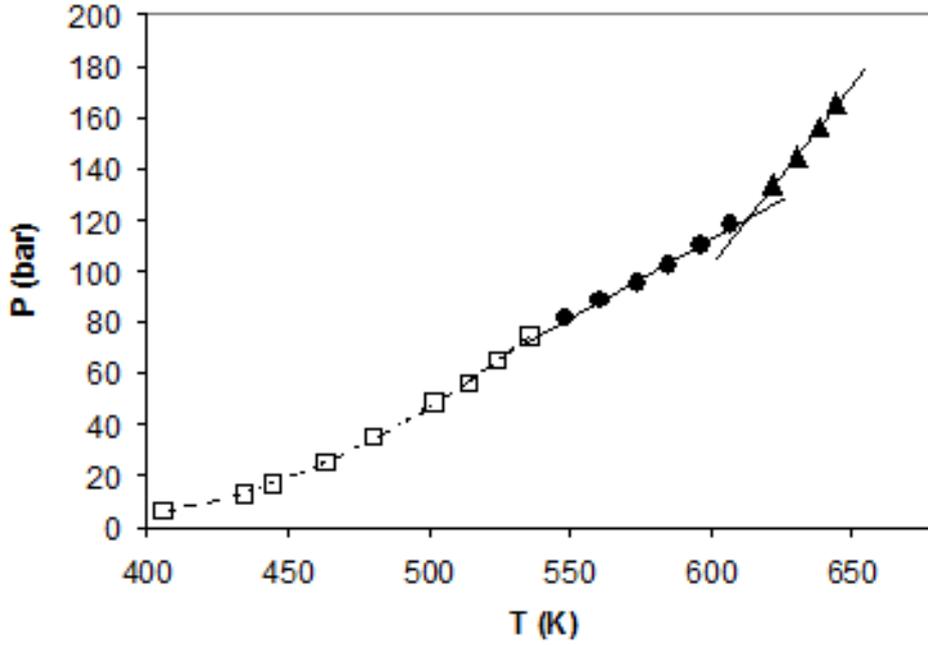
### 4.3.2.1 Sistema Etanol Absoluto + Aceite de Girasol de Alto Oleico, Relación Molar Etanol:Aceite Vegetal 40:1

Las Fig. 35 a 38 muestran los datos obtenidos para una mezcla de etanol absoluto + aceite de girasol de alto oleico, con una relación molar etanol:aceite de girasol (EAb:AG) igual a 40:1 ( $X_{\text{etanol}} = 0,976$ ), lo que equivale a un porcentaje en peso de etanol en la mezcla de 67,6 %. El peso molecular del aceite de girasol y su densidad a temperatura ambiente se informaron en la sección 4.3.1.1.

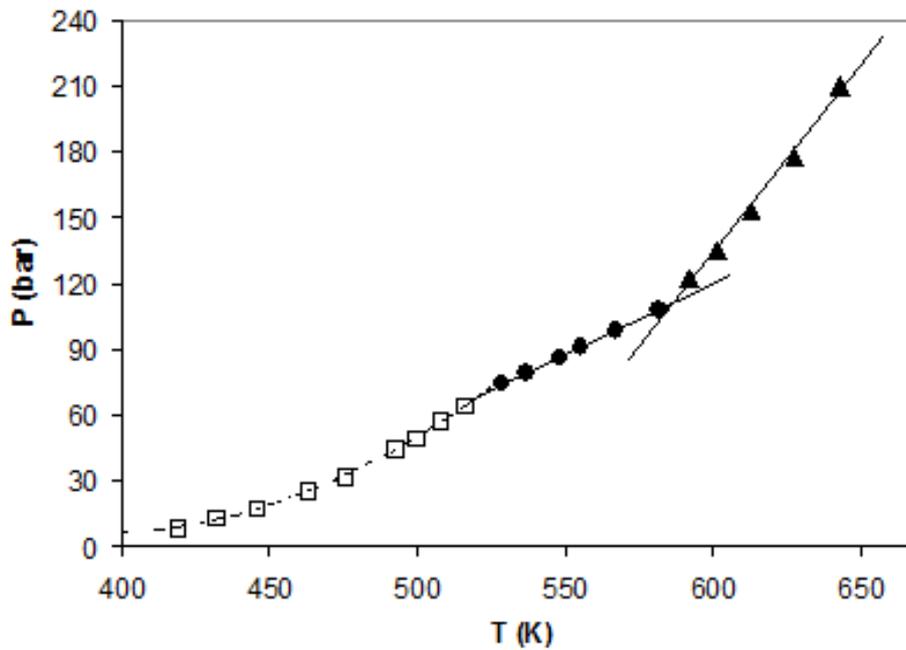
En estos diagramas se observa un comportamiento similar a las mezclas con metanol. La primera región sigue la tendencia de la presión de vapor del etanol puro pero por debajo de los valores de dicha presión de vapor. Luego de superarse la temperatura crítica del etanol comienza una primera región con una relación lineal entre presión y temperatura. Al alcanzar la temperatura de transición de fases del sistema se ve un cambio de pendiente en la isocora, y esta transición pudo observarse en todos los valores de densidad analizados, por lo cual se desprende que las densidades con las que se trabajó se encontraban alejadas de la densidad del criocondenterm.



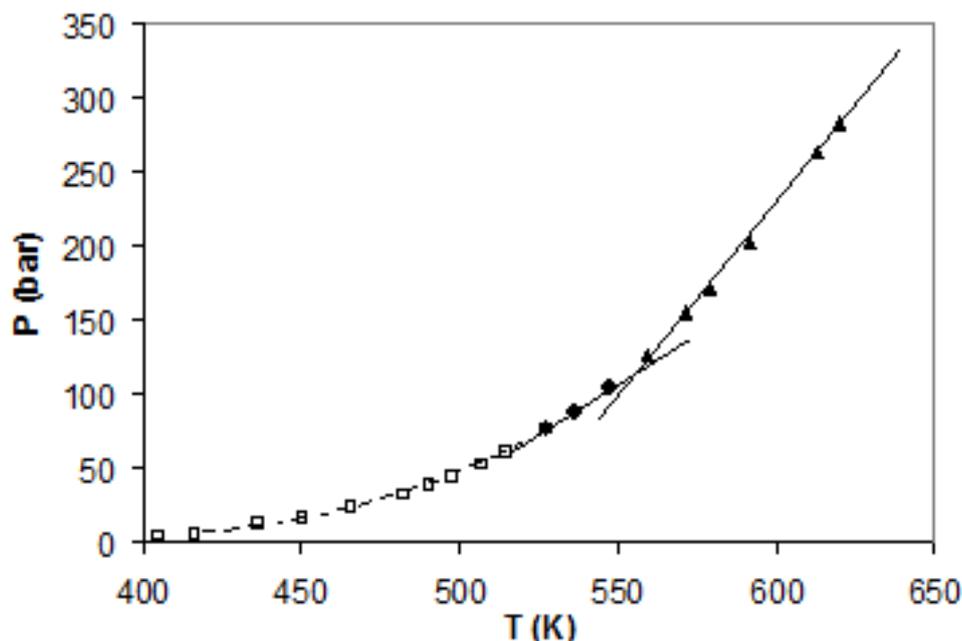
**Fig. 35:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de etanol absoluto + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar EAb:AG = 40:1; densidad global = 0,29 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (▲): Región de fase homogénea.



**Fig. 36:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de etanol absoluto + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar EAb:AG = 40:1; densidad global = 0,37 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (▲): Región de fase homogénea.

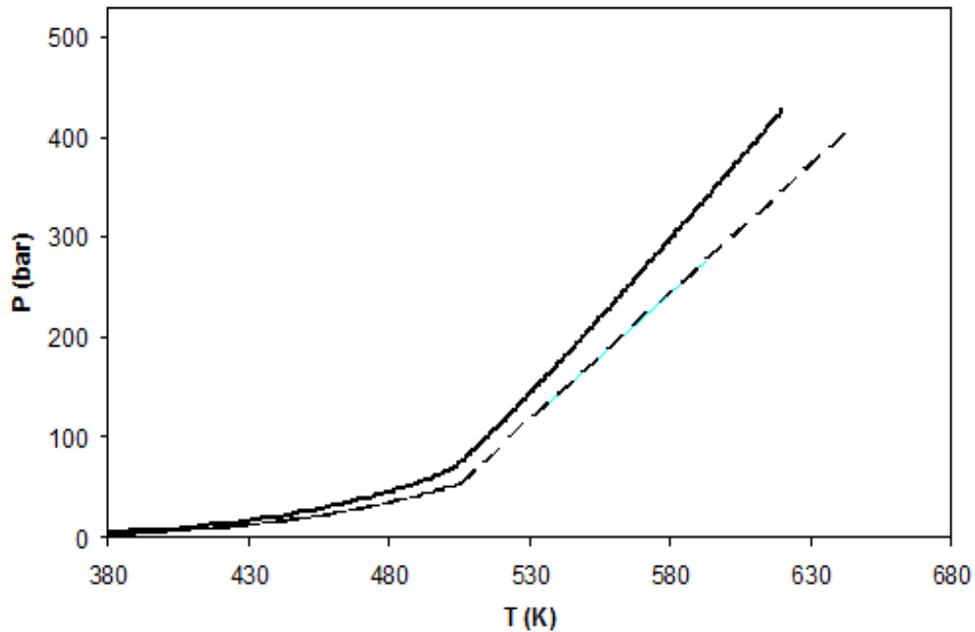


**Fig. 37:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de etanol absoluto + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar EAb:AG = 40:1; densidad global = 0,44 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (▲): Región de fase homogénea.



**Fig. 38:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de etanol absoluto + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar EAb:AG = 40:1; densidad global = 0,51 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (▲): Región de fase homogénea.

En la tabla 7 se muestran los valores para los puntos de transición para la mezcla reactiva alcohol absoluto + aceite de girasol de alto oleico con relación molar 40:1. Si se comparan estos valores con los correspondientes a la mezcla de metanol + aceite de girasol para la misma relación molar se ve que tanto los valores de temperatura como de presión de transición de fases para el sistema con etanol absoluto son menores a los que exhibe la mezcla con metanol para iguales densidades másicas. A una densidad global de 0,29 g/ml el sistema con metanol no presentaba cambios en la pendiente de la isocora, mientras que el sistema con etanol sí muestra este cambio de pendiente, a 623 K y 120 bar. Los puntos de transición para el resto de los valores de densidad fueron muy similares en ambos sistemas respecto de la temperatura, pero los valores de presión de transición que se midieron para la mezcla con etanol fueron menores. Esto puede deberse a las diferencias que presentan, a densidad global constante, los valores de presión para el etanol y el metanol puros, tal como se muestra en la Fig. 39, ya que el alcohol es el responsable principal de la presión del sistema. Esto lleva a pensar que dentro del rango de densidades estudiado es posible operar con mezclas reactivas de aceite vegetal con etanol a menores presiones, en condiciones de fase homogénea, que con mezclas que contengan metanol como alcohol reactivo.



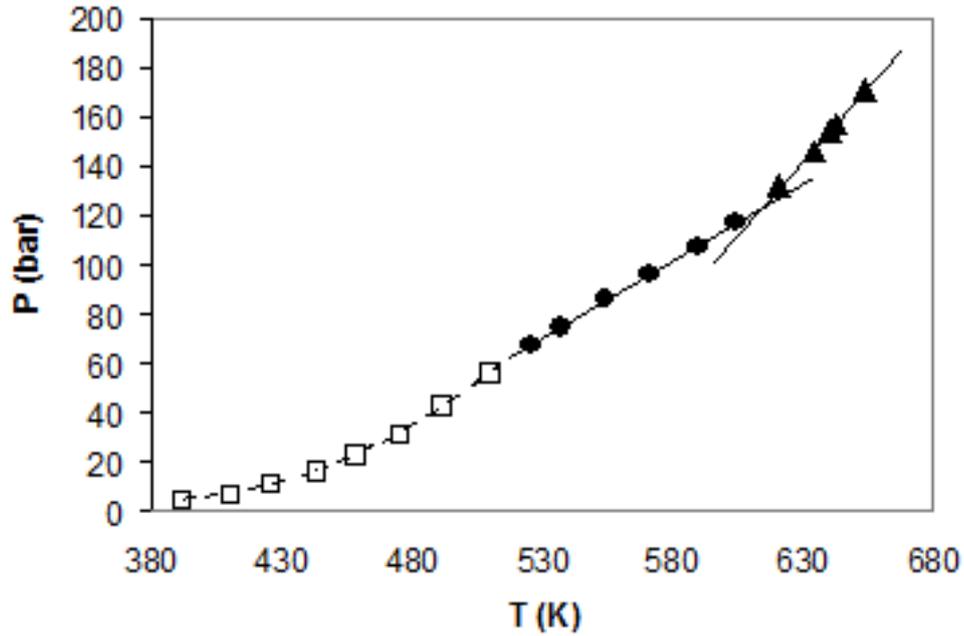
**Fig. 39:** datos de presión vs. temperatura para etanol absoluto<sup>31</sup> (línea discontinua) y metanol<sup>2</sup> (línea continua) ambos para una densidad global de 0,44 g/ml

**Tabla 7:** valores de temperatura y presión de transición de fases para diferentes densidades globales para el sistema etanol absoluto + aceite de girasol de alto oleico, relación molar EAb:AG = 40:1.

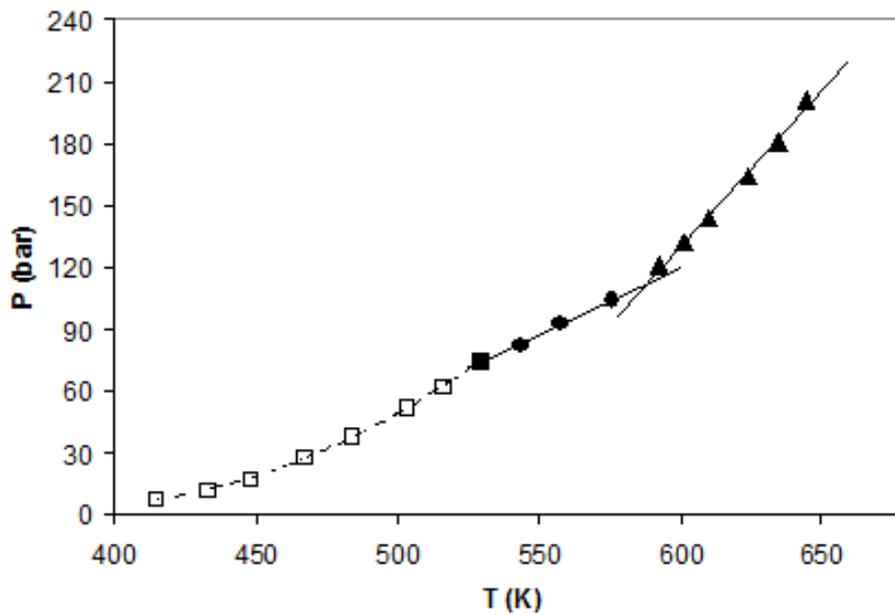
<b>Densidad (g/ml)</b>	<b>Temperatura (K)</b>	<b>Presión (bar)</b>
0,29	623	120
0,37	613	120
0,44	588	112
0,51	553	108

#### 4.3.2.2 Sistema Etanol Azeotrópico + Aceite de Girasol de Alto Oleico, Relación Molar Etanol: Aceite Vegetal 40:1

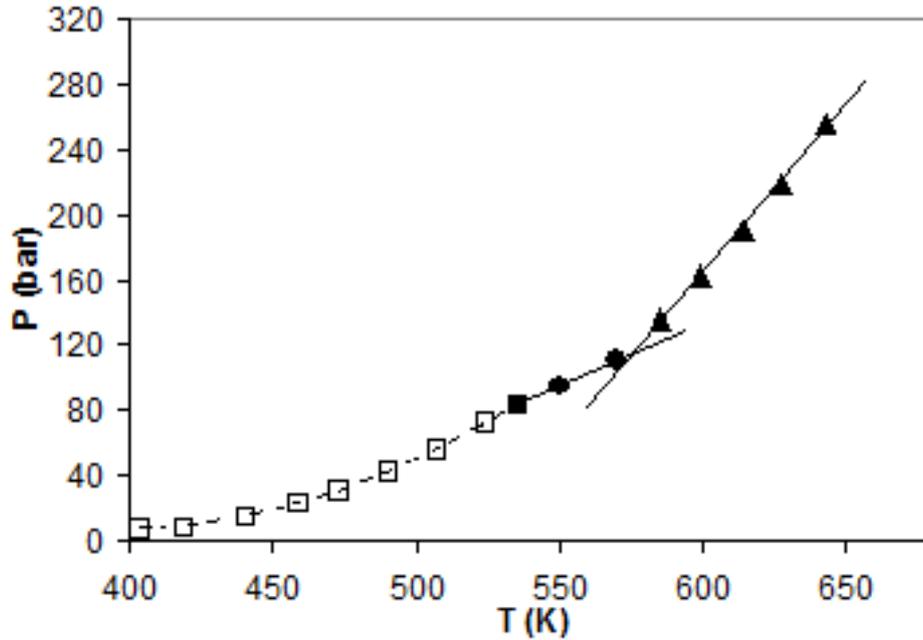
Las Fig. 40 a 44 muestran los datos obtenidos para una mezcla de etanol azeotrópico + aceite de girasol de alto oleico, con una relación molar etanol:aceite vegetal (EAz:AG) igual a 40:1 ( $X_{\text{etanol}} = 0,856$ ), lo que equivale a un porcentaje en peso de etanol en la mezcla de 65,1 %. El alcohol azeotrópico posee un 4 % de agua V/V, valor que equivale a un porcentaje en peso de agua en la mezcla reactiva de 0,037 % ( $X_{\text{agua}} = 0,123$ ). Se aclara que la relación molar se refiere siempre a moles de moléculas de etanol respecto de las de aceite vegetal, sin tener en cuenta los moles de agua.



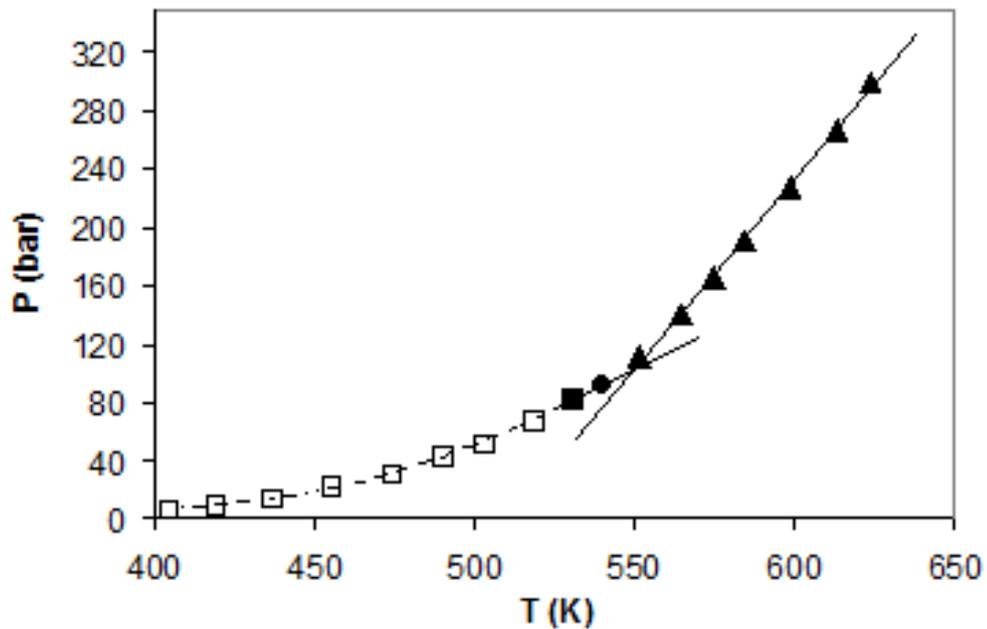
**Fig. 40:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de etanol azeotrópico + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar EAz:AG = 40:1; densidad global = 0,29 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (▲): Región de fase homogénea.



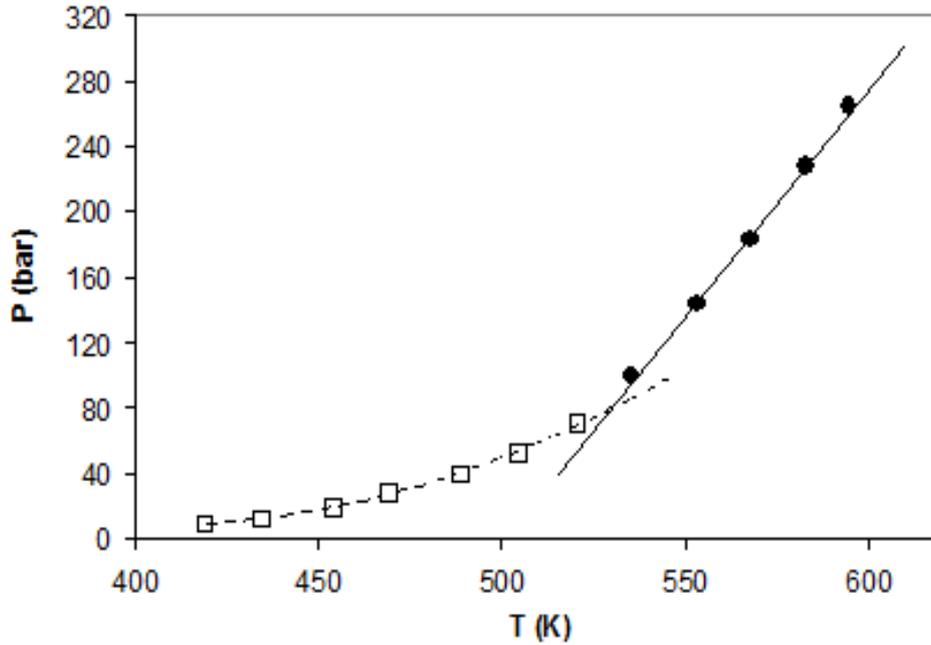
**Fig. 41:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de etanol azeotrópico + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar EAz:AG = 40:1; densidad global = 0,37 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (▲): Región de fase homogénea.



**Fig. 42:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de etanol azeotrópico + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar EAz:AG = 40:1; densidad global = 0,44 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (▲): Región de fase homogénea.



**Fig. 43:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de etanol azeotrópico + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar EAz:AG = 40:1; densidad global = 0,51 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (▲): Región de fase homogénea.



**Fig. 44:** datos de presión vs. temperatura para una mezcla de etanol azeotrópico + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar EAz:AG = 40:1; densidad global = 0,55 g/ml. (□) y (●): Equilibrio LLV y LV; (▲): Región de fase homogénea.

Al igual que la mezcla con etanol absoluto, el cambio de pendiente de las isocoras se observan en todo el rango de densidades analizado. Cuando la densidad global supera el valor de 0,51 g/ml la región lineal PT de coexistencia LV desaparece, presentándose una transición de estado heterogéneo a un estado líquido a bajas temperaturas.

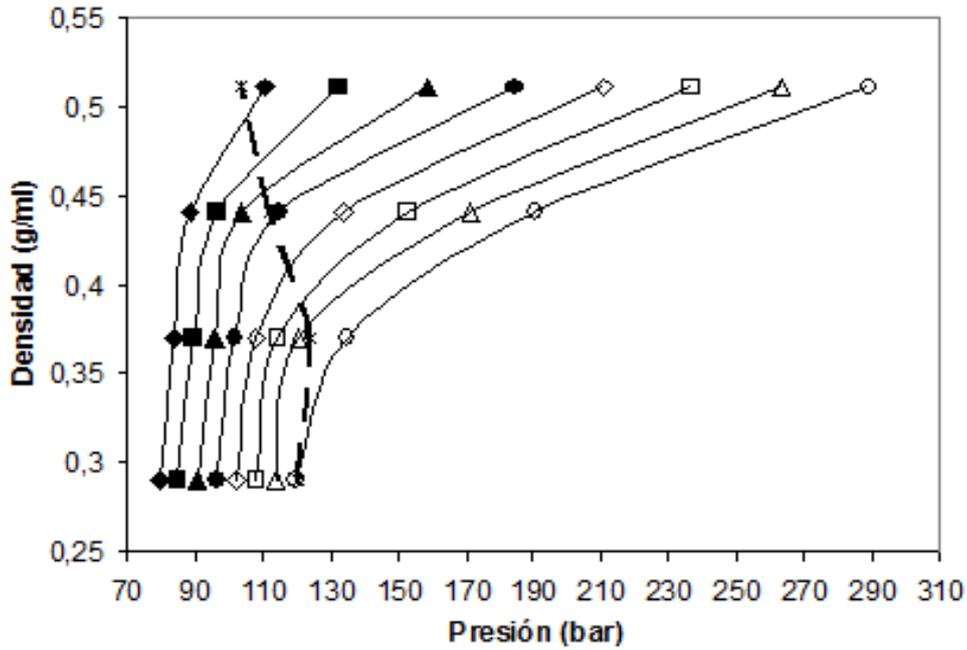
En la tabla 8 se muestran los valores de temperatura y presión de transición para la mezcla reactiva alcohol azeotrópico + aceite de girasol de alto oleico con relación molar etanol:aceite de girasol 40:1. Al comparar estos puntos de transición con los obtenidos para el sistema con etanol absoluto se observa que para una misma densidad la mezcla con etanol azeotrópico sufre un descenso en la temperatura de transición, en algunos valores de densidad más marcado que en otros, pero el valor de la presión es muy similar para ambos sistemas en todo el rango de densidades analizado. Esto implica que para una misma temperatura y densidad global, en la región de equilibrio LV, la presión de la mezcla con etanol azeotrópico sea mayor a la correspondiente con etanol absoluto.

**Tabla 8:** Valores de temperatura y presión de transición de fases para diferentes densidades globales para el sistema etanol azeotrópico + aceite de girasol de alto oleico, relación molar EAz:AG = 40:1.

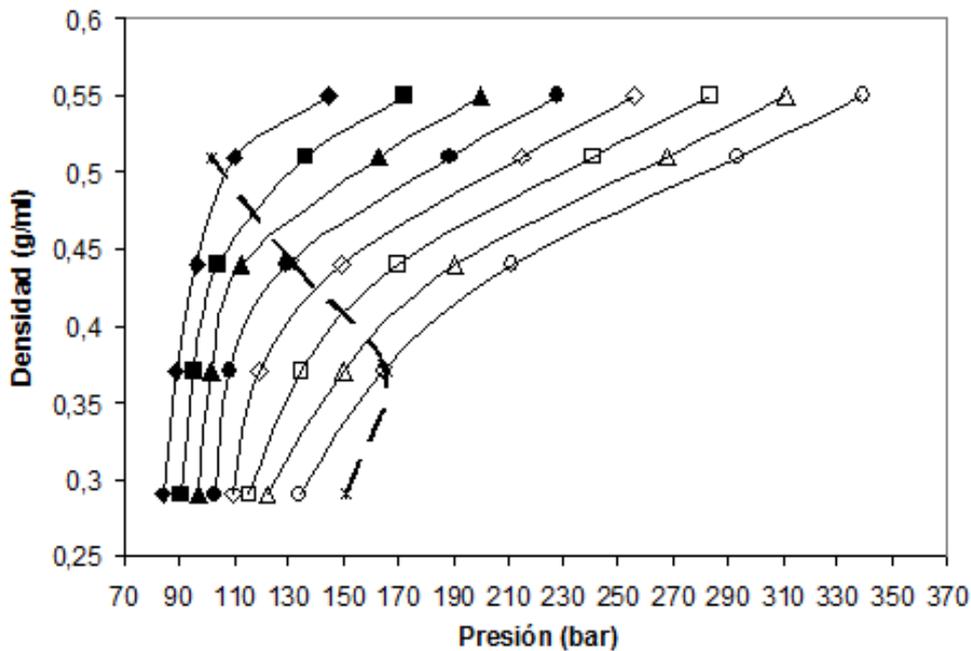
<i>Densidad (g/ml)</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>Presión (bar)</i>
0,29	615	121
0,37	588	115
0,44	576	113
0,51	548	100
0,55	528	75

#### 4.3.2.3. Cálculo de Tiempos de Residencia

En la s Fig. 45 y 46 se muestran las relaciones entre densidad global y presión para diferentes temperaturas obtenidas en los experimentos para mezclas reactivas de etanol absoluto + aceite de girasol de alto oleico y etanol azeotrópico con el mismo aceite, ambos con relación molar etanol:aceite de girasol de 40:1. En los diagramas, la línea discontinua separa la región heterogénea (coexistencia LV) de la homogénea. Estos gráficos se utilizan entonces para el cálculo de tiempos de residencia de las mezclas antedichas en reactores continuos que operen en los rangos de presión, temperatura y densidad estudiados. Claramente puede apreciarse que luego de cruzar la frontera de transición de fases es necesario elevar mucho más la presión a temperatura constante para conseguir un incremento dado en el valor de la densidad global. De la misma manera, al cruzar dicha frontera, si se trabaja a densidad constante, un cambio ascendente en la temperatura se traducirá en un gran incremento de la presión del sistema por encontrarse éste en una condición de una única fase densa.



**Fig. 45:** densidad global vs. presión para una mezcla reactiva de etanol absoluto + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar EAb:AG = 40:1; (◆): 553 K; (■): 563 K ; (▲):573 K; (●): 583 K; (◇): 593 K; (□): 603 K; (△): 613 K; (○): 623 K.



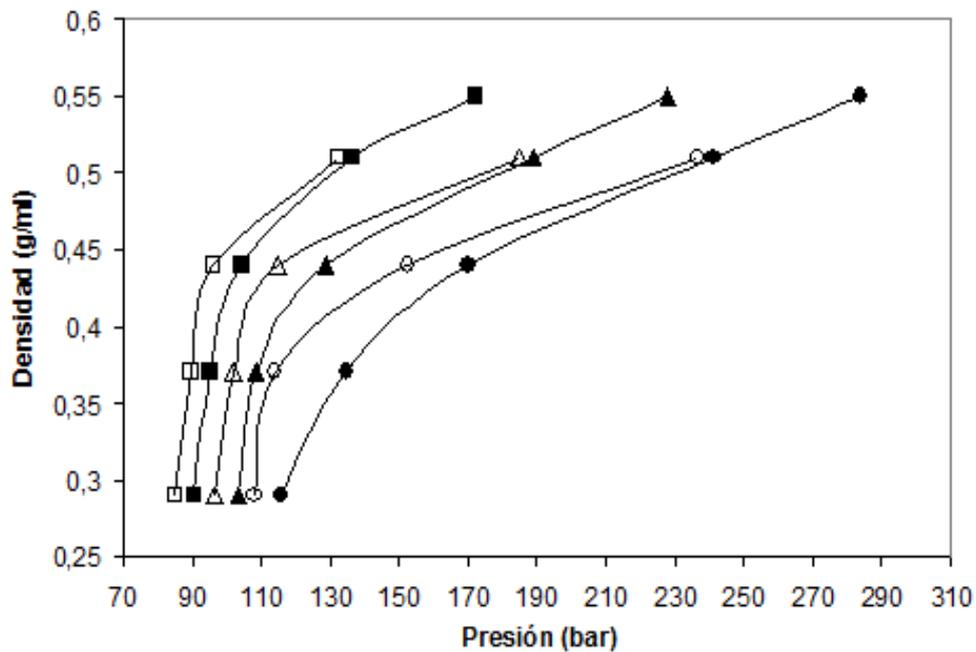
**Fig. 46:** densidad global vs. presión para una mezcla reactiva de etanol azeotrópico + aceite de girasol de alto oleico. Relación molar EAz:AG = 40:1; (◆): 553 K; (■): 563 K ; (▲):573 K; (●): 583 K; (◇): 593 K; (□): 603 K; (△): 613 K; (○): 623 K.

#### 4.3.2.4 Influencia de la Presencia de Agua en las Propiedades Volumétricas de las Mezclas Reactivas

En la Fig. 47 se comparan las relaciones de densidad global vs presión para tres temperaturas diferentes de las mezclas de etanol absoluto + aceite de girasol y etanol azeotrópico + aceite de girasol, ambas con relaciones molares etanol:aceite de girasol de 40:1. Por lo que puede observarse, el efecto de pequeñas cantidades de agua en la mezcla para valores de densidad, temperatura y relación molar constantes es la de incrementar levemente la presión del sistema. La total miscibilidad del etanol absoluto con el aceite de girasol se da a los 346,5 K, mientras que para el etanol azeotrópico esta temperatura es de 383 K. Esto se da por la baja afinidad del agua con el aceite vegetal. La mezcla con etanol azeotrópico tendrá una mayor fracción molar de las especies volátiles (etanol + agua) y además el agua se encontrará mayoritariamente en la fase vapor cuando exista equilibrio LV, que es rica en etanol, y a eso podría deberse la razón del incremento de la presión en esta zona. Cuando se alcanza homogeneidad en ambos sistemas las diferencias de presión podrían deberse a que, como se dijo anteriormente, para mantener la relación molar de etanol:aceite vegetal fija cuando se agrega agua a la mezcla, la proporción molar del aceite disminuye y se incrementan el número de moles totales de las especies más volátiles, lo cual produce un aumento de la presión del sistema. Este fenómeno es similar a lo que ocurre cuando se incrementa la relación molar del alcohol en la mezcla, analizado ya en la sección 4.3.1.4.2 en los experimentos con metanol como alcohol reactivo.

Cuando la densidad global supera el valor de 0,51 g/ml estas diferencias se anulan y, si se extrapolan los datos para el etanol absoluto hacia presiones más altas, pareciera que el fenómeno se invierte, dando lugar a mayores valores de presión cuando se trata de mezclas sin contenido de agua para una misma temperatura, densidad global y relación molar de mezcla. Entonces, a densidades globales menores que 0,51 g/ml, para una misma temperatura y relación molar inicial, operar el reactor con una mezcla que contenga etanol azeotrópico requerirá de presiones más elevadas que si la mezcla tiene etanol absoluto como alcohol reactivo. Superando ese valor de densidad parecería suceder lo contrario, pero como se ve en la Fig. 47 llevar el sistema a una densidad mucho mayor a 0,5 implica presiones muy altas que hacen que el proceso se torne poco práctico.

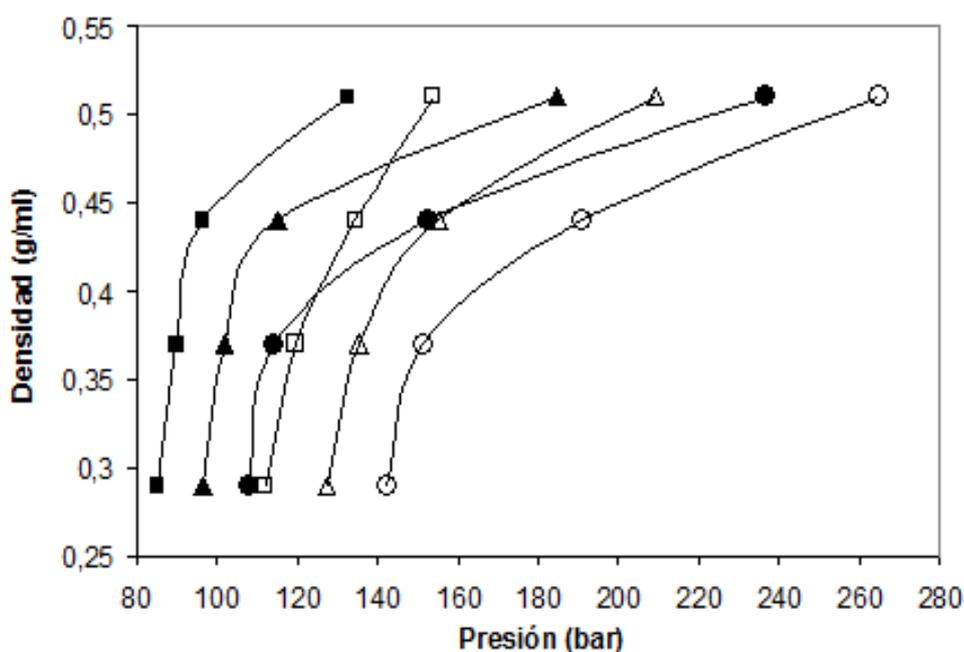
Al comparar las tablas 7 y 8 se observa que las temperaturas de transición para las mezclas que contenían etanol azeotrópico mostraron un descenso en tales temperaturas para una densidad global dada. Esto puede explicarse si se tiene en cuenta que como se mencionó en los párrafos anteriores, para una misma temperatura y densidad global, la presión del sistema que contiene agua en su composición es siempre mayor respecto se las que no la contienen en la región LV. Este aumento de la presión facilitará la disolución tanto del etanol como del agua de la fase vapor en la fase líquida rica en aceite vegetal, aumentando la capacidad de expansión del volumen de esta fase pesada y provocando una transición hacia una única fase del sistema a menores temperaturas.



**Fig. 47:** comparación de valores de densidad global vs. presión entre una mezcla de etanol absoluto + aceite de girasol de alto oleico (marcadores sin relleno) y etanol azeotrópico + aceite de girasol de alto oleico (marcadores rellenos), ambos con relación molar alcohol:aceite vegetal = 40:1. (□) y (■): 563 K ; (△) y (▲): 583 K; (○) y (●): 603 K.

### 4.3.2.5 Comparación de Propiedades Volumétricas entre Mezclas Reactivas con Metanol y Etanol

La Fig. 48 compara las mezclas reactivas de metanol + aceite de girasol y etanol absoluto + aceite de girasol, ambas con una relación molar alcohol:aceite de girasol de 40:1.



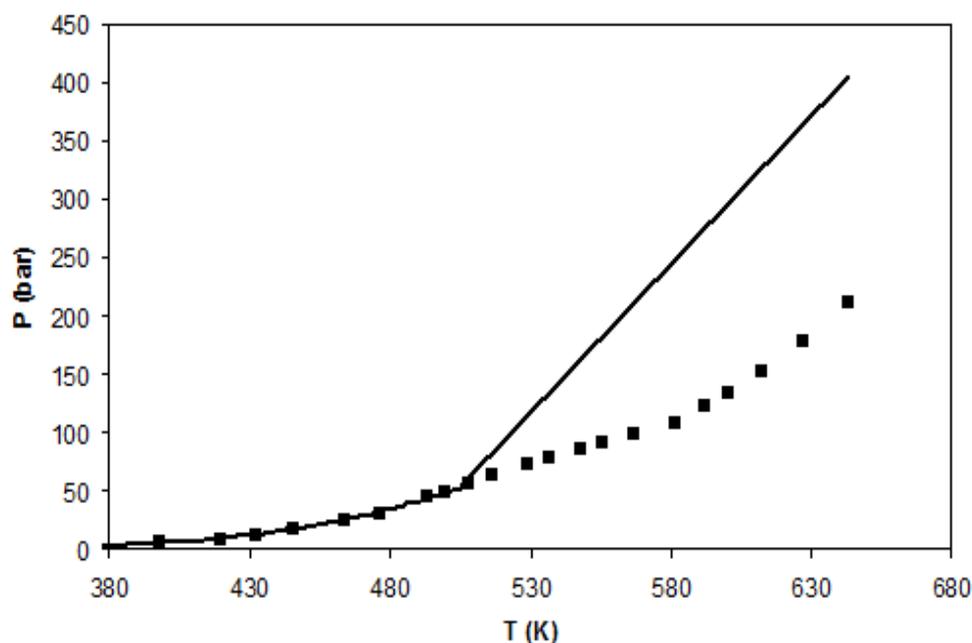
**Fig. 48:** comparación de valores de densidad global vs. presión entre una mezcla de etanol absoluto + aceite de girasol de alto oleico (marcadores rellenos) y metanol + aceite de girasol de alto oleico (marcadores sin relleno), ambos con relación molar alcohol:aceite vegetal = 40:1. (□) y (■): 563 K ; (△) y (▲): 583 K; (○) y (●): 603 K.

En este gráfico es notable la diferencia de presión entre ambos sistemas para una misma densidad global y una misma temperatura. En la región de coexistencia LV este fenómeno puede explicarse si se tienen en cuenta dos efectos presentes. En primer lugar se tiene que la presión de vapor del etanol puro es siempre menor a la del metanol para una densidad global másica dada, tanto en la región de equilibrio LV como en la región de una sola fase. Esto se mostró en la Fig. 39. En segundo lugar, el etanol posee una mayor afinidad con el aceite vegetal que el metanol, razón por la cual, cuando existe equilibrio LV, el etanol tendrá una mayor tendencia a permanecer en la fase líquida, disminuyendo así la fracción vaporizada de la mezcla y presentando de esta manera un valor de presión menor que si se trata de una mezcla con metanol, ya que este último

posee una tendencia a permanecer en la fase vapor por su menor afinidad con la fase líquida rica en aceite vegetal. La temperatura de total miscibilidad del etanol absoluto con aceite de girasol se da a los 345,6 K, mientras que para el metanol esa temperatura asciende a 412 K. En el caso de las diferencias de los valores de presión para ambos sistemas en la región de homogeneidad el aumento de la presión en el sistema con metanol se debe principalmente a que se están comparando las mezclas para una misma densidad global (además de una misma temperatura), y hay que tener en cuenta que esta densidad es másica, por lo tanto habrá diferencias en el número total de moles debido a los distintos pesos moleculares de los alcoholes. Por ejemplo, en el caso particular de las mezclas que se comparan en esta sección (relación molar alcohol:aceite de girasol 40:1), las mezclas con metanol poseen casi un 26 % más de moles que las mezclas con etanol absoluto si se comparan a cualquier valor de densidad global másica.

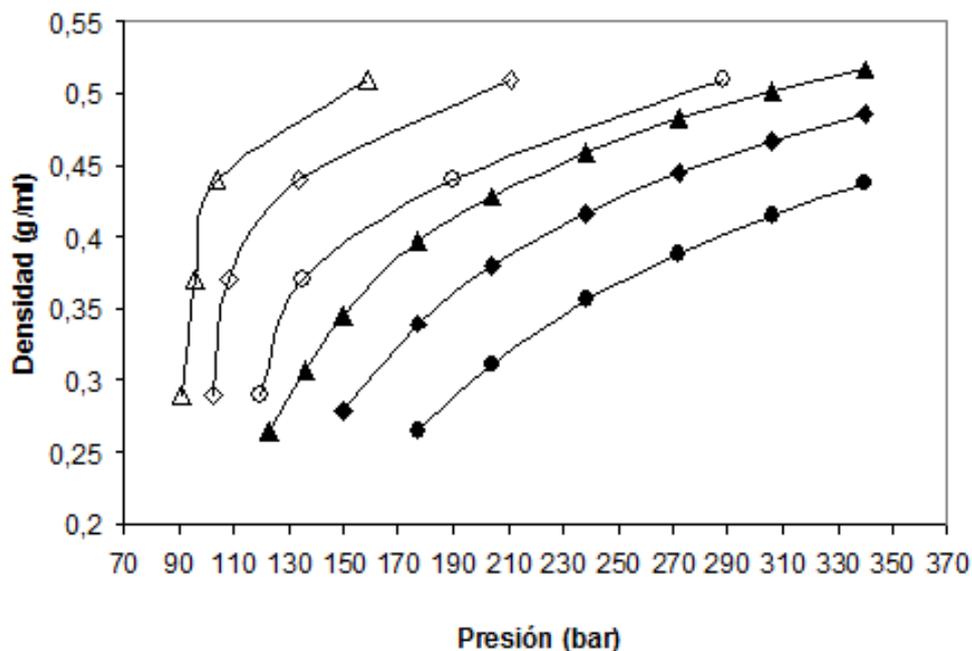
#### **4.3.2.6 Errores en la Estimación del Tiempo de Residencia para Mezclas con Etanol Absoluto y Azeotrópico**

En esta sección se llevará a cabo el mismo análisis que se realizó para las mezclas reactivas con metanol como alcohol reactivo. Se comienza comparando la relación presión – temperatura – densidad entre una mezcla con etanol absoluto con los valores correspondientes al alcohol puro para una determinada densidad global. En la Fig. 49 se muestra un diagrama presión vs temperatura obtenido de la experiencia realizada para una mezcla etanol absoluto + aceite de girasol con una relación molar 40:1 y para etanol puro, ambos para una densidad global de 0,44 g/ml. Como puede apreciarse, los valores de presión para la mezcla y para el etanol puro coinciden a temperaturas bajas, inferiores a la temperatura crítica del etanol. Por encima de esta temperatura, que es cuando comienza a reaccionar el sistema, la presión del etanol puro es ampliamente superior a la que exhibe la mezcla. En el caso de las mezclas que contienen etanol azeotrópico el comportamiento es similar al mostrado en la Fig. 49, incrementándose las diferencias en los valores de presión luego de la temperatura crítica del etanol.

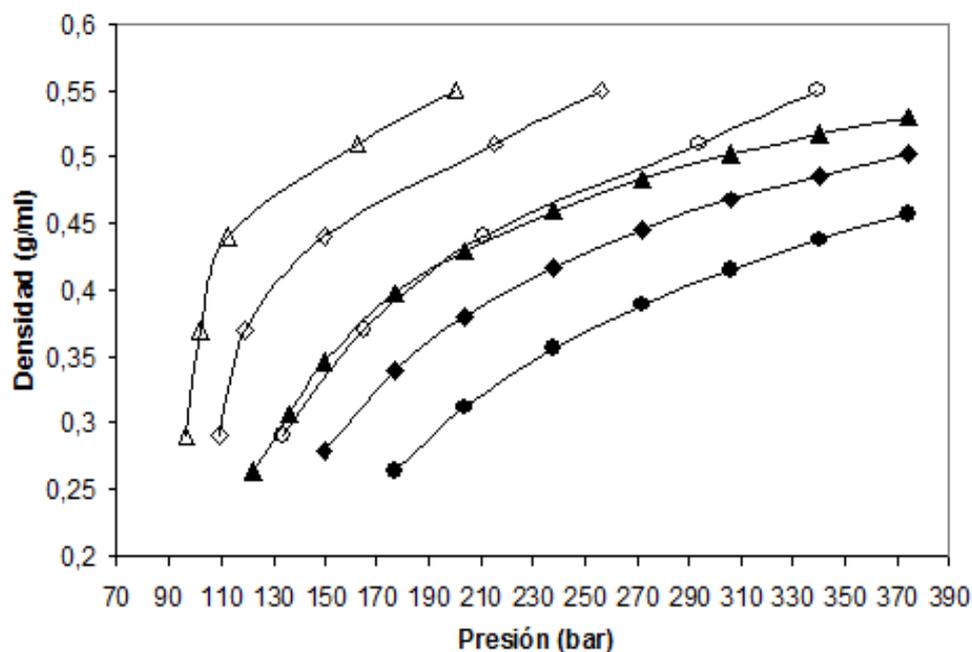


**Fig. 49:** datos de presión vs. temperatura para etanol puro<sup>31</sup> (línea continua) y una mezcla de etanol absoluto + aceite de girasol alto oleico de relación molar EAb:AG = 40:1 (◆), ambos con una densidad global = 0,44 g/ml

En las Fig. 50 y 51 se muestran las diferencias en los valores de densidad que exhiben las mezclas de aceite de girasol de alto oleico con etanol absoluto y etanol azeotrópico, respectivamente, para una relación molar de etanol:aceite de girasol igual a 40:1, para un amplio rango de presión y para tres temperaturas diferentes, que son comúnmente utilizadas en el proceso de transesterificación supercrítica de aceites vegetales. Ambos gráficos muestran claramente que las diferencias de densidades entre las mezclas reactivas y el etanol puro en los rangos de temperatura y presión estudiados son significativas, lo cual implica que el error cometido cuando se supone que las propiedades volumétricas de las mezclas reactivas mencionadas pueden aproximarse a las propiedades del alcohol puro para el cálculo del tiempo de residencia de reactores supercríticos, debido a la elevada relación molar entre el alcohol y el aceite vegetal, es muy grande. Para un valor de presión y temperatura constante, la densidad másica de la mezcla reactiva, ya sea que contenga etanol absoluto o azeotrópico, siempre será mucho mayor al valor de densidad exhibido por el etanol puro.



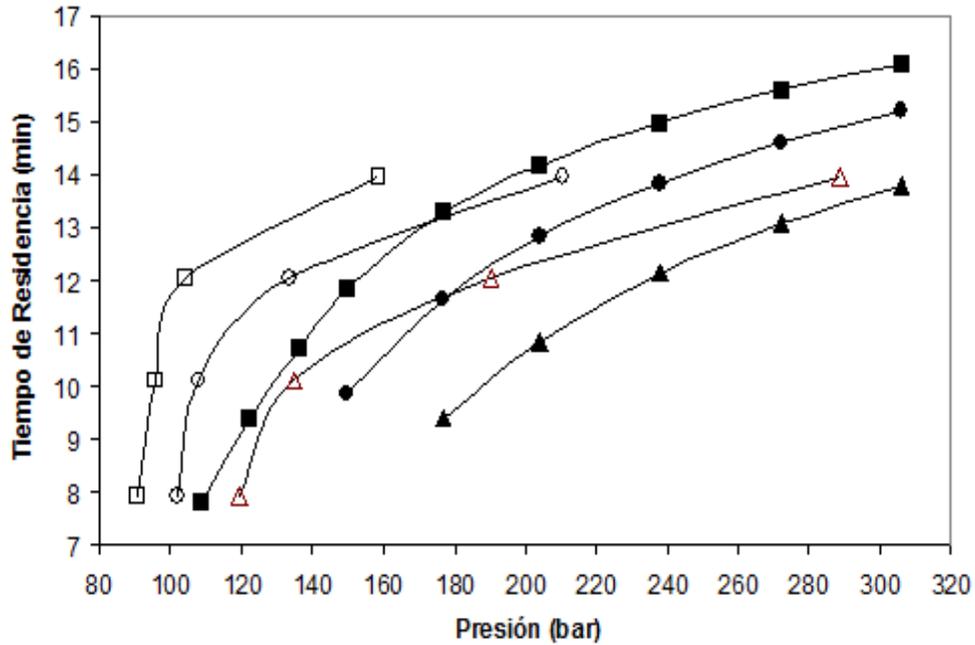
**Fig. 50:** comparación de datos de densidad global vs. presión para etanol puro<sup>31</sup> (marcadores rellenos) y para una mezcla de etanol absoluto + aceite de girasol de alto oleico con relación molar EAb:AG de 40:1 (marcadores sin relleno). ( $\triangle$ ) y ( $\blacktriangle$ ): 573 K; ( $\diamond$ ) y ( $\blacklozenge$ ): 593 K; ( $\circ$ ) y ( $\bullet$ ): 623 K.



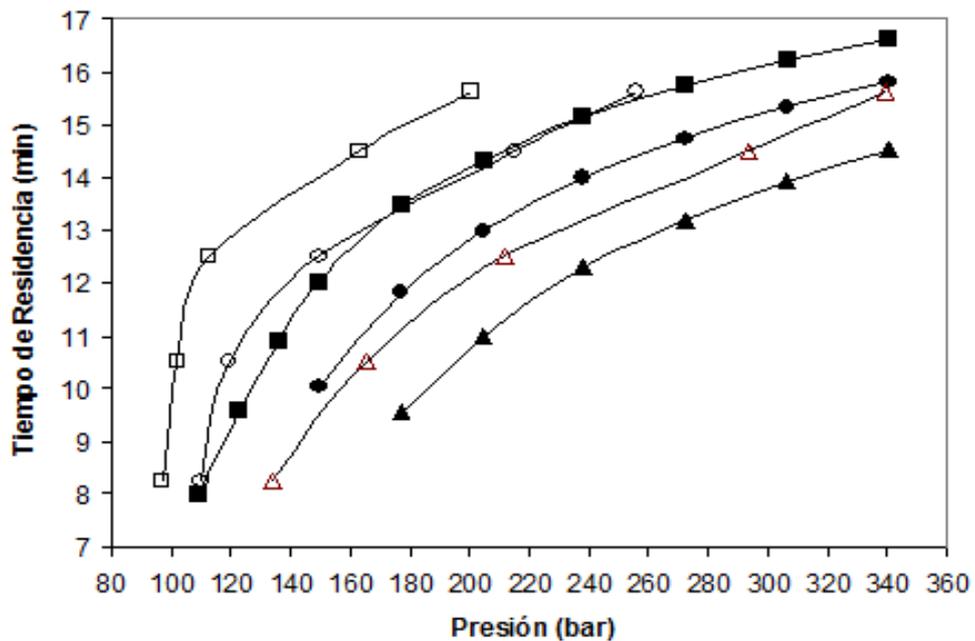
**Fig. 51:** comparación de datos de densidad global vs. presión para etanol puro<sup>31</sup> (marcadores rellenos) y para una mezcla de etanol azeotrópico + aceite de girasol de alto oleico con relación molar EAz:AG de 40:1 (marcadores sin relleno). ( $\triangle$ ) y ( $\blacktriangle$ ): 573 K; ( $\diamond$ ) y ( $\blacklozenge$ ): 593 K; ( $\circ$ ) y ( $\bullet$ ): 623 K.

En el caso de que la estimación del tiempo de residencia se realice con la Ec. 1, en donde se supone que la mezcla reactiva es una mezcla ideal, y calcula el flujo volumétrico total como la suma de los flujos volumétricos por separado, y además desprecia el cambio de densidad del aceite vegetal con la temperatura, también se estaría cometiendo un error considerable para las mezclas de etanol absoluto o azeotrópico con aceite de girasol de alto oleico para una relación molar de 40:1. En la Fig. 52 se compara el tiempo de residencia calculado por la Ec. 1 para un flujo volumétrico y un volumen de reactor hipotético (la densidad del etanol a las diferentes temperaturas se obtuvieron de Lo y Stiel<sup>31</sup>) y el tiempo de residencia calculado con las densidades de mezcla experimentales, para varias temperaturas (573, 593 y 623 K) y varios valores de presión, para el sistema etanol absoluto + aceite de girasol de alto oleico con relación molar 40:1. Puede apreciarse en esta figura los tiempos de residencia calculados con la Ec. 1 difieren ampliamente respecto de los calculados con los valores de densidad de mezcla experimentales a presiones bajas. El tiempo de residencia calculado con la densidad experimental siempre es mayor a la ideal para una presión y una temperatura constante determinada. Esa diferencia tiende a disminuir a medida que la presión se incrementa y comienza a ser una buena aproximación una vez superados los 230 bar, con errores menores al 10 % para las temperaturas que se muestran en el gráfico. Sin embargo como se mencionó en otros casos los valores de presión muy altos transforman al proceso en poco viable económicamente.

En la Fig. 53 se muestran los tiempos de residencia calculados con la Ec. 1 frente a los calculados con los valores experimentales de densidad de la mezcla de etanol azeotrópico + aceite de girasol de la misma manera que en la Fig. 52. Para el cálculo del flujo volumétrico ideal se tuvo en cuenta el caudal de agua y su cambio de densidad con la temperatura, datos extraídos del NIST.<sup>2</sup> En este caso la tendencia muestra que los tiempos de residencia calculados con la de la Ec.1 presentan un error elevado en todo el rango de presión analizado para las temperaturas mostradas. Dicho error tiende a disminuir con el aumento de la temperatura y de la presión, pero sigue siendo significativo a 593 K, temperatura por encima de la cual podría comenzar un proceso de degradación de los ésteres, disminuyendo de esta manera la productividad del proceso.



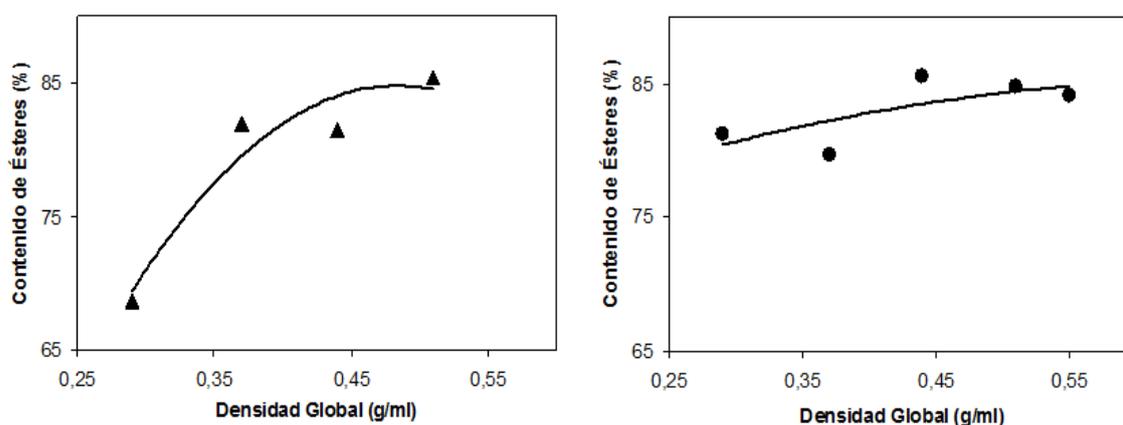
**Fig. 52:** tiempos de residencia calculados con datos de densidades experimentales (marcadores sin relleno) y con la Ec. 1 (marcadores rellenos) para una mezcla de etanol absoluto + aceite de girasol de alto oleico con relación molar EAb:AG de 40:1. (□) y (■): 573 K; (○) y (●): 593 K; (△) y (▲): 623 K.



**Fig. 53:** tiempos de residencia calculados con datos de densidades experimentales (marcadores sin relleno) y con la Ec. 1 (marcadores rellenos) para una mezcla de etanol azeotrópico + aceite de girasol de alto oleico con relación molar EAz:AG de 40:1. (□) y (■): 573 K; (○) y (●): 593 K; (△) y (▲): 623 K.

### 4.3.2.7 Influencia de la Densidad Global y la Presencia de Agua en el Contenido Final de Ésteres

Al igual que en las experiencias realizadas con las mezclas con metanol, al final de cada uno de los experimentos realizados en la celda de volumen constante se recogían los productos de reacción del sistema etanol absoluto o azeotrópico con aceite de girasol para determinar su contenido de ésteres mediante cromatografía gaseosa. Los resultados de la conversión de triglicérido en función de la densidad global para las mezclas de etanol absoluto + aceite de girasol de alto oleico y etanol azeotrópico + aceite de girasol de alto oleico, ambos sistemas con una relación molar inicial 40:1, se muestran en la Fig. 54.



**Fig. 54:** contenido final de ésteres vs. densidad global para las muestras de productos de las experiencias con mezclas de etanol absoluto + aceite de girasol de alto oleico (▲) y etanol azeotrópico + aceite de girasol de alto oleico (●), ambos con relación molar alcohol:aceite vegetal de 40:1.

En este caso, el contenido de ésteres final fue muy similar tanto para las mezclas con etanol absoluto como para las que contenían alcohol azeotrópico. Solamente exhibieron una diferencia importante en el contenido de ésteres cuando la densidad global fue de 0,29 g/ml. Las mezclas con etanol absoluto se vio afectada negativamente en este valor bajo de densidad global. Sin embargo superado dicho valor el contenido de ésteres oscilaba entre 80 y 85 % para ambas mezclas. Es importante señalar que en todos los casos se trata de conversiones obtenidas a largos tiempos de reacción, superiores a las 3 horas lo que puede afectar el rendimiento por causa de una degradación parcial de los esterres.

En el capítulo 2 se vio que era posible llegar a un contenido final de ésteres de 97,5 % en la muestra de biodiesel luego de un proceso de transesterificación supercrítica con etanol absoluto en un reactor batch a una temperatura de 592 K, 22 minutos de tiempo de reacción y una relación molar inicial etanol:aceite vegetal de 39:1. Sin embargo en las experiencias de medición de densidades no se pudo superar el 85 % de contenido de ésteres. Esto se debe a que, tal como se concluyó en el capítulo 2, la combinación de altas temperaturas y altos tiempos de reacción tiene un efecto negativo en el contenido final de ésteres, probablemente debido a procesos de degradación de los mismos. Esta podría ser la razón por la cual no se observa ninguna tendencia en el contenido de ésteres y la oscilación de este valor a medida que la densidad global es incrementada.

La tabla 9 brinda los valores de contenido de ésteres para las muestras de las experiencias con aceite de girasol de alto oleico y etanol absoluto o azeotrópico, todas con una relación molar inicial alcohol:aceite de girasol igual a 40:1.

**Tabla 9:** contenido final de ésteres para las muestras de productos de las experiencias con aceite de girasol de alto oleico y etanol absoluto o etanol azeotrópico.

<b>Alcohol</b>	<b>Densidad Global (g/ml)</b>	<b>Contenido de Ésteres (%)</b>
Etanol Absoluto	0,29	68,70
Etanol Absoluto	0,37	81,92
Etanol Absoluto	0,44	81,44
Etanol Absoluto	0,51	85,39
Etanol Azeotrópico	0,29	81,26
Etanol Azeotrópico	0,37	79,68
Etanol Azeotrópico	0,44	85,53
Etanol Azeotrópico	0,51	84,75
Etanol Azeotrópico	0,55	84,14

## 4.4 Conclusiones

Mediante la implementación de un método isocórico es posible identificar puntos de transición de fases para mezclas reactivas de alcohol y aceite vegetal para la producción de biodiesel a altas presiones y temperaturas a través de los cambios de pendientes de las isocoras en los gráficos presión vs temperatura para una composición inicial y densidad global fijas.

El incremento de la relación molar, a una densidad global y temperatura constante del sistema, se traduce en un desplazamiento hacia valores mayores de presión ya que cuando se aumenta la relación molar también se está incrementando el número de moles por unidad de masa de mezcla debido a la gran diferencia de peso molecular entre el alcohol y el triglicérido. También se desplaza la temperatura de transición hacia valores menores ya que el aumento de la presión del sistema promueve la disolución de la fase vapor en la fase líquida, aumentando su capacidad de expansión volumétrica con la temperatura y alcanzando de esta manera un estado homogéneo a menores temperaturas.

Los sistemas reactivos que poseen triglicéridos con una composición mayoritaria de ácidos grasos de cadena corta presentarán, a densidad global constante, temperaturas de transición de fases menores que las correspondientes a triglicéridos con mayor proporción de ácidos grasos de cadena larga en su composición. Este desplazamiento hacia menores temperaturas de los puntos de transición se explica teniendo en cuenta la incidencia del peso molecular del aceite a temperaturas superiores a la crítica del metanol. Mientras menor sea el peso molecular del triglicérido presente en la mezcla, menor será la temperatura de transición del sistema para una relación molar y densidad global determinada.

El efecto de pequeñas cantidades de agua en la mezcla reactiva de aceite de girasol alto oleico y etanol para valores de densidad, temperatura y relación molar inicial constantes es la de incrementar la presión del sistema, debido esto al aumento del número de moles de las especies más volátiles presentes en la mezcla. También se produce un desplazamiento de temperatura de transición de fases hacia menores valores de temperatura, causado por el aumento de la miscibilidad entre las fases vapor y líquida por el aumento de la presión mencionado anteriormente.

La utilización de metanol como alcohol reactivo frente al etanol tiene como consecuencia un gran aumento de la presión del sistema para una temperatura, densidad

global y relación molar inicial determinada. Esta diferencia se debe a la diferencia en el número total de moles de alcohol por la diferencias de peso molecular de ambos cuando se mantiene la densidad global constante, y además por tener el etanol una mayor afinidad con la fase líquida en la región de equilibrio LV, lo cual produce que menos etanol se encuentre en la fase vapor y esto lleva a un descenso de la presión del sistema.

En las mezclas con metanol y aceite de girasol de alto oleico, el aumento de la densidad global del sistema conlleva un incremento en el contenido de ésteres a tiempos de reacción elevados (composición de equilibrio) para relaciones molares entre 25:1 y 40:1. Se lograron conversiones superiores al 95 % cuando la relación molar era de 40:1. Cuando el aceite vegetal utilizado es el de coco y el alcohol es metanol, el contenido de ésteres es siempre mayor al 90 % para densidades entre 0,29 y 0,51 g/ml.

Las mezclas de aceite de girasol de alto oleico y etanol (absoluto o azeotrópico) no presentan dependencia del contenido de ésteres con la densidad global del sistema a altos tiempos de reacción. La exposición de los ésteres etílicos a altas temperaturas y largos tiempos de reacción en un medio de etanol supercrítico podrían iniciar procesos de descomposición de los mismos. Al final de las experiencias no se superó el 85 % de ésteres en ningún caso.

Las propiedades volumétricas de las mezclas reactivas, excepto en algunos rangos particulares de presión y temperatura, no pueden aproximarse a las propiedades volumétricas considerando mezcla ideal en el cálculo de tiempo de residencia en un reactor de transesterificación supercrítica, para los aceites de girasol y de coco, independientemente si el alcohol es metanol o etanol, cuando los valores de relación molar alcohol:aceite vegetal son menores o igual a 40:1. En ningún caso pueden aproximarse las propiedades volumétricas de las mezclas con alta relación molar a las propiedades del alcohol puro en las condiciones de reacción ya que se introduce un error muy grave en el cálculo del tiempo de residencia.

- 1 Minami, E. & Saka, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for  
biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel* **85**, 2479-  
2483 (2006).
- 2 WebBook, N. C. *NIST Standard Reference Database Number 69; National*  
*Institute of Standards and Technology (NIST): Gaithersburg, MD, 2005;*  
*available at <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed January 2010).* 2010).
- 3 Anitescu, G., Deshpande, A. & Tavlarides, L. L. Integrated technology for  
supercritical biodiesel production and power cogeneration. *Energy and Fuels* **22**,  
1391-1399 (2008).
- 4 Bertoldi, C. *et al.* Continuous production of biodiesel from soybean oil in  
supercritical ethanol and carbon dioxide as cosolvent. *Energy and Fuels* **23**,  
5165-5172 (2009).
- 5 Bunyakiat, K., Makmee, S., Sawangkeaw, R. & Ngamprasertsith, S. Continuous  
production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical  
methanol. *Energy and Fuels* **20**, 812-817 (2006).
- 6 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 and Fuels* **22**, 2805-2809 (2008).
- 7 Kusdiana, D. & Saka, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to  
biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel* **80**, 693-698 (2001).
- 8 Pinnarat, T. & Savage, P. E. Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis  
using supercritical reaction conditions. *Industrial and Engineering Chemistry*  
*Research* **47**, 6801-6808 (2008).
- 9 Hegel, P., Mabe, G., Pereda, S. & Brignole, E. A. Phase transitions in a biodiesel  
reactor using supercritical methanol. *Industrial and Engineering Chemistry*  
*Research* **46**, 6360-6365 (2007).
- 10 Yurttas, L., Holste, J. C., Hall, K. R., Gammon, B. E. & Marsh, K. N.  
Semiautomated isochoric apparatus for p-V-T and phase equilibrium studies.  
*Journal of Chemical and Engineering Data* **39**, 418-423 (1994).
- 11 Duarte-Garza, H. A. & Magee, J. W. Isochoric p-ρ-T measurements on {(x)CO<sub>2</sub>  
+ (1-x)C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, x ≈ 0.25, 0.49, 0.74} from (220 to 400) K at pressures to 35 MPa.  
*Journal of Chemical and Engineering Data* **46**, 1095-1100 (2001).
- 12 Zhou, J. Patil, P., Ejaz, S., Atilhan, M., Holste, J. C., Hall, K. R. (p, V<sub>m</sub>, T) and  
phase equilibrium measurements for a natural gas-like mixture using an  
automated isochoric apparatus. *Journal of Chemical Thermodynamics* **38**, 1489-  
1494 (2006).
- 13 *BS en 14103:2003, Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) -*  
*Determination of Ester and Linolenic Acid Methyl Ester Contents* (2003).
- 14 Saka, S. & Kusdiana, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in  
supercritical methanol. *Fuel* **80**, 225-231 (2001).
- 15 Demirbaş, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in  
supercritical methanol. *Energy Conversion and Management* **43**, 2349-2356  
(2002).
- 16 Blanco N., L. M. L., López M. S. Vida útil del aceite de girasol Alto Oleico y  
del aceite de girasol convencional durante el proceso continuo de fritura de  
maní. *Tesis de grado, Licenciatura en Nutrición, Universidad Nacional de*  
*Córdoba, Facultad de Ciencias Médicas, Escuela de Nutrición.* (2006).
- 17 Tang, Z. Du, Z., Min, E., Gao, L., Jiang, T., Han, B. Phase equilibria of  
methanol-triolein system at elevated temperature and pressure. *Fluid Phase*  
*Equilibria* **239**, 8-11 (2006).

- 18 Barrufet, M. A. & Eubank, P. T. New physical constraints for fluid mixture equations of state and mixture combining rules. *Fluid Phase Equilibria* **37**, 223-240 (1987).
- 19 Kiwjaroun, C., Tubtimdee, C. & Piumsomboon, P. LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods. *Journal of Cleaner Production* **17**, 143-153 (2009).
- 20 Tan, R. R., Culaba, A. B. & Purvis, M. R. I. Carbon balance implications of coconut biodiesel utilization in the Philippine automotive transport sector. *Biomass and Bioenergy* **26**, 579-585 (2004).
- 21 Bouaid, A., Martínez, M. & Aracil, J. Biorefinery approach for coconut oil valorisation: A statistical study. *Bioresource Technology* **101**, 4006-4012 (2010).
- 22 Oliveira, João Felipe G., Lucena, Izabelly Larissa, Saboya, Rosana M. Alves, Rodrigues, Marcelo L., Torres, Antonio Eurico B., Fernandes, Fabiano A., Narciso, Cavalcante Jr, Célio L., Parente Jr, Expedito José S. Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: The effect of water removal by adsorption. *Renewable Energy* **35**, 2581-2584 (2010).
- 23 Nakpong, P. & Wootthikanokkhan, S. High free fatty acid coconut oil as a potential feedstock for biodiesel production in Thailand. *Renewable Energy* **35**, 1682-1687 (2010).
- 24 Bezard, J., Bugaut, M. & Clement, G. Triglyceride composition of coconut oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **48**, 134-139 (1971).
- 25 Song, E. S., Lim, J. w., Lee, H. S. & Lee, Y. W. Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol. *Journal of Supercritical Fluids* **44**, 356-363 (2008).
- 26 He, H., Wang, T. & Zhu, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel* **86**, 442-447 (2007).
- 27 Rathore, V. & Madras, G. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. *Fuel* **86**, 2650-2659 (2007).
- 28 Shimoyama, Y., Iwai, Y., Jin, B. S., Hirayama, T. & Arai, Y. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for methanol + methyl laurate and methanol + methyl myristate systems near critical temperature of methanol. *Fluid Phase Equilibria* **257**, 217-222 (2007).
- 29 Warabi, Y., Kusdiana, D. & Saka, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology* **91**, 283-287 (2004).
- 30 DIPPR 801, E. P. D. D., Public Release, American Institute of Chemical Engineers, Design Institute for Physical Property Data, BYU- DIPPR, Thermophysical Properties Laboratory. Provo, Utah. (2003).
- 31 Lo, H. Y. & Stiel, L. I. The PVT behavior of ethyl alcohol at elevated pressures and temperatures. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* **8**, 713-718 (1969).



# *Capítulo 5*

## **TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES CON ALCOHOLES SUPERCRÍTICOS EN UN REACTOR CONTINUO**

## 5.1 Introducción

Pensar en la producción de biodiesel en cantidades tales que sean capaces de cubrir parte de la demanda del mercado implica pensar en el diseño de un reactor que con capacidad para producir de manera continua este tipo de biocombustible. Entonces la investigación acerca de la factibilidad de un proceso continuo de transesterificación supercrítica de aceites vegetales es de suma importancia para asegurar un costo competitivo del biodiesel obtenido de esta manera, porque en general el proceso continuo provee un mejor rendimiento que los procesos por lotes, con una calidad de producto más reproducible.<sup>1-3</sup> Además, como es sabido, el proceso por lotes presenta la desventaja de tiempos de procesos más largos y un mayor costo de mano de obra.

Con el objetivo de conocer las condiciones óptimas del proceso supercrítico se han realizados varios trabajos que intentan encontrar las variables más influyentes en la conversión del aceite vegetal hacia ésteres. Además se procura llevar estas variables a valores tales que aseguren condiciones poco drásticas y al mismo tiempo poder llegar a contenidos finales de ésteres elevados. La mayoría de los trabajos referidos a la transesterificación de aceites vegetales con alcoholes supercríticos fueron llevados a cabo en modo por lotes utilizando celdas de reacción de volumen constante. Mientras que el proceso de transesterificación no catalítica se produce alrededor de los 600 K, la reacción comienza encima de los 500 K. Debido a la incertidumbre asociada con la duración de los períodos de calentamiento y enfriamiento de los equipos utilizados en este rango de temperatura, la determinación de los tiempos de reacción en los experimentos realizados en trabajos anteriores<sup>4-6</sup> ha sido sólo aproximada. Algunos investigadores<sup>4-10</sup> redujeron esta incertidumbre utilizando celdas bastante pequeñas y a través un medio de transferencia de calor sumamente eficiente, tal como estaño fundido o un baño de sales. Sin embargo, en estos experimentos no era posible realizar una medición directa de la presión de operación. Por esta razón Song et al.<sup>10</sup> asumieron que la presión dentro del reactor dependía solamente de la densidad del metanol. De esta manera se llegaron a estimar valores de presión cercanos a los 400 bar.

Una alternativa para obtener información cuantitativa más confiable respecto del tiempo de reacción experimental y al control de temperatura y presión del sistema reactivo es la utilización de un reactor continuo. El siguiente capítulo se centra en la construcción de un reactor tubular continuo de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes supercríticos, con el objetivo de realizar estudios de la cinética de la

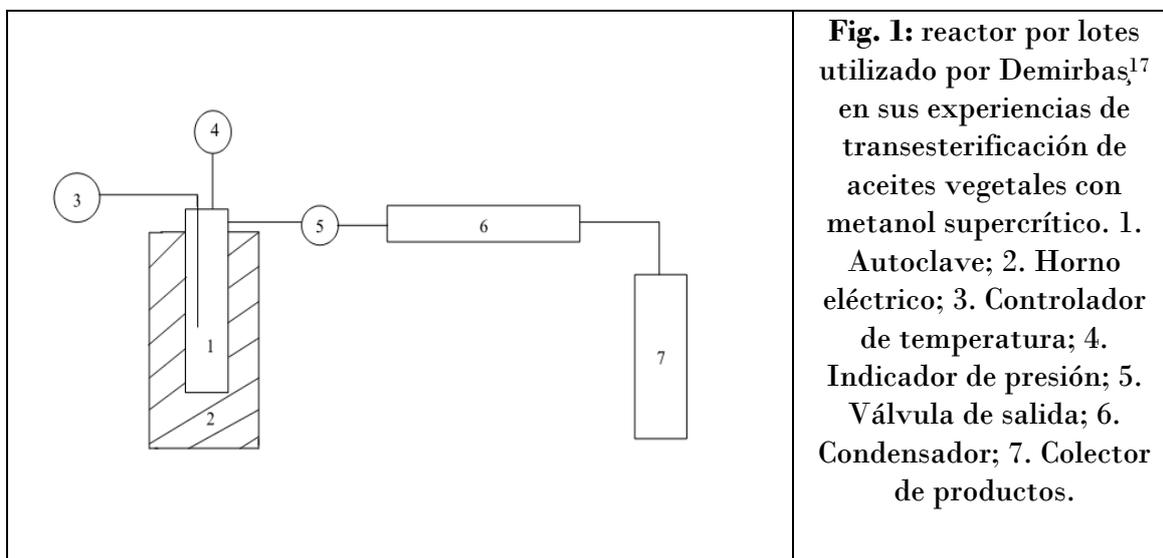
reacción y contribuir en el futuro diseño de reactores de este tipo a escala industrial. El alcohol que se utiliza en mayor medida en los ensayos de este capítulo es el etanol. El uso de este alcohol se justifica considerando la gran producción de este alcohol a partir de fuentes renovables en Sudamérica.

## 5.2 Sistemas de Reacción para Transesterificación de Aceites Vegetales con Alcoholes Supercríticos

### 5.2.1 Reactores por Lotes

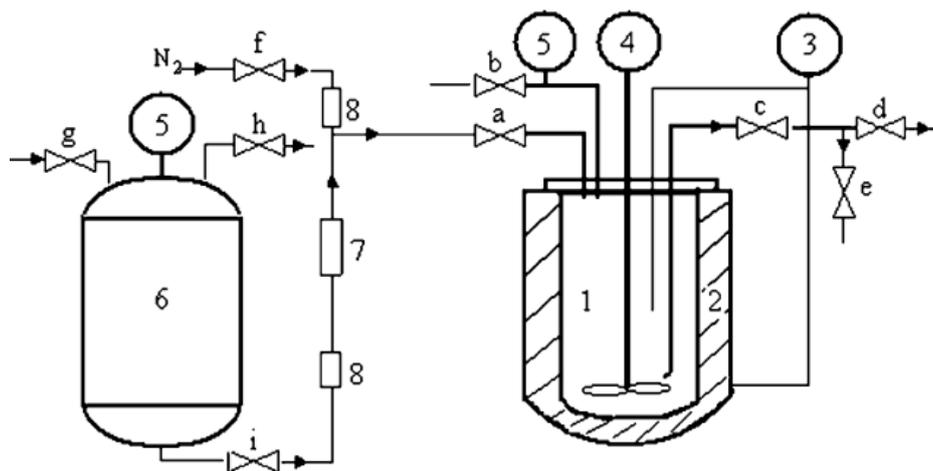
Las experiencias en reactores por lotes realizadas por gran número de investigadores<sup>6-7,9,11-17</sup> generalmente tenían como objetivo principal conocer la influencia sobre el contenido final de ésteres de las distintas variables que entran en juego en el proceso de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes supercríticos.

Un equipo sencillo para estos estudios fue utilizado por Demirbaş<sup>17</sup>, y se muestra en la Fig. 1.



El equipo constaba de una autoclave cilíndrico de 100 ml, construido en acero inoxidable 316, en donde podían monitorearse a tiempo real la temperatura y la presión, cubriendo un rango de operabilidad de 850 K y 1000 bar. El autoclave era cargado con el aceite vegetal y el alcohol con una relación molar deseada, se cerraba y se procedía a incrementar la temperatura del horno eléctrico, programando el controlador de temperatura de manera tal que se llegara a la temperatura deseada en unos 15 minutos. Con este método reportó un contenido de ésteres final en la muestra de biodiesel de más del 95 % para la transesterificación de aceite de avellana en metanol supercrítico a una temperatura de 513 K, 5 minutos de reacción y una relación molar de 41:1.

Cao et al.<sup>9</sup> estudiaron el efecto del agregado de un co-solvente (propano en este caso) en la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol supercrítico utilizando un autoclave cilíndrico de acero inoxidable de 250 ml, equipado con agitación magnética y ubicado en un horno eléctrico (Fig. 2). El equipo soportaba temperaturas de 720 K y presiones de hasta 1000 bar. Estas variables podían ser monitoreadas en tiempo real. Una vez que el autoclave se cargaba con la mezcla reactiva de una relación molar definida, se barría el aire con una corriente de nitrógeno para evitar que el oxígeno interfiera en la reacción y luego se aumentaba la temperatura del sistema con una tasa de incremento de 20 K/min, logrando alcanzar la temperatura de reacción deseada en un tiempo de 13 a 15 minutos. Para finalizar de manera rápida la reacción el autoclave se sumergía en un baño de agua con hielo. El propano se alimentaba al reactor desde un tanque presurizado y se medía la cantidad de gas agregado mediante la utilización de un caudalímetro. Este autor logró contenidos de ésteres del 98 % con una relación molar metanol:aceite de soja 24:1 y propano:metanol de 0,05:1, 10 minutos de tiempo de reacción y 553 K.

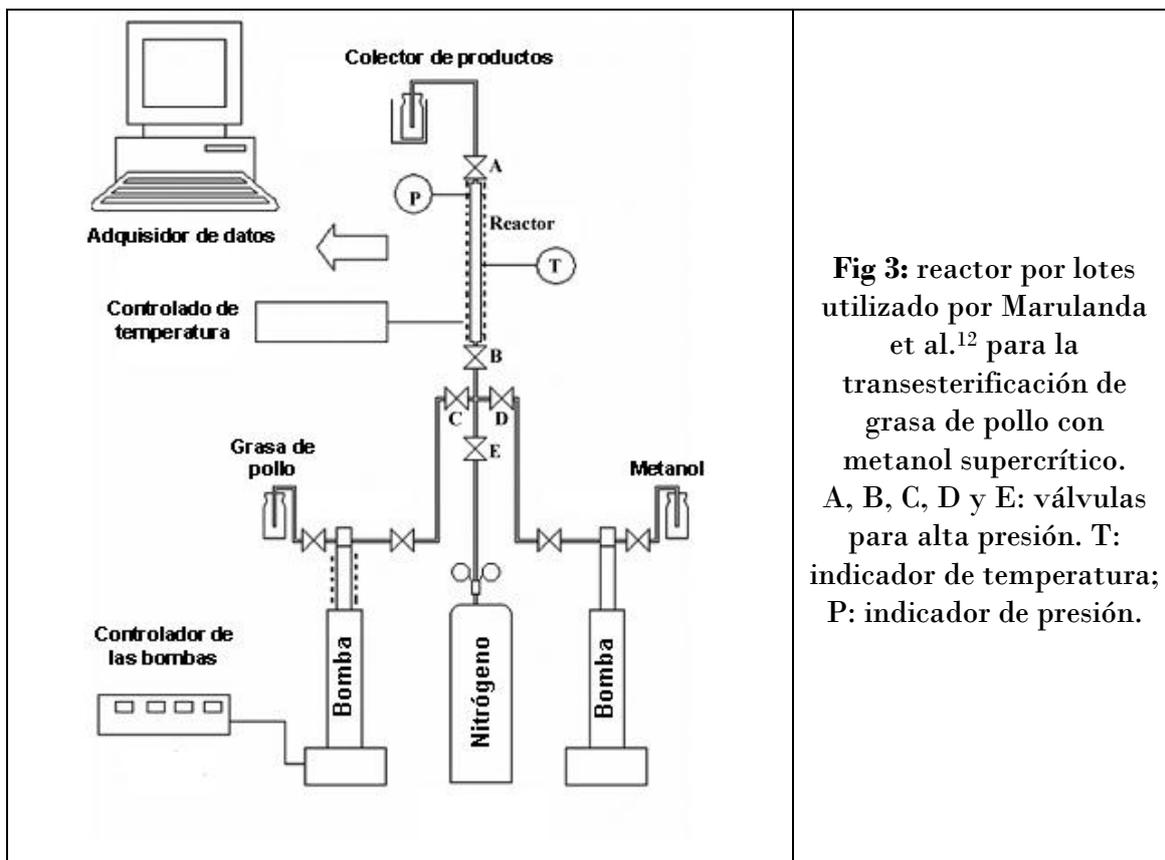


**Fig. 2:** reactor por lotes utilizado por Cao et al.<sup>9</sup> en sus experiencias de transesterificación de aceite de soja con metanol supercrítico y propano como co-solvente. 1. Autoclave; 2. Horno eléctrico; 3. Sistema de monitoreo de temperatura; 4. Agitador magnético; 5. Sistema de monitoreo de presión; 6. Tanque de propano; 7. Caudalímetro; 8. Filtro; a-i. Válvulas aguja.

Estos equipos en donde la fuente de calor es externa, ya se trate de resistencias, estufa eléctrica, cintas calefactores, etc., acarrear una serie de problemas respecto del control de dos variables muy importantes del proceso: temperatura y tiempo de reacción. Dado que la carga del reactor se realiza a temperatura ambiente, la medición del tiempo de reacción puede presentar errores significativos dado a que el incremento de la temperatura del sistema se da de forma gradual y lo suficientemente lento como para que la reacción comience a llevarse a cabo minutos antes del momento en que se empieza a controlar el tiempo de reacción, es decir, cuando se ha alcanzado la temperatura deseada para la experiencia. Este incremento lento de la temperatura se debe a que por operarse a presiones y temperaturas tan elevadas las celdas en donde se lleva a cabo la reacción de transesterificación generalmente se construyen con acero inoxidable. Este material sin embargo posee la desventaja de ser un pobre conductor del calor, y la fuente externa de energía térmica (resistencias, cintas calefactores, muflas, etc) encuentra limitada la transferencia del calor a través de las paredes del reactor.

Un ejemplo de la incertidumbre en los tiempos y la temperatura de reacción lo muestra el trabajo de Marulanda et al.<sup>12</sup> en su estudio acerca de transesterificación de grasa de pollo con metanol supercrítico. Para este trabajo utilizó un equipo como el que se muestra en la Fig. 3. Éste consistía en un reactor por lotes de acero inoxidable que era calentado por medio de cintas calefactores desde temperatura ambiente. La grasa de

pollo era fundida y alimentada por medio de una bomba a la celda de reacción, al igual que el metanol. Luego se barría el aire interior del reactor con nitrógeno para evitar que el oxígeno interviniera en la reacción y se comenzaba con el incremento de la temperatura del sistema reactivo.



**Fig 3:** reactor por lotes utilizado por Marulanda et al.<sup>12</sup> para la transesterificación de grasa de pollo con metanol supercrítico. A, B, C, D y E: válvulas para alta presión. T: indicador de temperatura; P: indicador de presión.

Los valores de presión y temperatura del reactor eran monitoreados en tiempo real por medio de un adquisidor de datos. Los perfiles de temperatura como función del tiempo (Fig. 4) mostraban cómo el calor era transmitido lentamente desde la fuente de calor hacia el interior del reactor. Una vez superada la temperatura crítica del metanol en el sistema, que es donde la velocidad de reacción comienza a ser apreciable, la temperatura seguía ascendiendo lentamente hasta la temperatura de reacción. Esa fracción de tiempo en donde ya tenía lugar el proceso de transesterificación no se contabilizaba en el tiempo de reacción. La variación de la presión en el sistema en la región de temperatura constante también parecería indicar que la temperatura que se está registrando corresponde a la de una región del equipo que no es representativa del

sistema completo, ya que al tratarse de un reactor por lotes sin agitación podrían existir gradientes dentro de la celda de reacción debido a la conducción deficiente de calor en la misma mezcla reactiva.

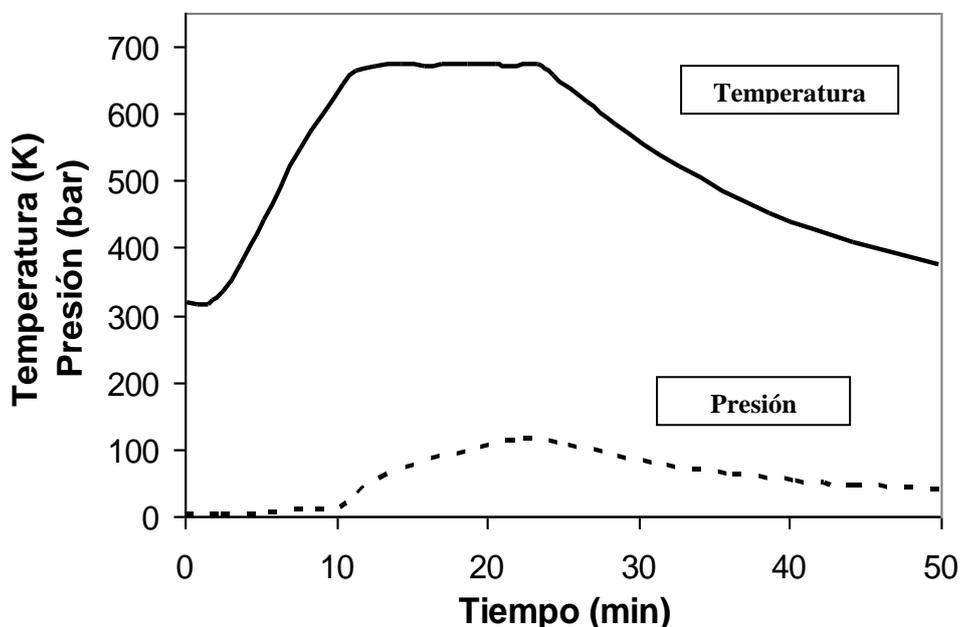
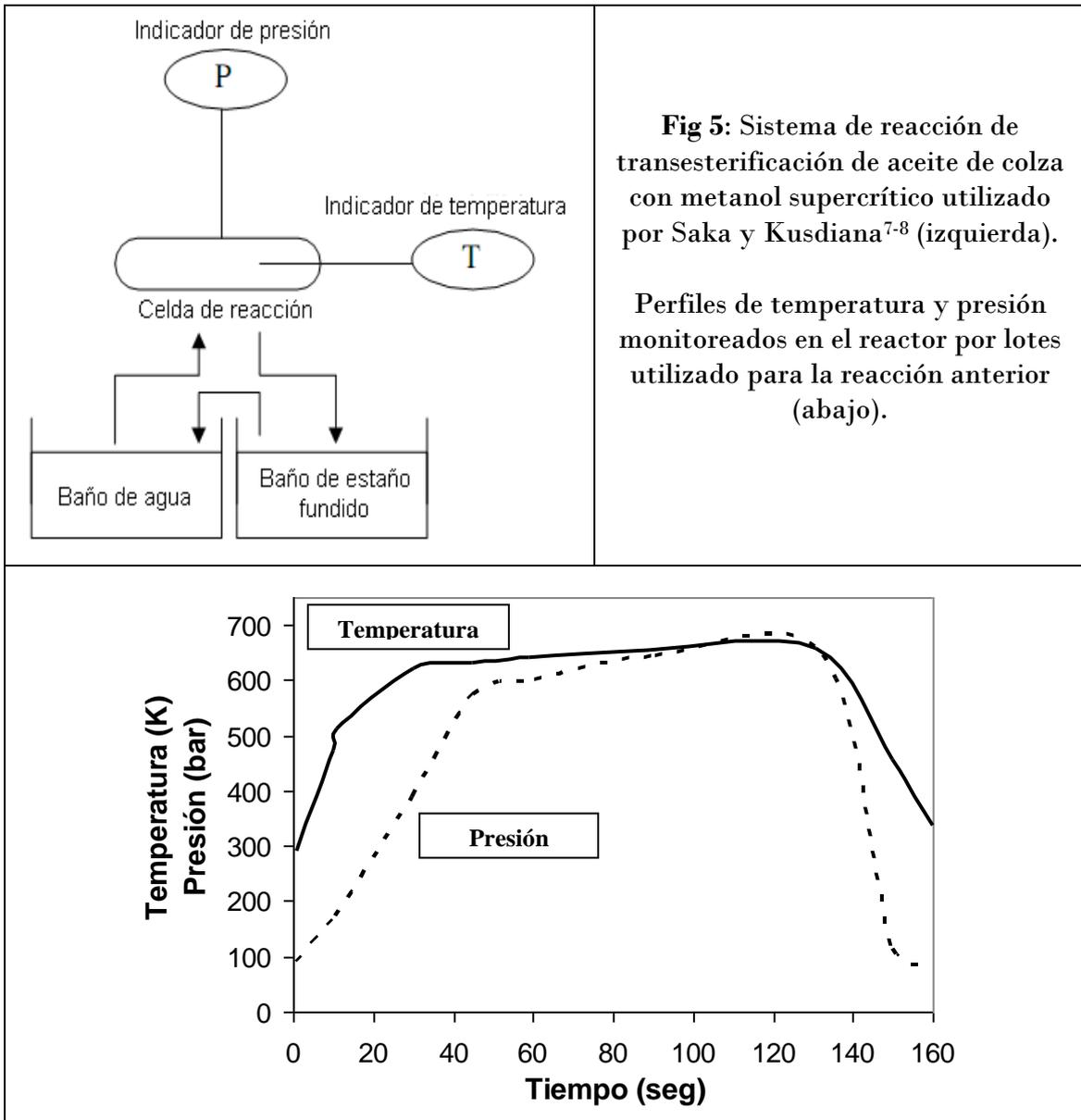


Fig. 4: perfiles de la temperatura y presión de reacción para la transesterificación de grasa de pollo con metanol supercrítico en el reactor por lotes calentado por medio de cintas calefactores utilizado por Marulanda et al.<sup>12</sup>

Para evitar estos problemas de transferencia de calor y gradientes de temperatura, algunos investigadores sumergían las celdas de reacción en recipientes con metales o sales fundidas, logrando de esta manera una gran tasa de incremento de la temperatura del sistema reactivo y la estabilización inmediata de la misma. Mediante estas mejoras se podía hacer un estudio de la cinética de la reacción con mayor exactitud.<sup>8,13</sup>

Saka y Kusdiana<sup>7-8</sup> sumergían el reactor por lotes en donde realizaban las experiencias de transesterificación de aceite de colza en un baño de estaño fundido, alcanzando la temperatura de reacción deseada en pocos segundos. Luego de finalizado el tiempo de reacción, la celda era retirada del metal fundido y se sumergía en un recipiente con agua fría para finalizar rápidamente con la reacción mediante un descenso brusco de la temperatura. El sistema utilizado por estos investigadores y el comportamiento de la temperatura con el tiempo pueden observarse en las Fig. 5. Con la

misma finalidad, Song et al.<sup>13</sup> sumergían la celda de reacción en un baño de sales fundidas (una mezcla de nitratos de sodio, potasio y calcio), y una vez finalizada la reacción se disminuía rápidamente la temperatura trasladando la celda de reacción a un recipiente con agua y hielo.



En el caso de la celda de volumen constante utilizada en esta tesis para las experiencias de transesterificación supercrítica de aceite de nabo forrajero en el capítulo 2, el equipo presentaba gran utilidad para conocer el estado de las fases a la temperatura y presión de reacción, así como también la región en donde era factible obtener altos

contenidos finales de ésteres y altas velocidades de reacción. Sin embargo, las ventanas que se utilizaban para visualizar el interior del reactor eran zonas donde podían generarse importantes gradientes de temperatura que pueden llevar a cometer errores en la correcta medición de la temperatura del sistema de reacción. Estos inconvenientes no permiten alcanzar el grado de exactitud de los datos requerido para un estudio de la cinética de la reacción.

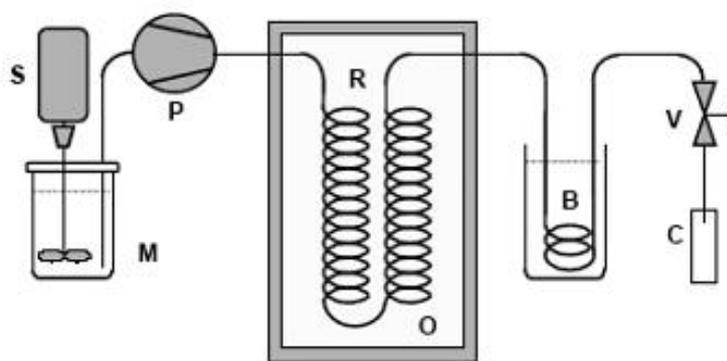
### **5.2.2 Reactores Continuos**

Una alternativa para tener un mejor control de las variables de reacción es mediante la puesta en marcha de un proceso continuo en el que puedan monitorearse los valores para estas variables con el objetivo de lograr condiciones constantes en el tiempo que garanticen un proceso estable. Para esto es indispensable contar con propiedades volumétricas de los sistemas reactivos con los que se van a trabajar en el proceso, ya que los tiempos de residencia dentro de un reactor continuo dependerán de la densidad que presente la mezcla en condiciones de operación.

Varios autores han investigado acerca del proceso de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes supercríticos llevando a cabo la reacción en reactores continuos con el fin de estudiar la cinética de la reacción en esas condiciones y explorar el efecto de las variables más influyentes en el proceso. En estos estudios hay diferencias respecto del tipo de reactor utilizado, la manera en que se introduce la alimentación al mismo, la utilización o no de algún co-solvente (dióxido de carbono, propano, etc), y principalmente en los criterios utilizados para la medición de los tiempos de reacción.<sup>2,5,18-21</sup>

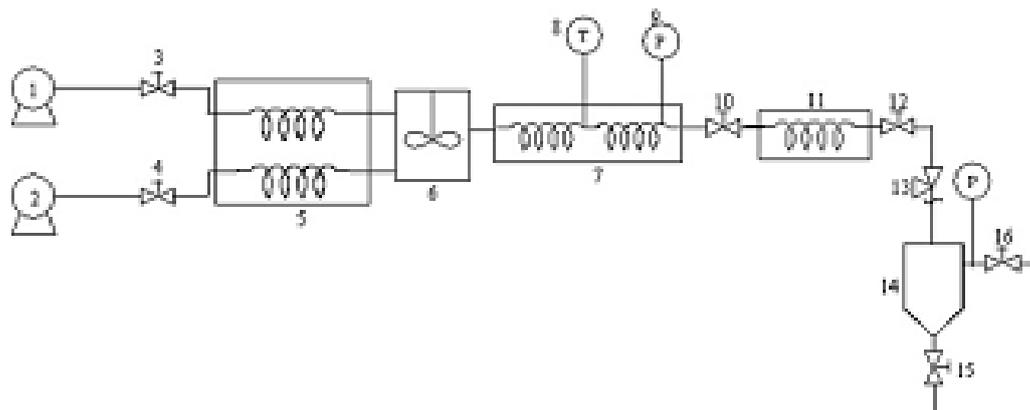
El tipo de equipo más simple para encarar estos estudios de transesterificación no catalítica corresponde al utilizado por Vieitez et al.<sup>18</sup> para su trabajo de producción continua de biodiesel en condiciones supercríticas con mezclas de aceite de soja, etanol y agua. Un esquema de este equipo se ve en la Fig 6. El mismo consistía en un reactor tubular de acero inoxidable 316L (R) de 42 ml ubicado en un horno eléctrico (O) con controlador de temperatura, alimentado por una bomba (P) que succionaba la mezcla reactiva desde un premezclador (M), en donde el aceite vegetal, el etanol y el agua eran emulsionados, con una relación molar definida, a temperatura ambiente mediante agitación mecánica intensa (S). La presión dentro del reactor era controlada por medio

de una válvula (V) ubicada a la salida del horno y posterior a un recipiente con agua fría (B) que refrigeraba los productos de la reacción para luego ser recolectados en un recipiente (C) para su posterior análisis. Las condiciones de operación del reactor eran constantes, de 623 K y 200 bar.



**Fig 6:** esquema del reactor utilizado por Vieitez et al.<sup>18</sup> para la transesterificación continua de aceite de soja con etanol supercrítico.

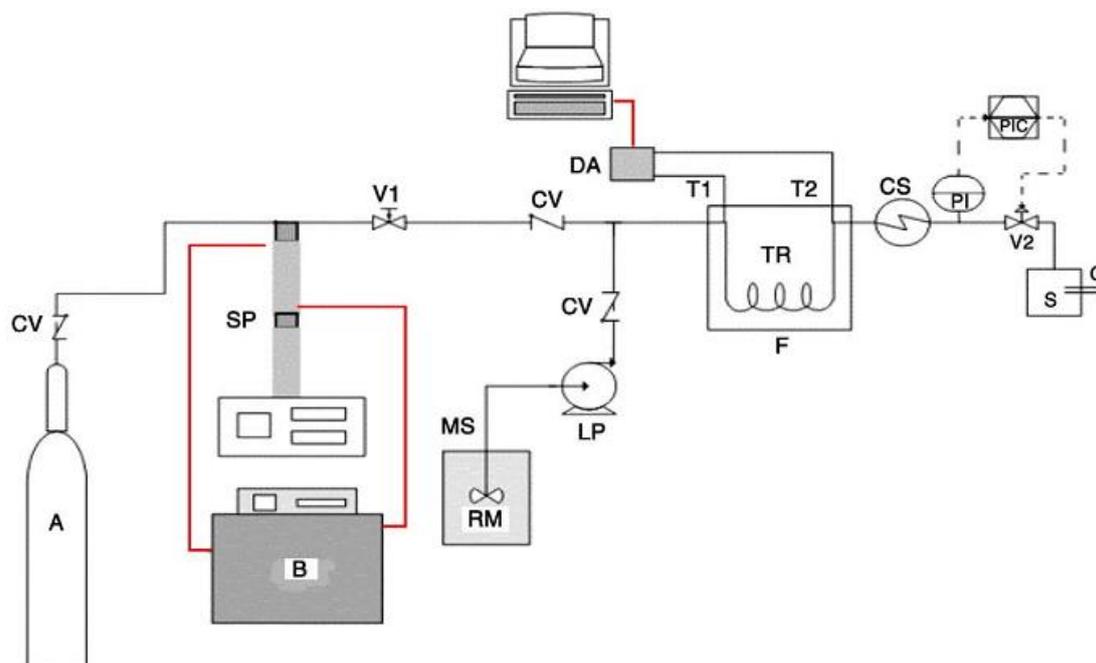
Una alternativa respecto del modo en que se alimenta la mezcla reactiva al reactor es la utilizada por He et al.<sup>5</sup> para el estudio de transesterificación de aceite de soja en metanol supercrítico, en donde los flujos de alcohol y aceite vegetal eran suministrados al reactor por separado (Fig. 7). El alcohol y el aceite eran propulsados mediante bombas de alta presión hacia precalentadores en donde se llevaban a la temperatura de reacción deseada. Luego los componentes se mezclaban e ingresaban al reactor, que era del tipo tubular con una capacidad de 75 ml, en donde la temperatura y la presión eran controladas por medio de un termostato eléctrico y una válvula reguladora de presión, respectivamente. El tiempo de residencia y la relación molar de la mezcla reactiva eran manipulados mediante la modificación de los caudales volumétricos de las bombas de alimentación, que iban desde 0,1 a 10 ml/min. A la salida del reactor se ubicaba un condensador en donde los productos de reacción eran llevados a temperatura ambiente y luego se separaban la fase biodiesel del alcohol remanente en un embudo de separación. El rango de temperatura y presión de los experimentos que se llevaron a cabo con este tipo de equipo fueron de 513 a 613 K y 100 a 400 bar.



**Fig 7:** esquema del reactor utilizado por He et al.<sup>5</sup> para el proceso continuo de transesterificación de aceite de soja con metanol supercrítico. 1 y 2. Bombas de alta presión; 3, 4, 10, 12, 15 y 16. Válvulas; 5. Precalentador; 6. Mezclador; 7. Reactor tubular; 8 y 9. Indicador de temperatura y presión; 11. Condensador; 13. Regulador de presión; 14. Embudo de separación.

Un equipo similar al anterior con algunas pequeñas modificaciones se utilizó en el trabajo de Bunyakiat et al.<sup>2</sup> en donde se estudió la reacción de transesterificación de aceite de palma y de coco en metanol supercrítico.

Para determinar el efecto de co-solventes en el proceso de transesterificación supercrítica en modo continuo, da Silva et al.<sup>20</sup> desarrollaron un equipo como el mostrado en la Fig. 8. En ese reactor se llevaba a cabo la transesterificación de aceite de soja con etanol supercrítico y con dióxido de carbono como co-solvente, y consistía en un tubo de acero inoxidable 316L con una capacidad de 36,5 ml ubicado en un horno eléctrico con controlador de temperatura. La mezcla de etanol y aceite de soja con una relación molar determinada era emulsificada en un recipiente con agitación mecánica intensa previamente a ser alimentada al reactor mediante una bomba de líquidos de alta presión. El dióxido de carbono por su parte era añadido al sistema reactivo mediante la utilización de una bomba jeringa, en una cantidad preestablecida. Dentro del reactor se monitoreaba tanto la temperatura de entrada de reactivos como la de salida de los productos, y la presión dentro del mismo era controlada por un lazo de control compuesto por un transductor de presión, un controlador PID y una válvula electroneumática. Los productos de reacción eran luego refrigerados y recogidos en un recipiente para el análisis del contenido de ésteres.



**Fig 8:** esquema del reactor utilizado por da Silva et al.<sup>20</sup> para el proceso continuo de transesterificación de aceite de soja con etanol supercrítico y dióxido de carbono como co-solvente. RM. Mezcla reactiva; MS. Agitador; CV. Check valve; A. Tanque de dióxido de carbono; B. Baño termostático; SP. Bomba de jeringa; F. Horno eléctrico; TR. Reactor tubular; T1 y T2. Sensores de temperatura; DA. Adquisidor de datos; CS. Sistema de refrigeración; V1. Válvula de alimentación; PI. Transductor de presión; PIC. Controlador de presión; V2. Válvula electroneumática; S. Colector de vidrio; G. Salida de gas.

Como se vio en el capítulo 4, los criterios de los diferentes autores para determinar el tiempo de residencia en los reactores destinados al proceso continuo de producción de biodiesel con alcoholes supercríticos eran muy variados. También se concluyó que los tiempos de residencia calculados con datos experimentales de las propiedades volumétricas de mezclas reactivas de alcohol y aceite vegetal podían estar muy alejados de los calculados por diferentes autores en sus trabajos con reactores continuos. Por esta razón no se cuenta con una base de información en común respecto de la influencia real del tiempo de residencia en la reacción de transesterificación supercrítica de aceites vegetales, ya que este tiempo de residencia dependerá de la densidad del sistema reactivo, que como se vio es altamente dependiente de la temperatura y la presión de operación, y estos valores de densidad no se encuentran publicados en la literatura.

El objetivo de este capítulo se centra en la construcción de un reactor continuo para poder realizar estudios de la cinética de la reacción de transesterificación de aceites de girasol y de coco con metanol y etanol supercríticos utilizando los datos de propiedades volumétricas de estas mezclas reactivas presentadas en el capítulo 4. La razón por la cual se elige trabajar con un reactor tubular del tipo continuo es debido a los problemas de transferencia de calor mencionados para los reactores por lotes y que pueden llevar a cometer errores graves en el cálculo del tiempo de reacción. Además se prevé que estos estudios serán de ayuda para el desarrollo de procesos de producción continua de biodiesel con alcoholes supercríticos a escala industrial.

## **5.3 Experimental**

### **5.3.1 Materiales**

El metanol (99,9%), el etanol absoluto (99,8%) y el hexano cromatográfico fueron adquiridos de Anedra. El aceite de girasol de alto oleico fue adquirido de Ecoop S.A. (Lezama, Buenos Aires) y el aceite de coco se compró a Parafarm (Buenos Aires). El ácido láurico, Palmac 99-12 Flakes, se compró a Lanpex S.A. El metil oleato (70%), el metil heptadecanoato (99%) y el tetradecano (99%) se compraron a Sigma-Aldrich.

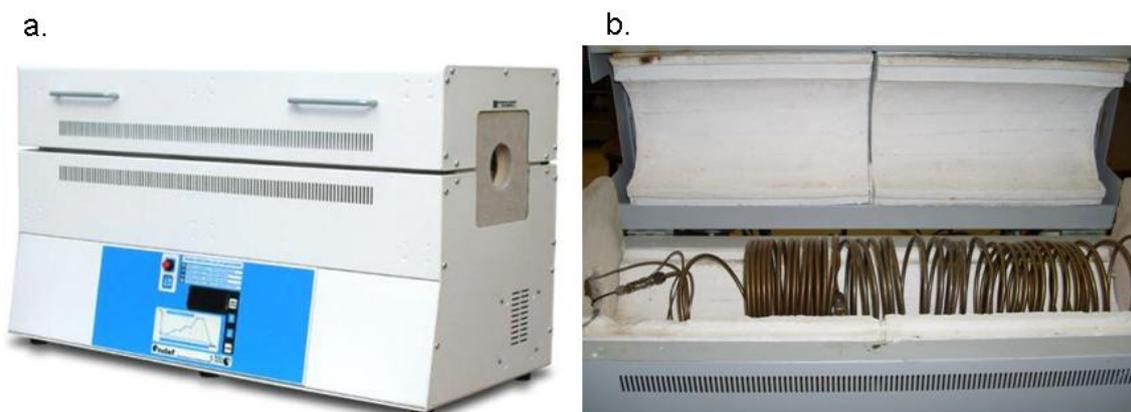
### **5.3.2 Equipo Experimental**

A continuación se detallan los accesorios y equipos principales utilizados en la construcción del reactor continuo de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes supercríticos.

El reactor constaba de un tubo de acero inoxidable 316, de  $\frac{1}{4}$  de pulgada de diámetro nominal, de 18 metros de longitud, enrollado y ubicado dentro de un horno eléctrico tubular, como se muestra en la Fig. 9. El volumen total del reactor era de 260,4 ml. Este tubo posee como característica poder soportar presiones mayores a 1000 bar a temperaturas superiores a las de operación.

El horno eléctrico en donde se ubicaba el reactor tubular (Fig 9) era un horno tipo mufla marca Indef S. A, de forma cilíndrica, formado por dos medias cañas, fabricada en fibra cerámica. En su interior se encontraban los arrollamientos resistivos

tipo Kanthal A-1. El gabinete estaba construido con una doble capa de chapa DD N° 20 y 18, terminado con esmalte epoxi que permite una baja temperatura exterior una vez en funcionamiento. En el interior del horno y en la zona central poseía una termocupla tipo K, que proveía la información al controlador de temperatura propio del horno. El modo de control utilizado por este controlador era el P.I.D. Dentro del horno el error en la medición de la temperatura era de  $\pm 1,5$  K cuando el mismo se encontraba a temperatura constante. La alimentación eléctrica era de 220 V, y era capaz de generar una potencia de 3,2 KW. La temperatura máxima de operación rondaba los 1000 K.

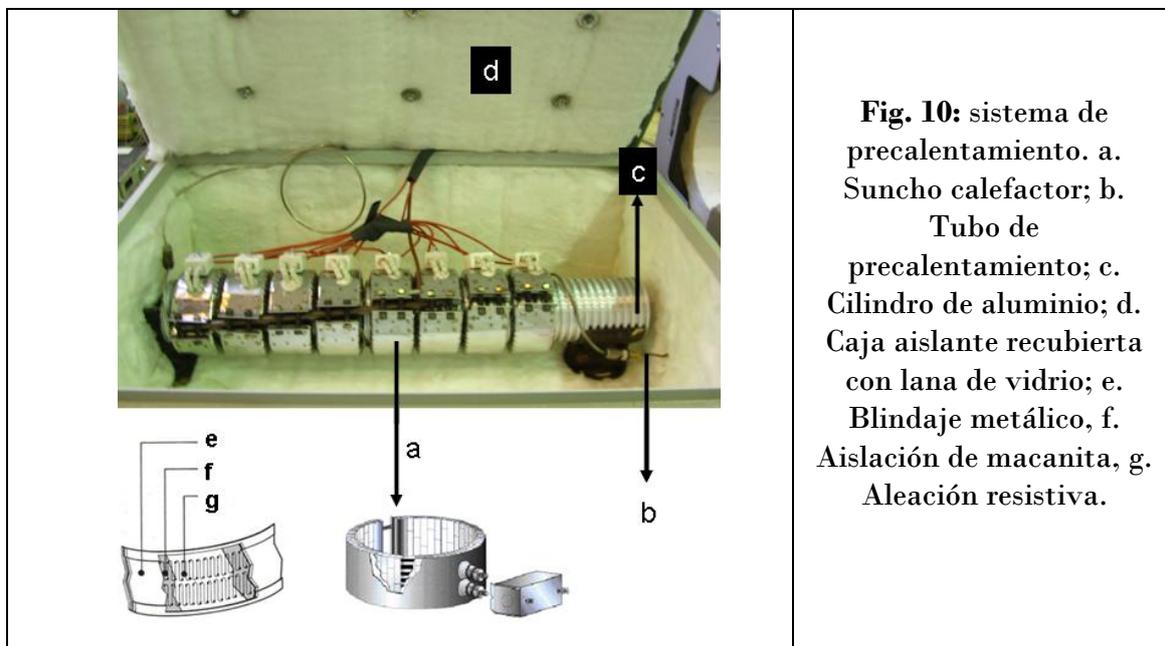


**Fig. 9:** reactor tubular y horno eléctrico. a. Horno eléctrico con controlador de temperatura. b. Reactor tubular ubicado dentro del horno

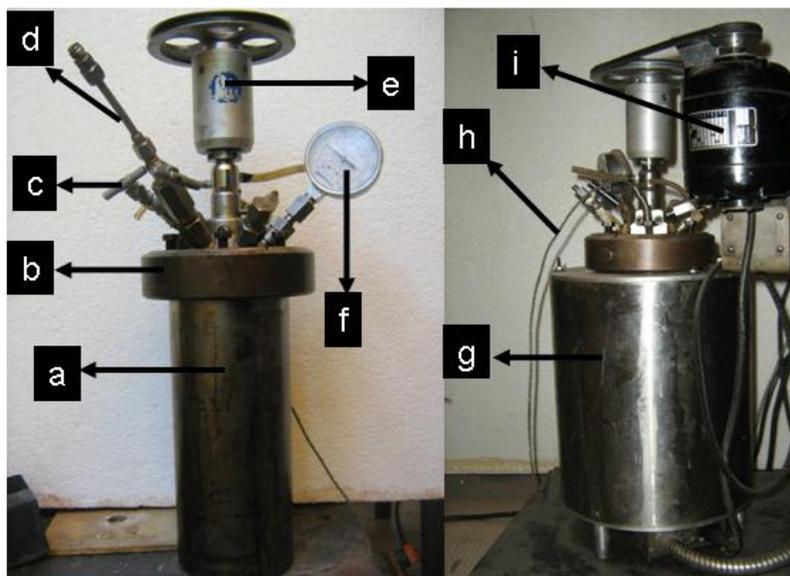
El sistema de precalentamiento constaba de un cilindro de aluminio de 10 cm de diámetro con un canal de 0,5 cm de profundidad en donde se enrollaba un tubo de acero inoxidable 316 de  $\frac{1}{8}$  de pulgada de diámetro nominal. Este tubo estaba de esta manera en contacto con el cilindro de aluminio que tenía función de almacenar energía térmica y distribuirla homogéneamente. El calor necesario en el proceso de precalentamiento era suministrado por 8 resistencias calefactores que abrazaban al cilindro de aluminio. Todo el sistema se introducía en una caja aislada térmicamente con fibra de vidrio, como se muestra en la Fig. 10, de manera tal que el aire circundante del cilindro se encontraba a una temperatura cercana a la de operación del precalentador. El volumen total del tubo de precalentamiento era de 26,4 ml, lo que representa un 10,14 % del volumen total del reactor.

Las resistencias del sistema de precalentamiento eran del tipo sunchos blindados, con salida de cables para altas temperaturas, aislados con macanita y contruidos con ladrillos cerámicos. Estos sunchos se adaptan muy bien a superficies

cilíndricas logrando una transferencia de calor uniforme. Soportaban temperaturas superiores a 1000 K, aceptando cargas de hasta  $6 \text{ W/cm}^2$ .



Para realizar la premezcla de los reactivos se utilizó un reactor Parr modelo 4522 (Fig. 11). El recipiente contenedor estaba construido en acero inoxidable 316, tenía una capacidad de 2 litros, era capaz de soportar temperaturas de hasta 500 K y la máxima presión de operación admisible era de 130 bar. Este reactor poseía agitación mecánica con variador de velocidad, con una potencia máxima de agitación de  $\frac{1}{8}$  HP. El recipiente se colocaba dentro de una camisa calefactora con controlador de temperatura, con una potencia máxima de 1,5 KW. El recipiente poseía un indicador de presión, y la temperatura dentro del mismo era medida mediante una Pt-100 que se encontraba en una vaina llena de aceite. Dicha vaina se incrustaba en la tapa del tanque y tenía contacto directo con el fluido interior. Esta temperatura era registrada por el controlador de temperatura, el cual entregaba el calor suficiente para mantener la temperatura del tanque constante a lo largo de toda la experiencia.

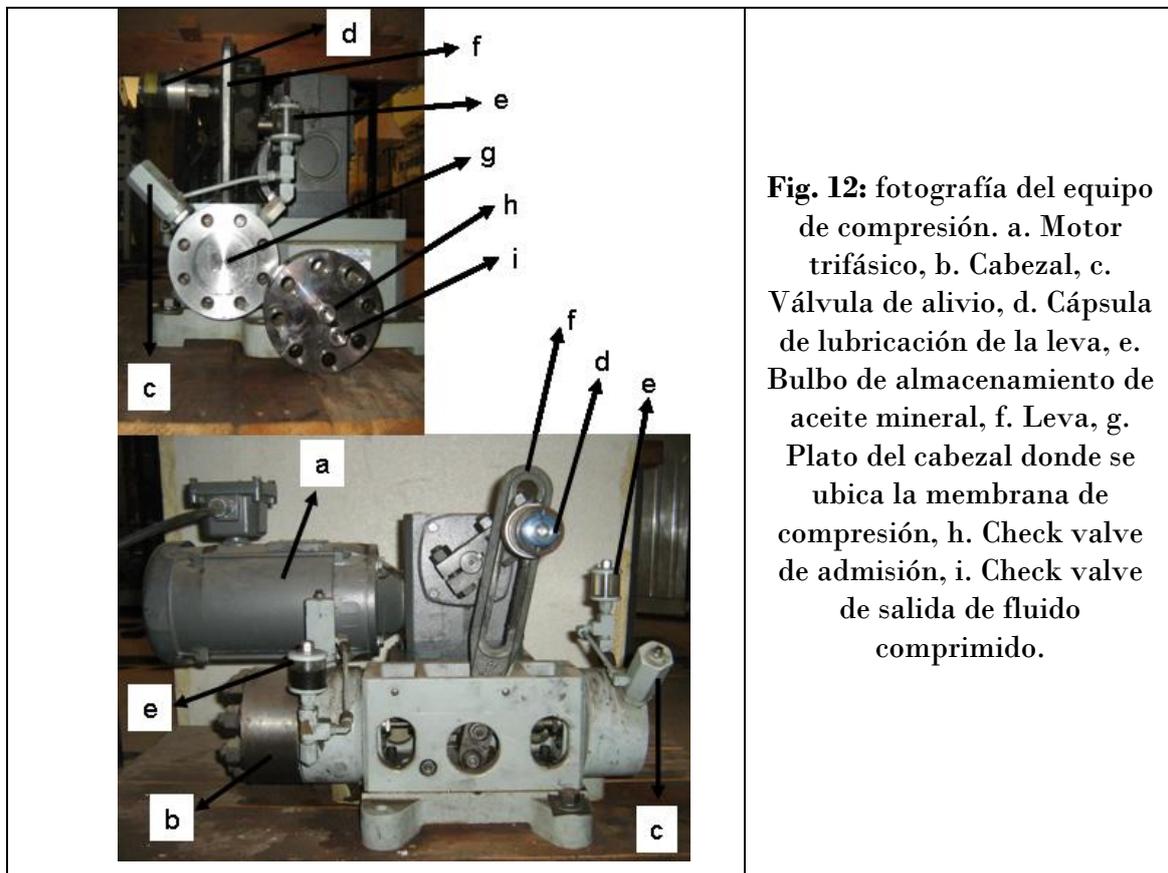


**Fig. 11:** tanque de premezclado a. Vasija metálica, b. Tapa, c. Retorno de mezcla reactiva, d. Salida de mezcla reactiva, e. Agitador, f. Medidor de presión, g. Camisa calefactora, h. Pt-100, i. Motor de agitación

El equipo utilizado para hacer fluir la mezcla reactiva desde el tanque de premezcla hacia el reactor continuo era un compresor de diafragma de doble cabezal marca Newport, con capacidad para comprimir hasta presiones de 700 bar. El diafragma estaba construido con acero inoxidable 302, y el resto de los materiales que formaban parte del compresor y que se encontraban en contacto con el fluido estaban contruidos en materiales que garantizaban que la mezcla reactiva que se enviaba al reactor no se contaminara. Tanto la admisión como la salida del compresor poseían válvulas del tipo check valves para evitar el retorno del fluido, y además se contaba con una válvula de alivio para el caso en que se superara la presión de 700 bar. Este compresor funciona con una entrada de corriente eléctrica de 380 V, capaz de generar una potencia de 1 HP y 58 carreras por minuto como máximo. En la Fig. 12 se muestra una fotografía del equipo de compresión. En las experiencias realizadas en este capítulo solamente se utilizaba uno de los cabezales del compresor ya que los caudales que se utilizaban estaban muy por debajo de la capacidad media del equipo.

Los ciclos de admisión y compresión de la membrana son generados por los movimientos ascendentes y descendentes de la leva del compresor, que convierte el movimiento circular del motor en movimientos lineales que son transmitidos a la membrana por medio del pistón, mediante la compresión del aceite mineral que se

encuentra en un bulbo de almacenamiento. El émbolo del cabezal es recíprocante, al igual que en una bomba. El fluido que va a ser comprimido es succionado hacia el interior del cabezal a través de la válvula de retención de entrada de la parte superior del plato del cabezal y luego es expulsado a presión por la parte inferior del mismo, a través de la válvula de retención de salida. El exceso de aceite en la cámara de compresión puede fluir nuevamente al bulbo de almacenamiento si se excede el valor límite de presión de operación mediante una válvula limitadora de presión que se encuentra entre la cámara de aceite mineral y el bulbo de almacenamiento. Esta válvula asegura que la presión de descarga del fluido no supere un valor límite, protegiendo de esta manera el resto del equipo aguas abajo del compresor.



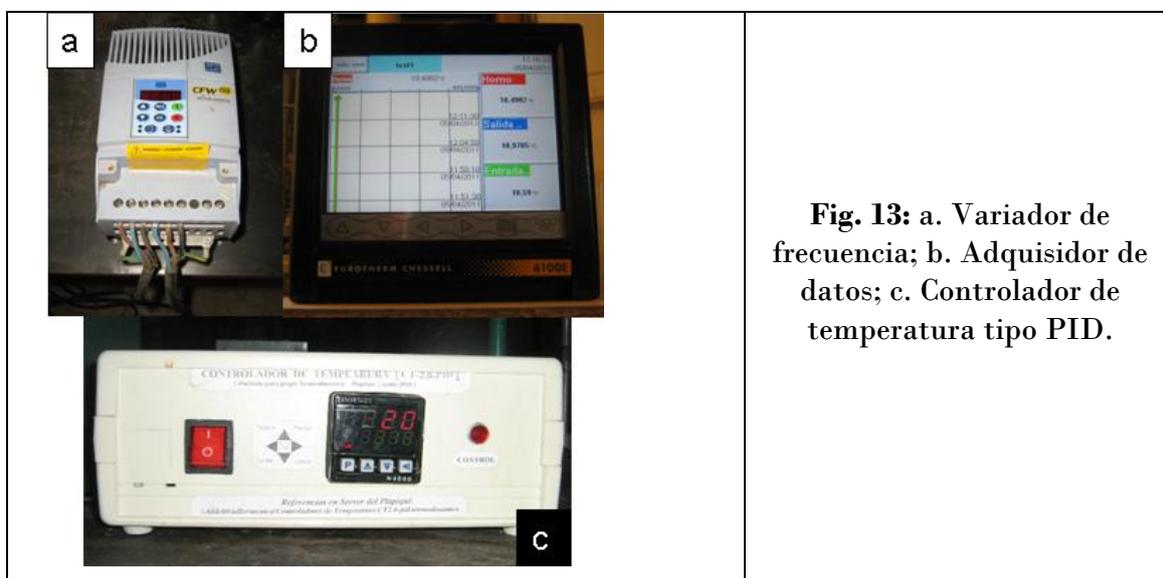
**Fig. 12:** fotografía del equipo de compresión. a. Motor trifásico, b. Cabezal, c. Válvula de alivio, d. Cápsula de lubricación de la leva, e. Bulbo de almacenamiento de aceite mineral, f. Leva, g. Plato del cabezal donde se ubica la membrana de compresión, h. Check valve de admisión, i. Check valve de salida de fluido comprimido.

Para tener un mejor control del caudal en las experiencias en el reactor continuo los ciclos del compresor eran modificados mediante un variador (o conversor) de frecuencia marca Weg, modelo “CFW 08, Vector Inverter” (Fig. 13 a). Este equipo permitía una entrada de 3 – 12 A y 50 – 60 Hz y producía una salida de señal de 3 – 10

A y 0 – 300 Hz. Mientras mayor era la frecuencia de la señal de corriente eléctrica escogida, mayor era el número de ciclos por minutos del compresor.

Los controladores de temperatura utilizados fueron fabricados por personal del taller de electrónica de PLAPIQUI, utilizando controladores microprocesados marca Novus N480D (Fig. 13 c). Estos controladores poseen una alimentación eléctrica de 100 – 240 V y un consumo máximo de 9 VA. Con estos equipos es posible utilizar termocuplas tipo J, K, S, T, E, N, R y sensores de resistencia de platino Pt-100, con una precisión de 0,2 % del rango máximo de medición cuando se utiliza Pt-100 y 0,25 % del rango máximo para termocuplas. El modo de control utilizado por este equipo era el P.I.D.

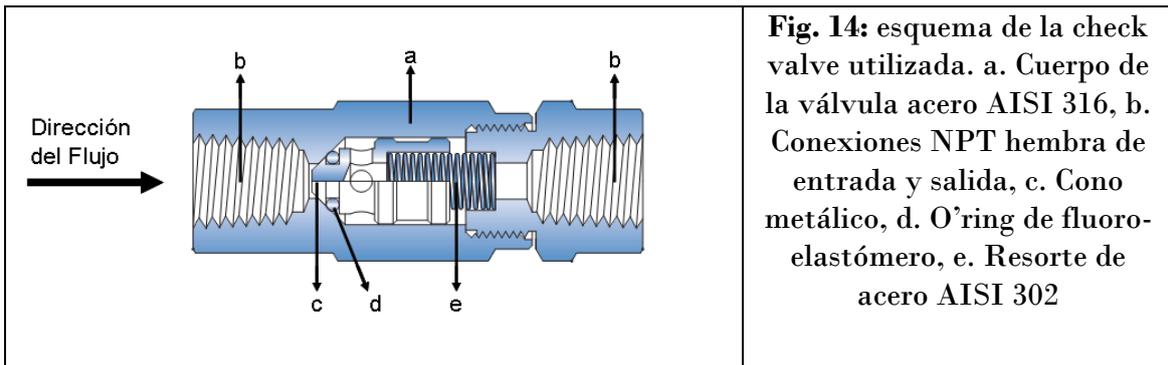
Las temperaturas que se necesitaban conocer para asegurarse que el sistema se encontraba en estado estacionario se visualizaban en un adquirente de datos marca “Eurotherm Chessel 6100E” (Fig. 13 b) de seis canales. En este equipo se podía registrar el valor de una variable determinada en función del tiempo, por lo que permitía conocer el momento en que se estabilizaba dicha variable. Los datos registrados podían luego trasladarse a una computadora para su posterior análisis.



**Fig. 13:** a. Variador de frecuencia; b. Adquisidor de datos; c. Controlador de temperatura tipo PID.

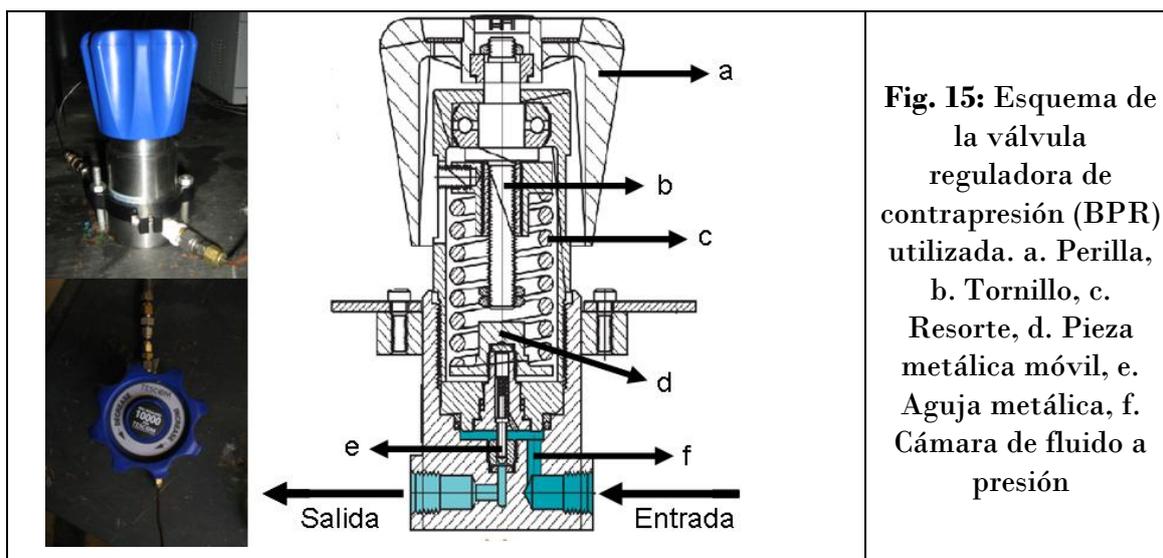
Las válvulas más importantes en el proceso continuo eran las válvulas de retención de resorte (check valve) y las válvulas de control de presión aguas arriba o válvulas reguladoras de contrapresión, BPR (back pressure regulador).

Las válvulas de resorte se utilizan para que el flujo se produzca en un único sentido, evitando el flujo de retroceso (Fig. 14). Las utilizadas en este trabajo fueron marca Abalok. La parte principal de estas válvulas esta constituida por un cono metálico que forma un sello metal – metal con el cuerpo mismo de la válvula en el orificio de entrada. Este cono metálico forma parte del extremo de una pieza hueca que aloja un resorte. Este resorte es el responsable de empujar el cono hacia el orificio de entrada del cuerpo de la válvula y realizar de esta manera el sello. Estas válvulas abren por efecto de la presión del fluido en la dirección del flujo permitida y cierran por efecto del resorte en el momento que cesa o se invierte el flujo. Detrás del cono se ubica un o’ring de fluoro-elastómero para asegurar que no exista fuga del fluido en ninguna dirección. Estas válvulas estaban construidas, tanto el cuerpo como el cono en acero AISI 316, y el resorte estaba construido con acero AISI 302. Los límites de operación eran de 345 bar y 475 K.



La función de una válvula reguladora de contrapresión (BPR) es limitar y controlar la presión de fluido aguas arriba del proceso. Las válvulas de este tipo utilizadas en las experiencias eran marca TESCO, modelo 26-17-6124. El límite de operación de este modelo es de 690 bar y 345 K. Las partes metálicas de la válvula estaban construidas en acero AISI 316. El funcionamiento de ellas se basa en la obstrucción del paso del fluido por medio de una aguja presionada por un resorte deformado. El resorte se ubica rodeando un tornillo. Al girar el tornillo por medio de una perilla el espacio que contiene el resorte se hace más pequeño y éste se va deformando. Al deformarse empuja una pieza metálica móvil ubicada en su base, y esta pieza a su vez empuja una aguja que se encuentra alojada en un orificio, el cual es el único lugar posible por donde puede existir flujo a través de la válvula. El fluido ingresa

a la válvula y llena una cámara en donde se encuentran la aguja y la pieza metálica móvil de transmisión de fuerza del tornillo. La presión del fluido debe ser de un valor tal que supere la presión ejercida por el tornillo sobre la pieza metálica unida a la aguja para que pueda elevarla y de esta manera subir la aguja, dejando libre de esta manera el orificio donde se aloja esta aguja y permitiendo el flujo a través de él. Un esquema de la válvula se muestra en la Fig. 15.



La presión dentro del reactor era medida por un manómetro de fusión por presión Dynisco PG4, que es un sensor diseñado para trabajar a altas temperaturas. La presión máxima admisible era de 350 bar, y la temperatura máxima de operación es de 673 K. El error del equipo era de  $\pm 2\%$ . El sistema mecánico consiste en una membrana metálica inferior, un tubo capilar relleno, una membrana metálica superior y un tubo de Bourdon. Este capilar aísla el sistema indicador de las altas temperaturas del medio en donde se realiza la medida. La membrana inferior es la que 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 desde allí se transmite hacia el tubo Bourdon que es el responsable de mover la aguja del indicador de presión. Esta membrana inferior está construida en acero inoxidable 15-5 tratado térmicamente y posee una cubierta de nitruro de titanio que la protege de la corrosión y la abrasión.

### 5.3.3 Procedimiento Experimental

La Fig. 16 muestra un esquema del equipo continuo utilizado para llevar a cabo las experiencias de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes supercríticos.

El primer paso antes de iniciar el proceso en continuo era llevar el sistema a las condiciones de operación. En primer lugar se encendía el horno eléctrico (HE) en donde se encontraba alojado el reactor tubular (RT) para llevar a la temperatura y a la presión de reacción, ya que el reactor poseía inicialmente cierta cantidad de mezcla reactiva de las mismas características con las que se iba a llevar a cabo el proceso de transesterificación, cantidad suficiente de mezcla como para superar la densidad global másica con la que se quiere trabajar. A la salida del reactor se tenía la válvula reguladora de contrapresión BPR2, que se encontraba fija en un valor predeterminado de presión. Esta válvula permitía la salida de mezcla en el proceso de calentamiento a medida que la temperatura aumentaba, ya que una vez alcanzada la presión a la que se fijó esta BPR, por efecto del aumento de la temperatura del sistema a volumen constante, parte de la mezcla comenzaba a fluir a través de ella y era desalojada del reactor. Para evitar el flujo de mezcla desde el reactor (o desde el precalentador) hacia la línea del compresor, se utilizaba una válvula de retención de resorte, o check valve (CV), que permitía solamente el flujo en un solo sentido: desde el compresor hacia el reactor. Fijando la presión del reactor con la BPR2 y la temperatura de reacción con el horno eléctrico, se estaba fijando también la densidad del sistema, que era calculada con los gráficos densidad – presión – temperatura obtenidos en el capítulo 4. De esta manera se lograba el tiempo de residencia de la mezcla deseado simplemente modificando el caudal másico del reactor. A la vez que se aumentaba la temperatura del horno se elevaba la temperatura del cilindro de aluminio del sistema de precalentamiento. Una vez estabilizada la presión dentro del reactor y la temperatura del horno eléctrico esta sección de precalentamiento y reacción del equipo se encontraba en condiciones como para poner en marcha el proceso continuo.

Simultáneamente con el aumento de la temperatura del horno eléctrico y el cilindro de aluminio del precalentador se cargaba la mezcla reactiva de alcohol con aceite vegetal, con una relación molar determinada en el tanque de premezclado (TA). En este tanque se incrementaba la temperatura hasta asegurarse la total miscibilidad de los componentes. La temperatura era medida mediante una Pt-100 que se encontraba alojada en una vaina llena de aceite (ST1). Dicha vaina se incrustaba en la tapa del

tanque y tenía contacto directo con el fluido interior. Esta temperatura era registrada por un controlador de temperatura (CT1), el cual entregaba el calor suficiente para mantener la temperatura del tanque constante a lo largo de toda la experiencia. Para hacer más eficiente la transferencia de calor y de masa, el tanque poseía agitación mecánica que podía ser regulada externamente mediante un variador de velocidad. Este tanque era capaz de soportar presiones por encima de las alcanzadas cuando la mezcla era llevada a la temperatura de total miscibilidad, presión que era medida con un indicador de presión ubicado en la parte superior del mismo (IP1). Una vez que se alcanzaba esta temperatura, se ponía en marcha el compresor de membrana (CP) y se comenzaba a circular la mezcla reactiva con un reciclo completo hacia el tanque de premezclado para que las tuberías y demás accesorios del reciclo comenzaran a subir y estabilizar su temperatura y la presión dentro del tanque también se estabilizara. La regulación del caudal de reciclo se realizaba mediante la válvula BPR1. Esta válvula iniciaba la operación sin ofrecer resistencia para garantizar un reciclo total. Una vez que se decidía dar comienzo a la operación continua se iba modificando lentamente la fricción en esta BPR1 con el objetivo de disminuir el caudal de reciclo y aumentar el caudal hacia el precalentador (PC), paso previo al ingreso del reactor.

Cuando el compresor de membrana expulsaba la mezcla que succionaba del tanque de premezclado a una presión superior a la del reactor (debido esto al aumento de la fricción en la BPR1), la válvula de resorte CV admitía el paso de mezcla reactiva hacia el precalentador, en donde la mezcla era llevada a la temperatura de operación antes de que ingresara al reactor tubular. El sistema de precalentamiento y el reactor se encontraban a la misma presión, que era el valor de presión que fijaba la BPR2. El caudal másico hacia el reactor ahora era modificado por medio del variador trifásico de frecuencia (VF) que permitía modificar el número de ciclos por minuto del compresor con lo cual se lograba cambiar la cantidad de mezcla enviada al reactor en un tiempo determinado.

Una vez que se comenzaba a enviar la mezcla al precalentador (o lo que es equivalente, al reactor) se procedía a estabilizar la temperatura de entrada y salida del reactor, la del precalentador y la del horno, es decir que se llevaba el proceso a un estado estacionario, en el cual la mezcla, luego de alcanzar al temperatura de reacción en el precalentador, ingresaba al reactor tubular, y luego los productos eran refrigerados antes de la válvula BPR2, condensados y recogidos en un recipiente de vidrio. De esta manera se recolectaba muestra de productos en un tiempo determinado y se la pesaba.

Allí se obtenía el caudal másico que luego era utilizado para el cálculo del tiempo de residencia. En función del valor de este caudal se modificaban los ciclos del compresor para ajustar el tiempo de residencia al valor deseado. Cada vez que se modificaba el caudal era necesario ajustar nuevamente algunos parámetros del equipo y esperar cierto tiempo para que volviera a operar en estado estacionario. El procedimiento de recolección de productos se realizaba periódicamente hasta alcanzar constancia en el tiempo del caudal másico. Una vez que el caudal másico y las temperaturas se encontraban estabilizados se esperaba al menos 1,5 veces el tiempo de residencia calculado y se procedía a tomar muestras para luego ser analizadas en su contenido de ésteres mediante cromatografía gaseosa. El método utilizado para la cuantificación de ésteres en la muestra de biodiesel obtenido en el proceso continuo era el mismo que se aplicaba en el capítulo anterior para determinar el porcentaje de ésteres final en las muestras recogidas al final de los ensayos en la celda de volumen constante.

En cada una de las experiencias se registraban 5 temperaturas diferentes. Una de ellas es la del reactor de premezclado, mencionada anteriormente. Luego se registraba la temperatura del cilindro del precalentador (ST2) mediante una Pt-100 incrustada en el cilindro de aluminio en el que se encuentra enrollado el tubo en el que se realiza el precalentamiento. La tercera y cuarta temperaturas registradas se tomaban en el ingreso del reactor (ST3) y a la salida del mismo (ST4), ambas también con la utilización de dos sensores Pt-100 que se encontraban en contacto directo con el fluido. El quinto valor de temperatura registrada corresponde a la de la Pt-100 que se ubica dentro del horno (ST5), en la zona central, que entregaba la temperatura del aire dentro del mismo en esa región del equipo. Esta última temperatura era considerada la temperatura de reacción, y se mantenía estable a lo largo de toda la experiencia gracias al controlador de temperatura del horno. La estabilización de las temperaturas de entrada, salida y del horno eléctrico, que verificaban que el equipo se encontraba en estado estacionario, se visualizaban en el registrador de temperatura RT, que mostraba la variación de los valores de esta variable en función del tiempo.



### **5.3.4 Transesterificación de Aceites Vegetales con Alcoholes Supercríticos en un Reactor Continuo**

#### **5.3.4.1 Transesterificación de Aceite de Girasol de Alto Oleico con Etanol Supercrítico**

Con los datos de propiedades volumétricas obtenidos en el capítulo 4 fue posible realizar experiencias que permiten estudiar en el reactor tubular continuo, la cinética de la reacción de transesterificación de aceite de girasol de alto oleico con etanol en condiciones supercríticas, con un grado mayor de exactitud en el cálculo del tiempo de residencia de la mezcla.

De acuerdo con los valores óptimos de las variables para este tipo de reacción obtenidos en el capítulo 2, se decidió realizar la reacción a diferentes tiempos de residencia con mezclas de etanol absoluto + aceite de girasol de alto oleico con una relación molar etanol:aceite de girasol de 40:1, y para tres temperaturas diferentes: 573, 593 y 618 K. Los valores de densidad de la mezcla dentro del reactor se procuraban mantener en niveles superiores a 0,45 g/ml para eliminar posibles efectos de la presión en el contenido final de ésteres en los productos de reacción, de acuerdo a lo observado en el capítulo 4.

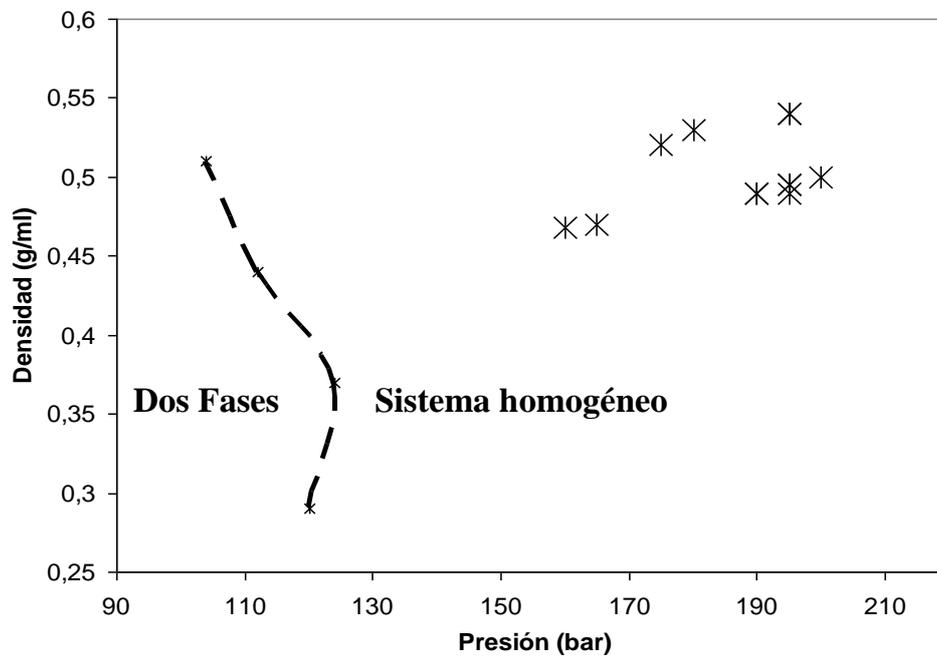
La mezcla reactiva de etanol y aceite de girasol se llevaba a una temperatura superior a 400 K en el tanque de premezclado con la finalidad de conseguir miscibilidad completa entre ambas especies y conseguir con ello que la alimentación que ingresa al precalentador sea una mezcla líquida homogénea.

Los valores de temperatura de reacción, caudal másico, presión del sistema, densidad de la mezcla dentro del reactor, tiempo de residencia y contenido final de ésteres en el producto final de reacción son listados en la tabla 1.

Para cada una de las temperaturas de operación se llevaba el valor de presión del sistema a uno que garantizara un estado homogéneo de fases a lo largo de todo el recorrido del reactor y valores de densidades superiores a 0,45 g/ml. La Fig. 17 muestra lo alejado que se mantenían estas condiciones de operación de la frontera de transición de fases obtenidas experimentalmente en el capítulo 4 para el sistema reactivo en cuestión.

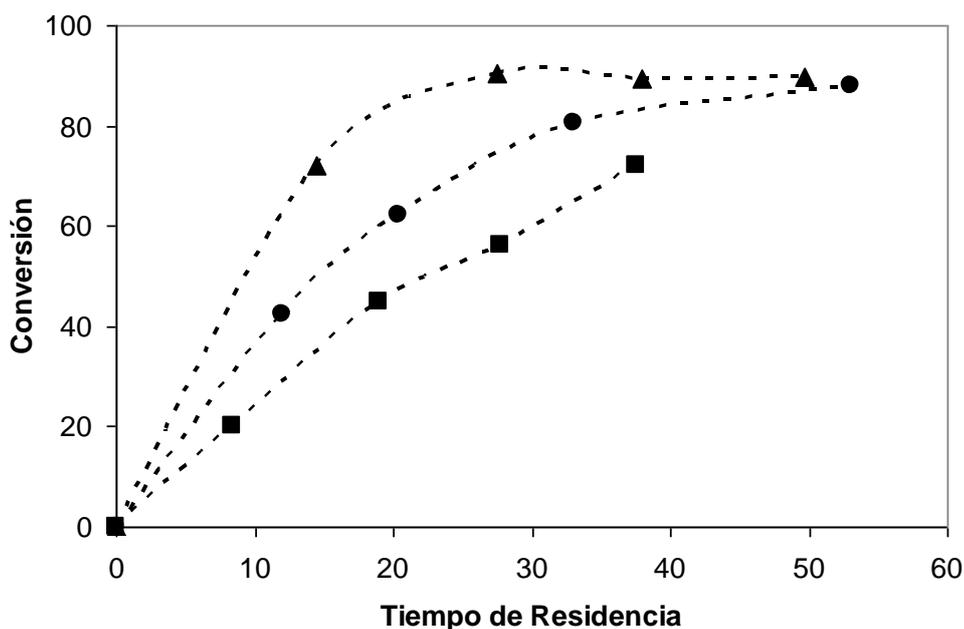
**Tabla 1:** condiciones de operación y contenido final de ésteres para las experiencias en un reactor continuo de transesterificación de aceite de girasol de alto oleico con etanol supercrítico, para una relación molar etanol:aceite de girasol de 40:1

<i>Exp. No</i>	<i>Temperatura de reacción (K)</i>	<i>Flujo másico (g/min)</i>	<i>Presión (bar)</i>	<i>Densidad (g/ml)</i>	<i>Tiempo de residencia (min)</i>	<i>% final de ésteres</i>
1	573	3,75	195	0,54	<b>37,50</b>	72,02
2		7,30	180	0,53	<b>18,91</b>	44,98
3		5,06	195	0,54	<b>27,78</b>	56,03
4		16,20	175	0,52	<b>8,36</b>	20,12
5	593	6,26	195	0,49	<b>20,38</b>	62,16
6		10,60	195	0,49	<b>12,04</b>	42,34
7		3,90	200	0,5	<b>33,37</b>	80,69
8		2,45	200	0,5	<b>53,14</b>	87,88
9	618	4,43	165	0,47	<b>27,54</b>	90,53
10		2,57	190	0,49	<b>49,70</b>	89,86
11		3,40	195	0,5	<b>37,91</b>	89,36
12		8,48	165	0,47	<b>14,43</b>	72,10



**Fig 17:** (\*): condiciones de operación para las experiencias de la tabla 1; (— x —): frontera de transición de fases.

Para visualizar mejor las conversiones para las diferentes temperaturas como función del tiempo de residencia se condensan los datos de la tabla 1 en la Fig. 18, en donde se ve que el límite de conversión alcanzado fue del 90 %, límite que fue también observado en el capítulo 4 en las experiencias para altas temperaturas y elevados tiempos de residencia. Se recuerda que en este caso es equivalente hablar de conversión del triglicérido o de contenido de ésteres.



**Fig 18:** conversión del aceite de girasol de alto oleico en la reacción de transesterificación con etanol supercrítico como función del tiempo de residencia para diferentes temperaturas. (■): 573 K ; (●): 593 K; (▲): 618 K

Con los datos obtenidos luego se procedió a encontrar las constantes cinéticas para las respectivas temperaturas de reacción. Para simplificar el estudio de la cinética se tuvo en cuenta solamente la reacción global de transesterificación del triglicérido con etanol:



Como la relación molar etanol:aceite vegetal es muy alta se consideró que la velocidad de reacción de transesterificación, medida como la tasa de desaparición del

aceite de girasol con el tiempo, respondía solamente a la concentración del aceite de girasol ( $C_{Ac}$ ) elevada a un exponente  $\alpha$  :

$$r_{Ac} = \frac{dC_{Ac}}{dt} = -kC_{Ac}^{\alpha} \quad (\text{Ec. 1})$$

Esta suposición (reacción de pseudo primer orden) es utilizada generalmente por casi todos los autores que han estudiado la cinética de la reacción de aceites vegetales en alcoholes supercríticos cuando los valores de relación molar de las mezclas utilizadas para tal fin eran muy elevados, y por lo tanto consideraban que el número de moles de alcohol en el sistema se podía suponer un valor invariante, incluido en la constante cinética de la reacción.

Integrando la ecuación anterior entre  $t = 0$  y  $t$ , para cualquier valor  $\alpha \neq 1$ , y entre la concentración inicial de aceite vegetal ( $C_{Ac}^o$ ) y la concentración del mismo en un tiempo de reacción determinado ( $C_{Ac}(t)$ ) nos queda la expresión de la concentración del aceite como una función del tiempo:

$$C_{Ac}(t) = \left[ C_{Ac}^{o(1-\alpha)} + kt(\alpha - 1) \right]^{\frac{1}{(1-\alpha)}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Además, la conversión del aceite vegetal en un tiempo dado ( $X_{Ac}(t)$ ) es:

$$X_{Ac}(t) = \frac{C_{Ac}^o - C_{Ac}(t)}{C_{Ac}^o} \quad (\text{Ec. 3})$$

Si se reemplaza  $C_{Ac}(t)$  de la Ec. 2 en la Ec. 3 nos queda la conversión del aceite vegetal  $X_{Ac}(t)$  expresada como función explícita del tiempo. Además, teniendo en cuenta que, tal como se explicó en el capítulo 2, sección 2.3.3, la conversión del aceite vegetal puede aproximarse al contenido de ésteres en la mezcla reactiva en un tiempo determinado o en la mezcla de productos final. Por ende, se puede escribir finalmente, reemplazando  $X_{Ac}(t)$  por su equivalente %*Éster*, la relación del contenido

de éster en la mezcla reactiva con la variable tiempo, la constante cinética  $k$  y la constante  $\alpha$ .

$$\% \text{ Éster} = \frac{C_{Ac}^o - \left[ C_{Ac}^o (1-\alpha) + kt(\alpha - 1) \right]^{\frac{1}{1-\alpha}}}{C_{Ac}^o} \times 100 \quad (\text{Ec. 4})$$

Para cada temperatura de operación escogida se pudo determinar experimentalmente el contenido final de ésteres correspondientes a un tiempo de residencia determinado. Por lo tanto, contando con estos valores experimentales y con la Ec. 4 se puede hacer uso de la herramienta “*solver*” del programa Excel con el fin de optimizar los valores de las constantes  $k$  y  $\alpha$  que minimicen el error o la diferencia entre el contenido experimental de ésteres y el calculado por la Ec. 4, utilizando las experiencias de las tres temperaturas propuestas.

Llevando a cabo la optimización de estas constantes se llegó a los valores mostrados en la tabla 2.

**Tabla 2:** valores óptimos de constantes cinéticas a diferentes temperaturas y orden de la reacción respecto de la concentración del aceite vegetal para la reacción de transesterificación de aceite de girasol de alto oleico con etanol supercrítico con relación molar etanol:aceite de girasol de 40:1.

Temperatura de reacción (K)	$k$ (1/min)	$\alpha$
573	<b>0,0296</b>	<b>1,005</b>
593	<b>0,047</b>	
618	<b>0,084</b>	

Según lo calculado, la reacción de transesterificación de aceite de girasol de alto oleico con etanol supercrítico responde prácticamente a una cinética de pseudo-primer orden respecto del aceite vegetal, siempre y cuando la relación molar sea lo suficientemente alta como para considerar la velocidad de reacción independiente de la

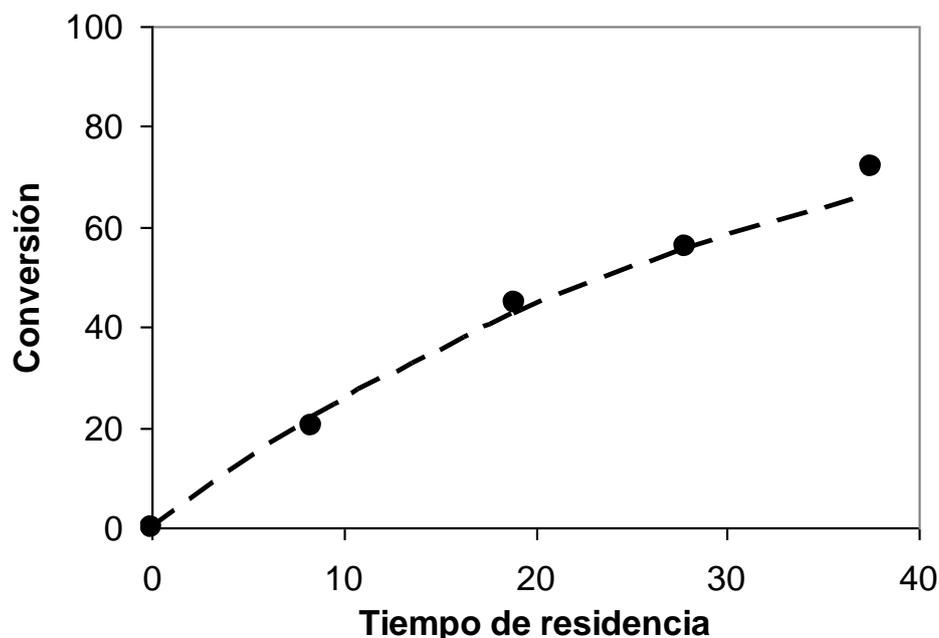
concentración del alcohol. Las constantes cinéticas de la tabla 2 fueron recalculadas aplicando una cinética de primer orden, de allí las unidades de  $\text{min}^{-1}$ .

Entonces, la ecuación que describe la conversión del triglicérido aplicando un modelo de pseudo-primer orden será:

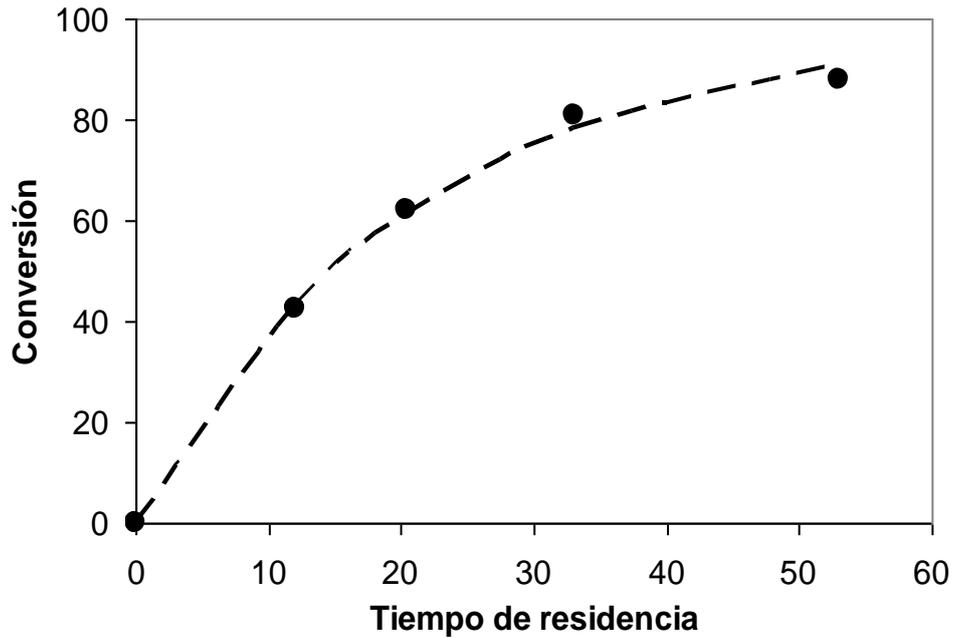
$$\% \text{Éster} \approx X_{Ac} = 1 - e^{-kt} \quad (\text{Ec. 5})$$

En las Fig. 19 a 21 se muestran los valores experimentales y los valores calculados por el modelo (Ec. 5), utilizando las constantes cinéticas de la tabla 2, para las tres temperaturas en las que se llevaron a cabo las experiencias. Puede apreciarse que el modelo ajusta bastante bien el contenido final de ésteres en función del tiempo de residencia de la mezcla reactiva.

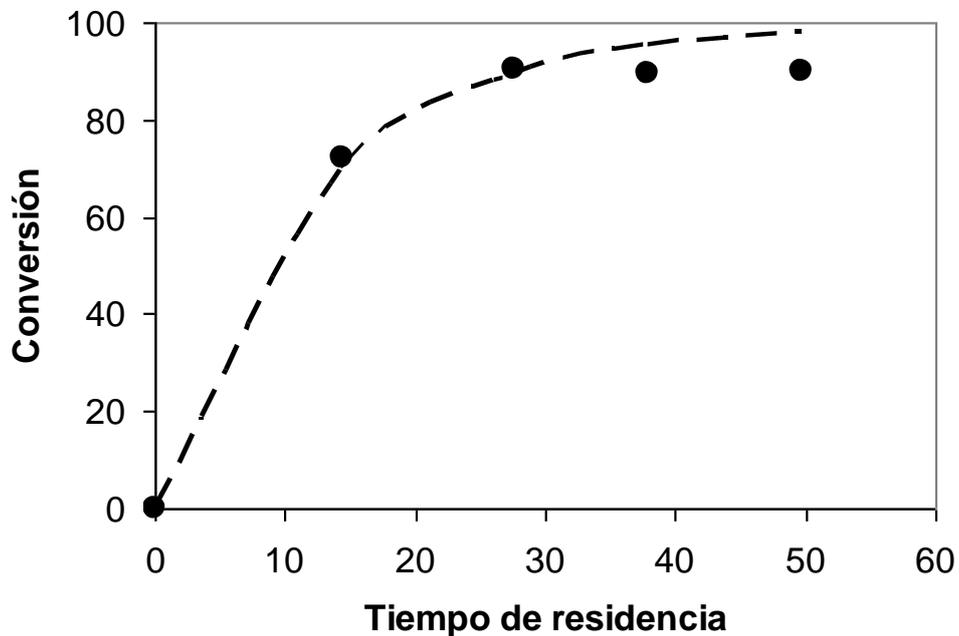
La razón por la cual no se supera el límite de 90 % de en el contenido de etil ésteres podría ser por una posible descomposición de los ésteres debido a las alta temperatura en las que se llevó a cabo el experimento, tal como sucedía en las experiencias del capítulo 2 con aceite de nabo forrajero, en donde se veía un descenso en el contenido final de ésteres cuando la temperatura y el tiempo de reacción eran muy elevados.



**Fig 19:** conversión del aceite de girasol de alto oleico en la reacción de transesterificación con etanol supercrítico como función del tiempo de residencia para una temperatura de 573 K. (●): puntos experimentales; (— —): valores obtenidos con el modelo de pseudo-primer orden (Ec. 5)



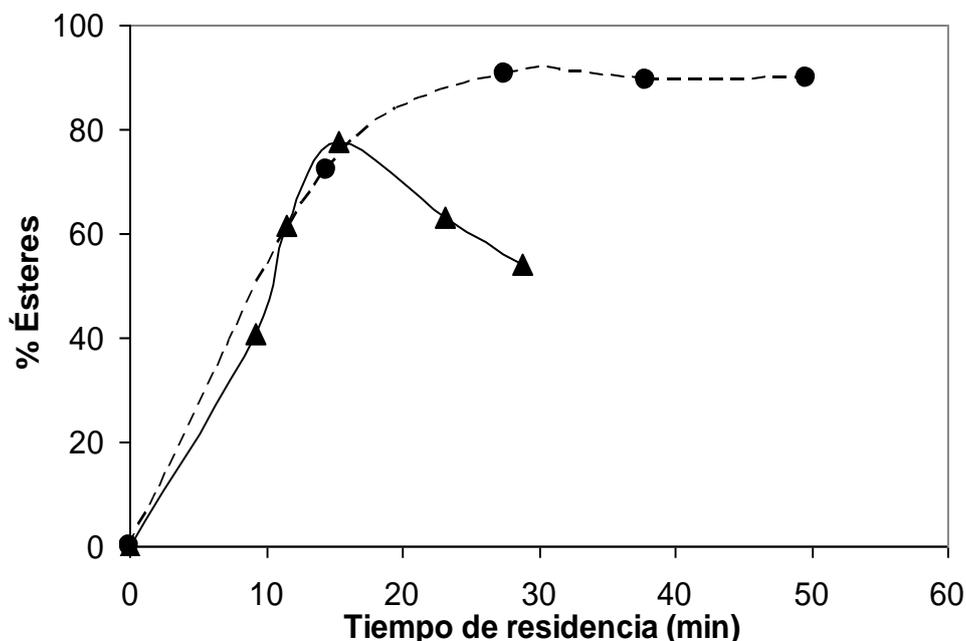
**Fig 20:** conversión del aceite de girasol de alto oleico en la reacción de transesterificación con etanol supercrítico como función del tiempo de residencia para una temperatura de 593 K. (●): puntos experimentales; (— —): valores obtenidos con el modelo de pseudo-primero orden (Ec. 5)



**Fig 21:** conversión del aceite de girasol de alto oleico en la reacción de transesterificación con etanol supercrítico como función del tiempo de residencia para una temperatura de 618 K. (●): puntos experimentales; (— —): valores obtenidos con el modelo de pseudo-primero orden (Ec. 5)

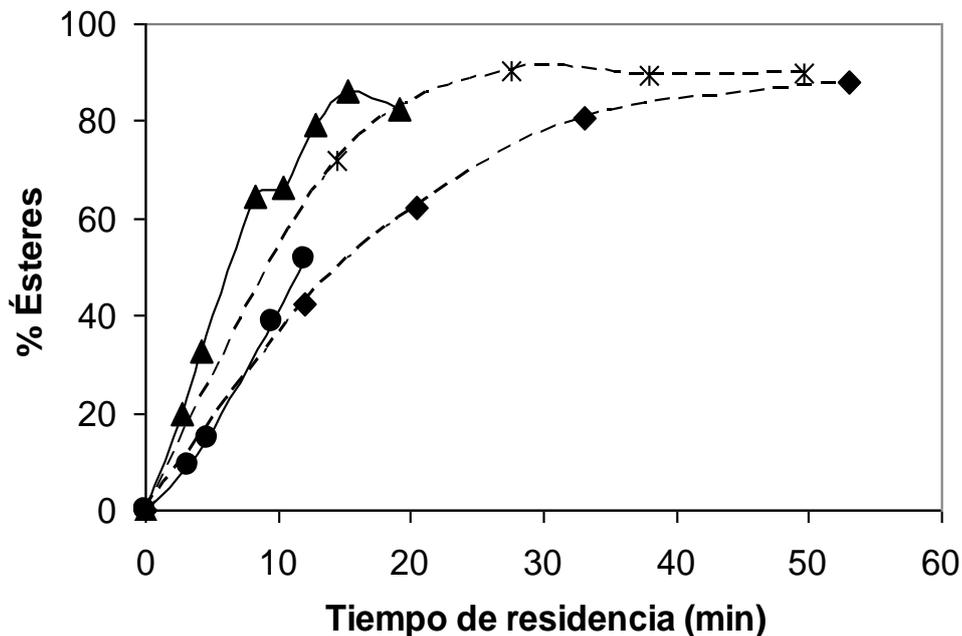
Vieitez et al.<sup>18</sup> estudiaron la incidencia de las temperaturas elevadas en el contenido final de ésteres en ausencia y presencia de agua en el medio reactivo. En el estudio se encontró que el agua presentaba un aparente efecto “protector”, ya que el fenómeno de descomposición de ésteres en la transesterificación de aceite de soja en etanol supercrítico era menos acentuado cuando el contenido de humedad aumentaba. La reacción se llevaba a cabo en un reactor continuo a 623 K y 200 bar. En ausencia de agua el contenido final de ésteres se veía seriamente afectado cuando el tiempo de residencia era superior a los 15 minutos.

En el caso de los ensayos del presente trabajo a una temperatura de 618 K, el efecto de descomposición de ésteres no fue tan drástico, si es que la asíntota de la curva a 618 K en un valor de 90 % se debe a este fenómeno y no a errores experimentales, que pueden estar asociados al método cromatográfico utilizado. La Fig. 21 compara los resultados del presente trabajo a 618 K y los resultados del trabajo de Vieitez et al.<sup>18</sup> a 623 K, en donde los tiempos de residencia de Vieitez fueron calculados con los datos de los flujos volumétricos reportados en su trabajo y utilizando las densidades experimentales del capítulo 4 para la temperatura y presión de reacción. Esta aproximación se supone válida, ya que la composición química de ácidos grasos del aceite de soja y el aceite de girasol es bastante similar.



**Fig 21:** contenido final de ésteres en la reacción de transesterificación de aceite de soja a 623 K (▲) y de girasol a 618 K (●) con etanol supercrítico como función del tiempo de residencia.

Silva et al.<sup>22</sup> estudiaron la transesterificación del aceite de soja en etanol supercrítico en un reactor continuo modificando la temperatura, presión y relación molar etanol:aceite de soja. En la Fig. 22 se comparan los valores de contenido de ésteres al final de cada experiencia obtenidos en ese estudio frente a los medidos en el presente trabajo con aceite de girasol. Las temperaturas de las experiencias correspondientes al trabajo de Silva son 598 y 623 K frente a 593 y 618 K, valores con apenas 5 K de diferencia, por lo que se considera que son datos comparables. La relación molar alcohol:aceite vegetal es de 40:1 para todos los casos, y la presión de operación de Silva era de 200 bar. El tiempo de residencia calculado por Silva difiere muy poco del calculado con los valores de densidad experimentales de capítulo 4 porque, como se vio en la sección 4.3.2.4 de ese capítulo, cuando la mezcla reactiva posee etanol, a presiones superiores a 200 bar se comete errores pequeños en el cálculo de esta variable. En la Fig. 22 se aprecia que los valores experimentales y la tendencia de los mismos están en buena concordancia.



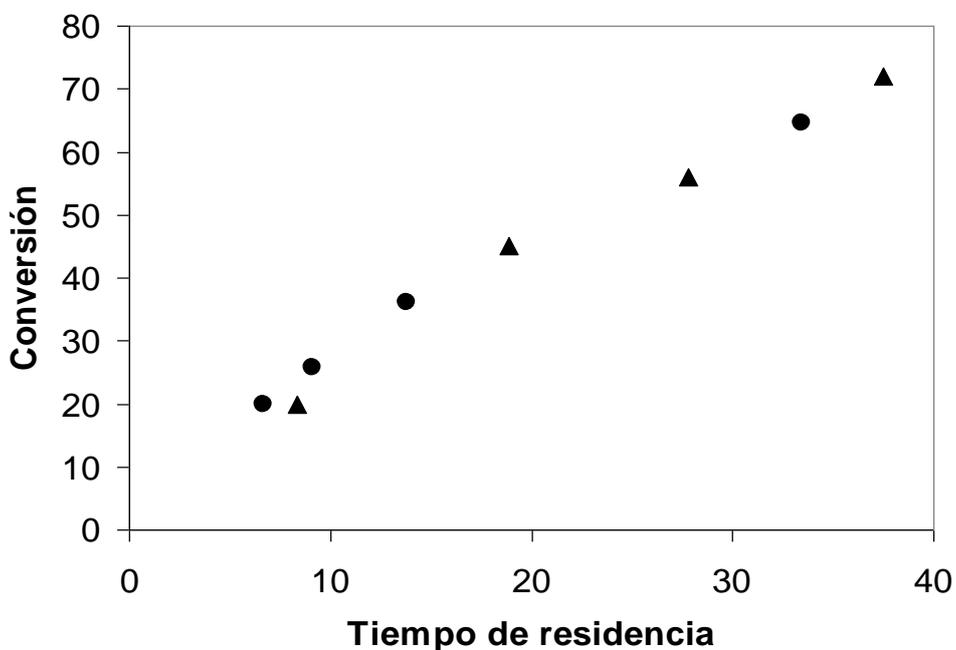
**Fig 22:** contenido final de ésteres en la reacción de transesterificación con etanol supercrítico de aceite de soja a 598 K (●) y a 623 K (▲) (Silva et al.<sup>22</sup>), y de girasol a 593 K (◆) y 618 K (\*), como función del tiempo de residencia.

Para corroborar la reproducibilidad del equipo utilizado en el presente trabajo se decidió realizar experiencias adicionales a la temperatura de 573 K y comparar los

resultados con las primeras experiencias realizadas a esa temperatura. Las condiciones para este nuevo grupo de experiencias se muestran en la tabla 3. Los resultados de este segundo conjunto de experiencias se comparan con el primer grupo en la Fig. 23, en donde se observa que la tendencia de los valores experimentales obtenidos en ambos casos son similares, indicando una buena reproducibilidad de los resultados en el reactor continuo.

**Tabla 3:** condiciones de operación y contenido final de ésteres para la repetición de experiencias a 573 K de transesterificación de aceite de girasol de alto oleico con etanol supercrítico, para una relación molar etanol:aceite de girasol de 40:1

<i>Exp. No</i>	<i>Temperatura de reacción (K)</i>	<i>Flujo másico (g/min)</i>	<i>Presión (bar)</i>	<i>Densidad (g/ml)</i>	<i>Tiempo de residencia (min)</i>	<i>% final de ésteres</i>
13	573	18,73	185	0,48	<b>6,70</b>	19,96
14		13,81	185	0,48	<b>9,09</b>	25,77
15		9,36	195	0,49	<b>13,78</b>	36,13
16		3,81	195	0,49	<b>33,47</b>	64,63



**Fig 23:** comparación entre el primer y segundo grupo de experiencias a 573 K. (▲): primer grupo; (●): segundo grupo.

Recalculando la constante cinética para este nuevo grupo de experiencias se obtuvo un valor de 0,033 ( $\text{min}^{-1}$ ), valor muy cercano al correspondiente al primer grupo.

Con las constantes cinéticas mostradas en la tabla 2 y la calculada para este último grupo de experimentos, es posible ahora obtener la energía de activación de la reacción,  $E_a$ , mediante la utilización de la ecuación de Arrhenius:

$$k_i = k_\infty e^{-\frac{E_a}{RT_i}} \quad (\text{Ec. 6})$$

En donde  $k_i$  es la constante cinética a la temperatura  $T_i$ ,  $k_\infty$  es el factor de frecuencia (o factor preexponencial), y  $R$  corresponde a la constante universal de los gases (8,314 J/K mol).

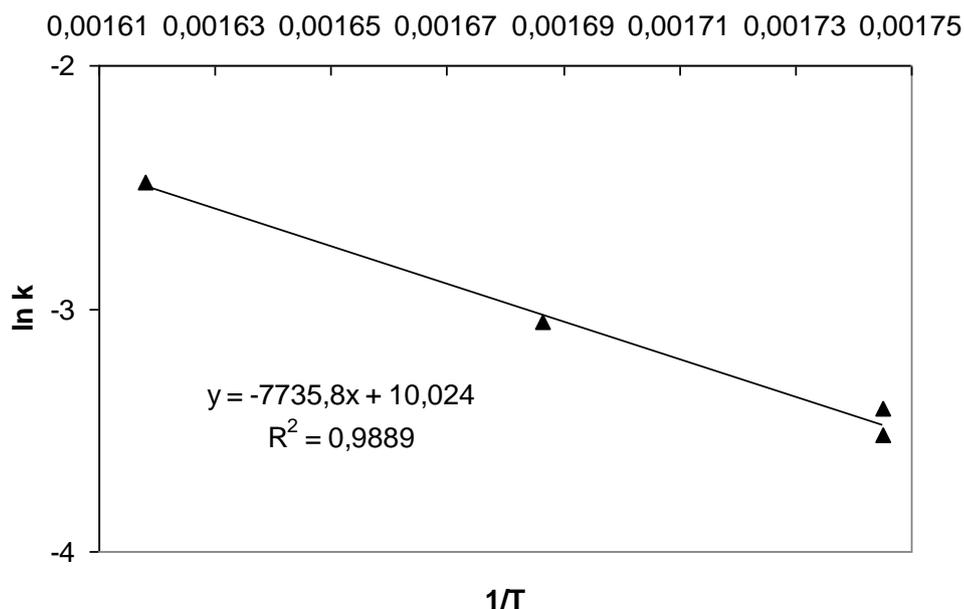
Si se toman logaritmos naturales en ambos lados de la Ec. 6 y se reacomoda nos queda el  $\ln k_i$  como función de la inversa de la temperatura:

$$\ln k_i = \ln k_\infty - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_i} \right) \quad (\text{Ec. 7})$$

Si se grafica la Ec. 7 (gráfico de Arrhenius) para los valores experimentales obtenidos para las tres temperaturas estudiadas y se agrega la repetición del experimento a 573 K, se puede obtener la energía de activación leyendo la pendiente de la recta de regresión lineal de esos puntos (Fig. 24). Además se obtiene de la ordenada al origen de esa recta el valor de  $\ln k_\infty$ .

Multiplicando el valor de la pendiente por la constante  $-R$  se obtiene el valor de la energía de activación de la reacción de transesterificación de aceite de girasol de alto oleico con etanol supercrítico: 64,3 (KJ/mol triglicérido).

Con la ordenada al origen se calcula la constante  $k_\infty$ , cuyo valor es de 22562 ( $\text{min}^{-1}$ ).



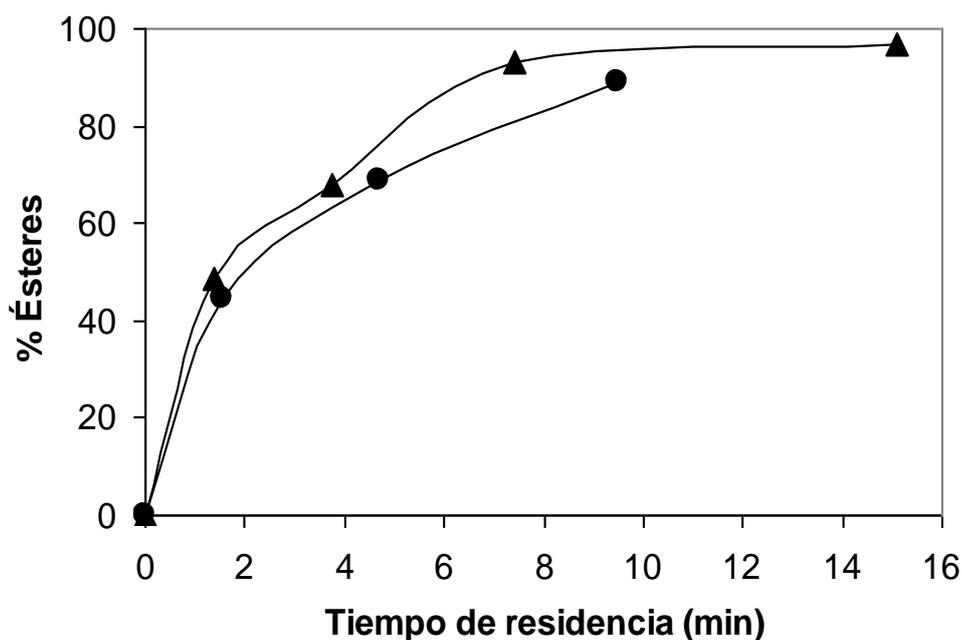
**Fig 24:** gráfico de Arrhenius para la reacción de transesterificación de aceite de girasol de alto oleico con etanol supercrítico (▲): logaritmo natural de constantes cinéticas experimentales según Ec. 7.

El valor de la energía de activación calculada a partir de la Fig. 24 se encuentra cercana a las encontradas en la literatura. Silva et al.<sup>22</sup> calcularon una energía de activación de 78,7 KJ/mol para la transesterificación no catalítica de aceite soja con etanol supercrítico. Por su parte, Varma y Madras<sup>23</sup> encontraron valores de 55 KJ/mol y 70 KJ/mol para la reacción de transesterificación de aceite de castor y de lino con etanol supercrítico respectivamente. Cabe aclarar que los aceites vegetales comparados anteriormente poseen una composición de ácidos grasos bastante similares, ricos en ácidos grasos de 18 átomos de longitud de cadena (oleico, linoleico y linolénico).

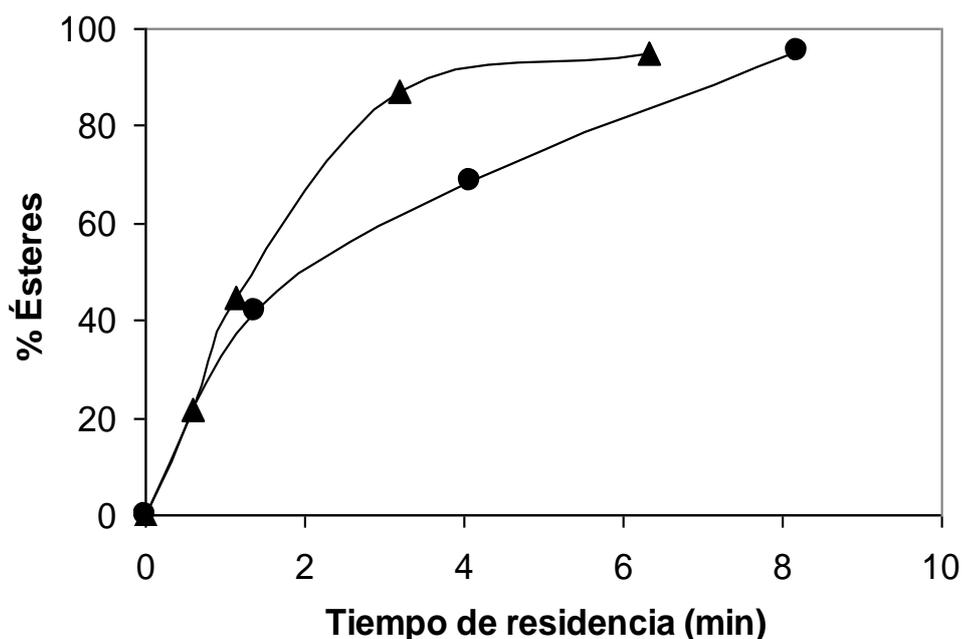
#### 5.3.4.2 Transesterificación de Aceite de Coco con Metanol Supercrítico

El aceite de coco ha sido propuesto por varios autores como materia prima para la producción de biodiesel.<sup>2,24-27</sup> Sin embargo no existe demasiada información acerca del proceso supercrítico de obtención de ésteres metílicos o etílicos a partir de este aceite vegetal. Uno de los trabajos referidos a este tema fue realizado por Bunyakiat et al.<sup>2</sup>, y encuentra altas velocidades de reacción y altos contenidos de ésteres cuando la

relación molar metanol:aceite de coco es superior a 24:1 y temperaturas en el rango de 573 a 623 K. Lo que se puede observar en las Fig. 25 y 26 es que tanto el aumento de la temperatura como el de la relación molar permitirán obtener mayores contenidos de ésteres en menor tiempo de reacción, y este efecto positivo en la velocidad de reacción con la temperatura es más acentuado cuando la relación molar es alta. Además aparentemente no existe un proceso de descomposición de los ésteres al aumentar el tiempo de exposición de los mismos a una temperatura tan elevada como 623 K. Los tiempos de residencia utilizados por Bunyakiat no pueden ser comparados directamente con los que se obtendrían con los datos de densidad experimentales mostrados para este sistema en el capítulo 4. Sin embargo nos orienta respecto del comportamiento del sistema reactivo con la temperatura y la relación molar.



**Fig 25:** contenido final de ésteres en la reacción de transesterificación con metanol supercrítico de aceite de coco para una relación molar metanol:aceite vegetal de 24:1 y 190 bar.<sup>2</sup> (●): 573 K; (▲): 623 K.



**Fig 26:** contenido final de ésteres en la reacción de transesterificación con metanol supercrítico de aceite de coco para una relación molar metanol:aceite vegetal de 42:1 y 190 bar.<sup>2</sup> (●): 573 K; (▲): 623 K.

Con esta referencia y lo observado en los estudios exploratorios de transesterificación de aceite de nabo forrajero con metanol supercrítico del capítulo 2, se decide llevar a cabo experiencias con este aceite vegetal y con metanol como alcohol reactivo a una temperatura de 593 K, con relaciones molares metanol:aceite de coco de 25:1 y 40:1 y un tiempo de residencia de alrededor de 30 minutos, con la finalidad de lograr un alto contenido final de ésteres en el producto final. Además se agregó un factor extra en el proceso, que fue la adición de ácido láurico a la mezcla para observar efectos de la acidez del aceite vegetal utilizado sobre el mismo.

En la tabla 4 se muestran las condiciones de reacción en las que se llevaron a cabo las experiencias con aceite de coco y metanol sin la adición de ácido láurico.

**Tabla 4:** condiciones de operación y contenido final de ésteres para las experiencias a 593 K de transesterificación de aceite de coco con metanol supercrítico.

<i>Exp. Nº</i>	<i>Relación molar</i>	<i>Temperatura de reacción (K)</i>	<i>Presión (bar)</i>	<i>Densidad (g/ml)</i>	<i>Tiempo de residencia (min)</i>	<i>% final de ésteres</i>
17	40:1	593	175	0,40	<b>31</b>	<b>98,4</b>
18	25:1		165	0,41	<b>30,5</b>	<b>90,2</b>

Para el análisis cromatográfico del contenido de ésteres en las muestras de biodiesel a partir de aceite de coco se utiliza un nuevo éster de referencia que sea más representativo del tipo de ácidos grasos presentes en la estructura química de dicho aceite vegetal. El metil laureato fue el éster escogido para el trazado de la curva de calibración en estos análisis de cromatografía gaseosa.

De la tabla 4 puede observarse que el aumento de la relación molar llevará a mayores contenidos finales de ésteres para un mismo tiempo de reacción. Si se tienen en cuenta los tiempos de reacción utilizados por Bunyakiat et al.<sup>2</sup> podría suponerse que un tiempo de residencia de 30 minutos será suficiente para alcanzar la conversión de equilibrio. Como se vio en el capítulo 4, al incrementar la relación molar de la mezcla reactiva se estará desplazando la conversión de equilibrio hacia mayor contenido de productos, y esta podría ser la razón del incremento del 8 % entre las experiencias 17 y 18.

Kusdiana y Saka<sup>28</sup> estudiaron el efecto de la presencia de ácidos grasos libres en el medio reactivo cuando se lleva a cabo la transesterificación de aceite de colza con metanol supercrítico. El efecto observado por estos autores fue nulo respecto al contenido final de ésteres. Sin embargo la velocidad de reacción se ve afectada positivamente, ya que la reacción de esterificación de un ácido graso libre posee una constante cinética mayor para una dada temperatura que la correspondiente a la transesterificación de un triglicérido.

El mismo comportamiento observó Tan et al.<sup>14</sup> en su trabajo del estudio de la influencia de este factor y del contenido de agua en el medio de reacción en la transesterificación de aceite de palma en metanol supercrítico.

Para tener un indicio de la incidencia del contenido de ácidos grasos libres para el caso del aceite de coco en la reacción se realizaron dos experiencias en las mismas condiciones de temperatura y tiempo de residencia que las experiencias 17 y 18, pero esta vez la alimentación era una mezcla de metanol y aceite de coco con un 10 % en peso de ácido láurico. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5 para relaciones molares de 40:1 y 25:1.

**Tabla 5:** condiciones de operación y contenido final de ésteres para las experiencias a 593 K de transesterificación de aceite de coco con metanol supercrítico.

<i>Exp. Nº</i>	<i>Relación molar</i>	<i>Temperatura de reacción (K)</i>	<i>Presión (bar)</i>	<i>Densidad (g/ml)</i>	<i>Tiempo de residencia (min)</i>	<i>% final de ésteres</i>
19	40:1	593	175	0,40	<b>32</b>	96,0
20	25:1		170	0,42	<b>32</b>	92,0

Comparando las tablas 4 y 5 se pudo ver que un alto contenido de ácidos grasos libres modificó ligeramente el contenido final de ésteres en la muestra de biodiesel. Al igual que en las mezclas sin contenido de ácido láurico, el aumento de la relación molar para este tipo de mezclas reactivas llevó a un mayor contenido final de ésteres. Todas las experiencias demostraron que es posible obtener contenidos de ésteres superiores al 90 % trabajando a 593 K, con una presión superior a 165 bar y con 30 minutos de tiempo de residencia, con una relación molar de 25:1 o superior.

Los resultados de estas experiencias motivan un análisis más profundo respecto de la cinética de la reacción de transesterificación de aceite de coco con metanol supercrítico. Se encuentra la necesidad de un mayor número de experimentos con el manejo de las diferentes variables para poder tener un panorama claro respecto de la incidencia del contenido de ácidos grasos libre en la reacción.

## 5.4 Conclusiones

La utilización de un reactor tubular continuo es una herramienta muy útil para el estudio de la reacción de transesterificación de distintos aceites vegetales con alcoholes supercríticos. Con la utilización de este tipo de equipos se consigue un mejor control de las variables del proceso, lo que permite realizar estudios más exactos de la cinética de la reacción y de la respuesta del sistema a la modificación de las variables más influyentes del proceso.

Con los valores de densidades de mezclas reactivas para el proceso supercrítico de transesterificación de aceite vegetales obtenidos experimentalmente en el capítulo 4 fue posible operar el reactor continuo, descrito en este capítulo, en condiciones de homogeneidad de fases, lo cual garantizó altas velocidades de reacción y altos contenidos de ésteres en los productos finales de reacción. Además se pudo calcular el tiempo de residencia de una manera directa simplemente midiendo el caudal másico al que operaba el equipo.

Las experiencias realizadas a 573, 593 y 618 K permitieron conocer las constantes cinéticas para la reacción de transesterificación de aceite de girasol con alto contenido de ácido oleico con etanol supercrítico, para la situación más común, en donde la relación molar etanol:aceite de girasol es de 40:1. A estos resultados se llegaron suponiendo una cinética de pseudoprimer orden, incluyendo la concentración del alcohol en la constante cinética, ya que al ser una relación molar tan elevada se considera que esta concentración permanecerá con un valor casi invariante. Al ajustar los datos experimentales a esta cinética de pseudoprimer orden se llegó al resultado de que la velocidad instantánea de reacción (velocidad de desaparición del triglicérido) estaba relacionada de manera lineal con la concentración del aceite de girasol:

$$r_{Ac} = \frac{dC_{Ac}}{dt} = -kC_{Ac}$$

El modelo de primer orden respecto de la concentración aceite de girasol mostró muy buena correlación con los valores experimentales de conversión del aceite vegetal obtenidos.

Con los valores de las constantes cinéticas a diferentes temperaturas fue posible calcular la energía de activación para la reacción de transesterificación de aceite de

girasol con alto contenido de ácido oleico en etanol supercrítico a partir de la ecuación de Arrhenius, y el valor obtenido fue de 63,77 KJ/mol de triglicérido. Este valor se encuentra en concordancia con los encontrados en la literatura.

Fue posible obtener un contenido de ésteres de 90% a para una mezcla reactiva de etanol + aceite de girasol de alto oleico, con una relación molar inicial etanol:aceite de girasol de 40:1, a una temperatura de operación de 618 K, a una presión de 160 bar y un tiempo de residencia de 27 minutos. A ese valor de temperatura, para tiempos de residencia mayores a 27 minutos parecieran tener lugar procesos de descomposición de los ésteres debido a la combinación de altas temperaturas y altos tiempos de exposición de los ésteres a esas temperaturas.

En el caso de la transesterificación de aceite de coco con metanol supercrítico, pudo conseguirse un contenido de ésteres en el producto final de 98,4 % cuando la relación molar inicial metanol:aceite de coco era de 40:1, y de 90,2 % cuando la relación molar era de 25:1, ambos para una temperatura de reacción de 593 K y una presión de 170 bar. La adición de un 10 % en peso de ácido láurico al aceite de coco influyó muy poco en el contenido final de ésteres, lo cual indica que es posible utilizar este tipo de aceite con altos grados de acidez para la producción de biodiesel.

- 1 Minami, E. & Saka, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel* **85**, 2479-2483 (2006).
- 2 Bunyakiat, K., Makmee, S., Sawangkeaw, R. & Ngamprasertsith, S. Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. *Energy and Fuels* **20**, 812-817 (2006).
- 3 D'Ippolito, S. A., Yori, J. C., Iturria, M. E., Pieck, C. L. & Vera, C. R. Analysis of a two-step, noncatalytic, supercritical biodiesel production process with heat recovery. *Energy and Fuels* **21**, 339-346 (2007).
- 4 Hegel, P., Mabe, G., Pereda, S. & Brignole, E. A. Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**, 6360-6365 (2007).
- 5 He, H., Wang, T. & Zhu, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel* **86**, 442-447 (2007).
- 6 Madras, G., Kolluru, C. & Kumar, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel* **83**, 2029-2033 (2004).
- 7 Saka, S. & Kusdiana, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* **80**, 225-231 (2001).
- 8 Kusdiana, D. & Saka, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel* **80**, 693-698 (2001).
- 9 Cao, W., Han, H. & Zhang, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel* **84**, 347-351 (2005).
- 10 Song, E. S., Lim, J. w., Lee, H. S. & Lee, Y. W. Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol. *Journal of Supercritical Fluids* **44**, 356-363 (2008).
- 11 Warabi, Y., Kusdiana, D. & Saka, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology* **91**, 283-287 (2004).
- 12 Marulanda, V. F., Anitescu, G. & Tavlarides, L. L. Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks. *The Journal of Supercritical Fluids* **54**, 53-60 (2010).
- 13 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**, 356-363 (2008).
- 14 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. *Journal of Supercritical Fluids* **53**, 88-91 (2010).
- 15 Tan, K. T., Lee, K. T. & Mohamed, A. R. Production of FAME by palm oil transesterification via supercritical methanol technology. *Biomass and Bioenergy* **33**, 1096-1099 (2009).
- 16 Varma, M. N., Deshpande, P. A. & Madras, G. Synthesis of biodiesel in supercritical alcohols and supercritical carbon dioxide. *Fuel* **89**, 1641-1646 (2010).
- 17 Demirbaş, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management* **43**, 2349-2356 (2002).
- 18 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 and Fuels* **22**, 2805-2809 (2008).

- 19 Maçaira, J., Santana, A., Recasens, F. & Angeles Larrayoz, M. Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor. *Fuel* **90**, 2280-2288 (2011).
- 20 Da Silva, C., De Castilhos, F., Oliveira, J. V. & Filho, L. C. Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor. *Fuel Processing Technology* **91**, 1274-1281 (2010).
- 21 Wang, C. W. *et al.* Effect of weak acids as a catalyst on the transesterification of soybean oil in supercritical methanol. *Energy and Fuels* **22**, 3479-3483 (2008).
- 22 Silva, C. *et al.* Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**, 5304-5309 (2007).
- 23 Varma, M. N. & Madras, G. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**, 1-6 (2007).
- 24 Tan, R. R., Culaba, A. B. & Purvis, M. R. I. Carbon balance implications of coconut biodiesel utilization in the Philippine automotive transport sector. *Biomass and Bioenergy* **26**, 579-585 (2004).
- 25 Bouaid, A., Martínez, M. & Aracil, J. Biorefinery approach for coconut oil valorisation: A statistical study. *Bioresource Technology* **101**, 4006-4012 (2010).
- 26 Oliveira, João Felipe G., Lucena, Izabelly Larissa, Saboya, Rosana M. Alves, Rodrigues, Marcelo L., Torres, Antonio Eurico B., Fernandes, Fabiano A., Narciso, Cavalcante Jr, Célio L., Parente Jr, Expedito José S. Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: The effect of water removal by adsorption. *Renewable Energy* **35**, 2581-2584 (2010).
- 27 Nakpong, P. & Wootthikanokkhan, S. High free fatty acid coconut oil as a potential feedstock for biodiesel production in Thailand. *Renewable Energy* **35**, 1682-1687 (2010).
- 28 Kusdiana, D. & Saka, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology* **91**, 289-295 (2004).

# *Capítulo 6*

## **CONCLUSIONES Y TRABAJOS A FUTURO**

## 6.1 Conclusiones y Trabajos a Futuro

A lo largo del trabajo pudo demostrarse que es el proceso de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes supercríticos representa una muy buena alternativa frente al proceso catalítico convencional de producción de biodiesel. Esto es debido a las ventajas que el método supercrítico posee, tales como elevadas velocidades de reacción, no generación de desechos en el proceso de separación y purificación de productos y la simplificación de estas etapas, no requiere pretratamiento de las materias primas, la posibilidad de utilizar aceites vegetales de muy bajo costo, entre otras.

Fue posible alcanzar conversiones elevadas en un reactor batch de escala laboratorio, utilizando aceite crudo de nabo forrajero y metanol o etanol supercríticos. Se exploraron regiones de operabilidad basados en antecedentes existentes en la literatura, con la finalidad de encontrar las condiciones de relación molar alcohol:aceite vegetal, temperatura y tiempo de reacción para ambos alcoholes. Para ello se utilizó un diseño experimental tipo Doehlert, que permitió encontrar una ecuación que relacionara el contenido final de ésteres del biodiesel con las variables antes mencionadas. Con estas ecuaciones fue posible calcular los valores óptimos de las condiciones de operación. Estos resultaron en relación molar de 39:1, tiempo de reacción de 22 minutos y temperatura de 592 K en el caso de que el alcohol utilizado sea etanol absoluto. Si el alcohol utilizado para la reacción es el metanol, los valores óptimos de las variables que se extraen del modelo estadístico aplicado a los datos experimentales son de relación molar de 39:1, tiempo de reacción de 27 minutos y temperatura de 590 K. En todos los casos fue necesario alcanzar homogeneidad de fases para lograr elevadas velocidades de reacción. El escenario de fases pudo ser corroborado por observación directa utilizando una celda de reacción con visores adaptados para operaciones a altas temperaturas y presiones. Las pruebas en el reactor batch mostraron además una mayor estabilidad de los ésteres metílicos frente a los etílicos cuando éstos son expuestos a temperaturas elevadas y tiempos de reacción prolongados.

Para hacer más sencillo el procedimiento experimental y poder contar con condiciones de temperatura y presión de puntos de transición desde un estado de coexistencia líquido-vapor hacia homogeneidad de fases, se aplicó un método isocórico adecuado para altas temperaturas y presiones. Por medio de éste, los puntos de transición de fases se detectaban a través de cambios en la pendiente de la isocora en un diagrama presión vs. temperatura. Primero se comprobó la aplicación del método con

sistemas no reactivos de gran asimetría tanto en tamaño como en naturaleza química: mezclas de metanol con metil oleato, n-octadecano y naftaleno. Luego se extendió el análisis a mezclas reactivas para la producción de biodiesel en condiciones supercríticas. Se estudiaron mezclas de metanol con aceite de girasol y de coco, y mezclas de etanol absoluto o etanol azeotrópico con aceite de girasol. La información recopilada es de aplicación directa al cálculo de tiempos de residencia en reactores supercríticos continuos, ya que se obtiene el valor de densidad de mezcla a una temperatura y presión de operación dada. Además fue posible conocer el efecto del tipo de alcohol utilizado, la relación molar, la presencia de agua y longitud de cadena de los ácidos grasos presentes en las propiedades volumétricas:

- El incremento de la relación molar, a una densidad global y temperatura constante del sistema, se traduce en un incremento de la presión y desplaza la temperatura de transición hacia valores menores.

- Para una relación molar y densidad global determinada, los sistemas reactivos que poseen triglicéridos con una composición mayoritaria de ácidos grasos de cadena corta, presentarán temperaturas de transición de fases menores que las correspondientes a triglicéridos con mayor proporción de ácidos grasos de cadena larga en su composición.

- El efecto de pequeñas cantidades de agua en la mezcla reactiva para valores de densidad, temperatura y relación molar inicial constantes es la de incrementar la presión del sistema y provocar un descenso en la temperatura de transición de fases del sistema.

- La utilización de metanol como alcohol reactivo frente al etanol tiene como consecuencia un marcado aumento de la presión del sistema para una temperatura, densidad global y relación molar inicial determinada

La influencia de la densidad global en el contenido final de ésteres a tiempos de reacción prolongados fue notoria cuando el alcohol reactivo era metanol. Es necesario superar un valor de densidad de 0,44 g/ml para alcanzar conversiones mayores al 95 % cuando la relación molar metanol:aceite vegetal es de 40:1. Con una relación molar 25:1 no pudo superarse el 90 % de conversión aún con densidades globales tan altas como 0,51 g/ml. Cuando el alcohol utilizado era etanol absoluto o azeotrópico, no existía una fuerte dependencia del contenido de ésteres con la densidad global del sistema. La exposición de los ésteres etílicos a altas temperaturas y largos tiempos de reacción en un

medio de etanol supercrítico podrían iniciar procesos de descomposición de los mismos. No se logró superar el 85 % de ésteres en ningún caso con este alcohol.

Considerar las mezclas reactivas como si se comportaran idealmente, excepto en casos particulares, introducen errores de gran magnitud en el cálculo de tiempo de residencia en un reactor de transesterificación supercrítica, independientemente si el alcohol es metanol o etanol. Esto se aplica cuando los valores de relación molar alcohol:aceite vegetal son menores o igual a 40:1. El error introducido es de magnitud variable y depende de la temperatura y presión de operación. Se pudo ver también en el análisis que en ningún caso pueden aproximarse las propiedades volumétricas de las mezclas con alta relación molar a las propiedades del alcohol puro en las condiciones de reacción.

La construcción del reactor continuo para la transesterificación de aceites vegetales con alcoholes supercríticos presenta una serie de desafíos relacionados con las altas temperaturas y presiones implicadas en el proceso. Además, la mezcla reactiva alimentada se trata de un sistema parcialmente miscible a temperaturas normales. En el ingreso de la mezcla reactiva al precalentador debe asegurarse que el aceite vegetal y el alcohol se encuentren a una temperatura de total miscibilidad. De otra manera, la alimentación al reactor no será homogénea en el tiempo en cuanto a la relación molar de la mezcla reactiva. Esta temperatura de total miscibilidad se consigue en un tanque de premezcla capaz de soportar la presión requerida por dicha temperatura. En la elección del compresor se debe tener en cuenta esta temperatura del tanque de premezcla, ya que el material que compone el cabezal de compresión puede dañarse si se supera el límite de su temperatura de trabajo y provocar daños serios en el equipo. Si el equipo de compresión no es capaz de regular caudales bajos para llevar a cabo las experiencias, la mejor opción resultó ser la adición de una línea de reciclo desde la salida del compresor hacia el tanque de premezcla, sin pasar por el precalentador, combinado con un variador de frecuencia eléctrica. El primer ajuste del caudal de reciclo se logra mediante una válvula que consume energía por fricción del fluido sobre la misma, tal como lo hace una válvula BPR. Se puede utilizar un variador de frecuencia con el cual regular los ciclos de compresión, y de esta manera reducir o aumentar el caudal hacia el reactor de manera más precisa.

La tubería de precalentamiento debe ser de un diámetro pequeño para garantizar una gran área de transferencia de calor. Con un diámetro pequeño también se tendrán velocidades altas del fluido dentro del tubo, lo que llevará a tener coeficientes de

transferencias de calor elevados. Con esto se reduce el volumen del precalentador, representando un porcentaje pequeño del volumen del reactor, evitando que la reacción comience en este tramo del equipo. Por ellos también es importante contar con información sobre las temperaturas de entrada y salida del reactor tubular. Monitoreando estas últimas se puede detectar gradientes térmicos en el equipo, puntos calientes o la permanencia del sistema en estado estacionario.

Las experiencias llevadas a cabo en el reactor tubular continuo demostraron que es posible alcanzar contenidos de ésteres de 90 % cuando se hace reaccionar aceite de girasol de alto oleico con etanol absoluto, con una relación molar inicial etanol:aceite de girasol de 40:1, a una temperatura de operación de 618 K, una presión de 160 bar y un tiempo de residencia de 27 minutos. La cinética para esta reacción se ajustó correctamente a un modelo de pseudoprimer orden, en donde la velocidad de reacción es una función lineal de la concentración de aceite vegetal. Con este modelo se llegó a un valor de 64,5 KJ/mol de triglicérido para la energía de activación de la transesterificación de aceite de girasol con etanol supercrítico.

Una de las razones por las cuales se profundizó el estudio de la transesterificación de aceites vegetales con alcoholes supercríticos es la posibilidad de utilizar materia prima de bajo costo. El método convencional de producción de biodiesel es sensible a muchas variables referidas a la calidad de la materia prima que no parecen tener influencia en el proceso supercrítico. Esto representa una gran ventaja para el método supercrítico desde el punto de vista de los costos del producto final. Es necesario entonces seguir indagando en las características de la reacción de transesterificación supercrítica cuando se utilizan aceites vegetales de bajo costo. Estos aceites pueden ser no comestibles, con altos grados de humedad y de gran contenido de ácidos grasos libres. Incluso pueden ser aceites no refinados, o desechados en la industria alimenticia. El desafío consiste entonces en demostrar competitividad del biodiesel frente a los combustibles fósiles, tanto en costo como en calidad.

Es necesario también que se estudien las propiedades físicas, tales como viscosidad, conductividad térmica, capacidad calorífica, etc., tanto de las mezclas reactivas como del producto final, en las condiciones de reacción. Estos datos son importantes al momento de contar con información confiable que aporten a un riguroso diseño de reactores químicos y equipos de proceso destinados a la producción de biodiesel.

Otro tema a ser investigado es la incidencia de la presencia de agua, conjugada con las altas temperaturas implicadas en el proceso, en el deterioro por corrosión de los equipos utilizados. Resulta indispensable encontrar los materiales que mayor resistencia presenten al ataque químico de las mezclas reactivas.

Es indispensable también realizar el modelado termodinámico de las mezclas implicadas en el proceso. El modelado debe abarcar tanto en la región de equilibrio líquido-vapor como en la región supercrítica, para contar con herramientas predictivas necesarias para el diseño y optimización del reactor y tren de purificación de productos. Una vez que se cuente con estos modelos se estará en condiciones de realizar un estudio en profundidad del proceso global de producción de biodiesel con alcoholes supercríticos. Este estudio debe comprender el diseño de los equipos de separación del alcohol en exceso de los productos de reacción, de los cuales se cuenta con muy poca información en la literatura. Por último, también es importante que se ensayen modificaciones del proceso orientadas a la integración energética del mismo, con la finalidad de reducir costos y llevarlo a un mayor grado de competitividad.

# **ANEXO**

## A.1 Análisis Estadístico de Datos

### A.1.1 Construcción de Modelos Empíricos

Todo sistema estudiado por medio de experimentos se puede representar como una función matemática descrita en términos de las variables involucradas en el proceso. El modelo empírico de un sistema estudiado no es más que la ecuación que mejor relaciona la variable de respuesta de interés con los factores que influyen en ella y que permite al analista interpolar los valores de la variable de respuesta dentro de los límites con la que el modelo fue construido.

El proceso utilizado para ajustar los modelos empíricos se denomina análisis de regresión o ajuste por mínimos cuadrados.

Un modelo empírico de regresión lineal puede ser más fácil de entender en su forma matricial, debido a su validez general, independientemente del número de variables y parámetros que las componen. Incluso un modelo de superficie de respuesta de segundo orden con dos o más variables puede ser considerado de regresión lineal. Por lo tanto, cualquier modelo que sea lineal con respecto a los coeficientes de regresión, es un modelo de regresión lineal independientemente de la forma de la superficie de respuesta que genere. La forma general de la matriz de la regresión lineal para los modelos empíricos se representa por la Ec.1:

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde:

$X$  = matriz de los valores codificados de las variables de proceso e interacciones;

$y$  = vector con las observaciones experimentales;

$\beta$  = vector con los coeficientes lineales de regresión;

$\varepsilon$  = vector con los residuos dejados por el modelo.

En la expresión anterior, el producto  $X\beta$  proporciona los valores estimados ( $\hat{y}$ ) por el modelo y los residuos son la diferencia entre las observaciones experimentales y los valores estimados. De la Ec. 1 anterior, se concluye que la construcción de un modelo empírico significa encontrar los valores de los estimadores  $b$  de los coeficientes de regresión y, en general, esto se hace por la Ec. 2:

$$b = (X^t X)^{-1} X^t y \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde  $X^t$  es la transpuesta de la matriz de valores codificados de las variables.

### **A.1.2 Estimación del Error Debido a los Tratamientos**

La estimación de error asociado con el experimento es importante para evaluar la significancia estadística de los efectos de variables o factores que influyen en un proceso. Para ello, todas las combinaciones de los niveles de estas variables se deben realizar con réplicas y al azar con el fin de prevenir que factores indeseables, conocidos o desconocidos, contaminen los efectos que se desean investigar.

Sin embargo, cuando el número de variables es grande, una alternativa para reducir el número de experimentos y al mismo tiempo estimar el error experimental, es realizar réplicas sólo de experimentos con los factores en un punto central, entre sus niveles superiores e inferiores, como se mencionó anteriormente.

La estimación conjunta de la varianza de los tratamientos se calcula por la Ec. 3:

$$s_c^2 = \frac{v_1 s_1^2 + v_2 s_2^2 + \dots + v_m s_m^2}{v_1 + v_2 + \dots + v_m} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde  $v_i = n_i - 1$  es el número de grados de libertad de la varianza estimada para el  $i$ -ésimo experimento o tratamiento. Por lo tanto, para determinar el error estándar asociado con la observación experimental basta con extraer la raíz cuadrada del resultado obtenido con la expresión anterior.

### **A.1.3 Estimación del Error de los Efectos y los Coeficientes de Regresión en Experimentos con Punto Central**

En un diseño factorial en el que las réplicas se realizan exclusivamente en el punto central y otros modelos de regresión, se sugiere que las varianzas de los efectos o coeficientes de regresión de estos modelos sean determinados con el producto de la matriz  $(X^t X)^{-1}$  por la varianza de las observaciones en el punto central. Esto se debe a la influencia que esta matriz tiene en la determinación de los coeficientes de regresión, como se ve en la Ec. 2. El resultado del producto es una matriz simétrica, conocida como la matriz de varianza-covarianza ( $Vb$ ), cuyos valores de las diagonales

representan las varianzas de los coeficientes de regresión en el mismo orden en que aparecen en el modelo, y los demás elementos representan las covarianzas entre ellos.

Los errores estándar de los efectos y los coeficientes de los modelos de regresión se calculan con la raíz cuadrada de los elementos diagonales de la matriz  $V_b$ .

#### **A.1.4 Análisis de Varianza: Evaluación del Modelo de Regresión**

Para el trabajo realizado en el capítulo 2 se utilizó una planilla electrónica de análisis estadístico de datos provista por el Consejo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico de Brasil (CNPq) que trata los datos experimentales con un modelo de superficie de respuesta tipo Doehlert. En esta planilla se incluyen todos los algoritmos para el cálculo de errores y análisis de varianza necesarios para la construcción de superficies de respuesta a partir de un grupo de datos experimentales con repeticiones en el punto central.

La calidad de ajuste de un modelo de regresión depende de la magnitud de los residuos que surgen cuando se utiliza este modelo en la predicción de observaciones experimentales. En el modelo ideal no hay residuos y las predicciones coinciden con los observados experimentalmente.

El Análisis de Varianza - ANOVA es el método utilizado para evaluar numéricamente la bondad de ajuste de un modelo. De una manera simplificada, el procedimiento llevado a cabo en el capítulo 2 para determinar la significación estadística de la regresión es el siguiente:

a) Un primer análisis debe verificar, gráficamente, cómo los residuos se distribuyen alrededor del modelo. La presencia de alguna anomalía o de un patrón en la distribución de los residuos es un indicativo de que el modelo es inadecuado para describir las observaciones experimentales y debe ser ampliado con nuevos parámetros de regresión. De lo contrario se continúa con los pasos siguientes.

b) Luego con la planilla electrónica se calcula la suma cuadrática total de los desvíos de los promedios de las réplicas en relación con el promedio global de las observaciones experimentales,  $SQ_T$ , la suma de los cuadrados de los desvíos explicada por el modelo de regresión  $SQ_R$ , la suma de los cuadrados de los desvíos residuales

$SQ_r$ , la suma cuadrática debido al error puro del experimento  $SQ_{ep}$  y la suma cuadrática debido a la falta de ajuste del modelo  $SQ_{faj}$ .

c) El porcentaje máximo de varianza explicada y el porcentaje de varianza explicada son calculados por las Ec. 4 y 11, respectivamente.

$$\% \text{ máxima de varianza explicada} = \frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} \quad (\text{Ec. 4})$$

$$\% \text{ de varianza explicada} = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (\text{Ec. 5})$$

e) Al dividir las sumas cuadráticas por el respectivo número de grados de libertad se obtienen las medias cuadráticas. Los grados de libertad de las diferentes varianzas son los siguientes:  $(n-1)$  para la varianza total,  $(p-1)$  para la varianza explicada por el modelo de regresión,  $(n-p)$  para la varianza de los residuos;  $(m-p)$  para la varianza de la falta de ajuste y  $(n-m)$  para la varianza del error puro. En estas pequeñas expresiones,  $n$  representa el número total de experimentos,  $m$  representa el número total menos las repeticiones y  $p$  representa el número de términos utilizados en el modelo de regresión.

f) La verificación del ajuste del modelo se puede hacer mediante el test de F, de la distribución de Fischer, donde la relación entre la media cuadrática de la falta de ajuste y la media cuadrática del error puro  $(MQ_{faj}/MQ_{ep})$  se compara con el valor tabulado de  $F_{(faj, ep)}$ . Si el valor calculado es inferior a los tabulados, significa que la falta de ajuste no es significativa y el modelo se ajusta las observaciones experimentales. Sin embargo, la media cuadrática debido a la falta de ajuste sólo se puede determinar si el número total de experimentos menos el número de repeticiones es mayor que el número de parámetros utilizados en la construcción de modelos. En otras palabras, es necesario que  $m$  sea mayor que  $p$ .

g) La significancia del modelo también se verifica con el test de F, comparando la relación entre la media cuadrática de regresión y la media cuadrática de los residuos ( $MQ_R/MQ_r$ ) con el valor tabulado de  $F_{(R, r)}$ . La regresión será tanto más significativa, y por lo tanto mucho mejor en la predicción de las observaciones experimentales, cuanto mayor sea la superioridad del valor calculado en relación al valor tabulado de F.

### A.1.5 El Uso del *Valor-p* en el Test de Hipótesis

El proceso de inferencia estadística es llamado Test de Hipótesis y consiste en decidir si una hipótesis  $H$  es verdadera o no, sobre la base de datos estadísticos derivados de la toma de muestras de datos. Por lo general se toma la decisión entre dos hipótesis: una más específica acerca de un valor de parámetro, llamado hipótesis nula y se denota por  $H_0$ , y la otra que constituye una alternativa más general, hipótesis alternativa conocida como  $H_1$ . El término hipótesis nula radica en el uso frecuente de las pruebas de hipótesis para comparar entre dos tratamientos, donde  $H_0$  supone la igualdad entre ellos, o sea, la nulidad de la superioridad de un tratamiento alternativo.

Aunque una hipótesis nula puede ser verdadera o falsa, el proceso de decisión de aceptación o rechazo siempre implica un cierto grado de incertidumbre debido a la variabilidad inherente en las estadísticas. La tabla 1 muestra los dos tipos de errores que pueden cometerse en este tipo de situaciones, que siempre deben reducirse al mínimo.

**Tabla 1:** Tipo de errores en la aceptación o rechazo de la hipótesis nula.

Conclusión del test	Situación en la población	
	$H_0$ verdadera	$H_0$ falsa
Aceptar $H_0$	Correcto	Error tipo II
Rechazar $H_0$	Error tipo I	Correcto

La probabilidad máxima de que el error tipo I sea cometido es designado por  $\alpha$  y define el nivel de significancia de un test. En otras palabras  $\alpha$  representa la máxima probabilidad con la que se desea correr el riesgo de cometer un error de tipo I, de rechazar  $H_0$  cuando ella debería ser aceptada.

Esta manera de presentar el resultado de un test de hipótesis, indicando que la hipótesis nula debe ser rechazada o no con un determinado nivel de confianza es inadecuada, porque no le dice al analista a qué distancia del límite de la región crítica se encuentra el resultado del test estadístico. Otra razón de esta falta de propiedad es el hecho del resultado de imponer el nivel de confianza a los usuarios de la información recibida, que en algunos casos podría estar interesado en los niveles de confianza más estrictos. Para evitar estas dificultades, el enfoque utilizando del *valor-p* ha sido práctico y ampliamente utilizado.

El *valor-p* es la probabilidad de que el test utilizará un valor que sea al menos igual al valor estadístico observado cuando la hipótesis nula es verdadera. Por lo tanto, el *valor-p* brinda mucha información sobre el peso de la evidencia contra  $H_0$ , y por lo tanto, la persona que decide puede elaborar conclusiones con un nivel determinado de confianza y no se limita al nivel de significación impuesto por el analista. Más formalmente, el *valor-p* es el más bajo nivel de confianza que podría conducir al rechazo de la hipótesis nula  $H_0$ . En otras palabras, el rechazo se pudo realizar para cualquier nivel de confianza  $\alpha > p$ .

También, cuando la hipótesis nula es rechazada, es habitual llamar al test estadístico de significancia y, por lo tanto, el *valor-p* se puede considerar como el nivel más bajo para el cual los datos tienen significancia.

Para determinar si el efecto de una variable es significativo o si se mezcla con el error inherente a su determinación, se formuló la siguiente regla de decisión: la hipótesis nula  $H_0$ , de que el efecto se confunde con el error, debe ser rechazada con  $\alpha$  % de confianza cuando el valor de  $t_{cal}$  se encuentre fuera del intervalo entre  $\pm t_\alpha$  ( $|t_{cal}| \geq t_\alpha$ ) de la *distribución de Student*, lo que implica que el efecto es significativo para el nivel de significancia definido. De lo contrario, la hipótesis debe ser aceptada. Sin embargo, los autores presentan un método alternativo para concluir sobre el test de hipótesis, comparando el *valor-p* del test de la muestra con la significancia  $\alpha$ . Si el *valor-p* fuera inferior a  $\alpha$ , entonces  $H_0$  deberá ser rechazada y el efecto será considerado significativo. Caso contrario,  $H_0$  será aceptada, lo que significa que el valor del efecto se confunde con la magnitud de su error inherente. Para estos autores, también, el uso del *valor-p* tiene la ventaja de permitir la verificación de todos los niveles de significancia con los cuales el resultado observado puede ser estrictamente rechazado.

## A.2 Demostración de Cambios de Pendiente de Isocoras en Puntos de Transición de Fases y Colinealidad en el Cricondenterm.

A continuación se presenta una demostración matemática respecto de la colinealidad de la isocora correspondiente a la densidad del cricondenterm (punto de máxima temperatura de coexistencia líquido – vapor) para un sistema binario y se explica también el cambio de pendiente de las isocoras en las fronteras de la envolvente de fases de un sistema de composición constante. Se comienza con el análisis de las derivadas de una función genérica “C” y luego se extiende la conclusión a variables termodinámicas para demostrar tal colinealidad.

Se tiene una función  $C_{(y,z)}$ , que es continua, pero con derivadas discontinuas a lo largo de una curva en el plano (y,z), separando esta discontinuidad de derivadas las regiones I y II. Si se toma derivada de “C” a lo largo de la curva se tiene que:

$$dC = \left( \frac{\partial C}{\partial y} \right)_z^I dy + \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_y^I dz = \left( \frac{\partial C}{\partial y} \right)_z^{II} dy + \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_y^{II} dz \quad (\text{Ec. 1})$$

donde el superíndice indica la región a la cual corresponde el cálculo de la derivada de la curva. Entonces:

$$\left[ \left( \frac{\partial C}{\partial y} \right)_z^I - \left( \frac{\partial C}{\partial y} \right)_z^{II} \right] dy = - \left[ \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_y^I - \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_y^{II} \right] dz \quad (\text{Ec. 2})$$

$$\delta \left( \frac{\partial C}{\partial y} \right)_z = - \frac{dz}{dy} \delta \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_y \quad (\text{Ec. 3})$$

donde  $\delta$  indica la diferencia entre la región “I” y “II”. Se continúa luego remarcando que:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T,X} \geq 0 \quad (\text{Ec. 4})$$

Siendo  $P$  la presión,  $\rho$  la densidad,  $T$  la temperatura y  $X$  la composición del sistema. Esto es cierto tanto para la región de dos fases como para la región homogénea.

Si se cambia la variable genérica “ $C$ ” por  $\rho$ , y la curva en donde se toman las derivadas corresponde a la curva de la envolvente de fases para un sistema dado, se puede reescribir la Ec. 3 como sigue:

$$\delta\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_{T,X} = -\left(\frac{dX}{dP}\right)_T \delta\left(\frac{\partial\rho}{\partial X}\right)_{P,T} \quad (\text{Ec. 5})$$

Además, por una de las relaciones de Maxwell se tiene que

$$-\frac{1}{\rho^2}\left(\frac{\partial\rho}{\partial X}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial\Delta}{\partial P}\right)_{X,T} \quad (\text{Ec. 6})$$

donde  $\Delta$  indica diferencia de potencial químico para el componente de la mezcla al que se hace referencia en la ecuación. Despejando  $\left(\frac{\partial\rho}{\partial X}\right)_{P,T}$  de la Ec. 6 y reemplazando en la Ec. 5 se llega a:

$$\delta\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_{T,X} = \rho^2\left(\frac{dX}{dP}\right)_T \delta\left(\frac{\partial\Delta}{\partial P}\right)_{T,X} \quad (\text{Ec. 7})$$

Utilizando nuevamente la Ec. 3 y cambiando “ $C$ ” por “ $\Delta$ ”, “ $y$ ” por  $P$ , y “ $z$ ” por “ $X$ ” se tiene que:

$$\delta\left(\frac{\partial\Delta}{\partial P}\right)_{X,T} = -\left(\frac{dX}{dP}\right)_T \delta\left(\frac{\partial\Delta}{\partial X}\right)_{P,T} \quad (\text{Ec. 8})$$

Reemplazando el término de la izquierda de la Ec. 8 en la Ec. 7 se llega a la Ec. 9:

$$\delta\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_{T,X} = -\rho^2\left(\frac{dX}{dP}\right)_T^2 \delta\left(\frac{\partial\Delta}{\partial X}\right)_{P,T} \quad (\text{Ec. 9})$$

Se asume aquí que la región “I” es la que corresponde a la región de una fase homogénea, y la región “II” a la zona de equilibrio líquido-vapor. Ahora, en la región de dos fases,  $\left(\frac{\partial \Delta}{\partial X}\right)_{P,T}$  es igual a cero, y en la región de una sola fase, por criterio de estabilidad,  $\left(\frac{\partial \Delta}{\partial X}\right)_{P,T}$  debe ser siempre positivo. Entonces se deduce que:

$$\delta\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{T,X} \leq 0 \quad (\text{Ec. 10})$$

La Ec. 10 con la Ec. 4 implica que:

$$\delta\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,X} \geq 0 \quad (\text{Ec. 11})$$

Finalmente, utilizando nuevamente la Ec. 3 y cambiando “C” por “P”, “y” por “ $\rho$ ”, y “z” por “T” se tiene que:

$$\delta\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{X,T} = -\left(\frac{dT}{d\rho}\right)_X \delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho,X} \quad (\text{Ec. 12})$$

Por la Ec. 11, el término de la izquierda siempre es positivo, por lo tanto  $\delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho,X}$  siempre debe tener el signo opuesto que  $\left(\frac{dT}{d\rho}\right)_X$ . Para una mezcla binaria, esta última derivada posee un valor positivo cuando se trata de un punto por encima de la densidad del cricondenterm, es negativa cuando se trata de un punto que posee una densidad menor a la del mismo, y cambia de signo en el punto de máxima temperatura en un gráfico de temperatura vs. densidad. Por ello,  $\delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho,X}$  será positivo en un punto con densidad superior a la del cricondenterm, negativo en un punto con densidad menor a la del mismo, y cero cuando atraviesa este punto.

### A.3 Tablas de Valores de Presión y Temperatura para Diferentes Densidades Globales de los Sistemas Estudiados

**X = Fracción Molar**

**RM = Relación Molar alcohol:aceite vegetal**

#### A.3.1 Sistema Metanol + Metil Oleato, $X_{\text{metanol}} = 0,93$

Densidad Global (g/ml)							
0,29		0,37		0,44		0,51	
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
388,7	5	425,2	11	394,4	6	394,9	6
414,8	10	448,6	20	422,3	12	423,6	12
445,9	21	473,7	36	448,2	22,5	447,2	21
473,7	39	501,7	62,5	474,5	41	474,2	39
501,8	60	514,0	80	495,8	58	495,3	58
515,7	70	520,6	86	509,2	73	506,2	71
529,5	82	534,7	101	525,4	92	516,0	83
550,8	100	544,3	109	547,6	116	527,5	92
569,7	115	554,5	119	566,3	141	536,8	101
591,1	131	568,6	132	579,0	165	546,5	125
609,1	149	589,4	151	594,5	192	556,8	155
622,5	162	600,4	166	608,6	219	571,5	194
632,6	173	613,4	186	631,5	265	583,3	226
642,2	183	624,2	203			600,0	271
		632,6	215			611,5	301
		651,9	246				

#### A.3.2 Sistema Metanol + n-Octadecano, $X_{\text{metanol}} = 0,92$

Densidad Global (g/ml)									
0,27		0,33		0,38		0,44		0,6	
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
394,8	7	394,2	6	424,2	15	402,5	7	397,9	6
429,9	17	423,4	14	448,2	25	425,4	14	422,5	13
455,0	30	449,9	27	466,7	36	446,6	22	444,4	21
484,1	48	472,3	41	486,2	50	462,2	31	462,3	31
505,9	65	502,9	66	509,0	74	485,9	50	472,9	46
518,9	78	510,9	74	526,0	89	504,9	71	480,0	75
526,7	83	519,7	84	544,7	108	519,4	84	491,1	123
535,3	91	530,9	95	562,2	135	533,3	99	504,0	180
545,1	99	541,0	103	576,8	161	544,7	118	510,6	210
566,0	118	549,1	110	589,0	183	556,5	141	518,8	247
585,9	135	565,0	125	601,6	204	569,4	168	525,6	277
603,9	153	578,5	142	616,6	231	585,8	203	532,2	306
614,9	162	593,2	162	629,7	255	597,4	232	540,8	345
622,6	169	607,0	180			610,3	256		
632,0	178	620,3	197			630,2	299		
		627,7	207						

### A.3.3 Sistema Metanol + Naftaleno, $X_{\text{metanol}} = 0,857$

Densidad Global (g/ml)									
0,22		0,29		0,37		0,48		0,57	
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
395,8	5	404,1	7	396,4	6	398,6	6	394,2	5
414,2	11	426,9	14	418,0	11	421,0	11	420,8	12
434,5	17	447,7	24	444,0	22	448,2	24	438,7	20
456,6	28	464,2	33	475,5	41	461,6	31	456,0	29
462,4	31	485,0	45	500,8	57	475,5	41	470,4	38
482,5	42	503,0	57	511,0	66	487,2	51	487,9	53
492,4	49	514,6	67	519,5	75	503,8	65	502,9	64
508,6	59	522,4	73	528,8	84	515,2	80	520,6	93
525,7	72	533,8	84	539,0	93	527,4	92	538,0	143
537,2	81	554,3	101	558,8	112,5	551,3	116	554,5	196
548,4	88	572,4	117,5	581,4	142	563,1	143	570,8	250
567,3	103	588,5	133	602,5	172	578,7	181	583,9	295
579,5	110	606,7	154	614,2	190	600,5	235	591,9	322
597,0	123	612,1	161	629,7	214	624,0	289		
612,4	134	624,2	174						
631,0	149	640,6	193						
637,2	153								
656,0	167								

### A.3.4 Sistema Metanol + Aceite de Girasol de Alto Oleico; RM = 40:1

Densidad Global (g/ml)							
0,29		0,37		0,44		0,51	
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
418	7,5	421	8	431,0	12	408,2	6
428	10	443	17	453,4	23	420,2	9
438	13	448	20	465,2	31	442,7	17,5
448	19	454	24	486,0	47	453,2	23
458	25	463	29	495,0	56	465,5	31
469	32,5	473	37	504,2	68	479,2	42
473	37	491	52	506,7	71	487,2	49
510	72	507	70	511,7	78	495,4	57
519	78	510	74	520,7	89	502,2	64
526	82	518	83	522,2	90	507,2	71
533	88	520	84	532,0	102	515,4	87
540	94	546	107	554,7	127	529,2	99
545	98	564	121	573,2	144	542,2	107
548	101	570	126	589,7	166	551,2	123
556	108	573	127,5	592,9	168	557,8	141
561	112	599	146	595,7	172	565,8	159
568	117	614	166	602,2	193	576,2	184
589	133	625	182,5	611,2	210	588,6	225
598	141	637	203	621,7	226	602,4	264
624	155			632,2	248	606,9	276

### A.3.5 Sistema Metanol + Aceite de Girasol de Alto Oleico; RM = 25:1

Densidad Global (g/ml)							
0,29		0,37		0,44		0,51	
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
419,5	13	429,8	16	432,6	17,5	423,6	13
434,4	18	443,4	22	453,2	27	446,7	22
454,2	28	463,4	33	473,7	41	468,6	36
468,2	38	479,2	45	496,5	63	486,7	50
493,4	54	494,1	58	510,0	75	503,3	67
505,8	62	510,9	69	523,7	88	515,3	82
516,4	65	531,5	85	541,3	102,5	532,1	101
526,7	71	549,4	98	558,0	115	549,3	118
539,6	78	567,3	108	578,9	131	566,8	131
552,7	85	585,2	121,5	598,2	149	582,3	152
570,7	94	608,9	137	613,2	167	599,5	184
588,1	103	629,9	157	635,6	200	615,8	218
599,9	109	640,8	171	647,4	222	624,4	239
610,5	114	649,8	183			635,4	266
622,8	122	658,4	196				
636,8	131						
645,7	138						

### A.3.6 Sistema Metanol + Aceite de Coco; RM = 40:1

Densidad Global (g/ml)							
0,29		0,37		0,44		0,51	
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
407,7	8	427,2	10	393,4	7	382,2	5
424,2	13	437,2	13	413,7	12	408,9	10
443,8	21	453,2	21	439,7	20	430,7	17
462,5	31	465,5	29	458,8	30	453,9	28
482,4	45	489,8	49	482,3	48	474,5	41
502,2	62	505,4	66	497,7	62	494,9	56
516,5	75	521,1	82	510,4	78	503,8	66
520,0	81	526,7	86,5	522,4	89	517,3	82
536,9	93	535,2	92	536,5	100	526,1	103
561,1	109	550,4	103	545,2	108	536,7	130
581,8	128	562,2	111	556,2	128	545,6	155
593,2	140	572,2	121	567,1	152	559,3	195
608,0	157,5	589,2	147	577,5	174	572,5	237
611,2	162	607,7	176	590,4	201	580,6	260
629,1	185	623,7	201	603,9	231	590,4	289
641,1	199	643,2	237	615,2	255		

**A.3.7 Sistema Etanol Absoluto + Aceite de Girasol de Alto Oleico;  
RM = 40:1**

Densidad Global (g/ml)							
0,29		0,37		0,44		0,51	
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
396,8	4	406	6	398	5	405	4
413,1	7	435	12,5	419,3	8	416,5	6
438,7	13	464	25	445,6	17	436,5	12
454	19	481	35	463,8	25	450,7	16
476,5	30	502	48	476	31	465,6	23
490,1	38	514	56	492,7	44	482	32,5
505,4	49	536,5	74	516,7	64	490,5	39
520,8	60	548,6	82	528,8	74	507,4	52,5
542,6	74	561	88,5	536,8	79	514,5	61
569,1	89	573,9	95	548	86	527,3	76
585,1	97,5	584,9	102	555,5	91	536,7	87,5
601,2	106	596,7	110	567,2	98	548	104
614,1	115	606,8	118	581,7	108	559,3	127
627,5	128	622	134	592	122	571,8	155
645,5	151,5	630,8	145	612,7	153	591,7	203
658,5	173	638	156	627,4	178	613,3	264
		644,5	166	643	210	620	284

**A.3.8 Sistema Etanol Azeotrópico + Aceite de Girasol de Alto Oleico;  
RM = 40:1**

Densidad Global (g/ml)									
0,29		0,37		0,44		0,51		0,55	
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
392,5	4	415	7	403,5	6	405	5,5	419,4	7,5
410,7	7	433	11	419	8	420	8	434,7	11
426,3	11	448,2	17	440,8	14	437,5	13	454,3	18
443,7	16	467,6	27	458,9	22	456,1	20,5	469,6	27
458,6	22	484,4	37,5	473,2	30	474,4	30	489	39
475,6	31	503,9	51	490,4	41	490,8	42	504,7	51
492,2	42	516,6	62	507,5	55	503,6	51	520,8	69
510	56	529,6	74	524,2	71	518,6	66	535,6	99
525,7	67	543,9	82	535,1	83	530,8	81	553,2	143
537,6	75	558	92,5	550	94	540	91	568,1	183
554,5	86	576	104	569,6	110	551,7	111	583	228
571,3	96	592,5	121	585,1	136	564,6	140	595	264
590	107	601,2	132	599,6	162	575,1	166		
604,5	117	610,3	144	613,9	190	584,5	191		
620,6	132	624,3	164	627,3	218	598,6	227,5		
634,4	146	634,5	181	642,6	255	613,1	267		
640,7	154	644,4	201			623,6	299		
653,4	171								