



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

TESIS DE DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**INGENIERÍA DEL EQUILIBRIO ENTRE  
FASES EN BIORREFINERÍAS DE BASE  
OLEAGINOSA**

Natalia S. Cotabarren

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2017



## Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en ingeniería química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre abril de 2012 y marzo de 2017, bajo la dirección de la doctora Selva Pereda y el doctor Pablo E. Hegel.



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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



A mis papás y mis hermanas

A mi amor Benja

A Dios



# Agradecimientos

Haciendo una mirada hacia atrás me doy cuenta que no hubiera podido llegar hasta este lugar sin la ayuda de muchísimas personas, por eso quiero agradecer...

A mis directores Selva y Pablo, por haber confiado en mí y por haberme recibido para trabajar con ellos, por brindarme su conocimiento de forma tan gratuita, por darme libertad para formarme y experimentar, pero también por estar ahí siempre que acudí a ellos, por plantearme desafíos que nunca hubiera enfrentado, y en especial por la gran ayuda para el cierre de este trabajo.

A Susana, por su entrega a la docencia con gran dedicación, convirtiéndose en una profesora referente para mí. A Esteban, por su pasión inagotable por el trabajo y por su constante transmisión de conocimientos, siendo inspiración para los que elegimos el camino de la investigación. A Guillermo, por su inmensa ayuda en el trabajo experimental, por estar siempre con una solución antes de que aparezca el problema, por sus enseñanzas, consejos y su cariño, gracias Willy! A Gloria y Clari, por ser grandes personas y estar siempre dispuestas a ayudar y escuchar, por ser tan maternales y cariñosas.

A Bel por su paciencia, su cariño y su amistad, por su ayuda desinteresada y constante, por sus mates en las horas justas, por estar al lado... gracias Bel querida! A Pau por su amistad, sus charlas y su interés y preocupación por el bienestar de los demás. A Fran por su ayuda e ideas en todo momento, en especial con el modelado. A Mari FM por su compañía, sus historias, su risa y su buen humor. A Marcelo, Jerónimo, Mari GP, Mati M, Andrés, el grupo de cordobeses, y todos los que integraron de alguna forma el grupo de Termo durante estos cinco años, gracias por las charlas, mates, festejos y tiempo compartido. A Agus y Fer, por ser grandes amigas y seres muy especiales, por estar en todo momento. A la comunidad de PLAPIQUI en general, a las secretarias, a Any por su cariño y a Nora por su

inmensa ayuda. A los chicos de “asadete” por las juntadas, por la amistad más allá de las distancias, por compartir la vida. Al querido Coral Santa Cecilia y los chicos de Acción Católica, por ayudarme a crecer y por enseñarme a soñar, luchar y trascender. Y a los amigos de la vida, de Bahía y Tres Arroyos, con quienes compartí diferentes etapas y también ayudaron a mi crecimiento y formación como persona.

A los que fueron responsables de mi formación primaria y secundaria, grandes maestros, profesores y directores que guardo con admiración en mi corazón. A la Universidad Nacional del Sur, por brindarme la formación universitaria, y al CONICET y PLAPIQUI por facilitarme los medios y el espacio para desarrollar esta tesis.

A mis papás, por su amor, el apoyo constante, la paciencia y el esfuerzo por educar a cada una de sus hijas en lo que deseamos y elegimos, por transmitirme la pasión por el campo. A mis hermanas, Ivy y July, a quienes quiero y admiro muchísimo, gracias por ser mis primeras amigas, mis maestras en juegos y travesuras, y por crecer juntas, en las buenas y no tan buenas... A mis hermanas más peques que adoro con el alma, Flor y Vicky, gracias por enseñarme a ser hermana mayor, niñera, consejera y gracias por estar... A mis queridos abuelos, referentes y constructores de mi persona, a mis tíos genios y mi gran primada, a mis cuñados. Gracias a todos ellos por formar parte de mi gran y hermosa familia. A Susi, Ro y Cristian, por integrarme como una hija y hermana más, por su presencia siempre, a pesar de los kilómetros, por su amor. A mis sobrinas, Emma, Lou, Cata, y las peques Clarita y Guada, por ser motores de alegría y amor, por enseñarme que siempre se puede amar más y más a las personas que van llegando a tu vida, las adoro!

A Benja, por su amor desinteresado, su amistad, su infinita paciencia, su compañía, sus palabras y silencios. Por su existencia y su caminar constante a mi lado.

A Dios y la Virgen, por ayudarme a vivir y por ponerme las personas justas en el camino, por darme tanto y no soltarme jamás la mano.



## Resumen

La tendencia en el procesamiento de recursos renovables está guiada por los 12 principios de la química verde. Entre ellos, tal vez el más importante, está la premisa de maximizar economía atómica en el procesamiento de biomasa, dado que varios de los restantes, al fin y al cabo, contribuyen a este principio. En concordancia con esta tendencia, hace ya más de una década se acuñó el concepto de biorrefinerías, como polos procesadores de biomasa para la obtención de alimentos, materiales, combustibles y compuestos de alto valor agregado. En esta tesis, el objetivo está puesto en el procesamiento específico de aceites y derivados, que constituyen actualmente la principal materia prima de las biorrefinerías de base oleaginosa. En tal sentido, estas biorrefinerías ya tienen enclaves industriales, sobre la base de los polos de extracción de aceite, que en algunos países como Argentina incorporaron la producción de biodiésel.

El desarrollo de tecnologías sustentables tendientes a mejorar el rendimiento en el procesamiento de aceites vegetales, evitando procesos fisicoquímicos que generan importantes mermas en la producción, contribuyen no sólo a la economía del proceso sino a alcanzar el concepto de residuos cero que deberían cumplir las biorrefinerías del futuro. En tal sentido, los procesos intensificados por presión, también llamados procesos supercríticos, han mostrado ser muy eficientes en el procesamiento de grasas y aceites. En consecuencia, pueden ser una tecnología clave para la modernización de dichos polos industriales.

En ese contexto, esta tesis evalúa el uso de tecnologías a alta presión en el diseño conceptual de procesos para la producción de acilglicéridos de ácidos grasos, surfactantes de alto valor agregado, según sea su calidad. Para alcanzar este objetivo general fue necesario el desarrollo de herramientas termodinámicas que permitieran simular las unidades bajo estudio, esenciales para realizar una adecuada ingeniería del equilibrio

entre fases. Los principios de esta última permiten diseñar escenarios de fases factibles para un correcto diseño y operación de unidades de procesamiento que utilicen gases densos no contaminantes como solventes.

En los Capítulos 1 y 2 se introducen los aspectos generales que conciernen a las biorrefinerías de base oleaginosa y a las tecnologías supercríticas, por su potencial para llevar a cabo procesos reactivos y de purificación en forma eficiente. En el primer caso, también se revisan alcances del mercado vinculado a productos oleoquímicos y tecnologías convencionales para su producción.

En el Capítulo 3, se presenta la extensión del modelo termodinámico GCA-EoS a mezclas típicas en la producción comercial de biodiésel. Esta herramienta se usa en los estudios subsiguientes para evaluar resultados experimentales y simular unidades de procesamiento. En lo que refiere a herramientas termodinámicas, también fue necesario en esta tesis desarrollar un modelo predictivo para densidades de mezcla en la transesterificación supercrítica de biodiésel. En este caso se seleccionó la RK-PR y los resultados alcanzados se presentan en el Capítulo 4.

Son también objetivos de esta tesis el desarrollo de tecnologías para la síntesis y purificación de acilglicéridos. En tal sentido, los Capítulos 4 y 5 presentan resultados experimentales de transesterificación supercrítica parcial de aceites vegetales. En particular, el Capítulo 4 discute los resultados obtenidos en un reactor continuo, en tanto el 5 en un reactor discontinuo. Estos últimos fueron utilizados para el desarrollo de un modelo cinético de la reacción, el cual fue verificado con los datos obtenidos en el reactor continuo.

Por último, los Capítulos 6 y 7 muestran los resultados de estudios de fraccionamiento de mezclas de acilglicéridos de ésteres con CO<sub>2</sub> líquido y supercrítico, respectivamente. En el Capítulo 6 se desarrolló una unidad experimental para el fraccionamiento de muestras

líquidas viscosas utilizando gases licuados como solvente. En el caso de fraccionamiento con CO<sub>2</sub> supercrítico, también se estudió el efecto de adicionar propano al solvente, con el objetivo de aumentar su capacidad.

Esta tesis presenta múltiples aportes novedosos al campo de la oleoquímica. En primer lugar se realizó el ajuste de un modelo a contribución grupal para la simulación y optimización de plantas de biodiésel, permitiendo evaluar materias primas de distintos orígenes y calidad. Además, esta tesis presenta el desarrollo de un modelo predictivo para el cálculo de densidades de mezclas asociadas a la reacción de transesterificación supercrítica de aceites vegetales. Esto resulta crucial para el diseño de reactores supercríticos; así como para el desarrollo de modelos cinéticos, también realizado en esta tesis. Los tres modelos se sustentan en un extenso trabajo experimental para obtener nuevos datos cinéticos y de fraccionamiento asociados a la producción supercrítica de acilglicéridos de ácidos grasos. Por último, también se efectúa una contribución de interés mediante el diseño de unidades experimentales utilizadas en el fraccionamiento a baja temperatura de mezclas termolábiles, viscosas y de baja volatilidad, usando gases licuados.



## Summary

The trend in the processing of renewable resources is guided nowadays by the so called 12 principles of green chemistry. Among them, perhaps the most important one, is the premise of maximizing atomic economy, since several of the others, after all, contribute to this principle. In line with this trend, the concept of biorefinery has been established for more than a decade, as biomass-processing centers for the production of food, materials, fuels and high-added value chemical products. In this thesis, the focus is set on the processing of vegetable oils and derivatives, which are currently the main raw material for oil-based biorefineries. It is important to highlight that this type of biorefinery already has industrial enclaves, based on the vegetable oil extraction centers, which in countries like Argentina have incorporated the production of biodiesel.

The development of sustainable technologies aimed at improving the performance of vegetable oils processing, avoiding physicochemical phenomena that generate significant losses in production, contributes not only to the economy of the process, but also to the zero residues goal that biorefineries of the future should fulfill. In this sense, pressure intensified processes, also called super- or near-critical processes, have already proved to be highly efficient in fats and oils processing. Consequently, they can be a key technology for the modernization of the industrial centers under study in this thesis.

In this context, this thesis evaluates the use of high-pressure technologies in the conceptual design of processes for the production of fatty acid acylglycerides, high-added value surfactants with many industrial and commercial applications. Moreover, the studies carried out in this thesis required the development of thermodynamic tools to simulate the technologies under study, an essential step for performing the phase equilibrium engineering (PEE) of the problems under study. The principles of PEE allow the design of feasible phase scenarios for the correct operation of high pressure processing units.

Chapters 1 and 2 introduce the general aspects of oil-based biorefineries and discuss the potential of supercritical technologies to carry out efficiently reactive and fractionation processes. In the first case, the market of oleochemicals and the use of conventional technologies for their production are also reviewed.

Chapter 3 reports the extension of the GCA-EoS thermodynamic model to typical mixtures in the context of industrial biodiesel production. This tool was also applied, several times along the thesis, to evaluate experimental results and simulate processing units. Regarding thermodynamic tools, it was also necessary to develop a predictive model to calculate the densities of mixtures under the conditions found for the partial supercritical transesterification of vegetable oils. In this case the RK-PR was selected and the results are presented in Chapter 4.

The development of technologies for the synthesis and purification of acylglycerides is also an objective of this thesis. In this sense, Chapters 4 and 5 present experimental results of the partial supercritical transesterification of vegetable oils. In particular, Chapter 4 discusses the results achieved in a continuous reactor, while Chapter 5 reports those obtained in a batch reactor. The experimental data of the latter were used for the development of a kinetic model, which was later confronted with the data acquired in the continuous reactor.

Finally, Chapters 6 and 7 show the results of experimental studies on the fractionation of acylglyceride + esters mixtures, using liquid and supercritical CO<sub>2</sub>, respectively. Chapter 6 describes the experimental unit developed for the fractionation of viscous liquid samples with liquefied gases. In the case of fractionation with supercritical CO<sub>2</sub>, the effect of adding propane to the solvent was also studied, in order to enhance the solvent capacity. Moreover, this last chapter also present the conceptual design of a countercurrent supercritical fractionation column to produce high purity acylglycerides under continues operation.

This thesis reports several novel contributions to the oleochemical field. First, a group contribution thermodynamic model was correlated for simulation and optimization of biodiesel production plants, which allows evaluation of raw materials from various origins and quality. Also, the thesis presents the development of a predictive model to calculate the density of mixtures involved in the supercritical transesterification of vegetable oil. It is crucial for the correct design of supercritical reactor, as well as for the development of kinetic models, also performed in this thesis. The three models are based on an extensive experimental work to acquire new reaction kinetic and fractionation data for the supercritical production of fatty acids acylglycerols. Finally, also an interesting contribution is the design of experimental units for low-temperature fractionation of thermolabile, viscous and low volatile mixtures using condensed gases.





# Contenido

Prefacio .....	I
Agradecimientos .....	V
Resumen .....	VII
Summary .....	XI
Contenido .....	XV
Lista de Abreviaturas .....	XIX
Capítulo 1. Biorrefinerías de Base Oleaginosa.....	1
1. Introducción .....	1
1.1. Aspectos Generales de la Industria Oleoquímica .....	4
1.2. Tecnologías Comerciales para Producción de Oleoquímicos .....	6
1.3. Tecnología Supercrítica para Producción de Oleoquímicos .....	12
2. Bibliografía.....	16
Capítulo 2. Tecnologías Supercríticas para el Procesamiento de Aceites y Derivados.....	21
1. Introducción .....	21
1.1. Densidad de Fluidos Supercríticos (Comportamiento PvT).....	22
2. Equilibrio entre Fases .....	24
2.1. Diagramas de Fases .....	25
2.1.1. Sistemas Binarios.....	25
2.1.2. Sistemas Ternarios.....	29
2.1.3. Sistemas Multicomponentes.....	32
3. Tecnología de Reacción Supercrítica .....	33
3.1. Síntesis de Mezclas de Ésteres y Acilglicéridos.....	34
4. Tecnología de Fraccionamiento Supercrítico .....	39
5. Bibliografía.....	43
Capítulo 3. Modelo Termodinámico para Biorrefinerías de Base Oleaginosa.....	45
1. Introducción .....	45
2. Modelo Termodinámico GCA-EoS .....	49
2.1. Descripción y Generalidades del Modelo.....	49
2.2. Determinación del Diámetro Crítico.....	53
2.3. Parametrización de la GCA-EoS .....	57
3. Modelado Termodinámico de Mezclas Binarias.....	60
4. Conclusiones .....	69
5. Bibliografía.....	70
Capítulo 4. Co-producción de Acilglicéridos y Ésteres de Ácidos Grasos.....	75
1. Introducción .....	75
2. Tecnología Convencional de Producción de ACs.....	77
3. Transesterificación Supercrítica Parcial.....	79

4. Estudio Experimental de la Co-producción de ACs y Ésteres.....	80
4.1. Materiales y Métodos.....	80
4.2. Predicción de Densidades de Mezclas Supercríticas.....	87
4.2.1. Uso de Ecuaciones de Estado para Estimación de Densidades.....	88
4.2.2. Ecuación de Estado RK-PR.....	89
4.2.3. Modelado de Compuestos Puros.....	92
4.2.4. Modelado de Mezclas Binarias no-reactivas.....	94
4.2.5. Modelado en Reactores de Transesterificación Supercrítica.....	97
4.2.6. Estimación de Densidades para Transesterificación Supercrítica Parcial.....	99
4.3. Resultados y Discusión de la Transesterificación Parcial.....	102
5. Conclusiones.....	105
6. Bibliografía.....	108
Capítulo 5. Modelo Cinético de Transesterificación Supercrítica Parcial.....	111
1. Introducción.....	111
2. Metanólisis de GAO en Reactor Batch.....	114
3. Modelo Cinético.....	118
4. Resultados y Discusión.....	121
5. Conclusiones.....	133
6. Bibliografía.....	135
Capítulo 6. Purificación de Acilglicéridos con CO <sub>2</sub> Líquido.....	137
1. Introducción.....	137
2. Unidad de Extracción Líquido - Líquido de Alta Presión.....	142
3. Modelos.....	148
3.1. Modelo Termodinámico GCA-EoS.....	148
3.2. Equilibrio de Fases de Mezclas Binarias con CO <sub>2</sub> y Productos de Reacción.....	150
3.3. Modelo Cinético de Extracción.....	155
4. Materiales y Métodos.....	157
4.1. Materiales.....	157
4.2. Análisis de Cromatografía Gaseosa.....	158
5. Resultados y Discusión.....	159
6. Conclusiones.....	167
7. Bibliografía.....	169
Capítulo 7. Purificación de Acilglicéridos con CO <sub>2</sub> Supercrítico.....	171
1. Introducción.....	171
2. Materiales y Métodos.....	173
2.1. Unidad de Extracción Líquido-Fluido Supercrítico.....	173
2.1.1. Procedimiento de Carga.....	177
2.1.2. Procedimiento de Extracción.....	177
2.1.3. Recuperación del Refinado y Limpieza del Extractor.....	178
3. Modelos.....	179
3.1. Modelo Termodinámico GCA-EoS.....	179
3.2. Simulación Celda de Extracción Semi-continua.....	184
4. Resultados y Discusión.....	185
4.1. Ensayos de Extracción.....	185
4.2. Simulación Columna de Extracción Continua Contracorriente.....	192

5. Conclusiones .....	196
6. Bibliografía.....	198
Capítulo 8. Conclusiones y Trabajos a Futuro.....	201
Anexo 1. Reactores Supercríticos.....	209
1. Reactores Discontinuos .....	209
2. Reactores Continuos .....	213
3. Bibliografía.....	216
Anexo 2. Método Isocórico.....	217
1. Bibliografía.....	221
Anexo 3. Tablas de Composiciones Molares para Ajuste Cinético.....	223
Anexo 4. Modelo Cinético de Extracción para Purificación de ACs con CO <sub>2</sub> Líquido.....	227
1. Lista de Símbolos.....	231
2. Bibliografía.....	231
Anexo 5. Tablas de Resultados de Extracciones con Solventes Supercríticos.....	233



## Lista de Abreviaturas

Aa.G	alcoholes grasos
Ác.G	ácidos grasos
ACs	acilglicéridos
CG	cromatografía gaseosa
DG	diglicéridos
EO	etil oleato (éster etílico)
FAEE	ésteres etílicos de ácidos grasos
FAME	ésteres metílicos de ácidos grasos
GAO	girasol alto oleico
GL	glicerol
L	líquido
LL	equilibrio / extracción líquido-líquido
LLV	equilibrio líquido-líquido-vapor
LV	equilibrio líquido-vapor
MeO	metil oleato (éster metílico)
MG	monoglicéridos
MO	monooleína (monoglicérido)
MP	metil palmitato (éster metílico)
Mt	millones de toneladas
P <sub>c</sub>	presión crítica
PC	punto crítico
PNE	punto normal de ebullición
P <sub>R</sub>	presión reducida
RM	relación molar
T <sub>c</sub>	temperatura crítica
TG	triglicéridos
T <sub>R</sub>	temperatura reducida
V	vapor



# Capítulo 1. Biorrefinerías de Base Oleaginosa

## 1. Introducción

En la actualidad es evidente la fuerte dependencia del hombre a los combustibles fósiles para el desarrollo de su vida cotidiana. Evidencia de ello es la clara correlación que existe entre índices de calidad de vida y el consumo de los mismos. Esta dependencia da lugar a dos problemas claros, por un lado la cantidad limitada de estos recursos no-renovables y por el otro el impacto medioambiental que genera su consumo [1]. En consecuencia, se plantea como gran desafío el desarrollo de tecnologías alternativas sustentables y el procesamiento de materias primas renovables. Esto persigue el objetivo de reemplazar las fuentes fósiles utilizadas industrialmente, tanto para el sector energético como el no-energético, por ejemplo en el área de los materiales y compuestos químicos [2]. Actualmente, tanto el gas natural como el petróleo constituyen las principales materias primas de la industria química, mientras que las fuentes renovables representan alrededor de un 10% [3]. Esto demuestra que la transición de recursos fósiles a fuentes renovables no se plantea como un camino simple, principalmente por la competencia económica en favor de las fuentes no-renovables y el amplio uso de tecnologías no sustentables. Sin embargo, en la medida en que la disponibilidad de combustibles fósiles se vea reducida y en consecuencia sus precios aumenten, los recursos naturales renovables serán una alternativa más competitiva [3].

El desafío planteado ha impulsado el concepto de biorrefinerías, las cuales, mediante el procesamiento de fuentes renovables, dan lugar a diversos productos de valor agregado: alimentos, compuestos químicos, materiales y combustibles renovables. Los productos de las biorrefinerías tienen aplicación dentro y fuera del campo de la alimentación, maximizando el aprovechamiento integral de las materias primas [4]. Estos pueden clasificarse en: 1) productos energéticos como biocombustibles gaseosos (biogás,

hidrógeno), sólidos (pellets, lignina, carbón) y líquidos (bioetanol, biodiésel, bio-oil); 2) productos químicos de base o de química fina, entre los que se destacan ácidos orgánicos (succínico, láctico y otros derivados), monómeros para polímeros y resinas (resinas de fenol y furano) y la gran diversidad de productos naturales para la industria cosmética y farmacéutica; 3) biomateriales, como celulosa, paneles de madera o papel; y por último, 4) los clásicos productos para alimentación y fertilizantes [2].

Las semillas oleaginosas representan una fuente renovable ideal para ser utilizadas en biorrefinerías. Esto se debe al elevado contenido de lípidos, entre otros componentes principales como proteínas y carbohidratos. Esta fracción de la biomasa da lugar al concepto de biorrefinerías de base oleaginosa. En general estas materias primas se encuentran subutilizadas, ya que los procesos convencionales suelen aprovechar sólo un componente principal o un número limitado de ellos. Recientemente Temelli y colaboradores [5] conceptualizaron el aprovechamiento de todos los componentes presentes en las semillas, con el objetivo de producir materiales, combustibles y productos de alto valor agregado (ver Figura 1.1).

Esta propuesta hace especial énfasis en el potencial de tecnologías supercríticas para el procesamiento integral de materias primas renovables, en combinación con unidades operativas convencionales. Entre los productos obtenidos se destacan los triglicéridos (TG), materia prima de un importante sector industrial consolidado.



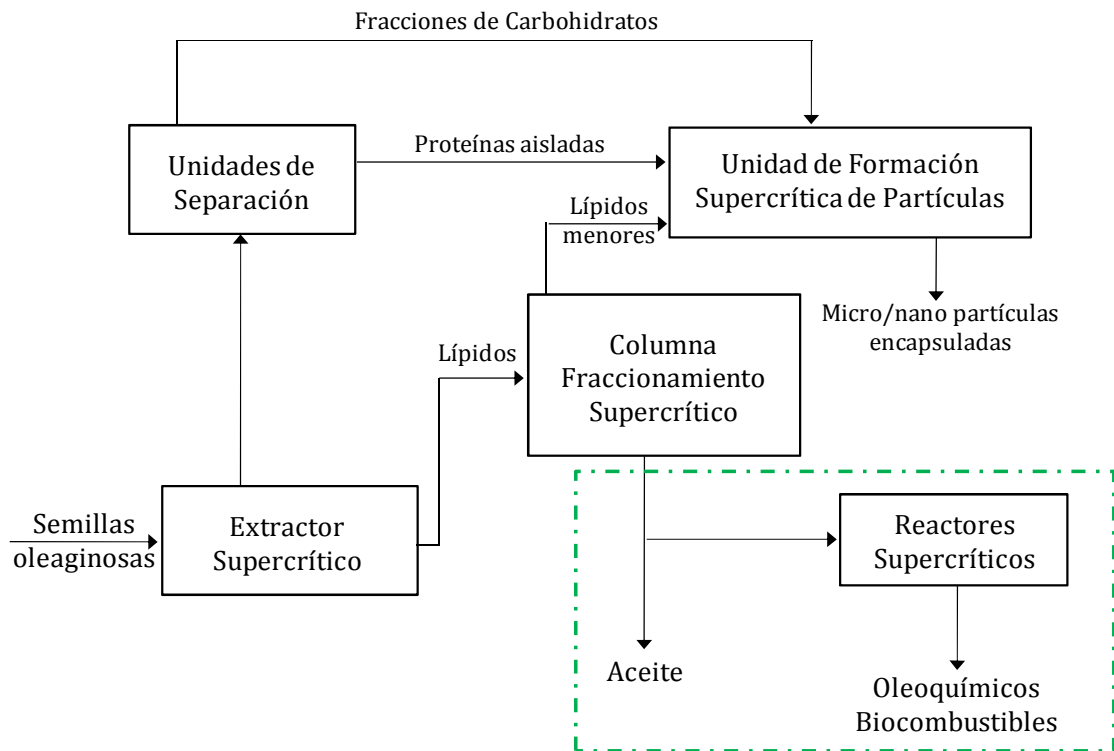


Figura 1.1: Esquema de biorrefinería de base oleaginosa para el procesamiento de semillas [5].

En un sentido más amplio, los TG representan a aceites y grasas de origen vegetal y animal y son actualmente la materia prima de mayor relevancia para la industria oleoquímica. Sus propiedades, así como las de sus derivados, les confieren un amplio campo de aplicación. La estructura de la molécula de TG presenta dos tipos de sitios reactivos: el doble enlace en la cadena insaturada y el grupo éster [6]. La producción mundial anual de esta materia prima renovable alcanzó las 84.6 millones de toneladas (Mt) al inicio de este siglo, mostrando un incremento del 62% en la década siguiente [7], con una producción de 137.3 Mt. Un reporte actual indica que en el corriente año la producción mundial alcanzará 187 Mt, de los cuales casi el 90% estará comprendido por aceite de palma, soja, colza y girasol [8].

Reconocida la importancia de las biorrefinerías de base oleaginosa, la presente tesis sienta bases sobre alternativas tecnológicas para su desarrollo, alineadas con el desafío de reemplazar recursos no renovables y metodologías de procesamiento contaminantes de productos y del medioambiente. En este contexto se propone el desarrollo de tecnologías

intensificadas por presión, comúnmente conocidas como supercríticas, para la síntesis y fraccionamiento de surfactantes, compuestos de alto valor agregado. El objetivo general de esta tesis consiste en desarrollar herramientas teóricas para el diseño y simulación de unidades vinculadas al procesamiento de aceites y evaluar experimentalmente tecnologías que contribuyan al desarrollo de biorrefinerías de base oleaginosa.

En la ejecución de esta tesis se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollar modelos termodinámicos para simular y optimizar el proceso de producción y purificación de biodiésel y mezclas derivadas en la producción de compuestos de alto valor agregado.
- Desarrollar modelos cinéticos para el diseño de equipos utilizados en el proceso de transesterificación supercrítica total o parcial de aceites.
- Evaluar la tecnología de transesterificación supercrítica para la co-producción de ésteres y compuestos de alto valor agregado.
- Estudiar tecnologías de purificación de subproductos con alto valor agregado presentes en biorrefinerías de base oleaginosa.

### *1.1. Aspectos Generales de la Industria Oleoquímica*

El mercado asociado a la industria oleoquímica ha mostrado un fuerte crecimiento en los últimos años. No sólo por la demanda de consumidores de productos químicos renovables y biodegradables, sino también por el gran impacto que tuvieron las especies transgénicas y la agricultura intensificada sobre la producción de oleaginosas. Las principales ventajas de esta industria, respecto de aquellas que utilizan materias primas no renovables, radica en contar con tecnologías de bajo costo y amigables con el medio ambiente, en sintonía con la emergente tecnología verde [9].

Los oleoquímicos son compuestos sintetizados por medio de reacciones químicas, a partir de grasas y aceites naturales. Los ácidos grasos y la glicerina son considerados

oleoquímicos básicos, obtenidos a partir de la hidrólisis de las moléculas de TG. También se encuentran dentro de esta clasificación compuestos como ésteres metílicos y alcoholes grasos [10], [11]. Otra clase de oleoquímicos son los derivados o también llamados especialidades, que se obtienen mediante diferentes rutas de procesamiento a partir de oleoquímicos básicos entre las que se encuentran la hidrólisis, alcoholólisis, glicerólisis, esterificación, interesterificación y transesterificación (ver Figura 1.2).

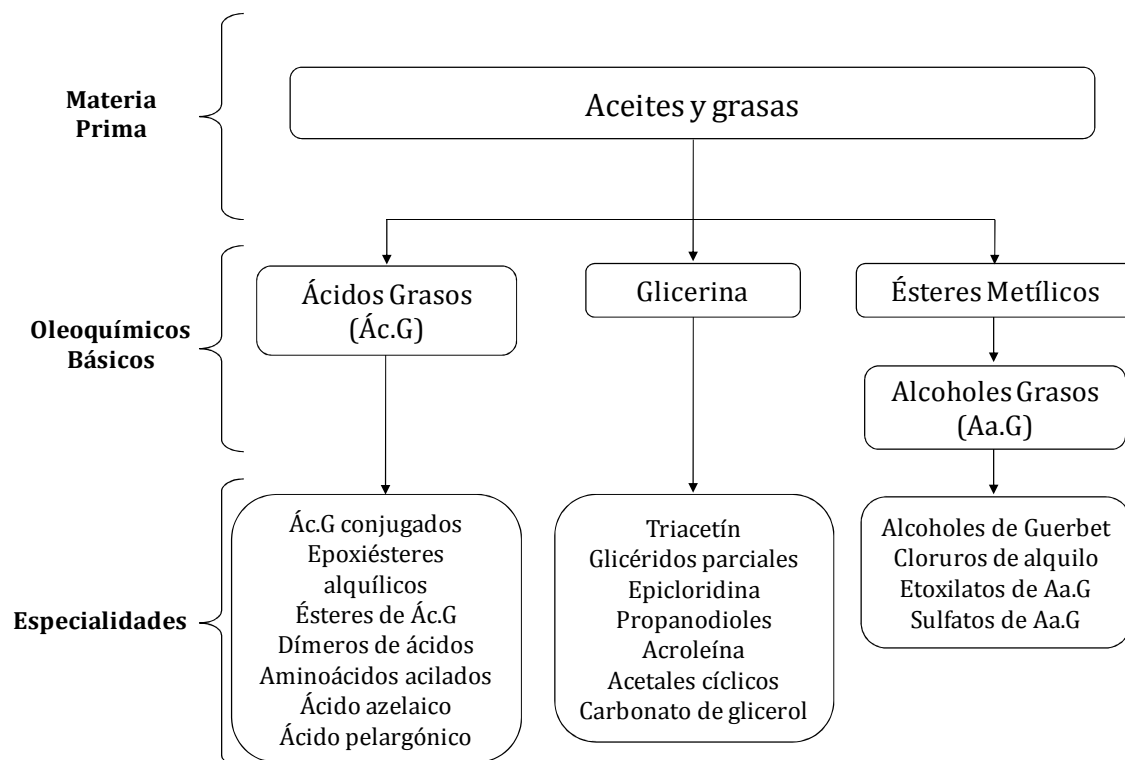


Figura 1.2: Procesamiento industrial de aceites y grasas, y algunos de sus derivados. Adaptado de [10], [12].

Los aceites de palma, soja, colza, coco, girasol, maní y maíz se encuentran entre las principales materias primas utilizadas en la industria oleoquímica. Así como las grasas animales fundidas y el aceite de pescado. En el año 2015 el aceite de palma fue la principal materia prima utilizada en la industria oleoquímica, seguida por el aceite de soja [13] (ver Figura 1.3).

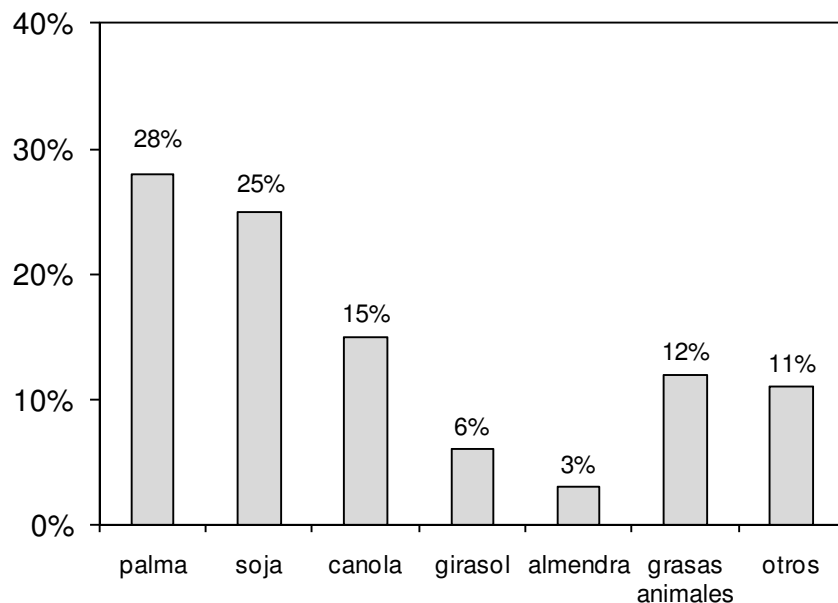


Figura 1.3: Grasas y aceites de mayor consumo en la industria oleoquímica en 2015 [13].

Para el año 2010, el consumo mundial de ésteres, ácidos y alcoholes grasos alcanzó niveles de 15, 6 y 2.5 Mt, respectivamente [14], [15]. Este consumo está asociado al uso de estos compuestos como materia prima o intermediarios en diversos procesos. Entre las principales aplicaciones se encuentran los productos de cuidado personal, limpieza, productos farmacéuticos, aditivos alimenticios, usos en la industria del papel, agricultura, alimentación animal, gomas, pinturas, revestimientos superficiales, plásticos, polímeros, textiles, industria química, biocombustibles, detergentes, lubricantes, entre otros [14].

### 1.2. Tecnologías Comerciales para Producción de Oleoquímicos

Existen diversas tecnologías convencionales utilizadas para la síntesis de oleoquímicos básicos y especialidades. Entre ellas se encuentran la hidrólisis de grasas o aceites, la hidrogenación de ésteres metílicos, la transesterificación catalítica de grasas o aceites y la esterificación de ácidos grasos con metanol.

Como se dijo anteriormente, la hidrólisis de aceites y grasas es la ruta para producir ácidos grasos y glicerina. Esta vía de síntesis representa el proceso más sencillo en la producción de oleoquímicos y consiste en la ruptura de la molécula de TG en condiciones de alta

presión y temperatura (ver Figura 1.4). Generalmente se utilizan óxidos de zinc, magnesio o calcio como catalizadores, temperaturas de 520 K, presiones de 50 bar, y tiempos de reacción entre 2 y 3 horas [16].

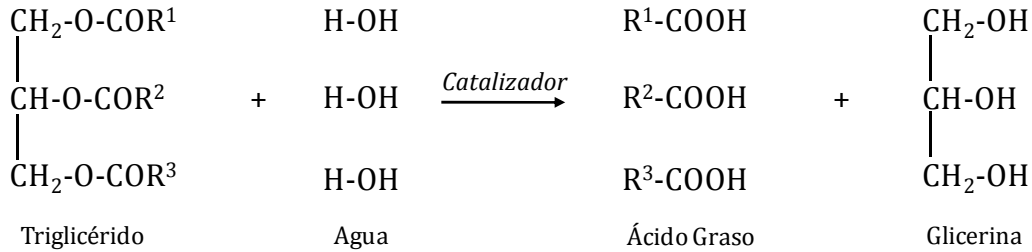


Figura 1.4: Hidrólisis de triglicéridos para la síntesis de ácidos grasos y glicerina.

La síntesis de alcoholes grasos se realiza mediante hidrogenación de ácidos grasos (Figura 1.5) o ésteres metílicos (Figura 1.6). Comercialmente el proceso de hidrogenación que prevalece es a partir de ésteres ya que los ácidos grasos son corrosivos a alta temperatura y, en algunos casos, atacan al catalizador. En consecuencia, el costo del material de las unidades de reacción será mayor para la hidrogenación a partir de ácidos grasos. Por otra parte el uso de ésteres como materia prima implica unidades de esterificación y separación adicionales [17].

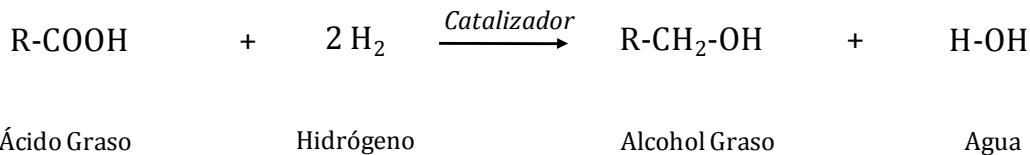


Figura 1.5: Hidrogenación de ácidos grasos para la síntesis de alcoholes grasos.

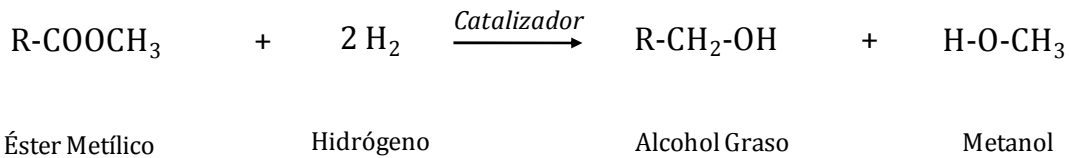


Figura 1.6: Hidrogenación de ésteres metílicos para la síntesis de alcoholes grasos.

El proceso comercial de hidrogenación utiliza catalizadores de Cu-Cr y condiciones de reacción severas, entre los 520 y 620 K de temperatura y rango de presión de 100 a 200 bar [18]–[20].

En cuanto a la síntesis de ésteres metílicos, esta puede desarrollarse por esterificación de ácidos grasos con un alcohol de bajo peso molecular como el metanol (ver Figura 1.7). Además de su importancia en el procesamiento de ácido grasos, esta reacción es ampliamente utilizada en determinaciones analíticas, específicamente permite llevar a cabo la determinación del contenido de ácidos grasos a partir de los ésteres obtenidos como productos de reacción, mediante cromatografía gaseosa.

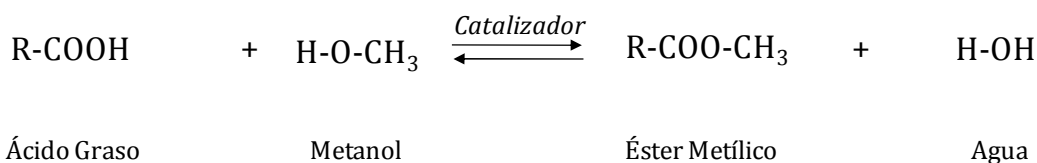


Figura 1.7: Esterificación de ácidos grasos para la síntesis de ésteres metílicos.

La reacción se desarrolla en presencia de catalizadores ácidos como soluciones de trifluoruro de boro en metanol [21]–[23], cloruro de hidrógeno en metanol, entre otras [24]. El reactivo, junto con el catalizador, son colocados en un baño de agua a temperatura, entre 320 y 370 K, por un tiempo determinado.

Por otra parte, la síntesis en escala de ésteres de ácidos grasos a partir de TG ha presentado un importante desarrollo en las últimas décadas, específicamente en el ámbito de los biocombustibles. Este oleoquímico básico tiene propiedades fisicoquímicas, similares al diésel convencional derivado del petróleo, que permiten utilizarlo como sustituto directo o en mezclas. Como consecuencia, estos compuestos ocupan un lugar de importancia en el desarrollo de combustibles renovables.

Para obtener este oleoquímico básico se utiliza como vía de procesamiento convencional la transesterificación de TG con un alcohol de bajo peso molecular, en presencia de

catalizadores ácidos o básicos, según sea la calidad de la materia prima. En este mecanismo de reacción se obtienen productos intermedios como monoglicéridos (MG) y diglicéridos (DG). Estos compuestos pertenecen a la categoría de oleoquímicos derivados o especialidades, y son de interés por ser subproductos de alto valor agregado. El desarrollo completo de la reacción de transesterificación puede verse en la Figura 1.8.

La reacción consiste en tres etapas reversibles consecutivas. El primer paso es la conversión de TG a DG, el segundo la de DG a MG y, por último, la de MG a glicerol. En cada paso se produce un mol de éster. El producto de la reacción completa es una mezcla de ésteres de ácidos grasos y glicerol. Dependiendo del avance de dicha reacción, la mezcla de productos también contendrá un determinado porcentaje de MG, DG y TG sin reaccionar [25]. Cabe mencionar que en general reacciones reversibles como las introducidas muestran dificultades para la obtención de productos puros.

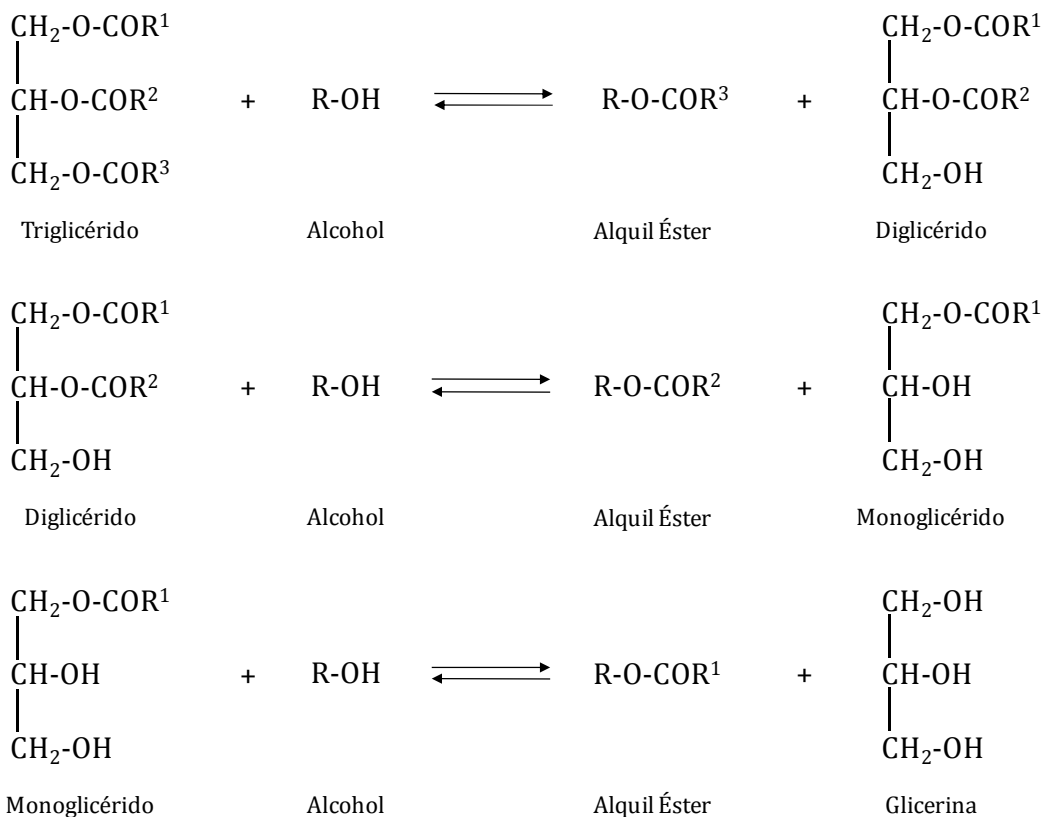


Figura 1.8: Transesterificación de triglicéridos para la síntesis de alquil ésteres y subproductos (glicerina, monoglicérido y diglicérido).

La mezcla de ésteres de ácidos grasos es mundialmente conocida como biodiésel y presenta las siguientes ventajas sobre el diésel de origen fósil [26]:

- Es biodegradable y no tóxico, al provenir de fuentes renovables.
- Incrementa la lubricación del motor, aumentando su período de vida útil.
- Su combustión genera un menor nivel de emisiones de monóxido de carbono (CO), hidrocarburos y partículas en suspensión.
- Tiene un índice de cetano y un flash point superior.

La producción mundial de biodiésel mostró un importante crecimiento en las últimas décadas a raíz de incentivos legislativos y regulatorios en varios países [27]. En la Figura 1.9 puede observarse la producción mundial anual de este biocombustible en la última década, y una estimación de su crecimiento en el corto plazo [15]. Cabe destacar que en el año 2014, la producción de biodiésel en Argentina representó alrededor del 10% de la producción mundial [28].

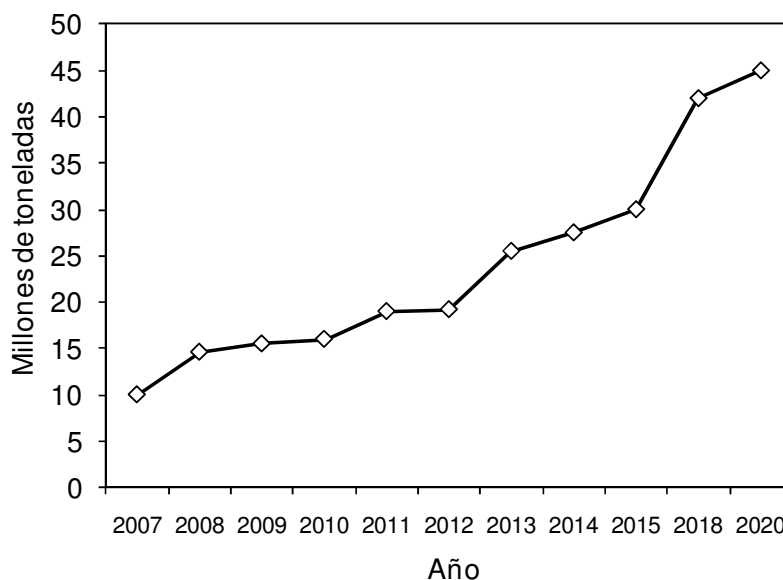


Figura 1.9: Producción mundial de biodiésel y proyecciones hasta el año 2020, en millones de toneladas [15].

En Argentina la capacidad instalada de síntesis de biodiésel en el año 2015 fue de 4.8 Mt [29], triplicando el volumen disponible en 2008 [28]. Este importante crecimiento



permitió consolidar al país entre los principales productores mundiales. El desarrollo de esta industria está asociado con la implementación del Programa Nacional de Biocombustibles, que impone un porcentaje mínimo de biodiésel en mezcla con el combustible fósil. Este porcentaje, también conocido como corte obligatorio, se dispuso inicialmente en un 5% (Ley 26.093) para luego incrementarse a un 10% (RES. 1125/2013). A pesar de la importante capacidad instalada, esta se encuentra subutilizada a raíz de una abrupta caída en los niveles de exportación desde el año 2013, como consecuencia del cierre de los mercados de la Unión Europea [30]. Sin embargo, la implementación de políticas nacionales permitió recuperar los niveles de exportación, como puede verse en la Figura 1.10.

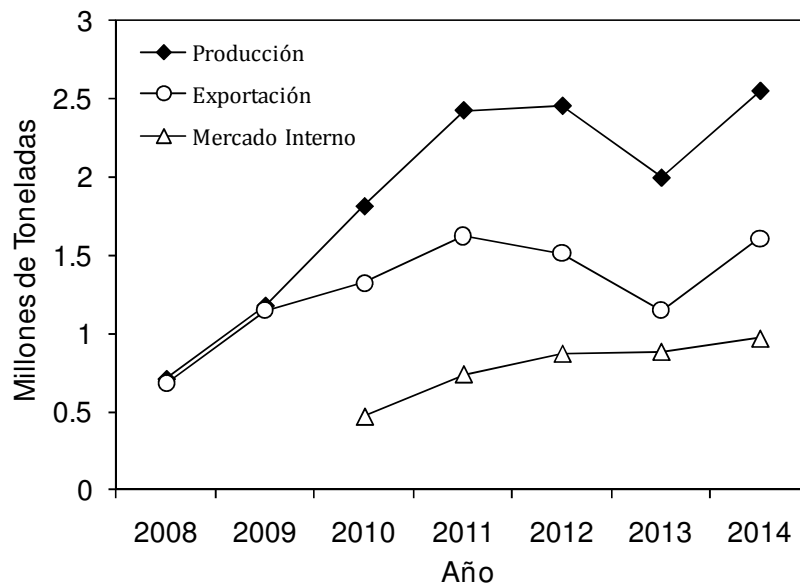


Figura 1.10: Evolución de la producción nacional de biodiésel, mercado interno y externo [28].

A escala industrial el proceso convencional de transesterificación se realiza a temperaturas entre 310 y 340 K, presión atmosférica y en presencia de un catalizador químico homogéneo básico. Estos catalizadores son ampliamente utilizados por su alto rendimiento a bajas temperaturas y bajo costo [31]-[33], además de resultar menos corrosivos que los catalizadores ácidos. Sin embargo, dicho proceso presenta la desventaja de ser altamente sensible a la presencia de impurezas en los reactivos, produciendo

compuestos no deseados como jabones, mediante la reacción de saponificación. En consecuencia, se busca que la materia prima tenga un bajo contenido de agua y ácidos grasos libres [34]–[37], para que la reacción transcurra en forma eficiente y minimizar así mermas en el proceso.

En procesos que utilizan materias primas de menor calidad, con alto contenido de ácidos grasos libres, se suele realizar una esterificación con un ácido fuerte como catalizador, aguas arriba del proceso convencional [38], [39]. El uso de estos reactivos sin refinar tiene como desventaja la necesidad de contar con un mayor número de etapas de separación y neutralización de los catalizadores, incrementando los costos de procesamiento [40], [41]. Para evitar esta desventaja se han realizado numerosos estudios sobre el desarrollo de catalizadores con la capacidad de llevar a cabo en forma simultánea la esterificación y la transesterificación, con el objetivo de procesar materias primas con alto contenido de ácidos grasos libres [42], [43].

Otra desventaja que presenta el proceso de transesterificación con catalizador es la baja calidad del glicerol obtenido como subproducto, contaminado con ácidos grasos libres, fracciones de catalizador, ésteres, jabones, sales y otros compuestos no deseados [44]. Como consecuencia, la síntesis de glicerol de calidad a partir del proceso de transesterificación resulta compleja por requerir etapas de purificación [45]–[47]. La recuperación del glicerol incrementa los costos de producción y genera grandes volúmenes de efluentes acuosos contaminados con compuestos orgánicos, que deben ser tratados previo a su descarte [48], [49].

### *1.3. Tecnología Supercrítica para Producción de Oleoquímicos*

Las desventajas mencionadas por el proceso convencional de síntesis de ésteres, da lugar a la necesidad de desarrollar una técnica alternativa para su producción. Esto impulsó el estudio y desarrollo del proceso de transesterificación a elevadas presiones y temperaturas, libre de catalizador. Dicha reacción se lleva a cabo en un medio donde el

alcohol se encuentra en condiciones supercríticas y en exceso respecto del aceite, es decir, alta relación molar (RM) alcohol:aceite [50]–[54]. El proceso de transesterificación supercrítica resulta una tecnología verde de gran interés por sus ventajas medioambientales. Una primera ventaja que muestra esta tecnología es la pureza de los productos, como consecuencia de no utilizar catalizadores. Al operar en condiciones supercríticas, los reactivos serán miscibles, incrementando la velocidad de reacción respecto de un sistema en condiciones de heterogeneidad de fases, más allá del efecto directo que tiene la temperatura sobre la cinética de la reacción.

A diferencia del proceso de transesterificación convencional, cuya principal materia prima son aceites vegetales refinados [45], la tecnología supercrítica no se ve afectada por el uso de materias primas de menor calidad, con contenido de ácidos grasos libres y agua. Esto se verifica en estudios donde el rendimiento de la reacción hacia ésteres incluso aumenta, mediante el agregado de ácidos grasos y agua a la mezcla reactiva [38], [55], [56]. Cabe destacar que el costo de la materia prima es el 80% del costo de producción de biodiésel cuando la materia prima es aceite refinado [57]. Por esta razón el uso de una materia prima de baja calidad resulta una importante ventaja económica [58], respecto del proceso convencional. Debido al elevado costo en el uso de aceites refinados y también a la competencia que representa la industria de biocombustibles frente a la producción de alimentos, recientemente se ha mostrado un creciente interés en el uso de materias primas alternativas, como aceites vegetales no refinados o aceites usados, provenientes de la industria alimenticia [59]. El uso de alcoholes en condiciones supercríticas para el procesamiento de materias primas de baja calidad ha estado bajo estudio en la última década, demostrando su potencial como una tecnología factible para la producción económica de biodiésel [60].

En la reacción de transesterificación supercrítica las variables operativas como presión y temperatura, así como el comportamiento de fases, son determinantes para el avance y

rendimiento del proceso. Las condiciones de presión y temperatura permiten modificar el poder solvente del alcohol, al reducir la intensidad del enlace puente de hidrógeno [55]. En consecuencia, el alcohol se comporta como un monómero libre para reaccionar, favoreciendo la solubilidad de los TG en la mezcla reactiva.

La temperatura es uno de los parámetros más críticos ya que tiene una influencia considerable sobre la velocidad de reacción, y en consecuencia, sobre el contenido final de ésteres. Diversos estudios muestran el efecto del aumento de la temperatura sobre la constante cinética [61] y la conversión a ésteres [62]. Sin embargo, la temperatura operativa debe seleccionarse considerando como límite superior la aparición de los procesos de descomposición térmica de los productos presentes por encima de los 620 K [63], [64]. El aumento en la densidad de la mezcla reactiva también incrementa la conversión de TG a ésteres [54]. Además, fue investigado el efecto de la presión operativa, concluyendo que su influencia en el aumento de la conversión es significativa hasta los 200 bar. Por encima de este valor de presión, la conversión a ésteres muestra poca variación [61]–[63], [65]. También se ha estudiado el efecto del cambio en la RM alcohol:aceite vegetal sobre la conversión. Se ha demostrado que aumentar la RM de 10:1 a 40:1 incrementa notablemente la conversión a ésteres. Sin embargo, la variación de dicho parámetro desde 40:1 a 70:1 no presenta cambios significativos [66].

Como se mostró en la Figura 1.8 la reacción de transesterificación presenta como productos intermedios acilglicéridos (ACs) parciales como MG y DG. Estos compuestos pertenecen a la clasificación de oleoquímicos derivados y cuentan con importantes propiedades surfactantes [10]. Esta característica da lugar a un diverso número de aplicaciones en la industria alimenticia, farmacéutica, cosmetológica, química, entre otras [44]. En consecuencia, constituyen derivados de la industria oleoquímica con alto valor agregado. Además de la tecnología de transesterificación, existen otras rutas de síntesis de ACs: la glicerólisis de TG [67]–[74] y la glicerólisis de ésteres de ácidos grasos [70], [74]–

[78]. Estas vías de reacción convencionales serán descritas en más detalle en el Capítulo 4.

A partir de lo expuesto, queda en evidencia la importancia tecnológica de algunos compuestos pertenecientes a las biorrefinerías de base oleaginosa. En esta tesis se tiene especial interés en los ésteres de ácidos grasos, por su empleo como biocombustibles, y en los ACs, por ser compuestos de alto valor agregado con aplicaciones en diversos campos. En sintonía con el desafío de implementar tecnologías verdes en la obtención de estos productos de interés, a partir de materias primas renovables, surge la necesidad de estudiar procesos de reacción y fraccionamiento en condiciones supercríticas.

## 2. Bibliografía

- [1] M. Sauer, M. Steiger, D. Mattanovich, and H. Marx, "Biorefineries - Concepts for Sustainability," in *Bioprocessing of Renewable Resources to Commodity Bioproducts*, First Edit., V. S. Bisaria and A. Kondo, Eds. John Wiley & Sons, Inc, 2014.
- [2] F. Cherubini, "The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals," *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 7, pp. 1412–1421, 2010.
- [3] J. O. Metzger, "Fats and oils as renewable feedstock for chemistry," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 111, no. 9, pp. 865–876, 2009.
- [4] F. Temelli, "Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, no. 3, pp. 583–590, 2009.
- [5] F. Temelli and O. N. Ciftci, "Developing an integrated supercritical fluid biorefinery for the processing of grains," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 96, pp. 77–85, 2015.
- [6] U. Biermann, S. Furmeier, and J. O. Metzger, "New Chemistry of Oils and Fats," in *Oleochemical Manufacture and Applications*, First Edit., F. D. Gunstone and R. J. Hamilton, Eds. Sheffield Academic Press Ltd., 2001.
- [7] U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, and H. J. Schafer, "Oils and fats as renewable raw materials in chemistry," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 17, pp. 3854–3871, 2011.
- [8] United States Department of Agriculture, "Oilseeds: World Markets and Trade," <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>, 2017.
- [9] P. Anastas and N. Eghbali, "Green Chemistry: Principles and Practice," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 301–312, 2010.
- [10] J. Salimon, N. Salih, and E. Yousif, "Industrial development and applications of plant oils and their biobased oleochemicals," *Arab. J. Chem.*, vol. 5, no. 2, pp. 135–145, 2012.
- [11] T. K. Soon, "An Overview of the Asean Oleochemical Market Palm Oil / Palm Kernel Oil," *Malaysian Oil Sci. Technol.*, vol. 10, no. 2, pp. 59–71, 2001.
- [12] C. Len and R. Luque, "Continuous flow transformations of glycerol to valuable products: an overview," *Sustain. Chem. Process.*, vol. 2, no. 1, 2014.
- [13] Grand View Research, "Oleochemicals Market Analysis By Product (Fatty Acid, Fatty Alcohol, Glycerol) and Segment Forecasts To 2024," San Francisco, USA, 2016.
- [14] W. Abdelmoez and A. Mustafa, "Oleochemical industry future through biotechnology," *J. Oleo Sci.*, vol. 63, no. 6, pp. 545 – 554, 2014.
- [15] M. C. Añón, "Análisis Tecnológicos y Prospectivos Sectoriales: Complejo Oleaginoso Soja-Girasol," Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva, Buenos Aires, Argentina, 2016.
- [16] F. D. Gunstone, J. L. Harwood, and F. B. Padley, *The Lipid Handbook*. Springer-Science+Business Media, B.V., 1986.
- [17] M. A. Sánchez, G. C. Torres, V. A. Mazzieri, and C. L. Pieck, "Selective hydrogenation of fatty acids and methyl esters of fatty acids to obtain fatty alcohols - Review," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 92, pp. 27–42, 2017.
- [18] J. Pohl, F.-J. Carduck, and G. Goebel, "Acid-Resistant Catalysts for the Direct Hydrogenation of Fatty Acids to Fatty Alcohols," US4935556, 1990.
- [19] H. Adkins and K. Folkers, "The Catalytic Hydrogenation of Esters to Alcohols," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 53, no. 3, pp. 1095–1097, 1931.
- [20] R. Hourticolon, G. Demmering, H.-P. Kubersky, L. Friessenhagen, F. Hommers, J. Latzel, E. Peukert, R. Hans-Guenther, and U. Kreutzer, "Process for the Production of Fatty Alcohols," US6683224, 2004.
- [21] W. R. Morrison and L. M. Smith, "Preparation of fatty acid methyl esters and dimethylacetals from lipid with boron fluoride-methanol," *J. Lipid Res.*, vol. 5, pp. 600–608, 1964.
- [22] L. D. Metcalfe and A. A. Schmitz, "The rapid preparation of fatty acid esters for gas chromatographic analysis," *Anal. Chem.*, vol. 33, no. 3, pp. 363–364, 1961.

- [23] J. Mitchell Jr., D. M. Smith, and W. M. D. Bryant, "Analytical Procedures Employing Karl Fischer Reagent. III. The Determination of Organic Acids," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 62, no. 3, pp. 4–6, 1940.
- [24] W. W. Christie, *Preparation of Ester Derivatives of Fatty Acids for Chromatographic Analysis*. Oily Press, 1993.
- [25] A. C. Pinto, L. L. N. Guarieiro, M. J. C. Rezende, N. M. Ribeiro, E. A. Torres, W. A. Lopes, P. A. P. Pereira, and J. B. Andrade, "Biodiesel: An Overview," *J. Brazilian Chem. Soc.*, vol. 16, pp. 1313–1330, 2005.
- [26] "Biodiesel Handling and Use Guidelines," U.S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, Third Edition, 2006.
- [27] T. A. McKeon, D. G. Hayes, D. F. Hildebrand, and R. J. Weselake, *Industrial Oil Crops*. Elsevier Inc., 2016.
- [28] Cámara Argentina de Biocombustibles, "La Producción de Biodiesel en Argentina. Una decisión estratégica," 2014.
- [29] J. Calzada and C. Frattini, "Estructura de las Industrias Oleaginosa, de Biodiesel y Etanol en Base Maíz," *Bolsa de Comercio de Rosario*, Rosario, Santa Fe, Argentina, Jan-2015.
- [30] Cámara Argentina de Biodiesel, "CARBIO." <http://www.carbio.com.ar>.
- [31] B. Freedman, W. F. Kwolek, and E. H. Pryde, "Quantitation in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas chromatography 1," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 63, no. 10, pp. 1370–1375, 1986.
- [32] H. Nouredini and D. Zhu, "Kinetics of Transesterification of Soybean Oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 74, no. 11, pp. 1457–1463, 1997.
- [33] J. M. Encinar, J. F. Gonzalez, J. J. Rodriguez, and A. Tejedor, "Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol," *Energy & Fuels*, vol. 16, pp. 443–450, 2002.
- [34] F. Ma, L. D. Clements, and M. A. Hanna, "The effects of catalyst, free fatty acids, and water on Transesterification of Beef Tallow," *Trans. ASAE*, vol. 41, no. 5, pp. 1261–1264, 1998.
- [35] L. Liu and D. Lampert, "Monitoring Chemical Interesterification," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 76, pp. 783–787, 1999.
- [36] H. Fukuda, A. Kkondo, and H. Noda, "Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils," *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 92, no. 5, pp. 405–416, 2001.
- [37] A. P. Vyas, J. L. Verma, and N. Subrahmanyam, "A review on FAME production processes," *Fuel*, vol. 89, no. 1, pp. 1–9, 2010.
- [38] M. Canakci and J. Van Gerpen, "Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids," *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.*, vol. 44, no. 6, pp. 1429–1436, 2001.
- [39] E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, and J. G. Goodwin, "Synthesis of biodiesel via acid catalysis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 14, pp. 5353–5363, 2005.
- [40] M. G. Kulkarni and A. K. Dalai, "Waste cooking oil - an economic source for biodiesel: a review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 2901–2913, 2006.
- [41] M. K. Lam, K. T. Lee, and A. R. Mohamed, "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review," *Biotechnol. Adv.*, vol. 28, no. 4, pp. 500–518, 2010.
- [42] D. M. Reinoso, D. E. Damiani, and G. M. Tonetto, "Efficient production of biodiesel from low-cost feedstock using zinc oleate as catalyst," *Fuel Process. Technol.*, vol. 134, pp. 26–31, 2015.
- [43] F. A. Dawodu, O. Ayodele, J. Xin, S. Zhang, and D. Yan, "Effective conversion of non-edible oil with high free fatty acid into biodiesel by sulphonated carbon catalyst," *Appl. Energy*, vol. 114, pp. 819–826, 2014.
- [44] P. S. Kong, M. K. Aroua, and W. M. A. W. Daud, "Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 63, pp. 533–555, 2016.

- [45] F. Ma and M. A. Hanna, "Biodiesel production: A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 70, no. 1, pp. 1–15, 1999.
- [46] Y. Shimada, Y. Watanabe, T. Samukawa, A. Sugihara, H. Noda, H. Fukuda, and Y. Tominaga, "Conversión of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 76, no. 7, pp. 789–793, 1999.
- [47] M. Mittelbach and C. Remschmidt, *Biodiesel, The Comprehensive Handbook*. Ed. Boersedruck Ges.m.b.H, Austria, 2004.
- [48] G. Antolin, F. V. Tinaut, Y. Briceño, V. Castaño, C. Perez, and A. I. Ramirez, "Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, pp. 111–114, 2002.
- [49] L. C. Meher, D. Vidya Sagar, and S. N. Naik, "Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 10, pp. 248–268, 2006.
- [50] A. Demirbaş, "Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol," *Energy Convers. Manag.*, vol. 43, no. 17, pp. 2349–2356, 2002.
- [51] D. Kusdiana and S. Saka, "Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 115, pp. 781–792, 2004.
- [52] I. Vieitez, C. da Silva, G. R. Borges, F. C. Corazza, J. V Oliveira, M. A. Grompone, and I. Jachmanián, "Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol-water mixtures," *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 4, pp. 2805–2809, 2008.
- [53] P. Hegel, G. Mabe, S. Pereda, and E. A. Brignole, "Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 19, pp. 6360–6365, 2007.
- [54] A. Velez, P. Hegel, G. Mabe, and E. A. Brignole, "Density and conversion in biodiesel production with supercritical methanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 16, pp. 7666–7670, 2010.
- [55] D. Kusdiana and S. Saka, "Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment," *Bioresour. Technol.*, vol. 91, no. 3, pp. 289–295, 2004.
- [56] I. Vieitez, B. Irigaray, P. Casullo, M. Pardo, M. Grompone, and I. Jachmanian, "Effect of Free Fatty Acids on the Efficiency of the Supercritical Ethanolysis of Vegetable Oils from Different Origins," *Energy and Fuels*, no. 26, pp. 1946–1951, 2012.
- [57] M. S. Díaz, S. Espinosa, and E. A. Brignole, "Model-Based Cost Minimization in Noncatalytic Biodiesel Production Plants," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 11, pp. 5587–5595, Nov. 2009.
- [58] J. M. N. van Kasteren and A. P. Nisworo, "A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 50, no. 4, pp. 442–458, 2007.
- [59] S. Pinzi, I. Garcia L., F. Lopez-Gimenez J., M. Castro D., Luque, de, G. Dorado, and M. Dorado P., "The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 5, pp. 2325–2341, 2009.
- [60] R. Sawangkeaw, K. Bunyakiat, and S. Ngamprasertsith, "A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001–2009)," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 55, no. 1, pp. 1–13, Nov. 2010.
- [61] H. He, S. Sun, T. Wang, and S. Zhu, "Transesterification Kinetics of Soybean Oil for Production of Biodiesel in Supercritical Methanol," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 84, no. 4, pp. 399–404, Feb. 2007.
- [62] K. Bunyakiat, S. Makmee, R. Sawangkeaw, and S. Ngamprasertsith, "Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol," *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 2, pp. 812–817, 2006.
- [63] R. Sawangkeaw, K. Bunyakiat, and S. Ngamprasertsith, "Effect of co-solvents on production of biodiesel via transesterification in supercritical methanol," *Green Chem.*, vol. 9, no. October 2016, pp. 679–685, 2007.



- [64] I. Vieitez, C. D. Silva, I. Alckmin, G. R. Borges, F. C. Corazza, J. V Oliveira, M. A. Grompone, and I. Jachmanián, "Effect of temperature on the continuous synthesis of soybean esters under supercritical ethanol," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 1, pp. 558–563, 2009.
- [65] H. He, T. Wang, and S. Zhu, "Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process," *Fuel*, vol. 86, no. 3, pp. 442–447, 2007.
- [66] M. N. Varma and G. Madras, "Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 1, pp. 1–6, 2007.
- [67] N. Zhong, L. Li, X. Xu, L. Cheong, B. Li, S. Hu, and X. Zhao, "An Efficient Binary Solvent Mixture for Monoacylglycerol Synthesis by Enzymatic Glycerolysis," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 86, no. 8, pp. 783–789, 2009.
- [68] R. Pawongrat, X. Xu, and A. H-Kittikun, "Synthesis of monoacylglycerol rich in polyunsaturated fatty acids from tuna oil with immobilized lipase AK," *Food Chem.*, vol. 104, no. 1, pp. 251–258, 2007.
- [69] M. L. Damstrup, T. Jensen, F. V. Sparsø, S. Z. Kiil, A. D. Jensen, and X. Xu, "Production of heat-sensitive monoacylglycerols by enzymatic glycerolysis in tert-pentanol: Process optimization by response surface methodology," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 83, no. 1, pp. 27–33, 2006.
- [70] H. Nouredдини and V. Medikonduru, "Glycerolysis of fats and methyl esters," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 74, no. 4, pp. 419–425, Apr. 1997.
- [71] D. A. Echeverri, F. Cardeño, and L. A. Rios, "Glycerolysis of soybean oil with crude glycerol containing residual alkaline catalysts from biodiesel production," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 88, no. 4, pp. 551–557, 2011.
- [72] N. Zhong, L. Li, X. Xu, L.-Z. Cheong, Z. Xu, and B. Li, "High yield of monoacylglycerols production through low-temperature chemical and enzymatic glycerolysis," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 115, no. 6, pp. 684–690, Jun. 2013.
- [73] F. Temelli, J. W. King, and G. R. List, "Conversion of oils to monoglycerides by glycerolysis in supercritical carbon dioxide media," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 73, pp. 699–706, 1996.
- [74] N. O. V Sonntag, "Glycerolysis of Fats and Methyl Esters - Status, Review and Critique," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 59, no. 10, p. 795a–802a, 1982.
- [75] D. S. Negi, F. Sobotka, T. Kimmel, G. Wozny, and R. Schomäcker, "Glycerolysis of fatty acid methyl esters: 1. Investigations in a batch reactor," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 84, no. 1, pp. 83–90, 2007.
- [76] D. S. Negi, T. Kimmel, G. Wozny, and R. Schomäcker, "Glycerolysis of fatty acid methyl esters: 2. Simulation and experiments in continuous reactors," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 84, no. 1, pp. 91–96, 2007.
- [77] P. Chetpattananondh and C. Tongurai, "Synthesis of high purity monoglycerides from crude glycerol and palm stearin," *J Sci Techno*, vol. 30, pp. 515–521, 2008.
- [78] D. A. Echeverri, F. Cardeño, and L. A. Rios, "Glycerolysis of crude methyl esters with crude glycerol from biodiesel production," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 90, no. 7, pp. 1041–1047, 2013.



# Capítulo 2. Tecnologías Supercríticas para el Procesamiento de Aceites y Derivados

## 1. Introducción

Un fluido es llamado “supercrítico” cuando su temperatura y presión se encuentran por encima de sus valores críticos ( $T_c$ ,  $P_c$ ). En el punto crítico todas las propiedades de ambas fases fluidas se hacen idénticas.

Cuando se estudia el comportamiento de fases de un compuesto puro en un diagrama presión-temperatura, como el presentado en la Figura 2.1, se observan las líneas de equilibrio bifásico (sólido-líquido, gas-líquido y gas-sólido) que delimitan las zonas en que el compuesto se encuentra en estado homogéneo (sólido, líquido, gas). Como puede verse, la curva de coexistencia líquido-vapor se prolonga desde el punto triple hasta el punto crítico.

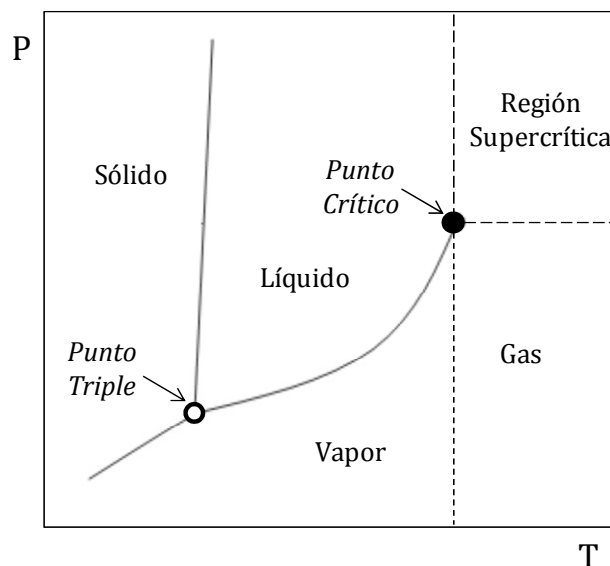


Figura 2.1: Diagrama presión-temperatura para un compuesto puro.

Cuando se habla de mezclas fluidas supercríticas, además de considerar la temperatura y presión de los componentes, debe tenerse en cuenta la composición. En consecuencia se

habla de una región en la cual las propiedades de ambas fases se hacen indistinguibles. En este caso la descripción del escenario de fases es más compleja. Los diagramas que representan el comportamiento de fases de mezclas serán discutidos detalladamente en la siguiente sección.

Los fluidos supercríticos presentan propiedades fisicoquímicas intermedias entre las de los gases y los líquidos. Esto les permite actuar como solventes adecuados en procesos de reacción y separación, debido a la densidad elevada, propia de los líquidos, en combinación con una alta difusividad y baja viscosidad, características de los gases. Cuando son utilizados como medios de reacción, pueden o no tomar parte de ella como reactivos. La principal función de los solventes supercríticos en una reacción es favorecer a las condiciones de homogeneidad de la mezcla reactiva. De esta forma se reduce la resistencia a la transferencia de masa en la interfase y en consecuencia, aumenta la velocidad de reacción [1]. Algunos fluidos utilizados en tecnologías de reacción supercríticas son el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), el propano y alcoholes de bajo peso molecular como metanol y etanol. En cuanto a la extracción con solventes supercríticos, el  $\text{CO}_2$  es uno de los fluidos más utilizados por sus características de solvente ideal (económico, químicamente inerte y no tóxico) en la industria de los alimentos y en el procesamiento de biomateriales. Otro solvente supercrítico de interés en esta tesis es el propano por su gran poder solvente de grasas, a diferencia del  $\text{CO}_2$ .

### *1.1. Densidad de Fluidos Supercríticos (Comportamiento $PvT$ )*

Los diagramas que muestran el comportamiento  $PvT$  de una sustancia pura, en términos de variables reducidas, son muy útiles para entender el comportamiento general de los fluidos supercríticos y ubicar las diferentes regiones operativas de un solvente (ver Figura 2.2) [2].

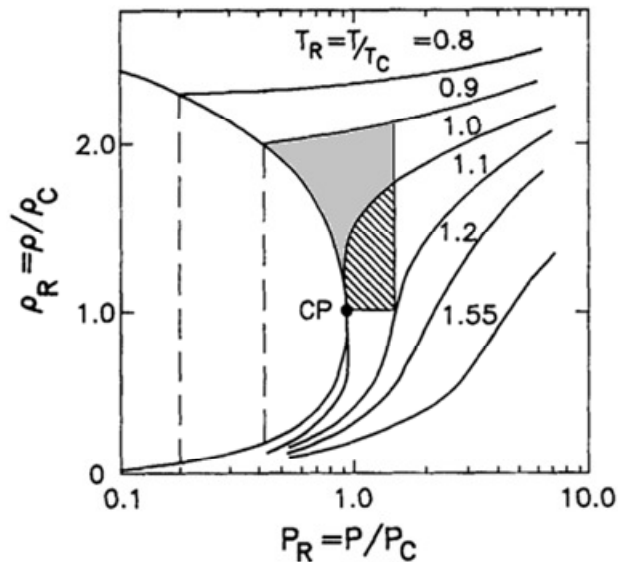


Figura 2.2: Diagrama presión-densidad de compuesto puro, en variables reducidas. Adaptado de [2].

La región rayada corresponde a la zona de trabajo más común para los solventes supercríticos en los procesos de separación. Es importante destacar los valores de densidad alta que presentan estos fluidos y que la compresibilidad, es decir, la pendiente de la isoterma, toma un valor infinito en el punto crítico. Esto se traduce a variaciones importantes en la densidad del solvente frente a pequeños cambios en la presión y temperatura. Esta es la característica que confiere mayor interés sobre los fluidos supercríticos, ya que según sea la conveniencia del proceso, es posible modificar las propiedades físicas del solvente con cambios leves en las variables operativas.

La región operativa de conveniencia (región rayada en la Figura 2.2) abarca rangos de temperatura reducida ( $T_R$ ) de 1.01 a 1.10, y de presión reducida ( $P_R$ ) de 1.01 a 1.5, variando de acuerdo al compuesto puro y el proceso. El límite de la  $T_R$  está determinado por dos cuestiones: en primer lugar, a mayores  $T_R$  serán necesarios cambios importantes de la presión para tener un efecto significativo en la densidad del solvente; y en segundo lugar, la estabilidad térmica de los substratos procesados y el riesgo de degradación de compuestos termolábiles. La región sombreada en la Figura 2.2 indica la zona de trabajo para solventes en condiciones cuasi-críticas, correspondientes a  $T_R$  de 0.9 a 1 y presiones iguales o mayores a  $P_C$  [3]. Dado que el poder solvente de un fluido supercrítico se

encuentra directamente relacionado con la densidad, pequeños cambios en la presión permiten controlar la solubilidad de los solutos durante el proceso.

El interés de esta tesis sobre los fluidos supercríticos surge de sus propiedades favorables para operar en condiciones de una única fase, al ser utilizados en procesos de reacción. En este caso particular, además participan como reactivo para el desarrollo de la transesterificación supercrítica de aceites vegetales. Por otra parte, permiten operar en condiciones heterogéneas durante el fraccionamiento, y tienen la capacidad de llevar a cabo separaciones complejas a bajas temperaturas. En consecuencia, también serán utilizados para estudiar técnicas de fraccionamiento supercrítico para la purificación de ACs presentes en mezclas con ésteres. Esta separación representa un desafío ya que las mezclas de MG y DG son sólidas al alcanzar alta pureza. Sin embargo, estos compuestos permanecen en estado líquido, y con bajos valores de viscosidad, al utilizar gases densos como solventes, favoreciendo a la transferencia de masa entre el solvente y los substratos. Es importante contemplar que tanto las unidades de reacción como de fraccionamiento son fuertemente gobernadas por el equilibrio de fases de las mezclas involucradas.

## **2. Equilibrio entre Fases**

Para diseñar correctamente un proceso supercrítico y optimizar sus condiciones de operación, resulta indispensable contar con conocimiento del comportamiento de fases de los sistemas involucrados. Esto representa un problema de *Ingeniería del Equilibrio entre Fases*, en el cual se diseña el escenario de fases que permita cumplir con los requerimientos del proceso [4].

Dependiendo del tipo de problema se buscará la homogeneidad de fases, para el caso de la operación de reactores en condiciones supercríticas, o la heterogeneidad de fase, al desarrollar un proceso de fraccionamiento.

### *2.1. Diagramas de Fases*

Los diagramas de fases son representaciones gráficas del comportamiento de una mezcla frente a condiciones específicas de presión, temperatura y composición. Estos diagramas son muy útiles para el desarrollo de la ingeniería de fases. Algunos ejemplos son:

- *Presión-composición: P-x,y* (a temperatura fija)
- *Temperatura-composición: T-x,y* (a presión fija)
- *Envolvente de fases o isopleta: presión-temperatura* (a composición fija)

Estos diagramas representan proyecciones del *diagrama de comportamiento global presión-temperatura de equilibrio de fases* que se describen en la siguiente sección.

#### *2.1.1. Sistemas Binarios*

Diagramas típicos que permiten visualizar el comportamiento de fases para un sistema de dos componentes se presentan en la Figura 2.3. En cada ejemplo se detalla el carácter de las curvas de saturación (puntos de burbuja o rocío) y tipo de regiones (L: líquido, V: vapor, LV: equilibrio líquido-vapor, LL: equilibrio líquido-líquido).

La Figura 2.3A muestra el diagrama P-x,y para un sistema binario. En esta figura ambos componentes se encuentran a una temperatura menor que la temperatura crítica de los compuestos puros. De esta forma las curvas de puntos de burbuja y rocío se completan para todo el rango de composición. La Figura 2.3B muestra el mismo diagrama P-x,y, para un sistema en el que uno de sus componentes se encuentra por encima de su temperatura crítica. Para este caso se observa que las curvas de rocío y burbuja parten de la presión de vapor del componente subcrítico y se encuentran en el punto crítico de mezcla (PC), que es la máxima presión en la que se observa separación de fases. Por encima de esta presión el sistema mostrará una única fase, independientemente de la composición y la temperatura.

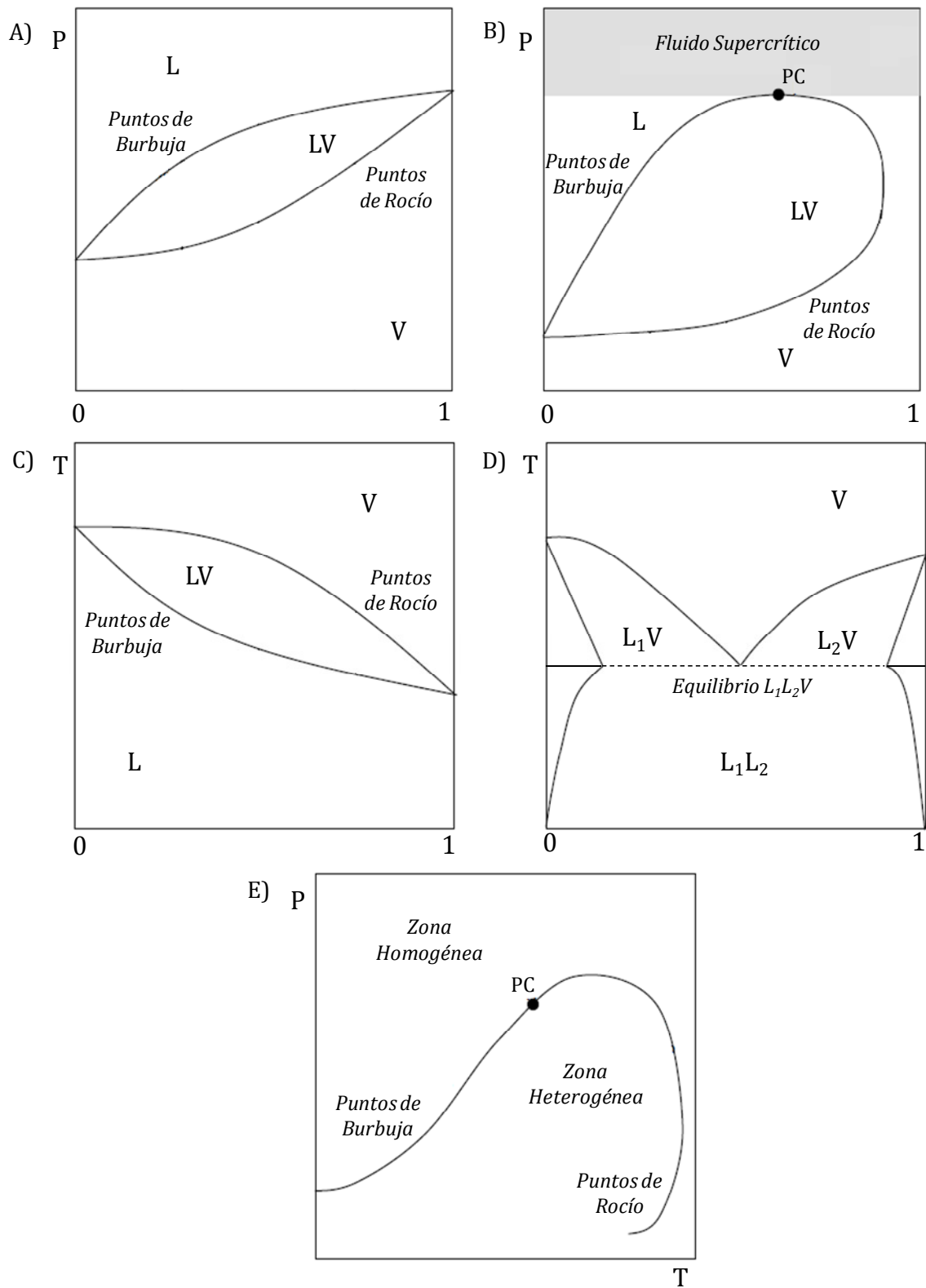


Figura 2.3: Ejemplos de diagramas de fases. L: líquido, V: vapor, PC: punto crítico.

En la Figura 2.3C se presenta un diagrama T-x,y, para un sistema binario con ambos compuestos por debajo de su presión crítica. Este diagrama es semejante al P-x,y, excepto



que las regiones de líquido, vapor y las curvas de rocío y burbuja se encuentran invertidas. Además del equilibrio LV en la región limitada por las curvas de rocío y burbuja, también puede existir un equilibrio trifásico líquido-líquido-vapor (LLV). Este comportamiento se muestra en la Figura 2.3D para un diagrama T-x,y, donde se observa la existencia de las tres fases para una única condición de temperatura y presión (línea discontinua), como se desprende de la regla de las fases para un sistema binario. En la Figura 2.3E se presenta el diagrama presión-temperatura a una composición global fija, en el cual se indican las condiciones de transición de fases (curvas de saturación) y el PC de la mezcla. Este diagrama, también conocido como envolvente de fases, puede extenderse para mezclas multicomponentes además de sistemas binarios. Dentro de la envolvente de fases el sistema es heterogéneo, mientras que a presiones superiores a la presión máxima de la envolvente se observa una única fase, cualquiera sea la temperatura.

Como consecuencia de la complejidad que muestra el comportamiento de fases para distintas mezclas en función del número y tipo de fases que se pueden originar, surge una clasificación para mezclas binarias. La más difundida es la propuesta por Van Konynenburg y Scott [5] que considera cinco tipos de mezclas binarias (ver Figura 2.4). Para cada tipo de comportamiento se muestran las curvas de presión de vapor de los compuestos puros, finalizando en los puntos críticos correspondientes a cada compuesto ( $C_1$ ,  $C_2$ ). Los comportamientos se clasifican según la evolución que presentan las líneas críticas en diagramas presión-temperatura. El tipo y grado de no-idealidad del binario determinará la tendencia a presentar cada uno de los comportamientos. La Figura 2.4 señala el efecto de modificar las interacciones moleculares y la asimetría en tamaño entre las especies que conforman el sistema binario [6].

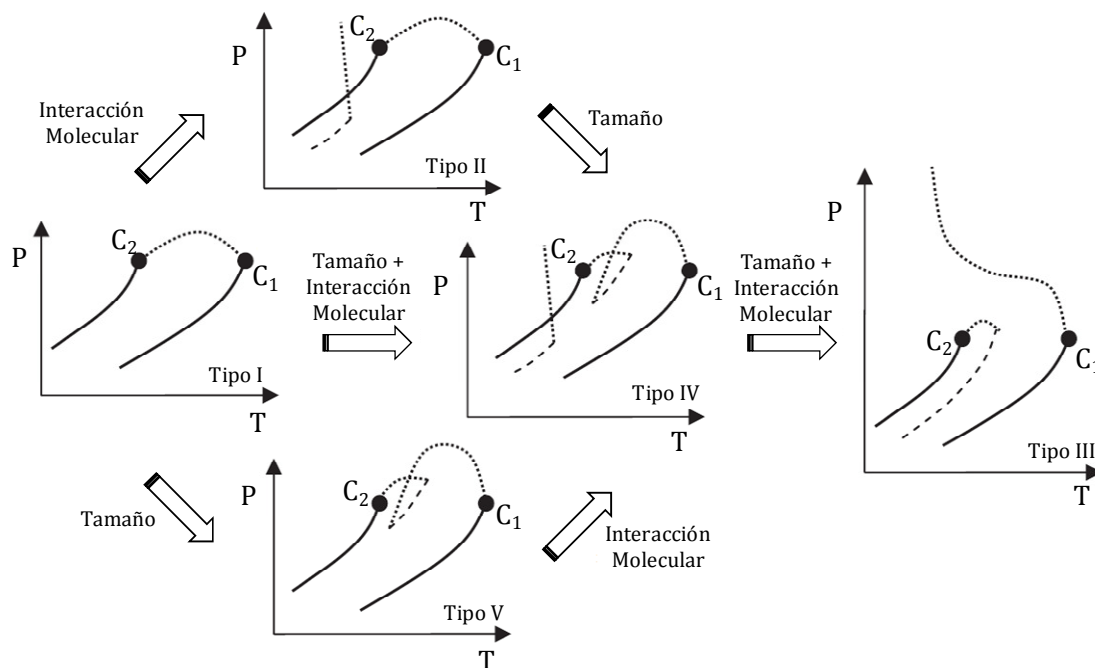


Figura 2.4: Clasificación de mezclas binarias y efecto de la interacción y tamaño molecular sobre el comportamiento de fases. Líneas: presión de vapor (-----), línea crítica (· · · · ·), curva trifásica LLV (- - - -).

Los sistemas Tipo I son los más simples, presentado puntos críticos de los compuestos puros conectados entre sí por una única curva continua de puntos críticos de mezcla, a distintas temperaturas. Ejemplos de estos sistemas son mezclas con naturaleza química y tamaño molecular semejantes, como mezclas de hidrocarburos, gases nobles y con poca desviación respecto de la idealidad.

Los sistemas Tipo II también presentan una línea crítica gas-líquido continua que conecta los puntos críticos de los componentes puros. Sin embargo, existe una segunda línea crítica LL que comienza una vez finalizado el equilibrio LLV de baja temperatura. Esta línea crítica se prolonga hasta presiones elevadas y limita la inmiscibilidad en fase líquida a su izquierda, respecto de la zona homogénea a su derecha. Este tipo de sistemas se presenta en mezclas no-ideales, formadas por compuestos de tamaño similar.

El tipo de diagramas de mayor complejidad en la clasificación presentada es el Tipo III, asociado a mezclas con alta no idealidad. Se observa que la línea crítica LL se divide en dos tramos. Un tramo conecta el punto crítico de uno de los componentes con la curva de

equilibrio LLV, cercana al punto crítico del compuesto más liviano. El otro tramo comienza como una curva crítica LV en el punto crítico del componente más pesado y se une de forma continua con la curva crítica LL que diverge a altas presiones. Este comportamiento es característico de mezclas entre CO<sub>2</sub> y alcanos de alto peso molecular o triglicéridos (TG).

Un sistema Tipo IV se caracteriza por tener la región de equilibrio LLV dividida en dos tramos, uno correspondiente a bajas temperaturas y otro a altas temperaturas, mientras que a temperaturas intermedias los compuestos son miscibles. En la zona de bajas temperaturas el comportamiento es similar al que se muestra en el diagrama Tipo II, en el cual una de las curvas de puntos críticos LL comienza una vez finalizado el equilibrio LLV, y se prolonga a altas presiones. El segundo tramo del equilibrio trifásico, a altas temperaturas, provoca una discontinuidad en la curva crítica LV. Una de las ramas de puntos críticos LV conecta un extremo del equilibrio LLV con el punto crítico del componente más volátil. La segunda rama de puntos críticos comienza a temperaturas bajas con una criticidad tipo LL, partiendo del equilibrio LLV. Con el incremento de temperatura, esta curva se transforma en una línea crítica LV que se conecta con el punto crítico del componente menos volátil.

Por último, los sistemas Tipo V son muy similares a los Tipo IV, sin contar con la aparición del equilibrio trifásico a bajas temperaturas. Esto es característico de sistemas con substratos de alto peso molecular que a bajas temperaturas precipitan. Los sistemas binarios de TG + propano se encuentran en esta clase de diagramas.

### *2.1.2. Sistemas Ternarios*

A fin de estudiar el comportamiento de fases de mezclas de tres componentes resultan útiles los diagramas triangulares de Gibbs. En los vértices de estos diagramas se ubican los componentes puros, mientras que cada lado de la figura representa el sistema binario correspondiente. Las regiones homogéneas y heterogéneas del sistema multicomponentes

estarán determinadas por las condiciones de presión, temperatura y composición. Existe una clasificación propuesta por Sorensen y col. [7] para los comportamientos de mezclas, presentada en la Figura 2.5. Esta clasificación se basa en el número de sistemas binarios que presentan inmiscibilidad, así como la existencia de separación de fases en el ternario.

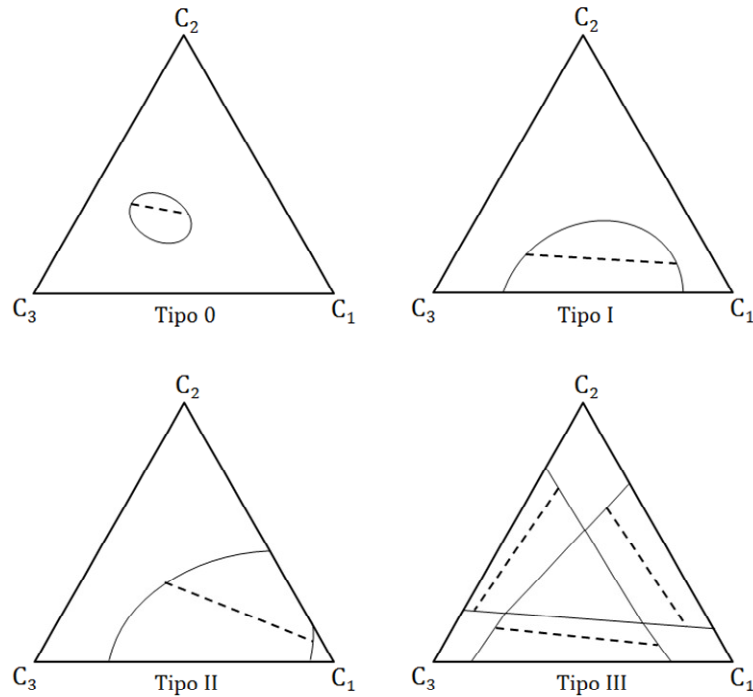


Figura 2.5: Clasificación de diagramas de Gibbs para mezclas ternarias.

Los sistemas Tipo 0 son los menos frecuentes y se corresponden con las mezclas ternarias que muestran miscibilidad completa para cualquiera de sus tres sistemas binarios. Sin embargo la inmiscibilidad está presente en el sistema ternario. Los sistemas Tipo I, Tipo II y Tipo III se corresponden con la presencia de uno, dos o tres sistemas binarios parcialmente miscibles, respectivamente.

A diferencia de la clasificación de binarios, variaciones en la presión o temperatura pueden ocasionar cambios en el comportamiento de la mezcla, tales que modifiquen la clasificación a la que pertenece. En la Figura 2.6 se muestra el comportamiento de fases de una mezcla formada por un compuesto en condiciones supercríticas ( $C_1$ ), un componente de volatilidad intermedia ( $C_2$ ) y un tercer componente de baja volatilidad ( $C_3$ ). Para el caso

de la Figura 2.6A la temperatura corresponde a un valor mayor a la temperatura crítica de la especie  $C_1$ . En la Figura 2.6B se muestra el comportamiento del mismo sistema ternario, en este caso a presión constante.

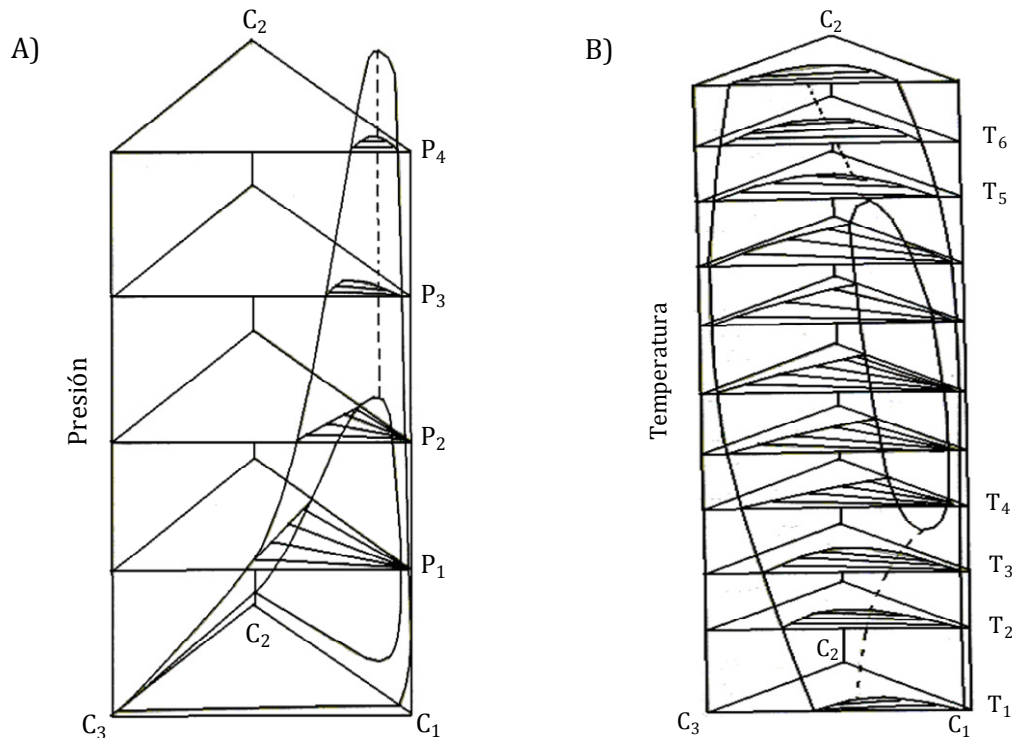


Figura 2.6: Evolución del equilibrio entre fases para un sistema ternario. A) Variación de presión, B) variación de temperatura [8].

Para el caso de temperatura constante se observa que el aumento de presión da lugar a un cambio en la clasificación, evolucionando de un sistema Tipo II a bajas presiones, a un sistema Tipo I con el aumento de presión. El sistema binario formado por los componentes  $C_1$  y  $C_2$  alcanza la miscibilidad completa a partir de  $P_3$ . Las curvas de burbuja y rocío de los sistemas binarios  $C_1 + C_3$  y  $C_1 + C_2$ , se observan sobre las caras laterales del prisma, dando lugar a los diagramas P-x,y descritos previamente.

También se esquematiza el comportamiento de fases del mismo sistema ternario con el aumento de la temperatura, manteniendo la presión en un valor superior a la presión crítica del  $C_1$ . Para este caso se observa que el sistema binario formado por las especies  $C_2 + C_3$  mantiene la miscibilidad completa, mientras que el sistema  $C_1 + C_3$  permanece con

miscibilidad parcial para todo el rango de temperaturas estudiado. Respecto del binario  $C_1 + C_2$ , este resulta miscible a bajas y altas temperaturas e inmisible a temperaturas intermedias ( $T_4$  y  $T_5$ ). Esto indica una evolución de la mezcla ternaria comenzando como Tipo I, para convertirse en Tipo II con el aumento de temperatura y luego regresar al comportamiento Tipo I a altas temperaturas. Sobre los laterales del prisma pueden observarse los diagramas T-x,y formados por los binarios con miscibilidad parcial.

### 2.1.3. Sistemas Multicomponentes

En general la Ingeniería del Equilibrio entre Fases vinculada al diseño u optimización de un proceso de separación o reacción química, requiere el tratamiento de mezclas que superan los tres componentes. El estudio del comportamiento de estas mezclas puede llevarse a cabo considerando, además de sistemas binarios y ternarios, su representación como sistemas pseudo-binarios o pseudo-ternarios. Esto es posible cuando la mezcla está formada por especies de naturaleza química y propiedades físicas similares. Asimismo, la representación gráfica del comportamiento de fases de los sistemas multicomponentes se lleva a cabo en un diagrama presión-temperatura a composición constante, conocido como envolvente de fases o isopleta. Un esquema de estos diagramas se muestra en la Figura 2.7.

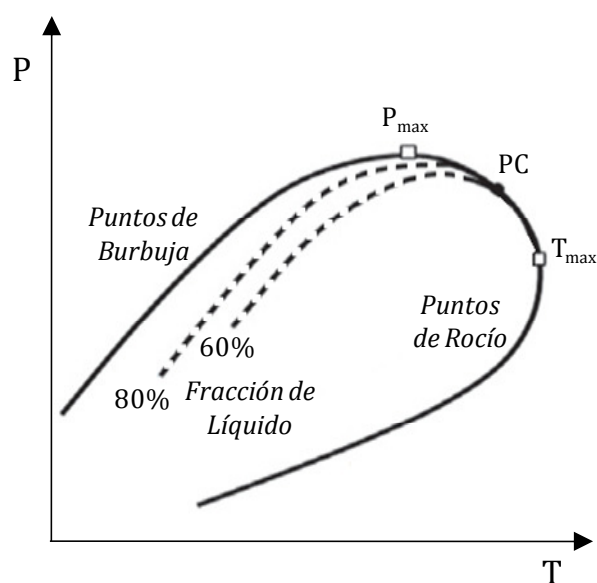


Figura 2.7: Envolvente de fases de sistema multicomponentes.

En el diagrama pueden verse las curvas de puntos de burbuja y rocío que representan la frontera entre la región homogénea, por fuera, y la región heterogénea, por dentro. También se puede observar el punto crítico de la mezcla y las fracciones de líquido y vapor que coexisten en la zona heterogénea. Además se indican parámetros característicos de la mezcla como  $T_{max}$  y  $P_{max}$ . Por encima de estos valores la mezcla se encuentra en condiciones de homogeneidad de fases independientemente de la presión o temperatura, respectivamente.

### **3. Tecnología de Reacción Supercrítica**

La tecnología supercrítica ha sido introducida al ámbito de las reacciones hace más de tres décadas atrás, encontrándose numerosos trabajos y aplicaciones en referencia a este tema. Pereda y col. [9] presentaron una revisión de los avances desarrollados en este campo, abocada a la comprensión del comportamiento de fases en el desempeño de reactores supercríticos y en el control del proceso. Una de las áreas de mayor interés para la aplicación de fluidos supercríticos corresponde a reacciones gas-líquido y catálisis heterogénea [10]. Este tipo de reacciones se encuentran fuertemente controladas por mecanismos de difusión, en consecuencia, la presencia de fluidos en condiciones supercríticas favorece la cinética de la reacción eliminando las interfases (gas-líquido o líquido-líquido), y promoviendo a la difusión externa e interna de reactivos al catalizador sólido. Otras ventajas son la reducción de compuestos depositados sobre los catalizadores, mayores coeficientes de difusión respecto de los líquidos, capacidad térmica alta y tensión interfacial baja, entre otras. También se muestra interés por los fluidos supercríticos en reacciones que involucran sólidos, con el mismo objetivo de llevar los reactivos a una fase homogénea. Por último, estos fluidos pueden utilizarse no sólo como solventes sino también como reactivos, como ocurre en el caso de la transesterificación de aceites con alcohol en condiciones supercríticas.

Con el objetivo de conocer el comportamiento del proceso de transesterificación supercrítica, se han realizado diversos trabajos a fin de identificar las variables con mayor influencia en la conversión de aceites vegetales hacia ésteres. La gran mayoría de los trabajos referidos a la transesterificación de aceites con alcoholes supercríticos fueron efectuados a escala laboratorio, utilizando celdas de reacción de volumen constante. En estos reactores, las elevadas temperaturas requeridas para la activación de la reacción generan una incertidumbre sobre el tiempo de reacción, asociada con los procesos de calentamiento y enfriamiento en el rango de temperatura operativa [11]–[13]. Para reducir esta incertidumbre se utilizaron celdas de volumen muy pequeño y medios calefactores de alta eficiencia para la transferencia de calor, como estaño fundido o baño de sales [11]–[17]. Sin embargo, estos últimos pierden precisión en lo que refiere al balance de materia en los ensayos.

Llevar a cabo la reacción en un sistema continuo, permite reducir tiempos y costos de procesamiento en comparación con la reacción llevada a cabo en sistemas discontinuos, además de lograrse una calidad en el producto más reproducible [18], [19]. Una ventaja sustancial de la operación continua de reactores supercríticos es la capacidad que presentan de desacoplar variables como temperatura, presión y composición. El Anexo 1 presenta una revisión de la literatura sobre equipos de reactores de alta presión, continuos y discontinuos.

### *3.1. Síntesis de Mezclas de Ésteres y Acilglicéridos*

Tal como se indicó en la introducción, la co-producción de ésteres y ACs ensayada en este trabajo de tesis se realiza vía una transesterificación supercrítica parcial de aceites vegetales. Esta se lleva a cabo bajo condiciones que garanticen la conversión completa de TG, sin alcanzar la conversión total a ésteres y glicerol, como ocurre en reactores de biodiésel. En base a lo discutido en la sección anterior sobre reactores continuos y discontinuos, se seleccionan diferentes unidades de reacción, evaluando la conveniencia



de cada una en relación al estudio que se desea desarrollar. En el marco de la cinética de transesterificación supercrítica parcial se utilizará un reactor continuo de escala laboratorio, que permitirá evaluar diferentes condiciones de reacción operando con las variables temperatura y presión desacopladas. Por otro lado, en un reactor discontinuo, tipo Parr, se evalúan condiciones de equilibrio químico, obtenidos bajo tiempos de reacción prolongados. Asimismo, estos ensayos también permiten obtener perfiles de composición en el tiempo, colectando pequeñas muestras a medida que se desarrolla la reacción. Ambas unidades de síntesis de escala laboratorio serán descritas en los Capítulos 4 y 5 junto con los resultados obtenidos en ellas. Por último, en este trabajo de tesis también se utiliza un reactor tubular continuo de escala banco para sintetizar mezclas de ACs y ésteres en mayor volumen, necesarias para el estudio experimental de las tecnologías de fraccionamiento de estos compuestos. Esta unidad de reacción fue construida en PLAPIQUI [20] y la Figura 2.8 muestra un esquema del sistema de reacción. Los principales elementos son un recipiente tipo tanque agitado (1) que contiene la mezcla de alimentación, alcohol y aceite vegetal, y el reactor tubular (10) en el que se desarrolla la reacción.

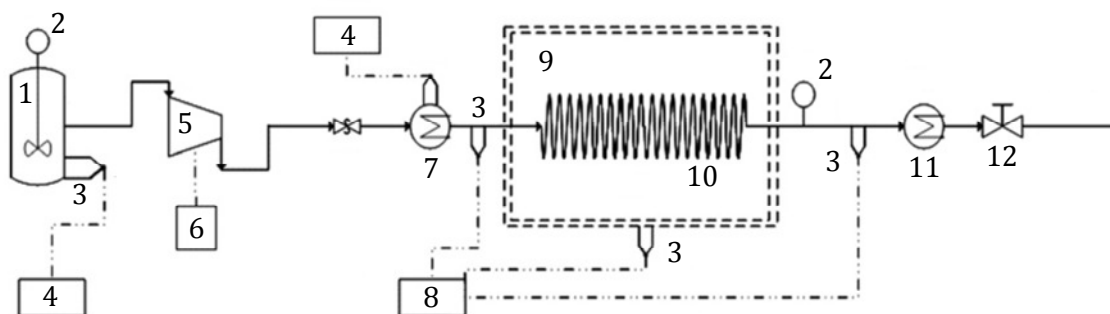


Figura 2.8: Diagrama de reactor continuo. 1) Tanque de premezcla agitado y calefaccionado, 2) medidores de presión, 3) sensores de temperatura, 4) controladores de temperatura, 5) bomba de alta presión, 6) variador de frecuencia, 7) precalentador, 8) registrador de temperatura, 9) horno eléctrico, 10) reactor tubular, 11) enfriador, 12) válvula reguladora de presión.

La Figura 2.9 presenta una fotografía del banco de reacción utilizado para la síntesis de ésteres y ACs. Como puede verse el sistema está montado sobre una estructura metálica con ruedas, para facilitar su desplazamiento, y cuenta con cuatro ventanas corredizas de

policarbonato. Estas ventanas se mantienen cerradas durante la operación, por cuestiones de seguridad. Además el sistema cuenta con un tablero eléctrico individual.

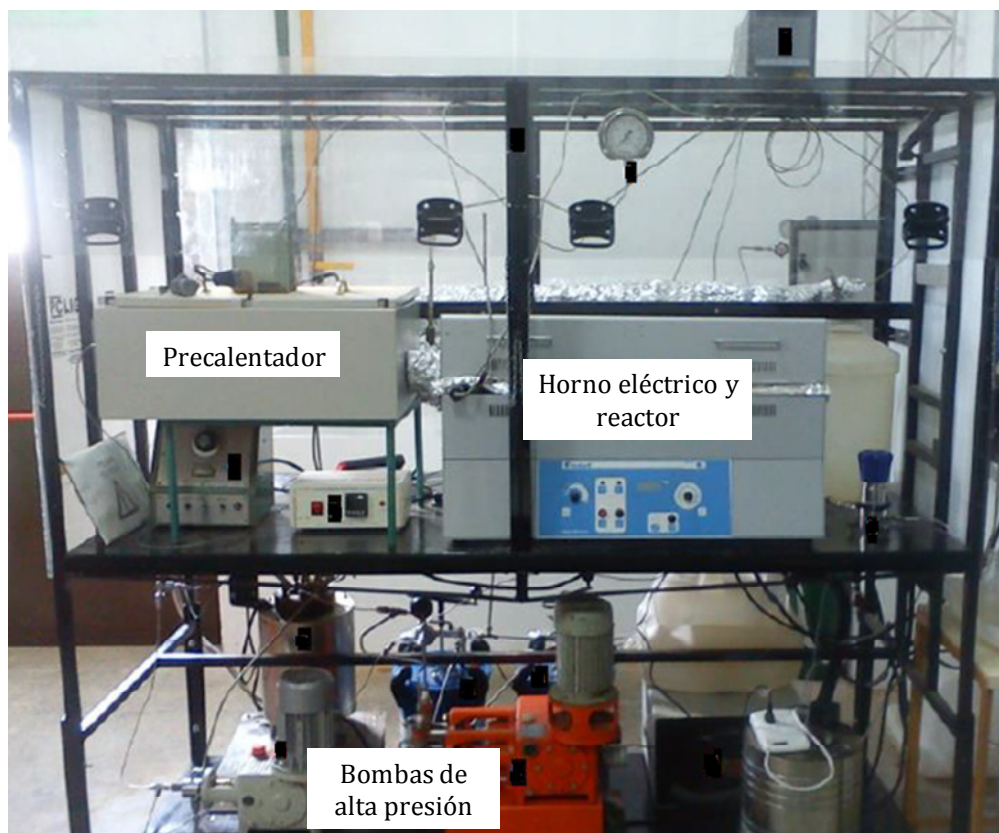


Figura 2.9: Banco de reacción de transesterificación supercrítica.

El reactor es un tubo Swagelok de acero inoxidable SS-316, de  $\frac{1}{4}$  pulgada de diámetro nominal (6 mm de diámetro externo, 0.711 mm de espesor de pared) y 24 metros de longitud, con un volumen total de 358.8 ml. Este se encuentra enrollado y alojado dentro de un horno eléctrico (ver Figura 2.10A), de geometría cilíndrica, tipo mufla marca Indef S.A. (Figura 2.10B). En su interior está formado por dos medias cañas fabricadas en fibra cerámica, y contiene arrollamientos resistivos tipo Kanthal A-1. El gabinete está construido con una doble capa de chapa DD No. 20 y 18, revestido con esmalte epoxi para asegurar aislación y protección exterior. En el interior del horno, en la zona central, se ubican dos termocuplas tipo K, conectadas a un controlador de temperatura PID. El error en la medición de la temperatura interior del horno se estima en  $\pm 1.5$  K. La tensión

operativa de alimentación es de 220 V, con una potencia de 3.2 KW y admite una temperatura máxima de 1000 K.

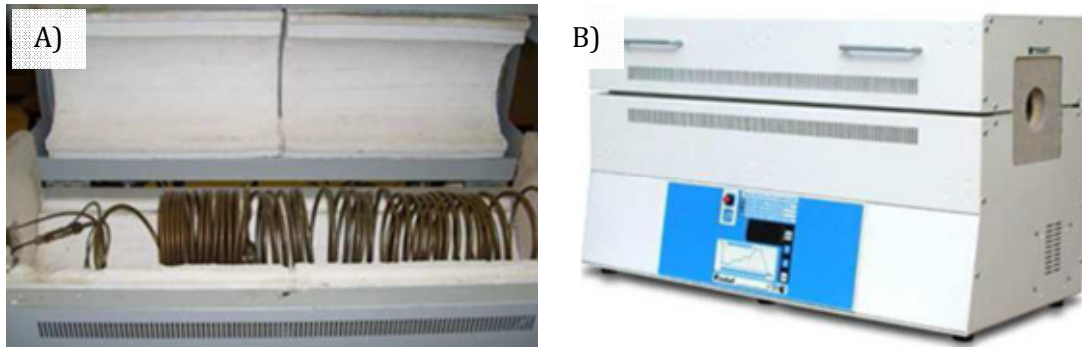


Figura 2.10: A) Reactor tubular, B) horno eléctrico.

El sistema utilizado cuenta con una sección de precalentamiento la mezcla reactiva, formada por un tubo de acero inoxidable 316, de  $\frac{1}{8}$  de pulgada de diámetro nominal, 0.035 pulgadas de espesor y 14 metros de longitud, enrollado sobre un núcleo de aluminio sólido de 10 cm de diámetro con un canal de 0.5 cm de profundidad. El núcleo de aluminio con el tubo de precalentamiento se ubica en el interior de una pieza hueca cilíndrica rellena con estaño fundido para asegurar buena transferencia de calor y un mejor control y uniformidad de la temperatura. El calor necesario para el proceso de precalentamiento es suministrado por 8 bandas calefactoras para alta temperatura que abrazan la pieza hueca cilíndrica. El conjunto (precalentador y bandas) se ubica en un gabinete estanco, térmicamente aislado con fibra de vidrio.

El mezclado de los reactivos, previo a la alimentación al reactor continuo, se realiza en un reactor batch de alta presión marca Parr, modelo 4522. La máxima presión admisible de este recipiente es de 131 bar y puede operar hasta 623 K. El tanque es de acero inoxidable 316, de 2 litros de capacidad. Está provisto de agitación mecánica, con variador de velocidad y una potencia máxima de agitación de  $\frac{1}{8}$  HP. Para el calentamiento se dispone de una camisa calefactora de 1.5 kW, equipada con controlador de temperatura y un

sensor de resistencia de Pt-100 ubicado en la tapa del tanque. El equipo cuenta además con un indicador de presión.

Los controladores de temperatura utilizados fueron construidos por personal del taller de electrónica de PLAPIQUI, utilizando controladores PID Novus N480D. Estos controladores pueden trabajar con la mayoría de las termocuplas (tipos J, K, S, T, E, N, R) y con sensores de resistencia de platino Pt-100. El tiempo de actualización de los datos de salida es de 200 ms.

Las temperaturas de entrada y salida del fluido en el reactor y la temperatura del horno se monitorean en un registrador gráfico a color sin papel de 6 canales (Eurotherm Chessel 6100E). En este monitor se pueden visualizar los perfiles de temperatura en función del tiempo, identificando claramente la estabilización de la temperatura en el proceso.

La presión dentro del reactor se mide con un manómetro de presión mecánica, diseñado para trabajar a temperaturas de hasta 673 K. La presión ejercida por la mezcla reactiva actúa sobre un diafragma metálico de acero inoxidable, tratado térmicamente y protegido de la corrosión y la abrasión por una película de nitruro de titanio.

Respecto del procedimiento experimental, en primer lugar se selecciona la relación molar (RM) alcohol a aceite vegetal, que se desea operar. En base a esta relación se calculan las masas de reactivos a cargar en el tanque de premezcla, considerando un volumen libre del 25% a fin de obtener una fase líquida homogénea al precalentar la mezcla, sin que se produzca una excesiva sobrepresión en el recipiente.

Luego de realizar la carga del tanque de premezcla, se calienta a 393 K para lograr miscibilidad entre los reactivos y se enciende la agitación mecánica. En simultáneo el precalentador se lleva a la temperatura de operación, procedimiento que requiere de al menos 2 horas. El set-point del controlador de temperatura del precalentador se incrementa a intervalos de 50 K hasta alcanzar la temperatura de reacción, con una

velocidad de calentamiento de 10 K/min. Cuando se alcanzan esta temperatura, se enciende el horno eléctrico del reactor tubular y se aumenta lentamente el set-point del controlador de temperatura del horno hasta alcanzar la temperatura de reacción. Con respecto al registro de las temperaturas del proceso, se dispone de sensores de resistencia de platino Pt-100 en el tanque de premezclado de reactivos, en la salida del precalentador y en la salida del reactor continuo, todos en contacto con el fluido.

Cuando las variables operativas están cercanas a las condiciones fijadas para el ensayo, se pone en marcha la bomba de alta presión y se abre la válvula reguladora de contrapresión (BPR) a la salida del reactor. Además, a la salida del reactor, la línea de 1/4" posee una reducción a 1/8" y otra a 1/16" que atraviesa la sección de enfriamiento, formada por un baño térmico con agua helada. Estas reducciones permiten mantener un mejor control de la presión con la BPR. Por último, el caudal volumétrico de trabajo se ajusta mediante el dial micrométrico ubicado en la parte trasera de la bomba. La adquisición de muestras y mezcla de productos se realiza luego de esperar el tiempo necesario para la estabilización de la presión y la temperatura, de forma que el flujo másico se mantenga constante.

#### **4. Tecnología de Fraccionamiento Supercrítico**

Comúnmente el fraccionamiento supercrítico de mezclas líquidas se realiza en columnas continuas de múltiples etapas. En estas columnas se pone en contacto la mezcla líquida a fraccionar con la fase solvente, ambas corrientes fluyendo en contracorriente. La principal ventaja de la tecnología supercrítica es llevar a cabo el fraccionamiento de compuestos de baja volatilidad, generalmente termolábiles. Además, en general las tecnologías de separación intensificadas por presión permiten aumentar los rendimientos del proceso y obtener productos con un mayor enriquecimiento en los compuestos de interés. El uso de estas columnas también es ventajoso cuando la mezcla a separar está formada por compuestos con volatilidades semejantes o de gran afinidad química [21].

En la Figura 2.11 se muestra un esquema simplificado de una unidad de fraccionamiento supercrítico operado con flujo contracorriente [8].

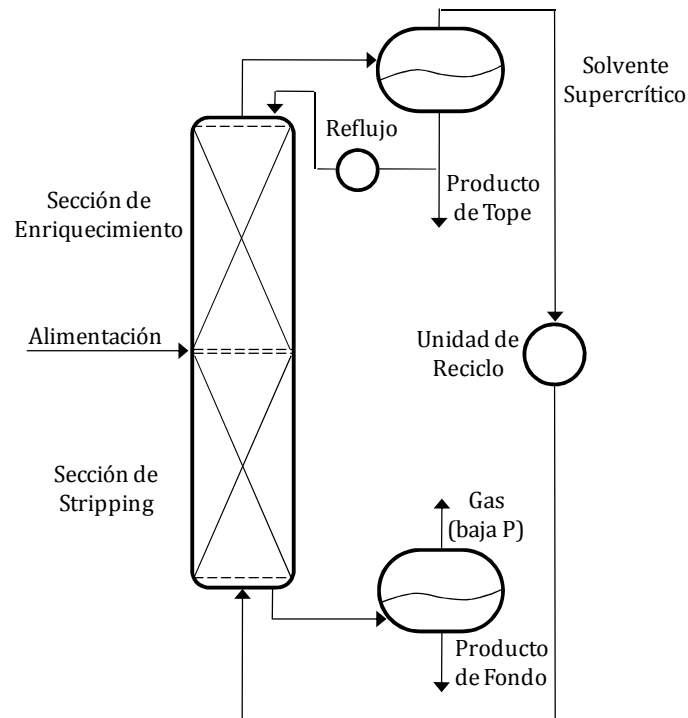


Figura 2.11: Esquema de una unidad de fraccionamiento supercrítico continuo en contracorriente [8].

Los principales equipos que conforman el sistema son: 1) la columna a través de la cual fluyen las corrientes; 2) un separador superior en el que se obtiene el producto de tope conocido como extracto, y una corriente de solvente supercrítico prácticamente pura; 3) un separador en la zona inferior de la columna, del que se recuperan los productos de fondo o refinado; y 4) los equipos necesarios para la alimentación, recirculación del solvente y operación del reflujo en la parte superior de la columna.

La posición en la que se alimenta la mezcla a fraccionar determina el tipo de columna con la que se estará operando. Cuando la alimentación se introduce en el tope, se trata de una columna a contracorriente simple, dando lugar a una única cascada de separación. Sin embargo, si la alimentación se ubica en una zona intermedia, la columna se dividirá en dos secciones, una superior o de enriquecimiento y una inferior de despojo o "stripping". En la

sección superior, los productos menos volátiles (productos de fondo) son separados de los más volátiles (productos de tope), y enviados al sector de despojo por la corriente líquida descendente. Esta corriente líquida se genera a raíz del reflujo de tope. Por el contrario, en la sección inferior los productos más volátiles son separados de los menos volátiles por la corriente gaseosa ascendente, y enviados al sector de enriquecimiento. La columna generalmente se opera de manera isotérmica, aunque es posible utilizar un gradiente térmico a lo largo del equipo con el objetivo de favorecer la separación.

El solvente supercrítico es separado de los productos de tope y fondo en recipientes destinados a tal fin. En los mismos se puede despresurizar la mezcla o modificar la temperatura, según sea el comportamiento de fases del sistema y a conveniencia del proceso global. En la zona de tope, puede recircularse una parte variable del extracto, dando lugar a la corriente de reflujo. Esta corriente representa una variable operativa adicional para la mejora del proceso de separación. Una vez separado del extracto, el solvente supercrítico es reacondicionado y recirculado al fondo de la columna. La unidad de reciclo puede representar simplemente un compresor para presurizar nuevamente el solvente o un condensador y una bomba, si el balance energético recomendara un reciclo líquido.

Las columnas de fraccionamiento también pueden ser operadas de manera semicontinua. En la Figura 2.12 se muestra un diagrama de este tipo de operación. La operación más sencilla se basa en la carga de la mezcla líquida a fraccionar en la parte inferior del equipo, conocida como la sección de extracción, y la presencia de una corriente continua de solvente supercrítico fluyendo a través del extractor. De esta forma la mezcla líquida se satura en el solvente, y asciende por la columna en la que se pone en contacto con una corriente líquida descendente de reflujo. La composición de la fase líquida varía con el tiempo, como consecuencia de su enriquecimiento en los componentes menos volátiles, en la medida en que el solvente remueve los más volátiles. El extracto, cuya composición

también varía con el tiempo, es extraído de forma continua por el tope de la columna. El proceso se continúa hasta lograr el nivel de agotamiento de la alimentación que se desee.

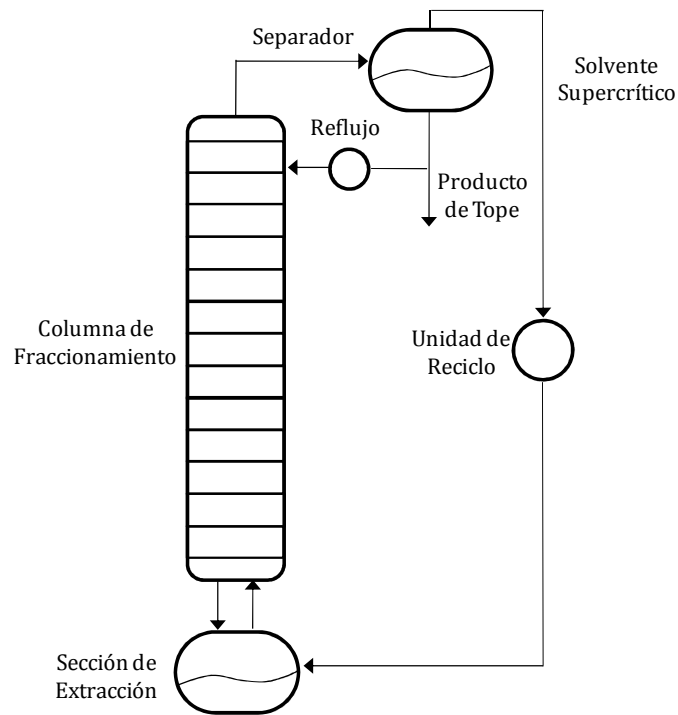


Figura 2.12: Esquema de una unidad de fraccionamiento supercrítico semicontinuo, adaptado de [22].

La operación de las columnas en modo semicontinuo es menos ventajosa que el modo continuo, sin embargo su uso puede requerirse en determinadas condiciones [23]:

- Capacidad de la unidad separadora muy pequeña para permitir una operación continua a una velocidad práctica.
- Procesamiento de distintos productos con una única columna, o alimentaciones con composición variable.
- Existencia de operaciones discontinuas aguas arriba del proceso de separación.
- Presencia de materiales viscosos o sólidos (como alquitranes o resinas), que pueden obstruir una columna de operación continua.



## 5. Bibliografía

- [1] S. Pereda, S. Bottini, and E. Brignole, "Supercritical fluids and phase behavior in heterogeneous gas-liquid catalytic reactions," *Appl. Catal.*, vol. 281, pp. 129–137, 2005.
- [2] J. F. Brennecke and C. A. Eckert, "Phase equilibria for supercritical fluid process design," *AIChE J.*, vol. 35, no. 9, pp. 1409–1427, 1989.
- [3] S. Espinosa, "Procesamiento Supercrítico de Productos Naturales Modelado, Análisis y Optimización," Universidad Nacional del Sur, 2001.
- [4] E. A. Brignole and S. Pereda, *Phase Equilibrium Engineering*. Oxford, Great Britain: Elsevier B.V., 2013.
- [5] P. H. Van Konynenburg and R. L. Scott, "Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures," *Philos. Trans. R. Soc.*, vol. 298, no. 1442, pp. 495–540, 1980.
- [6] K. Luks, "The Occurrence and Measurement of Multiphase Equilibria Behavior," *Fluid Phase Equilib.*, no. 29, pp. 209–224, 1986.
- [7] J. M. Sørensen, T. Magnussen, P. Rasmussen, and A. Fredenslund, "Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction Part I: Retrieval," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 2, no. 4, pp. 297–309, 1979.
- [8] G. Brunner, *Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes*. Steinkopff Darmstadt Springer New York, 1994.
- [9] S. Pereda, E. A. Brignole, and S. B. Bottini, "Advances in phase equilibrium engineering of supercritical reactors," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, no. 3, pp. 336–343, Jan. 2009.
- [10] A. Baiker, "Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 99, pp. 453–474, 1999.
- [11] P. Hegel, G. Mabe, S. Pereda, and E. A. Brignole, "Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 19, pp. 6360–6365, 2007.
- [12] H. He, T. Wang, and S. Zhu, "Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process," *Fuel*, vol. 86, no. 3, pp. 442–447, 2007.
- [13] G. Madras, C. Kolluru, and R. Kumar, "Synthesis of biodiesel in supercritical fluids," *Fuel*, vol. 83, no. 14–15 SPEC. ISS., pp. 2029–2033, 2004.
- [14] S. Saka and D. Kusdiana, "Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol," *Fuel*, vol. 80, no. 2, pp. 225–231, 2001.
- [15] D. Kusdiana and S. Saka, "Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol," *Fuel*, vol. 80, no. 5, pp. 693–698, 2001.
- [16] W. Cao, H. Han, and J. Zhang, "Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent," *Fuel*, vol. 84, no. 4, pp. 347–351, 2005.
- [17] E.-S. Song, J. -w. Lim, H.-S. Lee, and Y.-W. Lee, "Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 44, no. 3, pp. 356–363, 2008.
- [18] J. M. N. van Kasteren and A. P. Nisworo, "A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 50, no. 4, pp. 442–458, 2007.
- [19] H. He, S. Sun, T. Wang, and S. Zhu, "Transesterification Kinetics of Soybean Oil for Production of Biodiesel in Supercritical Methanol," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 84, no. 4, pp. 399–404, Feb. 2007.
- [20] A. R. Velez, G. Soto, P. E. Hegel, G. D. B. Mabe, and S. Pereda, "Continuous production of fatty acid ethyl esters from sunflower oil using supercritical ethanol," *Fuel*, vol. 97, pp. 703–709, Jul. 2012.
- [21] G. Brunner, "Counter-current separations," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, no. 3, pp. 574–582, 2009.
- [22] N. A. Gañán, "Extracción y Fraccionamiento de Biocidas de Origen Natural mediante

- el uso de Fluidos Supercríticos,” Universidad Nacional del Sur, 2014.
- [23] J. D. Seader and E. J. Henley, *Separation Process Principles*. Nueva York: John Wiley & Sons, Inc, 1998.

# Capítulo 3. Modelo Termodinámico para Biorrefinerías de Base Oleaginosa

## 1. Introducción

Es vital para el diseño y optimización de tecnologías supercríticas contar con herramientas para la predicción del comportamiento de fases, ya que este último afecta en gran medida el desempeño de estas unidades de procesamiento. Son numerosos los ejemplos que se pueden citar de reactores con bajos rendimientos debido a un inadecuado control del comportamiento de fases [1]. Más determinante aún es el caso de unidades de fraccionamiento, donde el resultado del proceso estará directamente relacionado con solubilidades y selectividades de los compuestos a fraccionar en el fluido supercrítico. Asimismo, optimizar tecnologías convencionales de purificación también requiere de modelos termodinámicos que permitan simular matemáticamente las mismas.

El grupo de investigación en el que se desarrolla esta tesis ha realizado numerosos trabajos para modelar termodinámicamente mezclas vinculadas a biorrefinerías. Entre estos trabajos puede nombrarse la representación del comportamiento de fases de mezclas conteniendo productos naturales [2], la simulación de procesos de hidrogenación de aceites vegetales y derivados en condiciones supercríticas [3], [4], el modelado de sistemas vinculados a la conversión de biomasa [5]–[7], la predicción del comportamiento de mezclas de biocombustibles de primera generación [8]–[11] y la representación de sistemas relacionados con las biorrefinerías de base oleaginosa [12].

Dada la importancia comercial del biodiésel (ver Capítulo 1), en esta tesis se extiende el modelo GCA-EoS a sistema de interés para la industria de producción *convencional* de dicho oleoquímico básico. A diferencia de parametrizaciones anteriores, vinculadas a la síntesis de biodiésel en reactores supercríticos, el objetivo en este caso es llevar a cabo

ajustes y predicciones del equilibrio entre fases con *alta precisión* para simular y optimizar unidades de purificación del biocombustible en cuestión.

Una característica destacable del biodiésel es que puede mezclarse en todas las proporciones deseadas con el diésel regular [13]. Tal como fue descrito en el Capítulo 1, el método convencional para producir biodiésel consiste en la transesterificación básica o ácida de aceites vegetales y grasas animales, con un exceso de alcohol de bajo peso molecular. Los productos de reacción son los ésteres de ácidos grasos y glicerol [14], siendo ambos productos de un importante valor comercial [13]. En la salida del reactor coexisten dos fases líquidas: una fase rica en glicerol y la otra rica en ésteres, una vez evaporado parte del exceso de alcohol que los co-solubiliza. El alcohol sin reaccionar permanece distribuido entre estas dos fases.

Una planta típica de producción y purificación de biodiésel (ver Figura 3.1), cuenta con tres secciones principales: unidad de transesterificación, sección de purificación de biodiésel y sección de recuperación de glicerol [15], [16]. Las etapas de purificación son de extrema importancia a fin de producir un combustible que cumpla con los estándares correspondientes [17]. Además de la calidad del producto, estas también controlan la economía del proceso en función de la merma que provoquen en la producción y el consumo de agua del proceso (variable crítica en los costos de operación).

Se han extendido diferentes modelos termodinámicos clásicos con el fin de describir el equilibrio de fases de los productos de la reacción de transesterificación. El modelo UNIFAC fue aplicado para modelar el equilibrio líquido-líquido (LL) de sistemas ternarios con agua, ácidos y ésteres de cadena corta [18]–[20]. Por otra parte, el modelo NRTL fue utilizado para correlacionar equilibrio LL de mezclas ternarias (agua + metanol/propanol + ésteres de cadena corta [21], [22]) y equilibrios líquido-vapor (LV) de mezclas binarias con etanol y ésteres metílicos [23]. Además, se han aplicado diversas ecuaciones de estado cúbicas y reglas de mezclado, a sistemas con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y ésteres grasos o

de cadena corta [24]–[26]. Asimismo, el modelo a contribución grupal GC-EoS [27] fue extendido a ésteres de ácidos grasos, para ser aplicado en la predicción de equilibrios de fases con fluidos supercríticos a presiones elevadas [2].

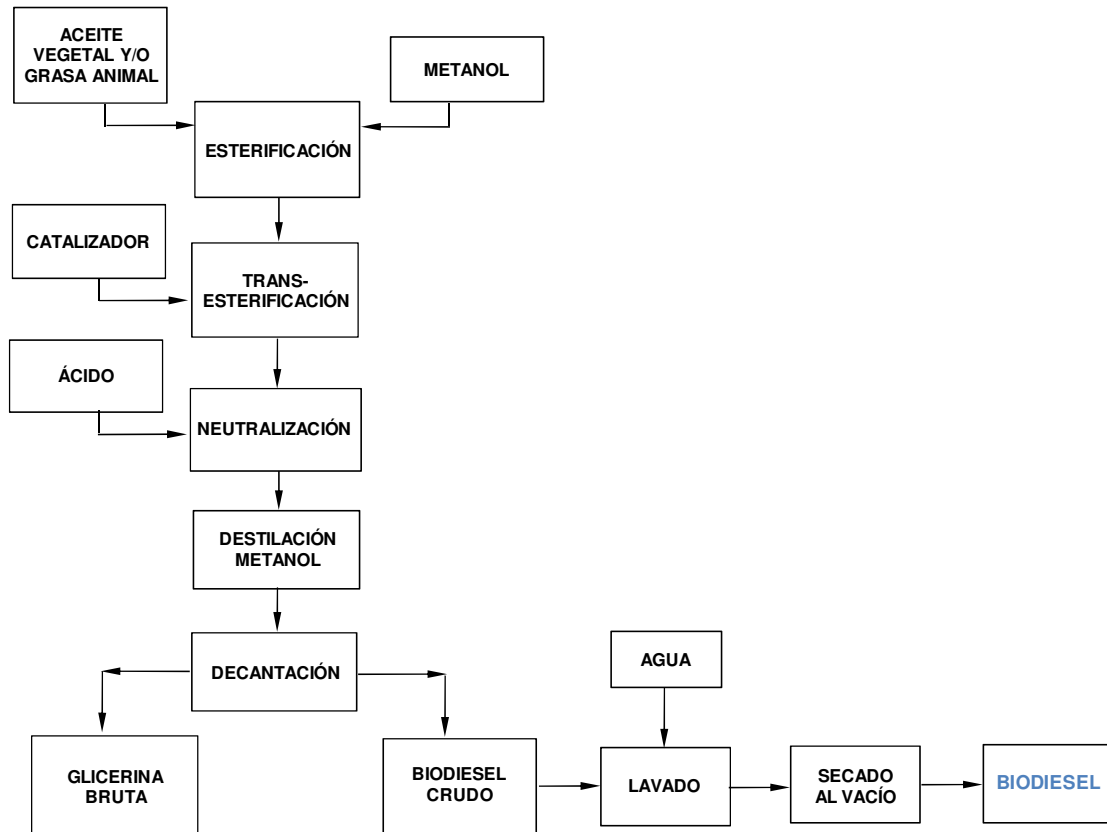


Figura 3.1: Flowsheet general de producción de biodiésel.

Por otra parte, recientemente se han desarrollado modelos que describen con éxito sistemas polares con asociaciones específicas y altamente no ideales, aplicados para un amplio rango de presión y temperatura. Entre estos modelos se pueden encontrar algunos como SAFT [28], ATRACT [29], CPA-EoS [30] y GCA-EoS [31]. Respecto de la ecuación de estado a contribución grupal con asociación, denominada GCA, ésta fue desarrollada por Gros y colaboradores [32], para ser aplicada a mezclas con asociación. En este primer trabajo Gros utilizó un único grupo hidroxilo asociativo (OH) para representar las interacciones entre alcoholes, agua y varios componentes inertes, simplificando el modelado de sistemas multicomponentes. Luego, Ferreira y col. [33] extendieron el modelo para ácidos grasos y tuvieron en cuenta tanto la auto-asociación como la

asociación cruzada de estos últimos. Finalmente Andreatta y col. [11] presentaron la aplicación de esta última versión del modelo sobre la correlación y predicción de equilibrios de fases de diversos sistemas relacionados con la producción de biodiésel. Entre los sistemas estudiados se encuentran algunas mezclas binarias de ésteres metílicos con glicerol, metanol y agua, y mezclas ternarias de ésteres metílicos, glicerol y metanol. En este trabajo se propuso un grupo asociativo OH específico para la molécula de glicerol ( $\text{OH}^{\text{Gly}}$ ).

En este capítulo inicialmente se describe el concepto de equilibrios de fases que será de importancia en el desarrollo de la tesis. Luego se efectúa una descripción general de la ecuación de estado GCA y por último se presenta una revisión de los parámetros de dicho modelo, sobre mezclas de interés en la industria convencional de biodiésel. Esta revisión se basa en el ajuste y predicción de datos de equilibrio de sistemas binarios conteniendo ésteres metílicos (FAME por su sigla en inglés, Fatty Acids Methyl Esters), glicerol, agua, metanol y etanol. También se correlacionan datos de sistemas binarios formados por ácidos grasos de cadena larga y glicerol. Esto último con el fin de evaluar la capacidad del modelo para representar el comportamiento de mezclas de baja calidad en la industria de biodiésel, es decir con alto contenido de compuestos grasos.

La versión de la GCA utilizada en este capítulo es la versión del modelo propuesta por Gros y col. [32]. En consecuencia, los resultados presentados fueron obtenidos describiendo compuestos con asociación con un único grupo OH. Este enfoque permite reducir el número de parámetros a ajustar y alcanzar convergencia de una forma más rápida en comparación con las soluciones rigurosas, usando auto-asociaciones y asociaciones cruzadas entre los diferentes grupos asociativos. Es sabido que el ahorro en tiempos de cómputo, en el marco del diseño de un equipo con una única etapa de equilibrio, no presenta relevancia. Sin embargo, cuando se simula y optimiza una unidad de mayor

complejidad, como una columna de etapas múltiples, el número de iteraciones se convierte en un parámetro importante.

## 2. Modelo Termodinámico GCA-EoS

El uso de un modelo termodinámico a contribución grupal como el seleccionado, tiene como principal ventaja su aplicación en el campo del estudio del comportamiento de fases de mezclas de productos naturales. Estas mezclas están formadas por compuestos cuya configuración molecular no siempre es conocida con precisión. En consecuencia, utilizando determinados grupos funcionales es posible representar de forma adecuada una mezcla compleja de productos semejantes (biosíntesis).

### 2.1. Descripción y Generalidades del Modelo

El modelo GCA está compuesto por tres contribuciones a la energía residual de Helmholtz: volumen libre, atractiva y asociativa.

$$A = A^{vl} + A^{at} + A^{asoc} \quad 3.1$$

Las contribuciones de volumen libre ( $A^{vl}$ ) y atractiva ( $A^{at}$ ) se basan en los modelos de Carnahan–Starling y NRTL, respectivamente, manteniendo el mismo formato que la ecuación de estado GC original de Skjold-Jørgensen [27]. Por otro lado, el término de la contribución asociativa ( $A^{asoc}$ ) fue incorporado por Gros y col. [32] basado en las teorías asociativas de la ecuación de estado SAFT [34].

El término de volumen libre de Carnahan–Starling sigue la expresión desarrollada por Mansoori y col. [35]:

$$\frac{A^{vl}}{R T} = 3 \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_3} (Y - 1) + \frac{\lambda_2^3}{\lambda_3^2} (Y^2 - Y - \ln Y) + n \ln Y \quad 3.2$$

donde  $Y$  y  $\lambda_k$  son variables auxiliares definidas como

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

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{NC} n_i d_i^k \quad 3.4$$

$R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura,  $V$  el volumen total,  $NC$  representa el número de componentes,  $n_i$  es el número de moles del componente  $i$  y  $d_i$  es el diámetro de esfera rígida del componente  $i$ . La siguiente expresión representa la dependencia con la temperatura de  $d_i$ :

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

donde  $d_{ci}$  es el diámetro del componente puro  $i$ , evaluado a su temperatura crítica  $T_{ci}$ . En la siguiente sección se describirán las diferentes metodologías de cálculo para este parámetro de compuesto puro.

La contribución atractiva para la energía residual de Helmholtz ( $A^{at}$ ) representa las fuerzas dispersivas entre los grupos funcionales que forman la mezcla. Es una contribución de tipo van der Waals combinada con una regla de mezclado dependiente de la densidad para mezclas. Esta regla de mezclado está basada en una versión a contribución grupal del modelo NRTL:

$$\frac{A^{at}}{R T} = -\frac{\frac{z}{2} \tilde{q}^2 g_{mix}(T, V)}{R T V} \quad 3.6$$

donde  $z$  es el número de coordinación fijado en 10,  $\tilde{q}$  es el número total de segmentos de superficie y  $g_{mix}$  la energía atractiva característica de mezcla, calculados como:



$$\tilde{q} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NG} n_i v_{ij} q_j \quad 3.7$$

$$g_{\text{mix}} = \sum_{j=1}^{NG} \theta_j \sum_{k=1}^{NG} \frac{\theta_k \tau_{kj} g_{kj}}{\sum_{l=1}^{NG} \theta_l \tau_{lj}} \quad 3.8$$

donde  $NG$  representa el número de grupos presentes,  $v_{ij}$  es el número de grupos tipo  $j$  en la molécula  $i$ ;  $q_j$  establece el número de segmentos de superficie asignados al grupo  $j$ ;  $\theta_j$  representa la fracción de superficie del compuesto  $j$ :

$$\theta_j = \frac{1}{\tilde{q}} \sum_{i=1}^{NC} n_i v_{ji} q_j \quad 3.9$$

mientras  $\tau_{kj}$  representa un factor de peso que toma en cuenta la desviación de la regla de mezclado considerando la no aleatoriedad de la mezcla:

$$\tau_{kj} = \exp\left(\alpha_{kj} \frac{\tilde{q} \Delta g_{kj}}{R T V}\right) \quad 3.10$$

Este parámetro cuantifica la asimetría entre las interacciones como:

$$\Delta g_{kj} = g_{kj} - g_{jj} \quad 3.11$$

$g_{kj}$  establece la energía atractiva entre los grupos  $k$  y  $j$ ; y  $\alpha_{kj}$  es el parámetro de no-azar o no-aleatoriedad. La energía atractiva entre grupos diferentes se calcula a partir de las correspondientes interacciones entre grupos:

$$g_{kj} = k_{kj} \sqrt{g_{kk} g_{jj}} \quad (k_{kj} = k_{jk}) \quad 3.12$$

con la siguiente dependencia con la temperatura para los parámetros de energía de grupo puro e interacción binaria:

$$g_{ii} = g_i^* \left[ 1 + g_i' \left( \frac{T}{T_i^*} - 1 \right) + g_i'' \ln \left( \frac{T}{T_i^*} \right) \right] \quad 3.13$$

$$k_{ij} = k_{ij}^* \left[ 1 + k_{ij}' \ln \left( \frac{2T}{T_i^* + T_j^*} \right) \right] \quad 3.14$$

donde  $g_i^*$  es la energía atractiva y  $k_{ij}^*$  el parámetro de interacción a la temperatura de referencia  $T_i^*$  y  $(T_i^* + T_j^*)/2$ , respectivamente.

Por último, el término de asociación ( $A^{asoc}$ ) sigue la teoría de perturbación de primer orden de Wertheim, mediante una expresión a contribución grupal [32]:

$$\frac{A^{asoc}}{RT} = \sum_{j=1}^{NGA} n_j^* \left[ \sum_{k=1}^{M_i} \left( \ln X_{ki} - \frac{X_{ki}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right] \quad 3.15$$

En esta ecuación  $NGA$  representa el número de grupos funcionales de asociación,  $n_j^*$  el número total de moles del grupo asociativo  $j$ ,  $X_{ki}$  la fracción del grupo  $i$  no asociada a través del sitio  $k$  y  $M_i$  el número de sitios de asociación en el grupo  $i$ . El número total de moles del grupo de asociación  $j$  se calcula a partir del número  $\nu_{mj}^*$  de grupos asociativos  $j$ , presentes en la molécula  $m$  y de la cantidad total de moles de la especie  $m$  ( $n_m$ ):

$$n_j^* = \sum_{m=1}^{NC} \nu_{jm}^* n_m \quad 3.16$$

La fracción de grupos no asociados  $i$ , a través del sitio  $k$ , se determina mediante la siguiente expresión:

$$X_{ki} = \left( 1 + \sum_{j=1}^{NGA} \sum_{l=1}^{M_j} \frac{n_j^* X_{lj} \Delta_{ki,lj}}{V} \right)^{-1} \quad 3.17$$

donde la sumatoria incluye todos los grupos asociativos  $NGA$  y sitios  $M_j$ . Como indica la ecuación 3.17, la fracción no asociada,  $X_{ki}$ , depende de la fuerza de asociación  $\Delta_{ki,lj}$ :

$$\Delta_{ki,lj} = \kappa_{ki,lj} \left[ \exp \left( \frac{\varepsilon_{ki,lj}}{RT} \right) - 1 \right] \quad 3.18$$

La fuerza de asociación entre el sitio  $k$  del grupo  $i$  y el sitio  $l$  del grupo  $j$  depende de la temperatura  $T$  y de los parámetros de asociación  $\kappa_{ki,lj}$  y  $\varepsilon_{ki,lj}$ , los cuales representan el volumen y la energía de asociación, respectivamente.

Para cubrir el alcance de esta tesis en el marco del modelado termodinámico, se han utilizado distintas subrutinas de cálculo de equilibrio entre fases integradas al algoritmo del modelo termodinámico GCA. Algunas de estas subrutinas son: PARAEST, usada para el ajuste de parámetros; GCTHREE, usada para el cálculo de flashes a presión y temperatura constante; GCENVEL, usada para el cálculo de envolventes de fases; GCEXTRAC, usada para la simulación de columnas de extracción a contracorriente.

## 2.2. Determinación del Diámetro Crítico

El parámetro relacionado con el tamaño de cada compuesto está representado por el diámetro crítico ( $d_c$ ) en el término repulsivo o de volumen libre. La confiabilidad en el cálculo de este parámetro es de importancia ya que pequeñas variaciones en su valor pueden causar grandes desviaciones en la presión de vapor calculada por el modelo, como fue reportado por Skjold-Jørgensen [36]. Aún más sensible es el efecto de este parámetro sobre el equilibrio líquido-líquido. La metodología de cálculo depende del tipo de compuesto con que se esté trabajando y la disponibilidad de información experimental de compuesto puro para su determinación. Entre las formas de cálculo se encuentran:

- Para gases permanentes se recomienda el uso de las constantes críticas por medio de la siguiente ecuación:

$$d_c = \left( \frac{0.08943RT_c}{P_c} \right)^{1/3} \quad 3.19$$

donde R es la constante universal de los gases con el valor de 82.05 cm<sup>3</sup>atm·mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, con  $T_c$  en K y  $P_c$  en atm.

- Para compuestos volátiles como los solventes orgánicos, se suele ajustar el diámetro crítico a un punto experimental de la curva de presión de vapor ( $T^{sat}$ ,  $P^{sat}$ ).
- Para compuestos de alto peso molecular como los TG, la determinación experimental de las constantes críticas no es posible y los valores de presión de vapor son inciertos. En estos casos es posible utilizar una correlación propuesta por Espinosa [2] basada en el volumen de van der Waals ( $r_{vdW}$ ) del compuesto:

$$\log(d_c) = 0.4152 + 0.4128 \log(r_{vdW}) \quad 3.20$$

La correlación 3.20 se desarrolló a partir de datos experimentales de coeficientes de actividad a dilución infinita, de acuerdo a lo propuesto por Bottini y col. [37]. El cálculo del  $r_{vdW}$  para cada compuesto puro fue realizado siguiendo la metodología a contribución grupal desarrollada por Bondi [38].

Sobre la base de la correlación 3.20, Espinosa y col. [39], [40] desarrollaron una nueva correlación específica para ésteres de ácidos grasos, la cual tiene en cuenta las insaturaciones de la molécula:

$$d_c = \exp(1.075124 + 0.386989 \ln(r_{vdW})) - 0.07\omega \quad 3.21$$

donde  $\omega$  indica el número de dobles enlaces del compuesto y  $r_{vdW}$  es el volumen de van der Waals del mismo compuesto saturado.

Una alternativa para el cálculo del  $r_{vdW}$ , a partir de datos experimentales de densidad del compuesto puro y la correlación inicial desarrollada para compuestos saturados, se presenta mediante la siguiente correlación lineal propuesta por Pereda [41]:

$$r_{vdW} = 40 \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right] v_{molar} \quad 3.22$$

donde  $v_{molar}$  representa el volumen molar del componente a 298 K.

Con el fin de comparar la diferencia al aplicar una u otra metodología, se calculó el diámetro crítico de varios ésteres metílicos y etílicos. En la Tabla 3.1 se presentan los compuestos seleccionados en este análisis, sus pesos moleculares, los correspondientes valores de  $v_{molar}$  con los que se calcula el  $r_{vdW}$  mediante la ecuación 3.22, y el cálculo de  $d_c$  utilizando la ecuación 3.20.

Tabla 3.1: Propiedades características de compuestos de interés y  $d_c$  a partir de  $v_{molar}$ .

Componente	Grupos				PM (kg·kmol <sup>-1</sup> )	$v_{molar}$ (m <sup>3</sup> ·kmol <sup>-1</sup> )	$d_c$ (cm·mol <sup>-1</sup> )	Referencia
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH=CH	CH <sub>2</sub> COO				
M C14:0	2	11	0	1	242.43	0.284	7.0888	[42]
M C16:0	2	13	0	1	270.49	0.317	7.4274	[42]
M C18:0	2	15	0	1	298.55	0.351	7.7445	[43]
M C18:1	2	13	1	1	296.53	0.341*	7.6471	[44]
E C14:0	2	12	0	1	256.46	0.298	7.2379	[42]
E C16:0	2	14	0	1	284.52	0.332	7.5658	[42]
E C16:1	2	12	1	1	282.5	0.324	7.4895	[45]
E C18:0	2	16	0	1	312.58	0.370	7.9120	[46]
E C18:1	2	14	1	1	310.56	0.363	7.8488	[46]
E C18:2	2	12	2	1	308.54	0.352	7.7527	[42]
E C18:3	2	10	3	1	306.52	0.344	7.6741	[42]
E C20:0	2	18	0	1	340.64	0.405	8.2123	[47]
E C20:1	2	16	1	1	338.62	0.390	8.0823	[45]
E C22:0	2	20	0	1	368.7	0.428	8.4048	[45]
E C22:1	2	18	1	1	366.68	0.422	8.3568	[45]

\* dato de  $v_{molar}$  de literatura.

Los ésteres seleccionados son nombrado con una letra M o E en su comienzo según correspondan a metil o etil ésteres, respectivamente. Luego de esta distinción se especifica el número de carbonos de la cadena carbonada principal y el grado de insaturación, indicado como la cantidad de dobles enlaces presentes en la molécula.

La Figura 3.2 muestra los valores de  $d_c$  calculados a partir de datos de densidad obtenidos de la literatura, en comparación con los  $d_c$  reportados por Espinosa y col. [39], utilizando la ecuación 3.21. Esta figura incluye todos los ésteres saturados de la Tabla 3.1, y los etil ésteres insaturados de 18 carbonos en la cadena de ácido graso (E C18:1, E C18:2, E C18:3). La desviación relativa promedio (DRP) entre ambos procedimientos de cálculo para ésteres saturados y etil ésteres insaturados es de 3.8% y 2.7%, respectivamente. Este error es calculado de la siguiente forma:

$$DRP(\xi) = \frac{1}{N} \sum_i^N \left| \frac{\xi_{exp,i} - \xi_{calc,i}}{\xi_{exp,i}} \right| \quad 3.23$$

donde  $\xi_i$  es el parámetro sobre el que se calcula el error y  $N$  es la cantidad de puntos considerados.

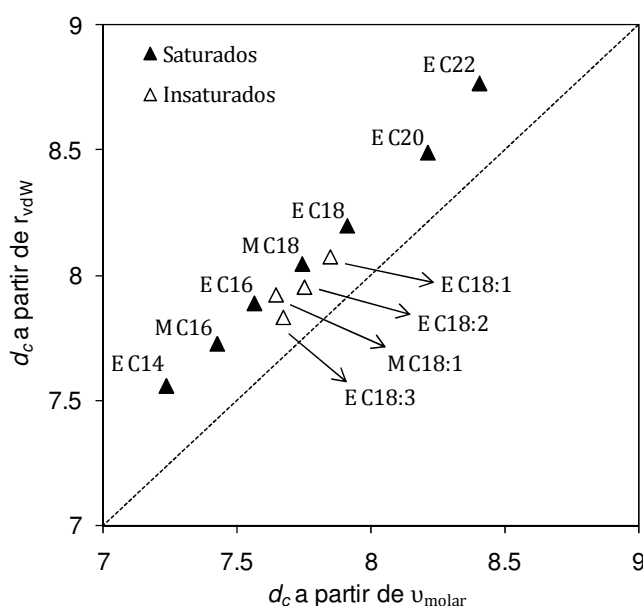


Figura 3.2:  $d_c$  (cm/mol) a partir de  $v_{molar}$  vs.  $d_c$  (cm/mol) a partir de  $r_{vdW}$ .

La metodología basada en datos de  $v_{molar}$  resulta interesante porque permite calcular diámetros críticos sobre la base de una propiedad fisicoquímica fácil de medir y por ende altamente disponible para todos los compuestos. En este caso, las desviaciones presentadas entre ambos enfoques son del orden del 4%. Dado que las predicciones del modelo son muy sensibles al valor de  $d_c$ , esta diferencia modificaría notablemente las predicciones de la GCA. En este trabajo se utilizará la tabla de parámetros de interacción estimada por Espinosa [2], lo que obliga a utilizar los mismos valores de diámetros críticos reportados por esta autora.

### *2.3. Parametrización de la GCA-EoS*

Para realizar la parametrización del modelo inicialmente se deben definir y especificar los sitios de asociación presentes en las moléculas de interés. Como se mencionó en la introducción, en este trabajo se usará la versión simplificada del modelo GCA que considera el mismo grupo OH asociativo, tanto para el agua como para los alcoholes.

El metanol y el agua se describen como grupos moleculares  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , con un único grupo OH asociativo. De la misma forma se describe la molécula de glicerol,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , pero en este caso presentando tres grupos OH asociativos. Los restantes componentes considerados en este capítulo son descriptos mediante contribución grupal.

Para correlacionar el comportamiento de FAME se decidió representarlos mediante el metil oleato (MeO), éster más abundante en el biodiésel de soja, y en consecuencia de mayor interés para Argentina. Dicho compuesto está formado por un grupo éster,  $\text{CH}_2\text{COO}$ , y por diecisiete grupos parafínicos, dos y quince  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , respectivamente. El grupo éster utilizado cuenta con un sitio de asociación negativo, por lo tanto, puede presentar asociación cruzada con agua y alcoholes pero no puede auto-asociar. Por último, los ácidos grasos fueron descriptos por un grupo ácido,  $\text{COOH}$ , un grupo  $\text{CH}_3$  y diez o dieciséis grupos  $\text{CH}_2$ , para ácido láurico o esteárico, respectivamente. En este caso la asociación corresponde al esquema propuesto por Ferreira y col. [48].

Las Tabla 3.2 y Tabla 3.3 muestran, respectivamente, los parámetros de energía de grupo puro y sus correspondientes energías de interacción binaria, así como los parámetros de no-azar. La Tabla 3.4 muestra los parámetros para la contribución de asociación, esto es, el volumen y la energía de asociación,  $\varepsilon$  y  $\kappa$ , respectivamente. Por último, la Tabla 3.5 presenta propiedades de los compuestos puros: temperatura crítica ( $T_c$ ), presión crítica ( $P_c$ ), punto normal de ebullición ( $PNE$ ) y  $d_c$ .

Tabla 3.2: Parámetros de energía de grupo puro para GCA-EoS.

Grupo	$q_i$	$T_i^*$	$g_{ii}^*$	$g_{ii}'$	$g_{ii}''$	Referencia
CH <sub>3</sub>	0.848	600	316910	-0.9274	0	[32]
CH <sub>2</sub>	0.54	600	356080	-0.8755	0	[32]
CH <sub>2</sub> COO	1.42	600	831400	-1.093	0	[49]
CH <sub>3</sub> OH	1.432	512.6	816116	-0.3877	0	[32]
CH <sub>2</sub> OH	1.124	512.6	787954	-0.3634	0	[32]
Glicerol	3.06	850	510302	-0.319	0	[50]
H <sub>2</sub> O	0.866	647.3	1383953	-0.2493	0	[32]
COOH	1.224	600	999600.5	0	0	[40]

Tabla 3.3: Parámetros de energía de interacción binaria para GCA-EoS.

Grupo i	Grupo j	$k_{ij}^*$	$k_{ij}'$	$\alpha_{ij}$	$\alpha_{ji}$	Referencia
CH <sub>3</sub> / CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> COO	0.869	0	0	0	[2]
	CH <sub>3</sub> OH	1	0	0	0	[11]
	CH <sub>2</sub> OH	0.85	0	1.62	11.9	[32]
	Glicerol	0.85	0.05	25	0.59	Esta tesis
	H <sub>2</sub> O	0.75	0	1.2	1.2	Esta tesis
	COOH	0.852	0	0	0	[48]
CH <sub>2</sub> COO	CH <sub>3</sub> OH	1	0	0	0	[11]
	CH <sub>2</sub> OH	1	0	0	0	[49]
	Glicerol	1.1	0	0	0	Esta tesis
	H <sub>2</sub> O	1.0657	-0.0369	0	0	[11]
CH <sub>3</sub> OH	Glicerol	1.03	0	0	0	Esta tesis
	H <sub>2</sub> O	1.03	0	0	0	Esta tesis
	COOH	1.0256	0	0	0	[48]
CH <sub>2</sub> OH	Glicerol	0.91	0	0	0	Esta tesis
	H <sub>2</sub> O	0.945	0	0	1.5	Esta tesis
	COOH	1.0383	0	0	0	[48]
Glicerol	H <sub>2</sub> O	1.03	0	0	0	Esta tesis
	COOH	0.8275	0	0.645	20.363	Esta tesis
COOH	H <sub>2</sub> O	1.0479	0	0	0	[48]



Tabla 3.4: Parámetros de auto-asociación y asociación cruzada para GCA-EoS.

		Auto-asociación		Referencia
i		$\epsilon_{ii}$ (K)	$\kappa_{ii}$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	
OH		2700	0.8621	[32]
COOH		6300	0.02	[48]
		Asociación cruzada		
i	j	$\epsilon_{ij}$ (K)	$\kappa_{ij}$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	
OH	CH <sub>2</sub> COO	2105.3	0.9916	[48]
COOH	OH	4500	0.1313	[48]

Tabla 3.5: Propiedades de compuestos puros. Referencias:  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $PNE$  [44].

Compuesto	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$PNE$ (K)	$d_c$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
Agua	647	220.55	373.1	2.7941 <sup>^</sup>
Metanol	512.5	80.84	337.8	3.6132 <sup>^</sup>
Etanol	514	61.37	351.4	3.8709 <sup>*</sup>
Glicerol	850	75.0	561.0	4.3702 <sup>*</sup>
Metil Oleato	764	12.8	-	7.7935 <sup>◇</sup>
Ácido Láurico	743	19.4	-	6.4275 <sup>◇</sup>
Ácido Esteárico	804	13.6	-	7.4978 <sup>◇</sup>

<sup>^</sup>  $d_c$  a partir del punto crítico, <sup>\*</sup>  $d_c$  a partir del  $PNE$ , <sup>◇</sup>  $d_c$  estimado con correlación de Espinosa [2].

Parte de los parámetros utilizados fueron determinados con anterioridad, por lo general vinculados a otras aplicaciones. Sin embargo, a fin de mejorar la capacidad predictiva del modelo, se re-ajustaron algunos parámetros de interacción binaria correspondientes sólo al agua (ver tablas). Mientras que la extensión a glicerol con el enfoque propuesto se realiza en esta tesis por primera vez. Cabe destacar que la presente extensión del modelo fue utilizada para simular y optimizar la operación de unidades de una planta de producción de biodiésel localizada en Santa Fe, actividad que requiere alta precisión en la predicción del equilibrio entre fases.

Es importante destacar que el modelo utiliza un único set de parámetros tanto para la predicción de datos de equilibrio, como para su extensión a otros compuestos que no fueron considerados en la base de datos utilizada durante la correlación del modelo. Esto es posible como consecuencia del enfoque a contribución grupal característico de la ecuación, cuyas ventajas fueron expuestas al introducir el modelo termodinámico GCA. De

este modo, el presente trabajo de extensión de la GCA permite simular plantas que procesen cualquier tipo de aceite vegetal.

### 3. Modelado Termodinámico de Mezclas Binarias

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la correlación y predicción de equilibrios de fases de mezclas de importancia en la producción de biodiésel. La Tabla 3.6 resume las desviaciones del modelo GCA en comparación con datos experimentales de temperatura y composición de equilibrios LV y LL, obtenidos de diversos autores.

Tabla 3.6: Resultados del modelado con GCA-EoS de datos de equilibrios LV y LL para sistemas binarios.

Componentes		T (K)	P (kPa)	$\Delta T\%$ <sup>a</sup> GCA-EoS	Puntos Experimentales	Referencia	
1	2						
<i>Equilibrio Líquido - Vapor</i>							
Metil Oleato	Metanol	339-393	101.3	0.48	15	[51]	
	Etanol	354-428	101.3	2.51	15	[51]	
Glicerol	Metanol	350-451	101.3	1.17	22	[17]	
		282-478	6.7	0.36	13	[52]	
		311-521	33.3	0.48	13	[52]	
		327-389	66.7	0.44	12	[52]	
	Etanol	363-454	101.3	1.94	19	[17]	
		295-478	6.7	1.23	13	[52]	
		325-521	33.3	1.04	13	[52]	
		341-398	66.7	1.00	12	[52]	
		Agua	384-481	101.3	1.59	16	[17]
			379-552	101.3	1.90	16	[53]
	311-478	6.7	1.35	6	[52]		
	324-494	13.3	1.25	6	[52]		
	361-428	66.7	1.13	5	[52]		
Componentes		T (K)	P (kPa)	Solubilidad 2 en 1 DRP % (DAP) <sup>b</sup>	Puntos Experimentales	Referencia	
1	2						
<i>Equilibrio Líquido - Líquido</i>							
Metil Oleato	Agua	322-424	1519.9	7.79 (7.23 x 10 <sup>-3</sup> )	13	[43]	
Biodiésel	Glicerol	293-339	506.6	17.8 (5.46 x 10 <sup>-4</sup> )	3	[54]	
Metil Oleato	Glicerol	333-443	506.6	17.1 (1.17 x 10 <sup>-3</sup> )	12	[43]	
Ácido Láurico	Glicerol	333-432	506.6	19.1 (1.51 x 10 <sup>-2</sup> )	11	[43]	
Ácido Esteárico	Glicerol	353-397	506.6	25.0 (8.31 x 10 <sup>-3</sup> )	4	[43]	

<sup>a</sup> $\Delta T\%$  corresponde a DRP en temperatura para datos isobáricos, <sup>b</sup> DAP: Desviación absoluta promedio, calculada como  $DAP(\xi) = \frac{1}{N} \sum_i^N |\xi_{exp,i} - \xi_{calc,i}|$ .

Los equilibrios LV correspondientes a los sistemas binarios considerados se muestran de la Figura 3.3 a la Figura 3.5, en las que se incluyen tanto los datos experimentales como el desempeño de la GCA, que en todos los casos muestra una buena precisión.

La Figura 3.3 muestra el comportamiento de los sistemas binarios glicerol + metanol y glicerol + etanol. Dada la baja volatilidad de la glicerina, la fase vapor está compuesta mayoritariamente por metanol/etanol, incluso para concentraciones de estos alcoholes por debajo del 10% molar. Para evitar operar a temperaturas elevadas durante un proceso de fraccionamiento, se debe trabajar a bajas presiones, menores a 33.3 kPa. De lo contrario, para concentraciones de glicerol superiores al 98% molar, la temperatura de fraccionamiento se encuentra por encima de los 500 K.

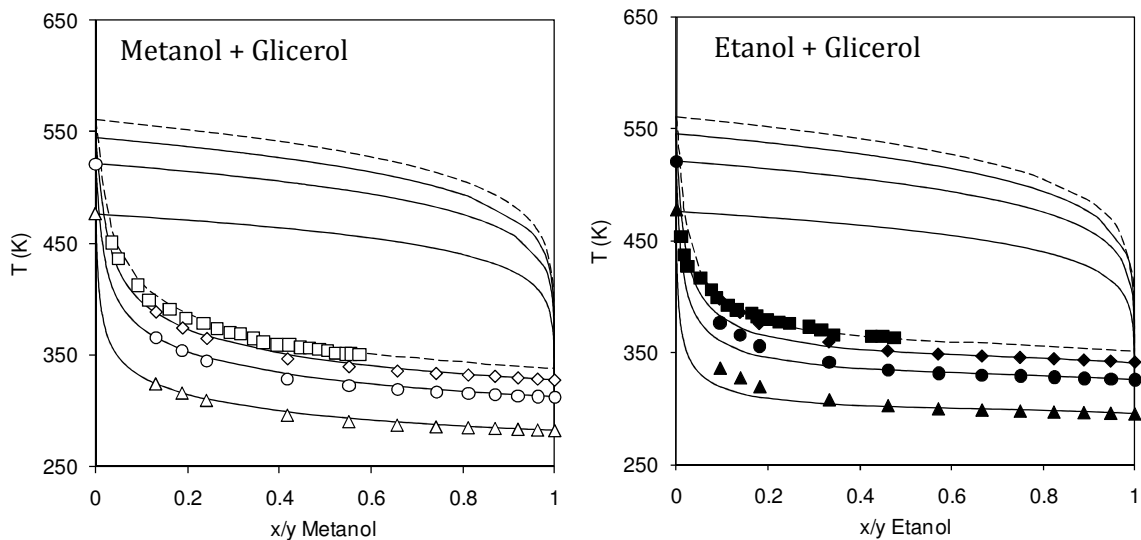


Figura 3.3: Equilibrio LV de glicerol + alcohol. Datos Experimentales: LV a 101.3 kPa ( $\square, \blacksquare$ ) [17], LV a 66.7 kPa ( $\diamond, \blacklozenge$ ), 33.3 kPa ( $\circ, \bullet$ ), 6.7 kPa ( $\triangle, \blacktriangle$ ) [52]. Líneas GCA-EoS: Correlación (---), Predicción (—).

La Figura 3.4 muestra la variación de la temperatura de burbuja y rocío de la mezcla biodiésel y alcoholes de bajo peso molecular, con la concentración del alcohol. A medida que la mezcla se purifica en biodiésel la temperatura de burbuja es cada vez mayor, a presión atmosférica, hasta alcanzar el punto de ebullición del éster puro.

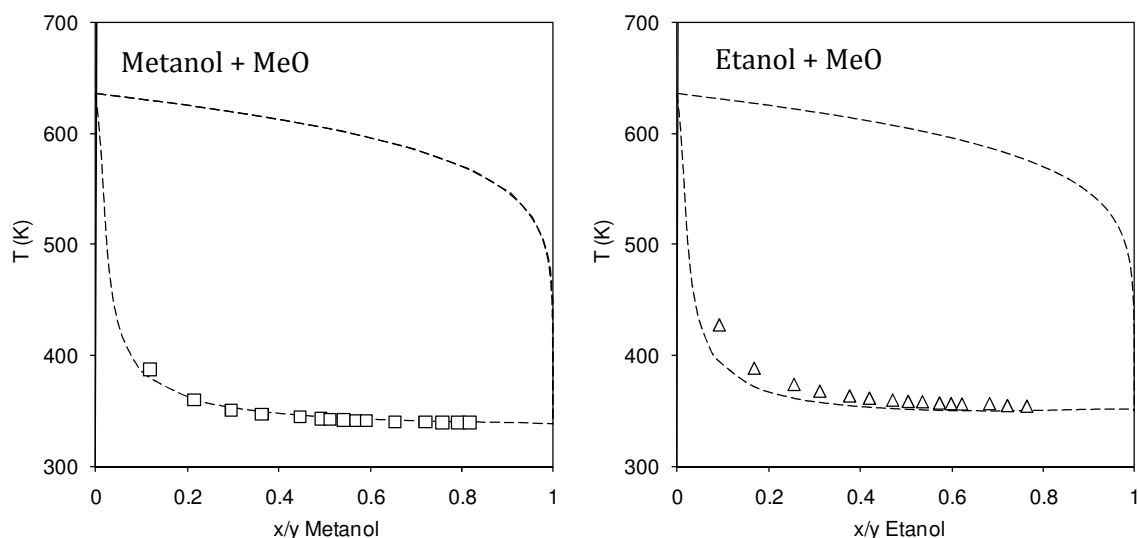


Figura 3.4: Equilibrio LV de MeO + metanol (□) y MeO + etanol (△), a presión atmosférica. Correlación GCA-EoS: (- - -) [32], [11], [49]. Datos Experimentales: LV [51].

La figura indica que el contenido de alcohol se reduce por debajo del 10% molar a presión atmosférica y temperaturas mayores a los 400 K. Convencionalmente la purificación final del biodiésel se lleva a cabo mediante procesos de lavado con agua a temperaturas moderadas, a fin de evitar la degradación del producto final.

Otro proceso de importancia en la industria del biodiésel es la purificación de la glicerina. La Figura 3.5 muestra el equilibrio LV del binario glicerol + agua a distintas presiones operativas. En la medida en que la concentración de agua se reduce, la temperatura de la mezcla aumenta notablemente. Por ejemplo, para una concentración del 20% molar de agua y presión atmosférica, la temperatura de burbuja se encuentra cercana a 450 K. Sin embargo, al disminuir la presión al orden de 6.6 kPa, esta temperatura se reduce de manera considerable a 373 K. En general los procesos de purificación de glicerol deben operarse a temperaturas menores a 433 K para evitar su degradación térmica. Esto justifica la operación de columnas de destilación para purificación en condiciones de alto vacío y el uso de filtros de carbón activado o resinas para alcanzar los objetivos de producción.

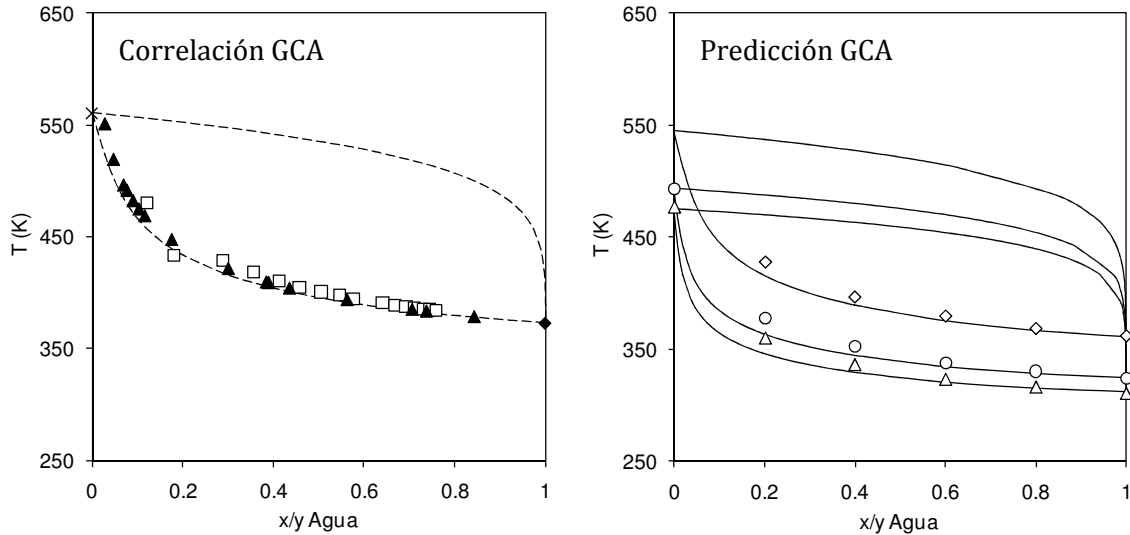


Figura 3.5: Equilibrio LV de glicerol + agua. Datos Experimentales: PNE de glicerol ( $\times$ ) y agua ( $\blacklozenge$ ) [44], LV a 101.3 kPa ( $\square$ ) [17], ( $\blacktriangle$ ) [53], LV a 66.7 kPa ( $\diamond$ ), 33.3 kPa ( $\circ$ ), 6.7 kPa ( $\triangle$ ) [52].

Los resultados anteriores muestran una alta precisión en el modelado de los datos experimentales mediante el uso de la GCA. Oliveira y col. [55] alcanzan una precisión similar utilizando la CPA. Para el sistema binario glicerol + alcohol, el trabajo citado presenta errores relativos de 0.62 y 3.52% para metanol y etanol, respectivamente. Los errores reportados para el sistema alcohol + MeO son de 0.42% para el metanol y 0.35% para el etanol. En el caso del sistema glicerol + agua se muestra un error del 0.72%. A pesar de las ventajas en cuanto a la simplicidad del modelo CPA en comparación con la GCA, y la capacidad de ajuste comparable, tiene como desventaja el requerimiento de parámetros ajustados específicos para cada componente puro y sistema binario, dado su carácter molecular. En consecuencia, este modelo no cuenta con la capacidad de predicción de compuestos excluidos de la parametrización.

Por otra parte, la solubilidad de agua y glicerol en biodiésel es de importancia en las unidades de purificación del tren de síntesis de biodiésel, específicamente en decantadores de glicerina y columnas de lavado de biodiésel con agua. Por esta razón se requiere una alta precisión en la predicción del comportamiento de fases de estos binarios, a fin de conocer correctamente la distribución de glicerol entre el agua y el biodiésel. Cabe destacar que estos sistemas presentan una alta inmiscibilidad. En

consecuencia los ajustes y predicciones realizados por el modelo tienen una sensibilidad elevada respecto de los parámetros de interacción y  $d_c$  de compuestos puros. En particular, para el caso de solubilidad de agua en biodiésel, los parámetros binarios entre los grupos agua y ésteres fueron correlacionados utilizando datos experimentales correspondientes al sistema agua + MeO. El modelo presentó un desvío promedio respecto de los datos medidos por Korgitzsch [43] de  $7.23 \times 10^{-3}$  absoluto y 7.8% relativo.

Oliveira y col. [56], [57] determinaron no sólo solubilidad de agua en ésteres de ácidos grasos puros (metil linoleato, MeO, entre otros), sino también en mezclas sintéticas y biodiésel de diversos aceites vegetales (biodiésel A a F, colza, soja, palma y girasol). Estas mediciones fueron realizadas a bajas temperaturas, entre 288 K y 324 K.

La Figura 3.6 muestra la buena correlación de la GCA a los datos reportados por Korgitzsch [43], así como la predicción de los datos de menor temperatura medidos por Oliveira y col. [49].

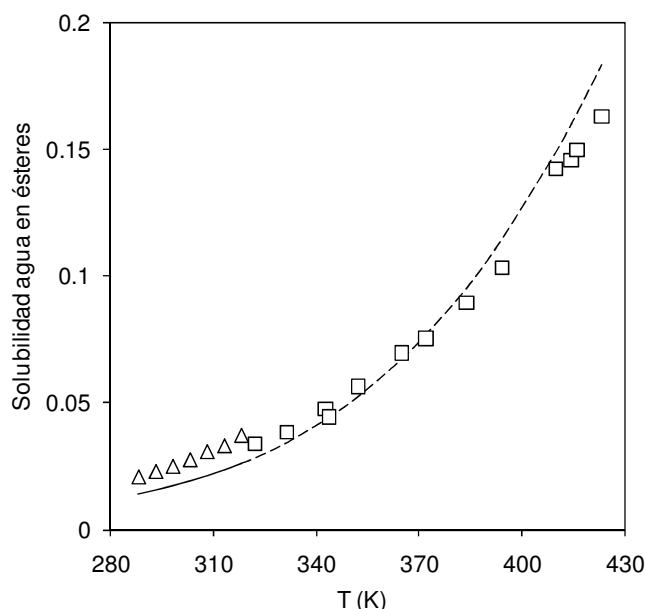


Figura 3.6: Solubilidad de agua en metiloleato (molar), 1519.9 kPa. Correlación (- - -). Predicción (—). Datos Experimentales: Biodiésel F, con alto contenido de MeO ( $\Delta$ ) [57], MeO ( $\square$ ) [43].

En esta figura puede observarse un incremento considerable de la solubilidad de agua en ésteres con el aumento de la temperatura. Así por ejemplo a 313 K la solubilidad toma

valores de aproximadamente 2.5% molar de agua, incrementándose a valores cercanos al 7.5% molar a temperaturas de 373 K, y llegando al 10% molar para 400 K.

En sus trabajos, Oliveira y col. [56], [57] lograron correlacionar los datos experimentales medidos para cada binario agua + éster estudiado, utilizando el modelo CPA con una desviación promedio en el rango entre 3.9 y 15.4%, dependiendo de la naturaleza del biodiésel estudiado. Para alcanzar esta precisión fue necesario el ajuste de los parámetros de interacción binaria con agua específicos para cada éster, debido al ya mencionado enfoque molecular. Estos datos muestran que la solubilidad de agua es prácticamente invariable para los diferentes ésteres considerados en sus trabajos. En la Tabla 3.7 se reportan las composiciones de las distintas mezclas sintéticas y biodiésel mencionados. El modelo GCA fue aplicado para la predicción de estos datos de equilibrio, confirmando el comportamiento invariante mencionado. En la Tabla 3.8 se presentan los errores relativos y absolutos de la predicción con el modelo GCA, para cada set de datos experimentales reportados por Oliveira y col. [56], [57]. La predicción obtenida con la GCA de estos datos a baja temperatura, con un único set de parámetros, puede verse en la Figura 3.7.

Tabla 3.7: Composición porcentual másica de biodiésel estudiados por Oliveira y col. [56], [57].

Metil éster	Biodiésel de Aceite Vegetal [56]				Mezclas Sintéticas de Biodiésel [57]					
	Soja	Colza	Palma	Girasol	A	B	C	D	E	F
C10		0.01	0.03							
C12		0.04	0.24	0.02						
C14	0.07	0.07	0.57	0.07						
C16	10.76	5.22	42.45	6.4	1.9	10.9		9.8	6.37	6.07
C16:1	0.07	0.2	0.13	0.09						
C18	3.94	1.62	4.02	4.22		0.3		0.1	2.07	1.3
C18:1	22.96	62.11	41.92	23.9	37.8	56.2	86.19	87.4	60.65	63.78
C18:2	53.53	21.07	9.8	64.16	60.3	32.6	13.75	2.2	30.9	22.47
C18:3	7.02	6.95	0.09	0.12						
C20	0.38	0.6	0.36	0.03						
C20:1	0.23	1.35	0.15	0.15						
C22	0.8	0.35	0.09	0.76						
C22:1	0.24	0.19		0.08						
C24		0.22	0.15							

Tabla 3.8: Predicción con GCA-EoS de datos de equilibrio LL, para agua + biodiésel a baja temperatura.

Componentes		T (K)	P (kPa)	Solubilidad 2 en 1 DRP % (DAP)	Puntos Experimentales	Referencia
1	2					
Biodiésel Colza	Agua	303-319	101.3	35.4 (1.23 x 10 <sup>-2</sup> )	4	[56]
Biodiésel Soja		303-319	101.3	32.9 (1.11 x 10 <sup>-2</sup> )	4	[56]
Biodiésel Palma		298-319	101.3	21.0 (5.68 x 10 <sup>-3</sup> )	5	[56]
Biodiésel Girasol		293-319	101.3	36.6 (1.22 x 10 <sup>-2</sup> )	5	[56]
Biodiésel A		288-319	101.3	37.5 (1.18 x 10 <sup>-2</sup> )	7	[57]
Biodiésel B		288-319	101.3	35.7 (1.09 x 10 <sup>-2</sup> )	7	[57]
Biodiésel C		288-319	101.3	37.5 (1.15 x 10 <sup>-2</sup> )	7	[57]
Biodiésel D		288-319	101.3	33.7 (9.86 x 10 <sup>-3</sup> )	7	[57]
Biodiésel E		288-319	101.3	36.3 (1.10 x 10 <sup>-2</sup> )	7	[57]
Biodiésel F		288-319	101.3	30.8 (8.60 x 10 <sup>-3</sup> )	7	[57]

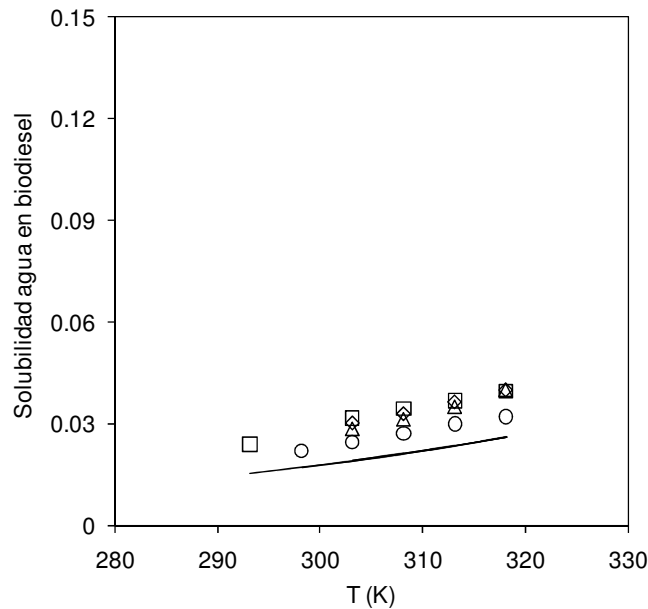


Figura 3.7: Solubilidad de agua en ésteres. Biodiésel de aceite vegetal: palma (○), soja (△), colza (◇), girasol (□). Predicción GCA-EoS (—). Datos Experimentales: [56].

Los resultados mostrados indican desvíos absolutos en composición de agua del orden de 0.01 molar, los que se traducen en un porcentaje relativo alrededor del 35%, dada la baja solubilidad. Sin embargo, cabe destacar la capacidad predictiva del modelo GCA, ya que utiliza los parámetros obtenidos de la correlación de un único set de datos para MeO a mayores temperaturas. La elección de correlacionar los parámetros del modelo con los datos de mayor temperatura se realiza sobre la base de dos cuestiones. En primer lugar, dado que estos datos presentan una solubilidad un orden de magnitud mayor que los de



baja temperatura, el error experimental inherente a los mismos es menor. Por otra parte, si se tiene en cuenta temperaturas operativas típicas en la producción industrial de biodiésel, las temperaturas elevadas son más relevantes.

La Figura 3.8 muestra los resultados de la correlación efectuada para el sistema glicerol + biodiésel. Nuevamente se logra una buena representación de la baja solubilidad, con un error relativo menor al 18%. Puede observarse que a 390 K aproximadamente se alcanzan solubilidades de hasta 1% molar de glicerol en biodiésel. Esta solubilidad se reduce notablemente a temperatura ambiente.

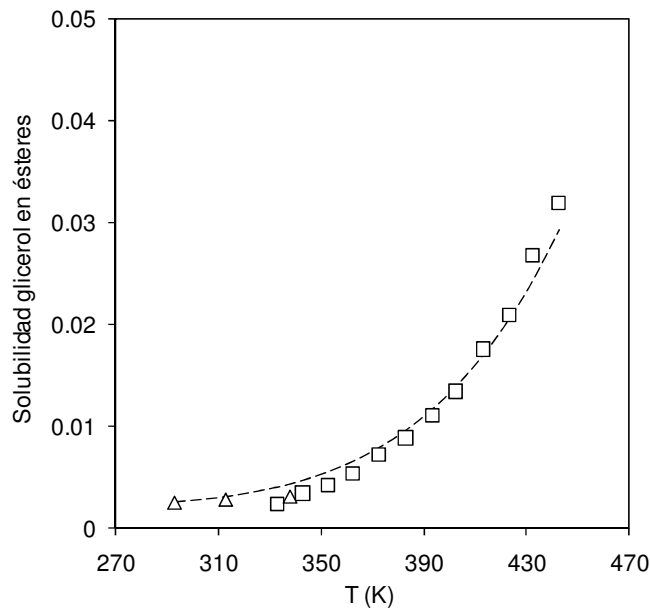


Figura 3.8: Solubilidad de glicerol en ésteres (solubilidad de glicerol), a 506.6 kPa. Datos Experimentales: biodiésel de aceite de palma ( $\Delta$ ) [54], MeO ( $\square$ ) [43]. Correlación GCA-EoS (- - -).

Del estudio realizado sobre ambos sistemas binarios agua + biodiésel y glicerol + biodiésel, puede observarse el buen desempeño en la correlación de datos experimentales con la GCA. Estos resultados son de gran utilidad al momento de realizar un correcto diseño de las unidades de lavado del proceso de interés.

Por último, el conocimiento en la distribución de los ácidos grasos puede resultar de gran interés para el desarrollo de tecnologías alternativas. Cabe destacar que el procesamiento

de materias primas sin refinar, debe tolerar mayor concentración de estos compuestos que los procesos convencionales de obtención de biodiésel [58].

La Figura 3.9 muestra la solubilidad mutua de glicerol + ácido grasos (láurico y esteárico). Puede observarse que la solubilidad del glicerol en la fase ácida es aproximadamente dos órdenes de magnitud superior a la solubilidad del ácido en la fase glicerol. Asimismo, la solubilidad mutua del ácido láurico es levemente superior a la correspondiente al ácido esteárico. La variación de solubilidad mutua con la temperatura es prácticamente lineal en ambos casos de estudio.

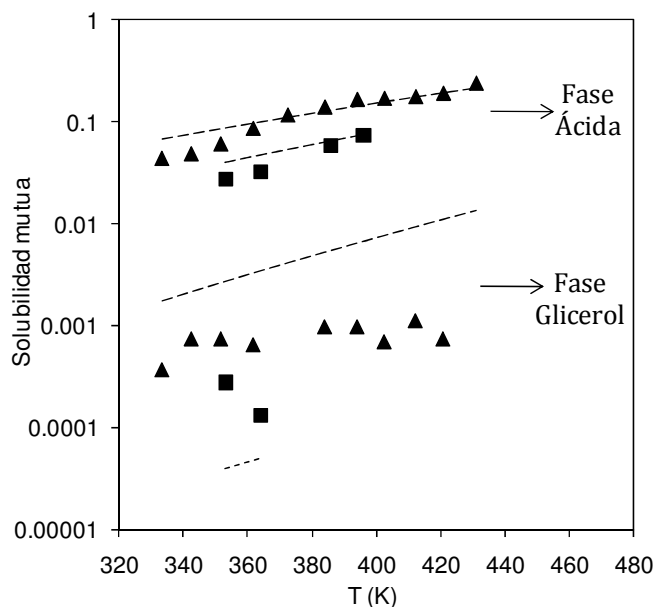


Figura 3.9: Equilibrio LL glicerol + ácido graso (solubilidad mutua). Datos Experimentales: ácido láurico (▲) y ácido esteárico (■) [43]. Correlación GCA-EoS (- - -).

De los resultados obtenidos puede verse que la GCA distingue, mediante contribución grupal, el cambio de solubilidad de glicerol en la fase ácida. Esta variación en la solubilidad mutua se debe al incremento en la cadena alquílica del ácido láurico al esteárico (C12 a C20, respectivamente). Además, el modelo también predice cualitativamente la alta inmiscibilidad que presenta el ácido graso en el glicerol.

#### **4. Conclusiones**

La producción industrial de biodiésel se encuentra consolidada en Argentina. Con el fin de lograr un correcto diseño y optimización de las distintas secciones presentes en la producción y purificación de este biocombustible, es necesario contar con modelos que describan en forma precisa el equilibrio entre fases de las mezclas procesadas. Dado que estas mezclas presentan un comportamiento altamente no ideal, debido a los efectos de solvatación e importantes asimetrías en tamaño de los compuestos que las conforman, modelos clásicos no otorgan buenos resultados.

El modelo termodinámico GCA se ha aplicado a diversos sistemas binarios de importancia en el campo de la síntesis de biodiésel. Es de destacar el hecho de que este modelo utiliza un único set de parámetros al momento de realizar la predicción de todos los equilibrios de fases estudiados en este capítulo. Además, la descripción simplificada de la asociación, que considera la misma fuerza de asociación para el agua y el alcohol, es una buena aproximación para reducir, tanto el número de parámetros a correlacionar, como el tiempo de cómputo del modelo. Esta consideración no afecta la capacidad del modelo para correlacionar con precisión los datos experimentales.

Por último, considerando que la GCA es un modelo a contribución grupal, el comportamiento de fases de los sistemas que involucren a ésteres grasos y derivados que no fueron considerados en este capítulo, puede ser predicho sin la necesidad de realizar un nuevo ajuste de parámetros.

## 5. Bibliografía

- [1] S. Pereda, S. Bottini, and E. Brignole, "Supercritical fluids and phase behavior in heterogeneous gas-liquid catalytic reactions," *Appl. Catal.*, vol. 281, pp. 129–137, 2005.
- [2] S. Espinosa, T. Fornari, S. B. Bottini, and E. A. Brignole, "Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 23, no. 2, pp. 91–102, 2002.
- [3] S. Pereda, "Ingeniería del equilibrio entre fases: Aplicación a Reactores de Hidrogenación Supercrítica," Universidad Nacional del Sur, 2003.
- [4] S. Pereda, L. Rovetto, S. B. Bottini, and E. A. Brignole, "Phase-equilibrium modeling in the hydrogenation of vegetable oils and derivatives," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 83, no. 5, pp. 461–467, 2006.
- [5] A. E. Andreatta, G. M. Foco, S. Pereda, and S. B. Bottini, "Application of a group-contribution equation of state to model high pressure phase equilibria of associating systems," *Proc. Iberoam. Conf. Supercrit. Fluids - PROSCIBA 2007*.
- [6] F. A. Sánchez, S. Pereda, and E. A. Brignole, "GCA-EoS: A SAFT group contribution model - Extension to mixtures containing aromatic hydrocarbons and associating compounds," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 306, pp. 112–123, 2011.
- [7] M. González Prieto, F. A. Sánchez, and S. Pereda, "Thermodynamic model for biomass processing in pressure intensified technologies," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 96, pp. 53–67, Jan. 2015.
- [8] P. Hegel, A. Andreatta, S. Pereda, S. Bottini, and E. A. Brignole, "High pressure phase equilibria of supercritical alcohols with triglycerides, fatty esters and cosolvents," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 266, no. 1–2, pp. 31–37, 2008.
- [9] A. E. Andreatta, L. M. Casás, P. Hegel, S. B. Bottini, and E. A. Brignole, "Phase equilibria in ternary mixtures of methyl oleate, glycerol, and methanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 15, pp. 5157–5164, 2008.
- [10] T. M. Soria, F. A. Sánchez, S. Pereda, and S. B. Bottini, "Modeling alcohol + water + hydrocarbon mixtures with the group contribution with association equation of state GCA-EoS," *Fluid Phase Equilib.*, no. 296, pp. 116–124, 2010.
- [11] A. E. Andreatta, R. Lugo, J.-C. de Hemptinne, E. A. Brignole, and S. B. Bottini, "Phase equilibria modeling of biodiesel related mixtures using the GCA-EoS model," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 296, no. 2, pp. 75–81, 2010.
- [12] T. M. Soria, A. E. Andreatta, S. Pereda, and S. B. Bottini, "Thermodynamic modeling of phase equilibria in biorefineries," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 302, no. 1–2, pp. 1–9, Mar. 2011.
- [13] F. Ma and M. A. Hanna, "Biodiesel production: A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 70, no. 1, pp. 1–15, 1999.
- [14] P. E. Hegel, "Equilibrio entre Fases y Procesamiento de Aceites Vegetales con Fluidos Supercríticos," Universidad Nacional del Sur, 2007.
- [15] M. J. Haas, A. J. McAloon, W. C. Yee, and T. A. Foglia, "A process model to estimate biodiesel production costs," *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 4, pp. 671–678, 2006.
- [16] M. B. Oliveira, A. J. Queimada, and J. A. P. Coutinho, "Modeling of biodiesel multicomponent systems with the cubic-plus- association (CPA) equation of state," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 3, pp. 1419–1427, 2010.
- [17] M. B. Oliveira, A. R. R. Teles, A. J. Queimada, and J. A. P. Coutinho, "Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 280, no. 1–2, pp. 22–29, 2009.
- [18] S. I. Kirbaşlar, E. Ince, S. Şahin, and U. Dramur, "(Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + dibasic esters) ternary systems," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 39, no. 11, pp. 1493–1499, 2007.
- [19] S. I. Kirbaşlar, S. Şahin, and M. Bilgin, "(Liquid + liquid) equilibria of (water + butyric acid + dibasic esters) ternary systems," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 39, no. 2, pp. 284–

- 290, 2007.
- [20] S. I. Kirbaşlar, S. Şahin, and M. Bilgin, "(Liquid + liquid) equilibria of (water + butyric acid + esters) ternary systems," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 39, no. 9, pp. 1279–1285, 2007.
- [21] S. B. Hung, H. M. Lin, C. C. Yu, H. P. Huang, and M. J. Lee, "Liquid-liquid equilibria of aqueous mixtures containing selected dibasic esters and/or methanol," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 248, no. 2, pp. 174–180, 2006.
- [22] G. B. Hong, M. J. Lee, and H. M. Lin, "Liquid-liquid equilibria of ternary mixtures of water + 2-propanol with ethyl acetate, isopropyl acetate, or ethyl caproate," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 202, no. 2, pp. 239–252, 2002.
- [23] D. Constantinescu and I. Wichterle, "Isothermal vapour-liquid equilibria and excess molar volumes in the binary ethanol + methyl propanoate or methyl butanoate systems," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 203, no. 1–2, pp. 71–82, 2002.
- [24] C. M. J. Chang, M. S. Lee, B. C. Li, and P. Y. Chen, "Vapor-liquid equilibria and densities of CO<sub>2</sub> with four unsaturated fatty acid esters at elevated pressures," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 233, no. 1, pp. 56–65, 2005.
- [25] W. H. Hwu, C. H. Cheng, M. Tang, and Y. P. Chen, "Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide with diethyl methylmalonate, diethyl ethylmalonate and diethyl n-butylmalonate at elevated pressures," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 215, no. 2, pp. 237–244, 2004.
- [26] W. H. Hwu, J. S. Cheng, K. W. Cheng, and Y. P. Chen, "Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide with ethyl caproate, ethyl caprylate and ethyl caprate at elevated pressures," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 28, no. 1, pp. 1–9, 2004.
- [27] S. Skjold-Jørgensen, "Group contribution equation of state (GC-EOS): A predictive method for phase equilibrium computations over wide ranges of temperature and pressures up to 30 MPa," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 27, no. 1, pp. 110–118, 1988.
- [28] E. A. Müller and K. E. Gubbins, "Molecular-based equations of state for associating fluids: A review of SAFT and related approaches," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 10, pp. 2193–2211, 2001.
- [29] I. G. Economou and C. Tsonopoulos, "Associating models and mixing rules in equations of state for water/hydrocarbon mixtures," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 52, no. 4, pp. 511–525, 1997.
- [30] G. M. Kontogeorgis, E. C. Voutsas, I. V. Yakoumis, and D. P. Tassios, "An equation of state for associating fluids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 11, pp. 4310–4318, 1996.
- [31] H. P. Gros, S. B. Bottini, and E. A. Brignole, "High pressure phase equilibrium modeling of mixtures containing associating compounds and gases," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 139, no. 1–2, pp. 75–87, 1997.
- [32] H. P. Gros, S. Bottini, and E. A. Brignole, "A group contribution equation of state for associating mixtures," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 116, no. 1–2, pp. 537–544, 1996.
- [33] O. Ferreira, T. Fornari, E. A. Brignole, and S. B. Bottini, "Modeling of association effects in mixtures of carboxylic acids with associating and non-associating components," *Lat. Am. Appl. Res.*, vol. 33, no. 3, pp. 307–312, 2003.
- [34] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz, "New Reference Equation of State for Associating Liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1709–1721, 1990.
- [35] G. A. Mansoori and T. W. Leland Jr., "Statistical thermodynamics of mixtures. A new version for the theory of conformal solution," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.*, vol. 68, pp. 320–344, 1972.
- [36] S. Skjold-Jørgensen, "Gas solubility calculations. II. Application of a new group-contribution equation of state," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 16, pp. 317–351, 1984.
- [37] S. B. Bottini, T. Fornari, and E. A. Brignole, "Phase equilibrium modelling of triglycerides with near critical solvents," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 158–160, pp. 211–218, 1999.

- [38] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses*. New York: John Wiley & Sons, 1968.
- [39] S. Espinosa, S. Diaz, and E. A. Brignole, "Thermodynamic modeling and process optimization of supercritical fluid fractionation of fish oil fatty acid ethyl esters," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 6, pp. 1516–1527, 2002.
- [40] S. Espinosa, "Procesamiento Supercrítico de Productos Naturales Modelado, Análisis y Optimización," Universidad Nacional del Sur, 2001.
- [41] S. Pereda, "Comunicación personal." 2012.
- [42] M. Lapuerta, J. Rodríguez-Fernández, and O. Armas, "Correlation for the estimation of the density of fatty acid esters fuels and its implications. A proposed Biodiesel Cetane Index," *Chem. Phys. Lipids*, vol. 163, no. 7, pp. 720–727, 2010.
- [43] F. M. Korgitzsch, "Study of Phase Equilibria as a Fundament for the Refinement of Vegetable and Animal Fats and Oils," Technical University of Berlin, 1993.
- [44] "Design Institute for Physical Properties, BYU-DIPPR®, Project 801 Evaluated Process Design Data," *Am. Inst. Chem. Eng.*, 2003.
- [45] R. C. Basso, A. J. de A. Meirelles, and E. A. C. Batista, "Densities and Viscosities of Fatty Acid Ethyl Esters and Biodiesels Produced by Ethanolysis from Palm, Canola, and Soybean Oils: Experimental Data and Calculation Methodologies," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 8, pp. 2985–2994, Jan. 2013.
- [46] M. J. Pratas, S. Freitas, M. B. Oliveira, S. C. Monteiro, A. S. Lima, and J. A. P. Coutinho, "Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 9, pp. 3983–3990, 2010.
- [47] M. J. Pratas, S. Freitas, M. B. Oliveira, S. C. Monteiro, A. S. Lima, and J. A. P. Coutinho, "Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Present in Biodiesel," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 5, pp. 2175–2180, Apr. 2011.
- [48] O. Ferreira, E. A. Brignole, and E. A. Macedo, "Modelling of phase equilibria for associating mixtures using an equation of state," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 36, no. 12, pp. 1105–1117, 2004.
- [49] O. Ferreira, E. A. MacEdo, and E. A. Brignole, "Application of the GCA-EoS model to the supercritical processing of fatty oil derivatives," *J. Food Eng.*, vol. 70, no. 4, pp. 579–587, 2005.
- [50] A. E. Andreatta, "Equilibrio entre Fases en el Procesamiento de Productos Naturales Renovables," Universidad Nacional del Sur, 2008.
- [51] M. B. Oliveira, S. I. Miguel, A. J. Queimada, and J. A. P. Coutinho, "Phase equilibria of ester + alcohol systems and their description with the cubic-plus-association equation of state," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 7, pp. 3452–3458, 2010.
- [52] J. G. Veneral, T. Benazzi, M. A. Mazutti, F. A. P. Voll, L. Cardozo-Filho, M. L. Corazza, R. Guirardello, J. V. Oliveira, R. Guirardello, and J. V. Oliveira, "Thermophysical properties of biodiesel and related systems . Part I . Vapour – liquid equilibrium at low pressures of binary and ternary systems involving methanol , ethanol , glycerol , water and NaCl," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 58, pp. 398–404, 2013.
- [53] D. H. T. Chen and A. Ralph Thompson, "Isobaric vapor-liquid equilibria for the systems glycerol-water and glycerol-water saturated with sodium chloride," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 15, no. 4, pp. 471–474, 1970.
- [54] R. D. Felice, D. De Faveri, P. De Andreis, and P. Ottonello, "Component distribution between light and heavy phases in biodiesel processes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, pp. 7862–7867, 2008.
- [55] M. B. Oliveira, V. Ribeiro, A. J. Queimada, and J. A. P. Coutinho, "Modeling phase equilibria relevant to biodiesel production: A comparison of g E models, cubic EoS, EoS-g E and association EoS," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 4, pp. 2348–2358, 2011.
- [56] M. B. Oliveira, M. J. Pratas, A. J. Queimada, and J. A. P. Coutinho, "Another look at the water solubility in biodiesels: Further experimental measurements and prediction with the CPA EoS," *Fuel*, vol. 97, pp. 843–847, 2012.

- [57] M. B. Oliveira, F. R. Varanda, I. M. Marrucho, A. J. Queimada, and J. A. P. Coutinho, "Prediction of water solubility in biodiesel with the CPA equation of state," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 12, pp. 4278–4285, 2008.
- [58] D. Kusdiana and S. Saka, "Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment," *Bioresour. Technol.*, vol. 91, no. 3, pp. 289–295, 2004.





# Capítulo 4. Co-producción de Acilglicéridos y Ésteres de Ácidos Grasos

## 1. Introducción

Las mezclas de monoglicéridos (MG), diglicéridos (DG), también conocidas como acilglicéridos (ACs), son oleoquímicos derivados de alto valor agregado. El interés sobre estos compuestos radica en sus propiedades surfactantes, que le otorgan versatilidad para numerosas aplicaciones en diversos campos. Su estructura molecular está compuesta por una parte lipofílica y otra hidrofílica. El sector con afinidad por las grasas está formado por cadenas hidrocarbonadas de longitud y grado de saturación variable. En cambio el sector con mayor afinidad por compuestos polares o agua, presenta grupos hidroxilos (OH) libres.

La característica estructural de estos compuestos les brinda propiedades tensoactivas, capaces de modificar las propiedades interfaciales de mezclas y la estabilidad de emulsiones en las que se encuentren. Esto da lugar a que sean utilizados en la industria farmacéutica y cosmética [1] para la elaboración de diversos productos. En la industria alimenticia cubren el 75% de la producción anual de emulsionantes [2], [3], entre otras aplicaciones. También se utilizan para modificar la cristalización de grasas, generar interacciones con compuestos específicos y para producir películas para el control del transporte de oxígeno y humedad [4]. Además los MG presentan aplicaciones como intermediarios sintéticos y building blocks en química fina [5]. Las diversas aplicaciones que tienen los ACs demuestran que son compuestos de elevado interés tecnológico al igual que los ésteres.

Los ésteres y los ACs son solubles entre sí y, a pesar de la baja presión de vapor que presentan, es posible separarlos mediante destilación simple bajo vacío moderado a fin de

evitar sobrecalentamiento. En consecuencia, resulta interesante estudiar la posibilidad de co-producir en una única etapa ACs y ésteres. Para su desarrollo se selecciona la transesterificación supercrítica parcial, a fin de estudiar la factibilidad de producción de ambos compuestos por medio de una tecnología sustentable.

Para realizar el estudio del efecto de variables operativas como temperatura, contenido de alcohol en la alimentación y tiempo de residencia ( $\tau$ ), sobre la co-producción de los compuestos de interés, se selecciona una unidad de reacción continua. A diferencia de los reactores convencionales, el rendimiento de los reactores supercríticos es altamente dependiente de las propiedades volumétricas de la mezcla, y como fue explicado en el Capítulo 2, estas propiedades presentan alta sensibilidad a las condiciones de presión, temperatura y composición. Por este motivo es esencial contar con una herramienta para predecir propiedades  $PvT$  de las mezclas bajo estudio a fin de realizar un diseño adecuado del reactor. Asimismo, como se discutirá a continuación, conocer la densidad del sistema también es vital para la interpretación de datos experimentales.

En este capítulo, además de la co-producción experimental de ACs y ésteres, mediante transesterificación supercrítica en un reactor continuo, se ajusta una herramienta termodinámica para realizar el cálculo de densidades de mezclas. Para esto se utiliza la ecuación de estado de tres parámetros (EdE-3P) Redlich-Kwong-Peng-Robinson (RK-PR). La elección de RK-PR por sobre el modelo GCA se basa en su robustez y precisión frente a la estimación de densidades de mezclas, así como la sencillez asociada a la extensión de una EdE generalizada. El modelo a contribución grupal GCA, a pesar de mostrar una importante precisión en el ajuste y predicción del comportamiento de fases como quedó demostrado en el Capítulo 3, presenta como desventaja la baja capacidad para la correlación de densidades. Los datos de densidad de mezcla experimentales utilizados para el ajuste de parámetros de la RK-PR corresponden a mediciones realizadas por el método isocórico, sobre mezclas de compuestos asociados al procesamiento de especies

lipídicas y sus derivados. De esta forma se contará con un modelo predictivo de densidades de mezcla que permita realizar el cálculo preciso del  $\tau$  sobre el estudio de co-producción de ACs y ésteres. Además, el conocimiento de las propiedades volumétricas permitirá realizar el diseño de unidades de reacción supercrítica escaladas con precisión.

## **2. Tecnología Convencional de Producción de ACs**

Existen diversas rutas de síntesis para la obtención de MG y DG, entre las que se encuentran: (i) la glicerólisis o interesterificación de TG [2], [3], [6]–[11], (ii) la glicerólisis o interesterificación de ésteres de ácidos grasos [7], [11]–[15] y (iii) la transesterificación incompleta de grasas o aceites con un alcohol de bajo peso molecular, también conocida como alcoholólisis [16]. Las tres alternativas pueden ser llevadas a cabo a baja temperatura (alrededor de los 330 K) siendo catalizadas química o enzimáticamente, y a temperaturas mayores (alrededor de los 500 K) utilizando o no catalizadores químicos. La vía enzimática es adecuada para productos de muy alto valor en el mercado, como consecuencia del elevado costo de las enzimas comerciales. En cambio, la vía libre de catalizador es la más atractiva para el procesamiento de materias primas de menor calidad, con elevada acidez y con contenido de humedad, como se discutió en el Capítulo 1.

En la actualidad, la principal ruta de síntesis de ACs consiste en la glicerólisis catalítica de TG o ésteres a elevada temperatura. La glicerólisis de TG fue patentada por primera vez hace casi un siglo, como un primer paso en el proceso de síntesis de margarinas sintéticas [17]. Esta reacción ha sido ampliamente estudiada variando condiciones de reacción, catalizadores y tipos de aceites utilizados como materia prima. Entre algunos trabajos se destaca una revisión hecha por Sonntag [11], en la que se mencionan condiciones óptimas de procesamiento en cuanto a temperatura, agitación, exceso de glicerol, ventajas y desventajas en el uso de catalizadores y desarrollo de la reacción en presencia de solventes como fenoles y piridina, entre otros. Por su parte, Damstrup y colaboradores [6] estudiaron la glicerólisis enzimática de aceite de girasol bajo diferentes condiciones de

tiempo de reacción, carga de enzima, relación glicerol a aceite y cantidad de solvente. Este estudio consistió en el desarrollo experimental de la reacción y el posterior modelado para evaluar la respuesta de cada variable sobre el rendimiento a MG. La condición óptima de mayor rendimiento a MG, predicha utilizando el modelo, resultó en un 76% en peso. Estos autores también reportaron que mediante catalizadores químicos, el contenido de MG se encuentra generalmente entre el 35% y el 60% [6]. Nouredini y col. [7] sintetizaron un producto de reacción con un 56% de MG, logrando conversión completa de los metil ésteres y TG alimentados. Echeverri y col. [8] lograron un contenido máximo de MG del 42%, a partir de la reacción de glicerólisis de aceite de soja con glicerol crudo. Zhong y col. [5] presentaron un resumen de diversas estrategias y usos de enzimas, aplicadas para maximizar la producción de MG. También discutieron el efecto de los catalizadores y el medio de reacción sobre la selectividad de MG respecto de DG, y estudiaron las condiciones óptimas para el desarrollo de una glicerólisis química a baja temperatura, entre los 308 y los 328 K [9]. Los resultados de la glicerólisis bajo condiciones moderadas mostraron un producto con un 80% de MG y conversión casi completa de TG (aproximadamente un 97%), tanto para la glicerólisis química como enzimática. La diferencia entre el tipo de catalizador utilizado quedó reflejada en el tiempo de reacción, siendo de 1 hora para el catalizador químico y de casi 4 horas al utilizar enzimas.

En cuanto a la glicerólisis de ésteres, Negi y col. [12] desarrollaron un modelo cinético basado en datos experimentales obtenidos de la síntesis de MG a partir de metil oleato (MeO), en presencia de catalizador y utilizando un reactor discontinuo. En un trabajo posterior [13] este modelo fue aplicado para la simulación de la reacción desarrollada en un reactor continuo. También se estudiaron las condiciones óptimas para la obtención de MG de alta pureza, a partir de la glicerólisis de mezclas de metil ésteres y glicerol crudo [14], alcanzando un 61% de rendimiento a MG con una pureza del 62%. Echeverri y col. [15] estudiaron diferentes condiciones operativas para llevar a cabo la glicerólisis de metil ésteres. Como reactivos se utilizaron tanto glicerol y metil éster puros, como glicerol y

metil éster crudos, estos últimos obtenidos por transesterificación de aceite de soja. El producto de la glicerólisis con reactivos crudos alcanzó una composición de 43% de MG, mientras que con reactivos puros obtuvo una composición máxima de 49% de MG.

A pesar del vasto estudio desarrollado sobre las diferentes rutas de síntesis de ACs, estos métodos químicos son costosos, obteniendo un producto final con características no deseadas relacionadas al uso de catalizadores [10]. Sin embargo, la glicerólisis de TG resulta más rentable que la glicerólisis de ésteres, por presentar menores costos en la materia prima utilizada. Por otra parte, la técnica convencional para recuperar MG, de una mezcla que contiene DG y TG, consiste en la destilación molecular [18]. Esta es una técnica costosa ya que requiere operar en condiciones de alto vacío (0.01 mbar) a fin de evitar mermas por degradación térmica, aunque de todos modos no logran evitarse en su totalidad. En consecuencia, las vías de producción que involucren glicerólisis de TG muestran inconvenientes en la etapa de purificación de MG, dada la baja volatilidad relativa que presentan el MG y el TG. En este contexto, resulta interesante evaluar la obtención de MG y DG por una metodología en ausencia de catalizador, que permita procesar materias primas de bajo valor y rutas de reacción alternativas que modifiquen y simplifiquen la etapa de purificación.

### **3. Transesterificación Supercrítica Parcial**

La transesterificación supercrítica de lípidos es una tecnología que se alinea fuertemente a los principios de la química verde [19]. Esta ruta de síntesis presenta menor impacto en el medio ambiente, reduce el consumo de agua asociado a las etapas de purificación posteriores al reactor y permite el procesamiento de aceites de bajo costo, ya que la presencia de agua y ácidos grasos libres no afecta la velocidad de reacción [20], [21]. El proceso de reacción generalmente se efectúa en un rango de temperatura y presión de entre 553 K y 623 K, y 100 a 200 bar, respectivamente. Sin embargo, la conversión de TG a ésteres de ácidos grasos en cercanías al límite inferior de temperatura no es completa.

Cuando el objetivo es maximizar la producción de ésteres, la transesterificación de aceites vegetales con alcohol supercrítico debe realizarse a temperaturas por encima de 570 K y con un elevado exceso de alcohol, relación molar (RM) alcohol a aceite de 40:1. Sin embargo cuando la reacción se conduce a temperaturas menores, en el rango de 540 a 570 K, y/o menor exceso de alcohol, el rendimiento a ésteres se reduce y aumenta el contenido de MG y DG en el producto.

En función de lo expuesto anteriormente resulta interesante utilizar la reacción de transesterificación de TG, en ausencia de catalizador, como una vía de síntesis en la co-producción de ésteres y compuestos de alto valor agregado como los ACs.

#### **4. Estudio Experimental de la Co-producción de ACs y Ésteres**

El trabajo experimental presentado en este capítulo se lleva a cabo en una unidad de reacción continua. Con este equipo, a diferencia de los rectores discontinuos, se tiene un mejor control de las condiciones de operación y es posible evaluar el efecto de cada variable en forma independiente.

##### *4.1. Materiales y Métodos*

Con respecto a los materiales utilizados, el aceite de girasol alto oleico (GAO) fue adquirido a la empresa COUSA S.A., Uruguay. El metanol grado P.A. fue adquirido de Merck. Los solventes, compuestos estándar y reactivos necesarios para el análisis de cromatografía gaseosa fueron suministrados por Sigma-Aldrich (pureza mayor a 99%).

Como se dijo, las reacciones de transesterificación en medio supercrítico se desarrollan en un reactor tubular continuo, al cual se bombea la mezcla de aceite y alcohol a la presión de trabajo, previamente homogeneizada mediante agitación. La Figura 4.1 muestra un diagrama del sistema de reacción utilizado.

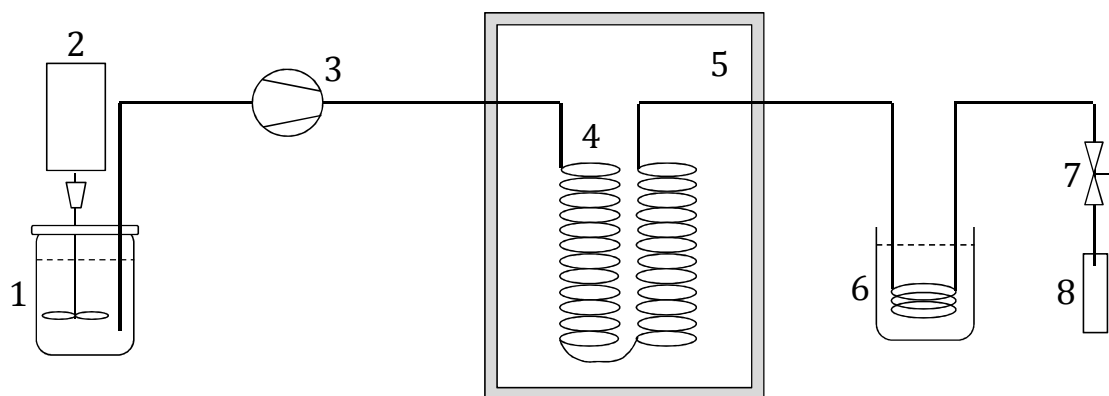


Figura 4.1: Diagrama reactor continuo. 1) Mezcla reactiva, 2) agitador, 3) bomba dosificadora, 4) reactor tubular, 5) horno, 6) baño de agua, 7) válvula micrométrica, 8) recipiente colector de productos.

El equipo cuenta con un recipiente para contener la mezcla de reactivos, en continua agitación mediante un mezclador magnético. También se utiliza una bomba dosificadora isocrática a pistón de alta presión (Scientific Systems, Inc., series III), para impulsar la mezcla a la zona de reacción. El reactor tubular de 39 ml de volumen, está formado por dos tubos de acero inoxidable 316 L de conexión  $1/4 \times 1/8$ " tipo HIP (hot isostatic pressing), ubicados dentro de un horno con control de temperatura. Aguas abajo se ubica un baño de agua para enfriar el producto de salida, y una válvula micrométrica de alta presión (Sitec 1/8 tipo 1- 710.3012) para la descompresión del producto y el control de la presión operativa. El trabajo experimental discutido a continuación se realizó durante una estadía en el Laboratorio de Grasas y Aceites del Departamento de Ciencia y Tecnología de los Alimentos de la Facultad de Química de la Universidad de la República, en Montevideo, Uruguay. En la Figura 4.2 se muestra una fotografía del sistema utilizado.

El reactor tubular fue operado a 180 bar de presión, y diferentes condiciones de temperatura y composición de la mezcla reactiva. Se realizaron un total de ocho corridas experimentales, abarcando temperaturas de reacción de 543, 573, 598 y 623 K, y relaciones molares metanol:GAO de 12:1 y 21:1. Durante cada corrida se modificó el flujo de mezcla alimentada, haciendo un barrido de cinco caudales volumétricos, entre 0.94 y 4 ml/min. Estos caudales fueron medidos en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica.

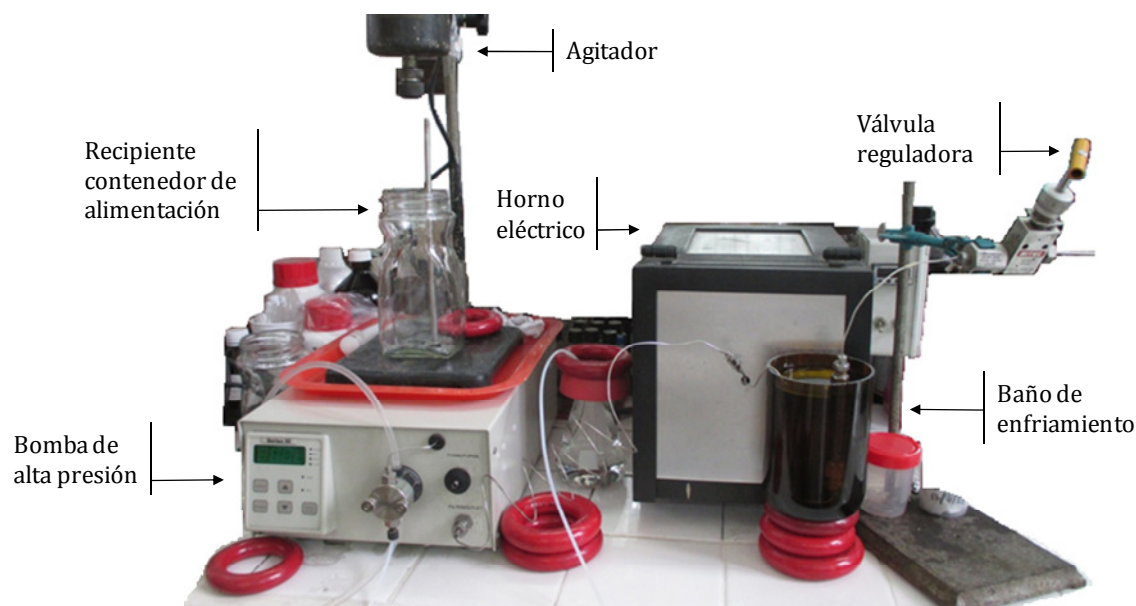


Figura 4.2: Fotografía de reactor continuo para transesterificación supercrítica.

Para realizar una corrida experimental inicialmente se fijó la temperatura operativa del horno hasta lograr su estabilización. Luego se continuó con la preparación de la mezcla reactiva a la RM seleccionada, mediante pesada de una cantidad determinada de metanol y aceite GAO. Dicha mezcla fue colocada en el recipiente de alimentación y se encendió el agitador para lograr homogeneización de los reactivos. Posteriormente, se inició el bombeo de los reactivos al reactor, fijando el caudal volumétrico deseado. La presión operativa fue mantenida utilizando la válvula micrométrica ubicada en la línea de salida del reactor tubular. Una vez establecido un tiempo de residencia de la mezcla reactiva en el reactor, se procedió a coleccionar una cantidad suficiente de muestra de productos, y posteriormente se modificó el caudal volumétrico de la bomba. Esto se repitió tantas veces como valores de caudal de alimentación fueron estudiados. Finalmente se despresurizó el sistema mediante la apertura lenta de la válvula, y se dejó enfriar el reactor. Se recuperaron cinco muestras por corrida, es decir, un total de cuarenta muestras de mezcla producto.

Todas las muestras de productos coleccionadas se expusieron a una corriente de nitrógeno hasta lograr peso constante, de manera de eliminar el exceso de alcohol. Posteriormente,



el residuo fue disuelto en 1 ml de hexano y esta solución se lavó dos veces con 2 ml de agua cada vez; a los efectos de eliminar el glicerol generado en la reacción, para luego ser centrifugada (10 min, 3000 rpm). La fase orgánica fue secada con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y el solvente se eliminó con corriente de nitrógeno.

El contenido de ésteres fue determinado mediante la norma EN 14103. Se colocaron aproximadamente 100 mg de la muestra en un matraz aforado de 25 ml y se enrasó con hexano. En un vial se combinaron 250 µl de esta solución con 100 µl de solución de un estándar interno (éster metílico del ácido graso C17:0 en hexano, 4 mg/ml). Esta mezcla fue analizada por cromatografía de gases (CG) en un GC Shimadzu-14B con columna capilar SUPELCO SP-2330 (30 m x 0.25 mm x 0.2 µm). El programa de temperatura utilizado consta de varias etapas, una inicial a 433 K, luego un calentamiento a 4 K/min hasta 503 K y por último una etapa de mantenimiento a 503 K durante 10 minutos. Se utilizó nitrógeno como gas portador a 0.4 bar de presión en la cabeza de la columna y una relación de split de 1:80.

El análisis de MG, DG y TG fue realizado mediante la norma EN 14105. Las muestras se trataron con reactivo silanizante MSTFA (N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida) con el fin de convertir los glicéridos parciales y el glicerol en sus derivados silanizados. El uso de este reactivo incrementa la volatilidad de las especies que contienen grupos hidroxilos libres. En consecuencia, los TG y ésteres no se ven afectados. Además, los compuestos silanizados presentan menor polaridad y mayor estabilidad térmica, dando lugar a un análisis cromatográfico más eficiente desde el punto de vista de la separación de picos.

El análisis por CG se efectuó en un cromatógrafo Shimadzu-14B con columna SUPELCO MET-Biodiésel (14 m x 0.53 mm x 0.16 µm). El gas portador fue nitrógeno a 0.7 bar en la cabeza de columna y la temperatura del horno fue programada de acuerdo a lo recomendado en la normativa mencionada.

En las tablas a continuación se presentan los resultados de todas las experiencias realizadas a diferentes caudales volumétricos, en el rango de temperatura de 543 a 623 K. La RM metanol:GAO de la mezcla reactiva fue fijada en 12:1 y 21:1 (Tabla 4.1 y Tabla 4.2, respectivamente). Todos los análisis fueron realizados por triplicado y los resultados informados corresponden a los valores medios obtenidos.

Tabla 4.1: Condiciones operativas y composición (% peso) de productos de reacción para RM 12:1.

T (K)	Q (ml/min)	RM 12:1			
		MG	DG	TG	Ésteres
543	0.94	6.3	25.6	42.0	25.8
	1.4	3.1	22.9	58.0	15.8
	1.9	1.2	17.3	72.3	9.2
	2.5	0.8	16.9	74.7	7.5
	4	1.8	18.2	74.3	5.6
573	0.94	12.7	11.6	5.7	69.0
	1.4	10.4	18.3	17.2	53.6
	1.9	8.7	23.2	30.3	37.6
	2.5	9.0	21.4	33.8	35.6
	4	5.1	22.8	48.9	22.8
598	0.94	12.5	8.4	1.8	76.8
	1.4	11.7	15.1	6.8	65.9
	1.9	10.7	19.7	13.7	55.4
	2.5	8.9	22.4	24.5	43.7
	4	7.4	22.6	33.3	36.2
623	0.94	8.9	1.7	0.1	89.1
	1.4	11.9	6.1	0.6	81.0
	1.9	14.8	15.5	5.1	63.9
	2.5	10.7	23.7	14.9	50.1
	4	10.3	23.7	20.7	44.5

Tabla 4.2: Condiciones operativas y composición (% peso) de productos de reacción para RM 21:1

T (K)	Q (ml/min)	RM 21:1			
		MG	DG	TG	Ésteres
543	0.94	8.5	28.3	31.6	31.1
	1.4	5.6	26.2	46.1	21.8
	1.9	3.9	21.3	58.6	16.0
	2.5	2.8	20.3	64.5	12.2
	4	3.2	20.1	65.3	11.3
573	0.94	13.7	23.3	11.4	50.9
	1.4	11.1	25.8	18.8	43.6
	1.9	9.3	28.7	28.0	33.3
	2.5	6.8	27.2	38.0	27.6
	4	4.5	24.8	52.8	17.7
598	0.94	15.9	11.9	0.2	71.2
	1.4	14.3	19.0	6.2	59.5
	1.9	12.9	24.5	12.8	48.9
	2.5	10.8	26.9	20.5	41.0
	4	7.6	28.0	34.3	29.6
623	0.94	7.8	3.4	0.4	87.6
	1.4	12.3	9.8	1.7	75.7
	1.9	14.0	19.7	9.6	54.8
	2.5	12.3	21.3	10.6	54.7
	4	10.0	26.2	20.9	41.9

A fin de analizar el efecto de la temperatura o la RM de alimentación, sobre una base legítima, se requiere conocer el  $\tau$  de la mezcla en cada ensayo. Es importante mencionar nuevamente la alta dependencia de la densidad con las condiciones operativas en reactores supercríticos, a diferencia de aquellos que operan con fases condensadas y en analogía con reactores en fase gas. La complejidad enfrentada al operar en la región cercana al punto crítico es que la mezcla tiene un comportamiento altamente no ideal, por lo tanto determinar la densidad de la mezcla requiere de modelos no-clásicos apropiados. Sin embargo, debido a la escasa información disponible de propiedades  $PvT$  de mezcla bajo condiciones de reacción, en la literatura se encuentran diversas simplificaciones para la estimación del  $\tau$  en reactores supercríticos de transesterificación de aceites vegetales. Los criterios utilizados en literatura se corresponden con el uso del caudal volumétrico en

las condiciones de alimentación o la consideración de mezcla ideal de las densidades de los puros en las condiciones de reacción. Por ejemplo, Minami y col. [22] calcularon el  $\tau$  dividiendo el volumen total del reactor tubular por el flujo volumétrico de los reactivos, en las condiciones de reacción, considerando comportamiento ideal para la mezcla reactiva. Por su parte Bunyakiat y col. [23] realizaron la estimación del  $\tau$  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. Anitescu y col. [24] estimaron el  $\tau$  en base al flujo volumétrico total y corrigiendo la densidad de la mezcla en las condiciones de alimentación con la densidad en las condiciones de reacción. En el trabajo de Vieitez y col. [25], a fin de evitar simplificaciones erróneas, se utilizó como parámetro de comparación el valor de flujo volumétrico en la bomba de alimentación a temperatura ambiente. Bertoldi y col. [26] realizaron el cálculo del  $\tau$  como una relación entre el volumen total del reactor y el flujo volumétrico. Este último determinado por la bomba de alimentación, la cual se encontraba a una temperatura menor que la del sistema de reacción. Por último, Velez y col. [27] mostraron el impacto de usar la densidad de compuesto puro y la hipótesis de mezclado ideal en la estimación de las propiedades volumétricas del sistema. Dependiendo de las temperaturas de reacción, demostraron que los errores en el  $\tau$  de la mezcla reactiva pueden llegar hasta un 65%.

En base a las diferencias encontradas en bibliografía, resulta indispensable contar con una herramienta que permita predecir con precisión el valor de densidad de mezcla en el reactor supercrítico. Este modelo permitirá obtener datos confiables para fijar condiciones de operación de reactores supercríticos y para la evaluación de cinéticas de reacción. En la siguiente sección se presenta el ajuste de la EdE RK-PR para el cálculo de las propiedades volumétricas. Luego, los valores de densidad de mezcla serán utilizados para el análisis de los resultados obtenidos en la co-producción de ACs y ésteres.

#### *4.2. Predicción de Densidades de Mezclas Supercríticas*

En el caso de reactores continuos el conocimiento de la densidad tiene como objetivo el cálculo del  $\tau$  de la mezcla dentro del reactor. Cuando se utilizan reactores discontinuos la densidad es necesaria para determinar la composición de la mezcla alimentada al equipo y fijar la presión operativa durante el proceso de calentamiento del reactor, a fin de alcanzar condiciones cercanas a la crítica. Cuando el objetivo es determinar la composición de la alimentación en reactores discontinuos, Pereda y col. [28] presentaron un procedimiento de cálculo iterativo de la misma. Por otro lado, Hegel y col. [29] mostraron la importancia del control de la densidad de mezcla reactiva durante el proceso de transesterificación supercrítica de aceites vegetales.

La medición de propiedades volumétricas  $PvT$  del sistema bajo estudio presenta la complejidad de tener que evaluar condiciones de alta temperatura y presión, condiciones no factibles de medir con los equipos comerciales más utilizados. Un método interesante para sortear esta limitación es el isocórico, ya que, además de ser muy simple, permite determinar en forma indirecta condiciones de transición de fase [30]–[40]. Este método se propone en la década del 80' para medir propiedades de gas natural a temperaturas bajas [35], [36]. Sin embargo, Velez y col. [40] mostraron recientemente que el método es igualmente útil para la medición de sistemas asimétricos, con sustratos no-volátiles, a alta temperatura.

El método isocórico consiste en introducir una cantidad determinada de muestra, de composición conocida, en una celda de volumen constante, fijando así la densidad global del sistema. Luego se realiza un calentamiento gradual de la celda, dejando estabilizar el sistema en ciertas temperaturas elegidas y registrando la presión de equilibrio. Como resultado se obtiene un registro de presiones de equilibrio en función de la temperatura, para una mezcla de densidad global conocida. Repitiendo este procedimiento se construyen tantas líneas isocoras como cargas de celda se realicen (ver Figura 4.3A). La

determinación de condiciones de transición de fases se realiza mediante la detección de cambios en la pendiente de cada línea isocórica [30], [31], en una proyección presión-temperatura a composición constante (Figura 4.3B). Como se esquematiza, cuanto mayor es la densidad global del sistema la temperatura de transición resulta menor, mientras que la pendiente de la isocora en la región homogénea aumenta. En el Anexo 2 se describen diversos equipos que utilizan el método isocórico para la medición de propiedades volumétricas y detección de puntos de transición de fases. Además se comentan brevemente otros métodos utilizados con el mismo objetivo.

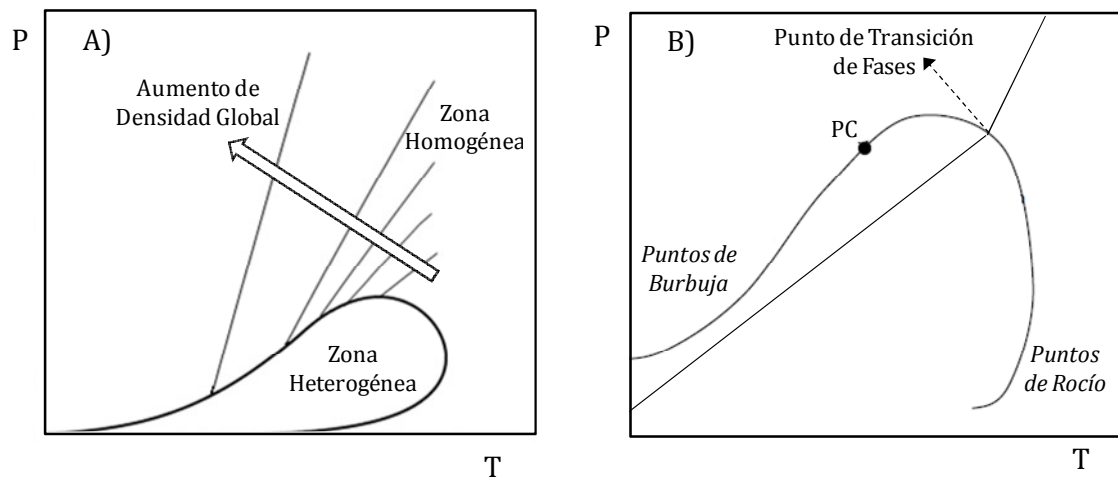


Figura 4.3: Diagrama presión-temperatura. A) Densidades globales de carga en aumento, B) Punto de transición de fases.

#### 4.2.1. Uso de Ecuaciones de Estado para Estimación de Densidades

Barrufet y Eubank [41] fueron los primeros en proponer el uso de datos obtenidos por el método isocórico para el desarrollo de EdE aplicadas a mezclas fluidas, fijando criterios para reglas de mezclado dependientes de la densidad, dada las limitaciones de las EdE clásicas para describir comportamiento  $PvT$  de una mezcla. En particular, Cismondi y Mollerup [42] mostraron que las limitaciones de las clásicas EdEs cúbicas, como SRK [43] o PR [44], son consecuencia de la dependencia de dos parámetros por parte de la densidad, más allá de su carácter empírico. Un aspecto conocido de las ecuaciones de dos parámetros (EdE-2P) es que el factor de compresibilidad crítico ( $Z_c$ ) es una constante

característica de cada modelo, independientemente del compuesto que se evalúe. Además cada EdE-2P es capaz de predecir un comportamiento  $PvT$  único y universal en términos de variables reducidas, para todos los fluidos, ya que las EdE-2P se basan en la hipótesis de estados correspondientes. Sin embargo, esta hipótesis es sólo validada para gases nobles y fluidos simples no polares, y no para evaluar propiedades de fluidos polares y complejos. Incorporando un grado de libertad extra, dado por un tercer parámetro, generalizando de este modo el término atractivo de la EdE cúbica, es posible desarrollar una EdE específica para cada compuesto capaz de modelar propiedades  $PvT$ . Tomando este hecho como disparador los autores compararon diversas EdE cúbicas con especial énfasis en las propiedades volumétricas de compuestos puros [45], [46].

Cismondi y Mollerup [42] generalizan varias EdEs-2P a 3P y muestran que la ecuación generalizada RK-PR es la que presenta mejores resultados. Martinez y col. [47] evaluaron este modelo concluyendo que representa una alternativa con mayor exactitud respecto de ecuaciones cúbicas tradicionales o incluso EdE más complejas como PC-SAFT. Estos autores estudiaron mezclas sintéticas de gases livianos y resaltaron la habilidad de correlacionar y predecir datos volumétricos y de equilibrio líquido-vapor (LV), a pesar de la simplicidad del modelo RK-PR. En base a las capacidades predictivas mostradas por esta EdE-3P, se selecciona como modelo para la estimación de propiedades volumétricas de mezclas relacionadas con la transesterificación supercrítica parcial de aceites vegetales.

#### 4.2.2. Ecuación de Estado RK-PR

La ecuación cúbica de tres parámetros (EdE-3P) RK-PR presenta la siguiente funcionalidad:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{(v + \delta_1 b) \left( v + \frac{1 - \delta_1}{1 + \delta_1} b \right)} \quad 4.1$$

y

$$a = a_c \left( \frac{3}{2 + T/T_c} \right)^k \quad 4.2$$

donde  $P$  es la presión,  $R$  la constante universal de los gases,  $T$  la temperatura,  $v$  el volumen molar,  $b$  el parámetro repulsivo,  $a$  el parámetro atractivo,  $\delta_1$  el tercer parámetro de la ecuación RK-PR,  $a_c$  el parámetro atractivo crítico correspondiente a un compuesto puro,  $T_c$  la temperatura crítica de compuesto puro y  $k$  el parámetro de compuesto puro que determina la dependencia con la temperatura del parámetro atractivo. El modelo RK-PR reproduce la  $T_c$ , la presión crítica ( $P_c$ ) y también datos de la curva de presión de vapor, al mismo tiempo que deja libre un grado de libertad para el ajuste de las propiedades volumétricas. El tercer parámetro de este modelo puede calcularse para que la ecuación logre reproducir el  $Z_c$ . Sin embargo, también puede ajustarse con el fin de lograr una mejor correlación a altas densidades. Este último es el enfoque que se decidió utilizar en esta tesis, dada las incertidumbres típicas en las propiedades críticas de los substratos no-volátiles.

De acuerdo a lo mostrado por Mollerup y col. [48], las EdE cúbicas permiten el cálculo explícito de  $a_c$  y  $b$  una vez que se obtiene el tercer parámetro. En la ecuación RK-PR, el  $Z_c$  ajustado se relaciona con el  $\delta_1$  por medio de la siguiente ecuación:

$$Z_c = \frac{y}{3y + d_1 - 1} \quad 4.3$$

donde  $y$  y  $d_1$  son variables auxiliares:

$$d_1 = \frac{1 + \delta_1^2}{1 + \delta_1} \quad 4.4$$

$$y = 1 + [2(1 + \delta_1)]^{1/3} + \left( \frac{4}{1 + \delta_1} \right)^{1/3} \quad 4.5$$



Tanto el parámetro repulsivo como el valor crítico del parámetro atractivo, se calculan como se muestra a continuación:

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad 4.6$$

$$a_c = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad 4.7$$

donde  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  son funciones del tercer parámetro a través de la variable auxiliar  $d_1$ :

$$\Omega_a = \frac{3y^2 + 3yd_1 + d_1^2 + d_1 - 1}{(3y + d_1 - 1)^2} \quad 4.8$$

$$\Omega_b = \frac{1}{3y + d_1 - 1} \quad 4.9$$

Por último, la extensión de RK-PR a mezclas requiere del uso de reglas de mezclado. En este capítulo se utilizaron las conocidas reglas de mezclado cuadráticas (QMRs), con las reglas de combinación clásicas [49]:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad 4.10$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad 4.11$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} \quad 4.12$$

$$b_{ij} = (1 - l_{ij}) \frac{b_i + b_j}{2} \quad 4.13$$

donde  $N$  es el número de componentes en una mezcla multicomponentes,  $i$  y  $j$  son los componentes de la mezcla, y  $x_i$  y  $x_j$  las fracciones molares de cada componente. Los parámetros  $k_{ij}$  y  $l_{ij}$  representan el parámetro de interacción binaria atractivo y repulsivo, respectivamente. Por otra parte, para el tercer parámetro  $\delta_1$ , se utilizó la siguiente regla de mezclado lineal:

$$\delta_1 = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \delta_i \quad 4.14$$

Para evaluar el modelo se utilizaron datos medidos por Velez y col. [50] que reportan datos  $PvT$  de mezclas binarias de metanol con varios compuestos no-volátiles, a saber, naftaleno, n-octadecano, glicerol y MeO, siendo los dos últimos de especial interés para el sistema reactivo bajo estudio.

#### 4.2.3. Modelado de Compuestos Puros

Los parámetros de RK-PR para compuesto puro fueron ajustados a partir de datos experimentales de presión de vapor y densidad de líquido saturado. Los parámetros de ajuste son  $k$  y  $\delta_1$ , siendo  $a_c$  y  $b$  calculados de manera explícita mediante el uso de las expresiones presentadas en la sección previa.

En la Tabla 4.3 se reportan los parámetros correspondientes a cada compuesto evaluado, junto con las desviaciones relativas promedio (DRP) obtenidas con RK-PR, tanto en la presión de vapor como en la densidad de líquido, en comparación con los valores experimentales extraídos de la base de datos DIPPR [51].

La Figura 4.4 y la Figura 4.5 muestran la correlación de RK-PR de la presión de vapor y la densidad de líquido saturado para todos los compuestos estudiados en este capítulo.

Tabla 4.3: Propiedades críticas de compuesto puro [51], parámetros de RK-PR y DRP(%) en presión de vapor y densidad de líquido.

Compuesto	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$a_c$ (bar·m <sup>6</sup> ·kmol <sup>-2</sup> )	$b$ (lt·mol <sup>-1</sup> )	$\delta_1$	$k$	DRP%*	
							$P$	$\rho$
Glicerol	850	75	31.0529	0.0709	2.8126	3.2164	13	3.47
Metanol	512.5	80.8	11.1283	0.0355	4.1596	2.7827	3.28	6.23
Metil Oleato	764	12.8	152.0987	0.3514	3.5457	4.3953	11.74	4.83
Naftaleno	748.4	40.5	44.3276	0.1167	2.6961	2.2593	4.32	3.32
n-octadecano	747	12.7	148.3381	0.3388	3.8180	3.6483	6.49	4.73

\*desvios calculados para el rango de 350 K hasta el punto crítico de cada compuesto.

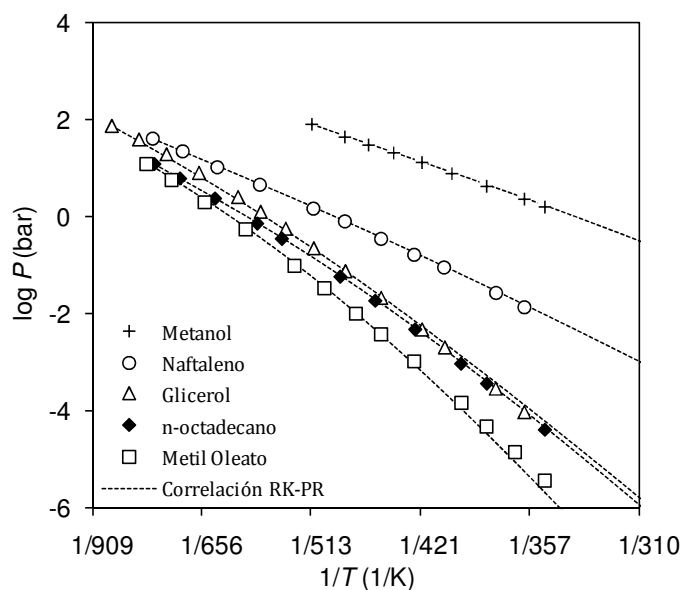


Figura 4.4: Presión de vapor de compuestos puros. Datos experimentales [51].

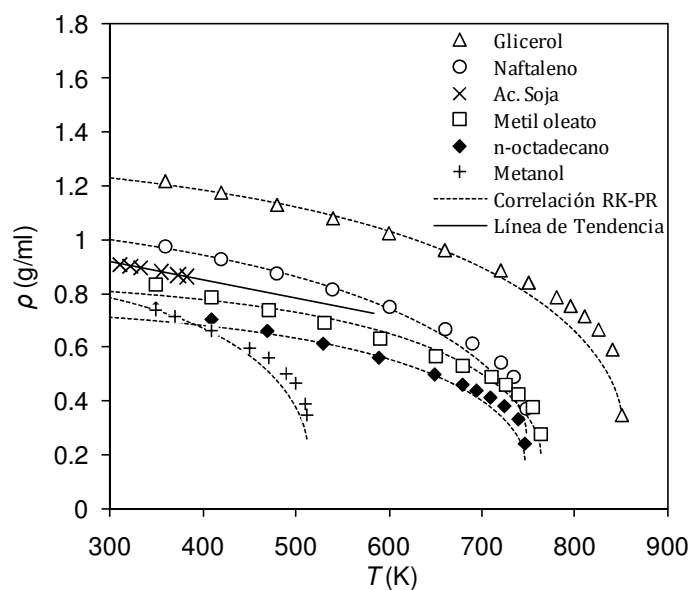


Figura 4.5: Densidad de líquido saturado. Datos experimentales: Aceite de Soja [52], demás compuestos [51].

Como puede verse del ajuste de los datos de presión de vapor y densidad de líquido saturado, se obtiene una representación precisa para todo el rango de temperatura. En particular, cabe destacar la capacidad de representar el comportamiento de los datos de densidad de compuesto puro, en condiciones cercanas a la temperatura crítica de cada especie.

En la Figura 4.5 también se presentan datos reportados en literatura de la densidad de aceite de soja en función de la temperatura. Los datos se extienden hasta 400 K, ya que por encima tiene lugar la degradación térmica del aceite. No fue posible modelar este compuesto con RK-PR, dado que no se cuenta con propiedades de componente puro para aceites vegetales en general (la degradación térmica hace incierta sus propiedades críticas y la presión de vapor resulta extremadamente baja). Sin embargo, los datos de densidad incluidos en la Figura 4.5 son útiles para realizar un análisis de la tendencia que presentan, en comparación con la densidad de otros compuestos lipídicos como el MeO y el n-octadecano. Siguiendo la línea de tendencia de la densidad del aceite hasta la temperatura de interés máxima (600 K), se observa que las densidades de las especies lipídicas convergen a valores similares, con el incremento de la temperatura.

#### *4.2.4. Modelado de Mezclas Binarias no-reactivas*

El método isocórico fue utilizado por Velez y col. [40] para realizar la medición de datos  $PvT$  de tres mezclas no reactivas, conformadas por un alcohol de bajo peso molecular y un segundo componente, a una determinada RM. Las mezclas estudiadas fueron:

- metanol + n-octadecano (RM 11.9:1);
- metanol + naftaleno (RM 6:1);
- metanol + MeO (RM 12.4:1).

Basados en el cambio de pendiente de las líneas presión-temperatura para densidad constante, como se mostró en la Figura 4.3B, los autores también reportaron las

condiciones aproximadas de transición de fases por encima de las cuales el sistema presenta homogeneidad. Los experimentos fueron realizados hasta 650 K y en el rango de densidad global de mezcla de 0.25-0.6 g/ml.

Los parámetros de interacción binaria del modelo RK-PR fueron obtenidos realizando sólo el ajuste de los puntos de transición de fase, siendo un total de cuatro puntos para cada mezcla binaria. En la Tabla 4.4 se reportan los valores de los parámetros de interacción binaria obtenidos del ajuste así como desviaciones en presión, tanto para los puntos de transición de fase (TF) como para los datos  $PvT$ , correspondientes a cada sistema.

Tabla 4.4: Parámetros RK-PR de interacción binaria, correlacionados con condiciones de TF. DRP en presión, DRP(P)%, de datos experimentales [40] correlacionados y predichos.

Compuesto		$k_{12}$	$l_{12}$	Correlación TF	Predicción $PvT$
1	2			DRP(P)%	DRP(P)%
Metanol	n-octadecano	0.21	0.33	2.09	5.85
Metanol	Naftaleno	0.25	0.35	8.77	3.29
Metanol	Metil Oleato	0.162	0.38	2.9	2.77

La Figura 4.6 a la Figura 4.8 muestran la predicción de las isocoras de la región homogénea reportadas por Velez y col. [40], obtenidas mediante el uso del modelo RK-PR.

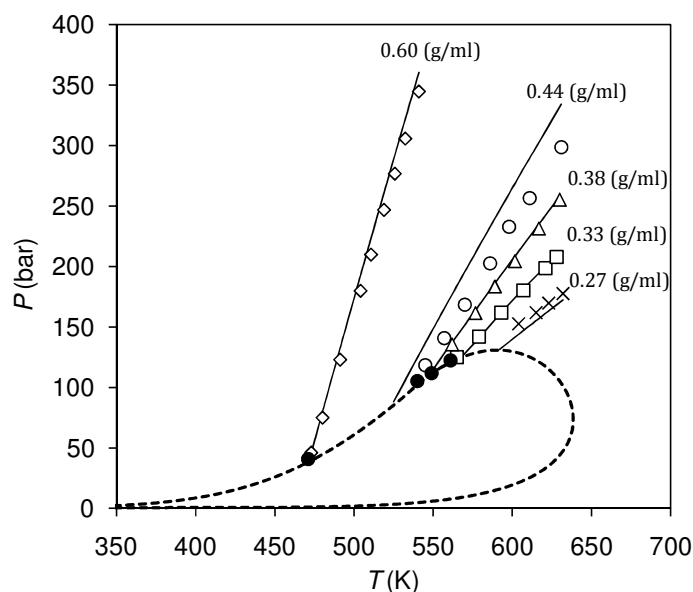


Figura 4.6: Datos  $PvT$  y puntos de transición de fase (●) de mezcla binaria metanol + n-octadecano (RM 11.9:1). Datos experimentales [40]. Líneas: correlación RK-PR (- - -), predicción RK-PR (—).

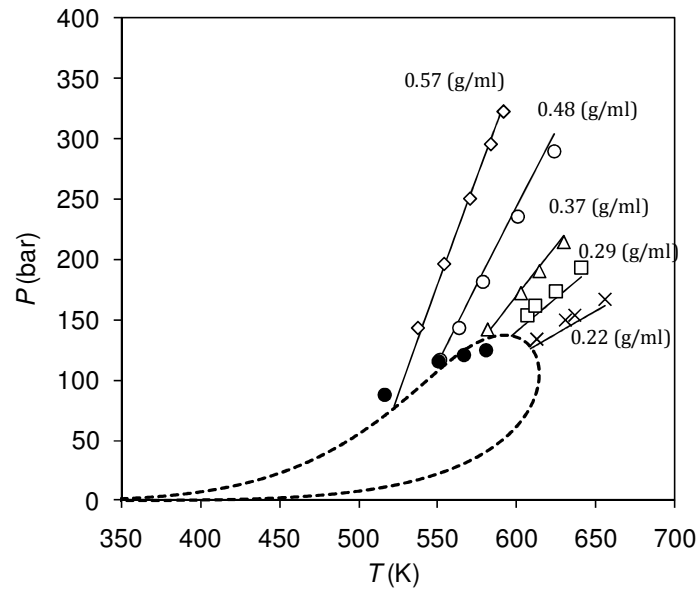


Figura 4.7: Datos  $PvT$  y puntos de transición de fase ( $\bullet$ ) de mezcla binaria metanol + naftaleno (RM 6:1). Datos experimentales [40]. Líneas: correlación RK-PR (---), predicción RK-PR (—).

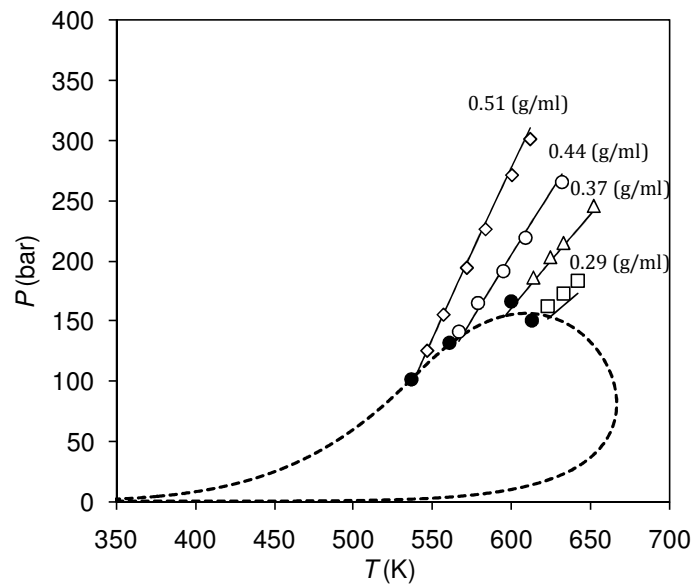


Figura 4.8: Datos  $PvT$  y puntos de transición de fase ( $\bullet$ ) de mezcla binaria metanol + metil oleato (RM 12.4:1). Datos experimentales [40]. Líneas: correlación RK-PR (---), predicción RK-PR (—).

Como puede observarse, en base a la correlación de propiedades de componente puro y transición de fase de mezclas binaria, el modelo logra predecir de forma precisa los correspondientes datos volumétricos.

#### 4.2.5. Modelado en Reactores de Transesterificación Supercrítica

Con el objetivo de ampliar el estudio de la reacción en condiciones supercríticas, Velez y col. [50], [53] llevaron a cabo mediciones de datos  $PvT$  de mezclas reactivas, formadas por aceite de girasol y metanol, en un rango de temperatura y presión de 553-660 K y 100-320 bar, y a las RM de 25:1 y 40:1. En estos trabajos se mostró que la conversión de aceite a biodiésel está entre 75 y 90% cuando la RM es de 25:1, mientras que se encuentra por encima del 90% para RM de 40:1. Estos experimentos fueron realizados por el lapso de 3 a 4 horas, tiempo requerido para equilibrar cada dato  $PvT$  reportado.

Considerando que a temperaturas por encima de los 560 K la conversión es prácticamente completa, cuando el exceso de alcohol en la alimentación es elevado [54], [55] y que el modelado de los datos  $PvT$  fue hecho a altas temperaturas, se predice la densidad de la mezcla reactiva asumiendo que está compuesta únicamente por los productos de la reacción. Esta mezcla reactiva estará representada por un sistema ternario formado por biodiésel, glicerol y metanol en exceso. Es importante destacar que los compuestos que conforman el aceite de girasol están formados mayoritariamente por cadenas de ácidos grasos de dieciocho carbonos (C18). En consecuencia, el biodiésel obtenido está formado mayoritariamente por el éster MeO, compuesto que fue modelado en la sección previa.

A fin de evaluar la mezcla reactiva son necesarios los parámetros de interacción binaria correspondientes a los sistemas metanol + glicerol y glicerol + MeO. En la Tabla 4.5 se presentan los valores ajustados de los parámetros de interacción para estos sistemas y las DRP en presión o temperatura y la desviación absoluta promedio (DAP) en composición. La Figura 4.9 y la Figura 4.10 muestran el desempeño del modelo para cada binario mencionado, tanto para el caso de correlación como de predicción de datos experimentales.

Tabla 4.5: Parámetros RK-PR de interacción binaria para mezcla reactiva. DRP en presión (DRP(P)%) y temperatura (DRP(T)%), y DAP en fracción molar (DAP(x)).

Compuesto		$k_{12}$	$l_{12}$	Desviaciones ELV		Desviaciones Solubilidad DAP(x)
1	2			DRP(P)%	DRP(T)%	
Metanol	Glicerol	-0.01	0.03	6.54	0.52	-
Glicerol	Metil Oleato	0.177	0.32	-	-	$2.65 \cdot 10^{-3}$

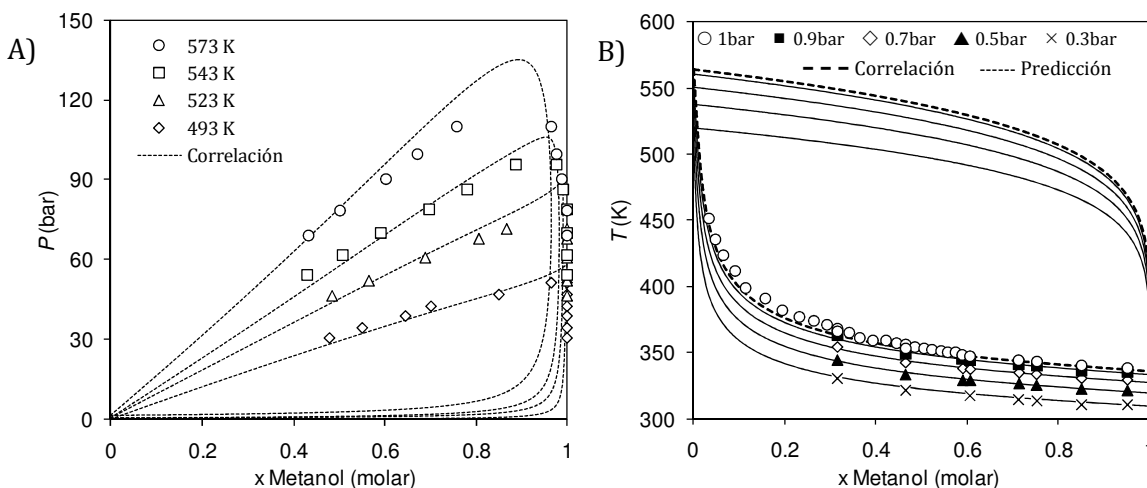


Figura 4.9: Equilibrio LV metanol + glicerol, A) LV isotérmico [56], B) LV isobárico [57], [58].

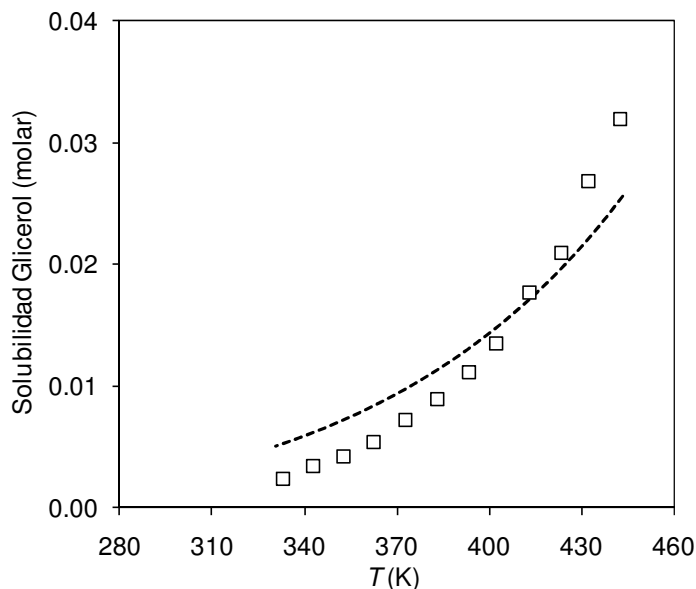


Figura 4.10: Solubilidad de glicerol en MeO. Correlación RK-PR (---). Datos experimentales [59].

Los ajustes de ambos sistemas son buenos y la capacidad predictiva del modelo también. Notoriamente, la solubilidad de glicerol en MeO aumenta en un orden de magnitud para el rango mostrado en la Figura 4.10. La precisión del modelo mejora utilizando dependencia



con la temperatura para el parámetro binario  $k_{ij}$ , enfoque frecuente en sistemas altamente no ideales como glicerol + MeO. Sin embargo, se prefiere mantener dicho parámetro independiente de la temperatura, a fin de mantener una extrapolación segura del modelo.

Finalmente la Figura 4.11 muestra la precisión del modelo RK-PR para la predicción de la transición de fases del sistema reactivo y las propiedades volumétricas anteriormente discutidas. Con este modelo se obtiene una buena predicción de los datos medidos utilizando el método isocórico. Esta predicción se realiza a partir de los parámetros obtenidos del ajuste de los sistemas binarios correspondientes (metanol + MeO, metanol + glicerol y glicerol + MeO).

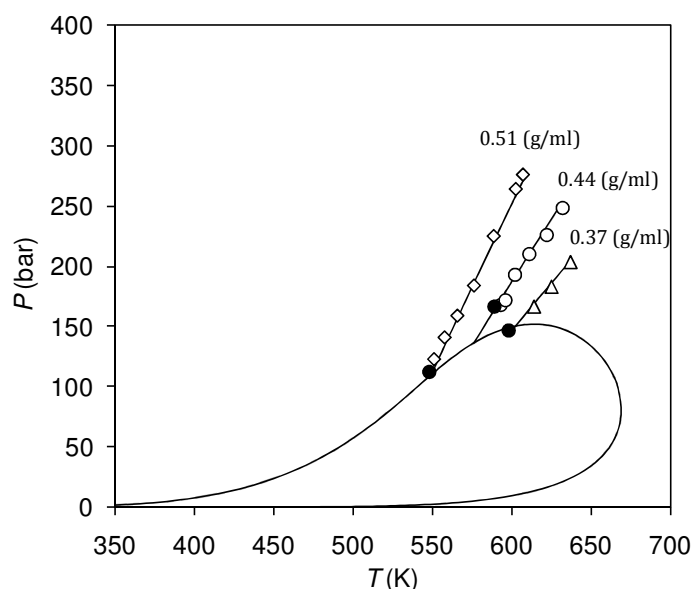


Figura 4.11: Datos  $PvT$  y puntos de transición de fases (●) de la mezcla binaria metanol + aceite de girasol (RM 40:1). Datos experimentales [53]. Predicción RK-PR (—).

El modelo RK-PR nuevamente muestra su potencial para la predicción de propiedades volumétricas y puntos de transición de fases de un sistema multicomponentes, con una DRP en presión del 2.91%.

#### 4.2.6. Estimación de Densidades para Transesterificación Supercrítica Parcial

El uso de la RK-PR con los parámetros ajustados en las secciones previas, permite contar con valores de densidades de mezclas relacionadas con la co-producción de ACs y ésteres

bajo las condiciones estudiadas. El dato de la propiedad volumétrica de cada condición experimental será utilizado para el cálculo del  $\tau$  asociado. De esta forma será posible realizar una comparación legítima de las diferentes condiciones de temperatura, composición y caudal volumétrico reportadas en la Tabla 4.1 y la Tabla 4.2.

El parámetro  $\tau$  fue estimado considerando la densidad de la mezcla reactiva bajo las condiciones de operación del reactor, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{V}{\dot{m}} \delta_m \quad 4.15$$

donde  $V$  es el volumen del reactor (ml),  $\delta_m$  la densidad másica de la mezcla (g/ml) en las condiciones operativas y  $\dot{m}$  el caudal másico (g/min). El caudal másico  $\dot{m}$ , se obtiene del producto entre el caudal volumétrico fijado para cada experiencia y la densidad másica de la mezcla reactiva en condiciones ambiente (bomba de alimentación).

La densidad másica de mezcla  $\delta_m$ , es predicha para cada experiencia utilizando la EdE RK-PR considerando operación isotérmica. Los parámetros de compuestos puros y de interacción binaria utilizados corresponden a los presentados en las secciones anteriores. La hipótesis de operación isotérmica se basa en que un tramo de la cañería de alimentación previo al ingreso al reactor se encuentra dentro del horno termostatzado, como puede verse en la Figura 4.1. Mediante el uso del mismo equipo, Vieitez y col. [60] aseguraran que en el rango de caudales operados, la mezcla alcanza la temperatura del horno previo a ingresar al reactor.

La densidad de la mezcla se calculó asumiendo que el contenido de materia oleosa correspondiente a cada corrida se representa correctamente con el éster MeO, independientemente de la conversión alcanzada. Esta decisión de considerar sólo al éster en lugar de mezclas con contenido de TG y glicéridos parciales (DG y MG), se realiza a partir del análisis del comportamiento de la densidad de líquido saturado de los

compuestos puros, presentada en la Figura 4.5. Como se discutió, tanto la densidad del éster como la del TG convergen hacia los mismos valores con el aumento de la temperatura. A pesar de no contar con datos experimentales de densidad de DG y MG, se espera que estos compuestos tengan un comportamiento semejante al presentado por los TG y ésteres, a alta temperatura. Cabe destacar que a elevada temperatura los grupos hidroxilos de MG y DG, responsables de las características surfactantes de estos compuestos, pierden capacidad de asociación tipo puente hidrógeno, haciendo que el comportamiento de los mismos se asemeje más al de un lípido neutro.

La Tabla 4.6 reporta para cada ensayo realizado el tiempo de residencia de la mezcla en el reactor de transesterificación.

Tabla 4.6: Tiempo de residencia para cada condición operativa estudiada.

T (K)	Q (ml/min)	$\tau$ (min)	
		12:1	21:1
543	0.94	38.7	34.4
	1.4	26.0	23.1
	1.9	19.2	17.0
	2.5	14.6	12.9
	4	9.1	8.1
573	0.94	36.2	30.8
	1.4	24.3	20.7
	1.9	17.9	15.2
	2.5	13.6	11.6
	4	8.5	7.2
598	0.94	33.9	27.6
	1.4	22.8	18.5
	1.9	16.8	13.6
	2.5	12.8	10.4
	4	8.0	6.5
623	0.94	31.4	24.3
	1.4	21.1	16.3
	1.9	15.6	12.0
	2.5	11.8	9.1
	4	7.4	5.7

4.3. Resultados y Discusión de la Transesterificación Parcial

La Figura 4.12 muestra el contenido de ésteres de la mezcla de productos, en función del  $\tau$ , para las dos RM estudiadas y las diferentes temperaturas de reacción. Como es lógico, se observa que al aumentar el  $\tau$ , el contenido de ésteres aumenta.

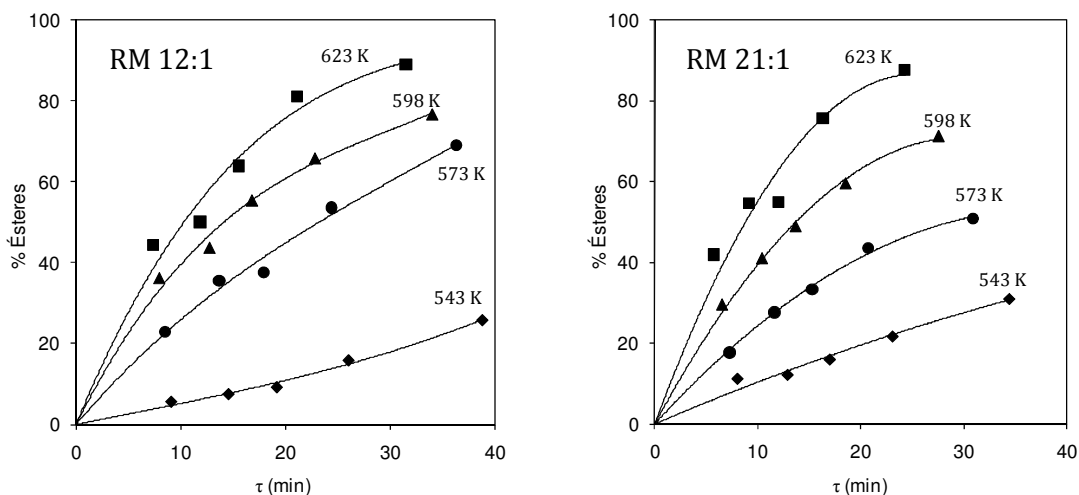


Figura 4.12: Contenido de ésteres vs. tiempo de residencia (min), para RM 12:1 y 21:1, a diferentes temperaturas. Líneas: tendencia para ayudar a la visualización de los datos experimentales.

El mayor contenido de ésteres obtenido fue del 89.1%, correspondiente a la máxima temperatura de operación, 623 K, para una RM de 12:1 y un  $\tau$  de 30 minutos aproximadamente. En este resultado queda clara la importancia del esfuerzo realizado para contar con propiedades volumétricas en cada ensayo. A iguales condiciones y una RM alcohol:GAO mayor, se obtiene menor conversión ya que el cambio de composición provoca una reducción en el tiempo de residencia (~25 minutos). Para el caso de 543 K, se observa que el contenido de ésteres es bajo, en comparación con las restantes temperaturas operativas.

Por otra parte, la Figura 4.13 muestra la concentración de TG en el producto, en función del  $\tau$ . A 543 K, y para ambas RM, la conversión de aceite es baja, obteniéndose productos con contenidos de TG entre un 30 y 80%, dependiendo del  $\tau$  en el reactor. Para valores de temperatura superior, la composición de TG disminuye de forma sostenida, alcanzando conversión completa para ambas RM a 623 K, entre los 20 y 25 minutos.

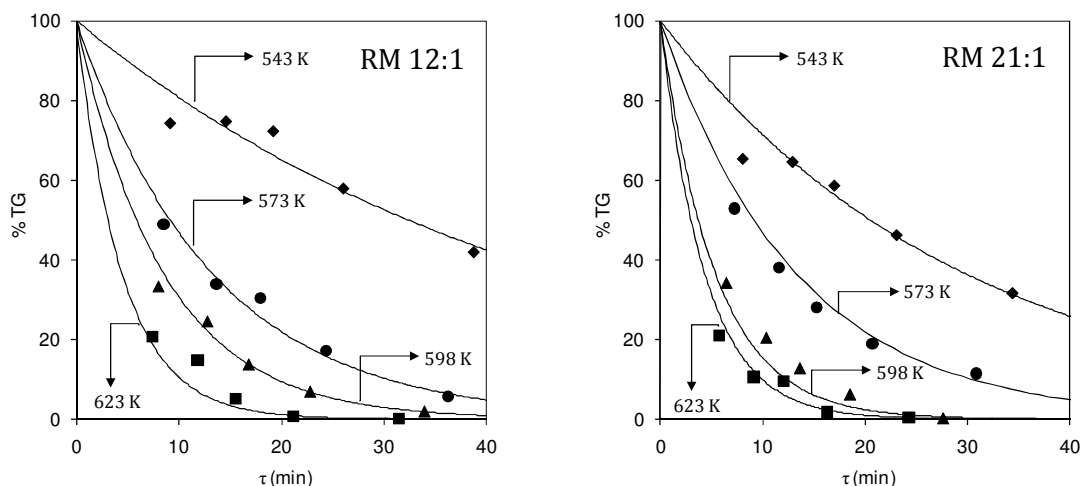


Figura 4.13: Contenido de TG vs. tiempo de residencia (min), para RM 12:1 y 21:1, a diferentes temperaturas. Líneas: tendencia para ayudar a la visualización de los datos experimentales.

Respecto del comportamiento de los productos intermedios MG y DG, y dado que los MG tienen un mayor valor comercial que los DG, es importante analizar la relación MG/DG presentes en el producto final de reacción. La Figura 4.14 presenta dicha relación en función del  $\tau$ , para todos los experimentos realizados.

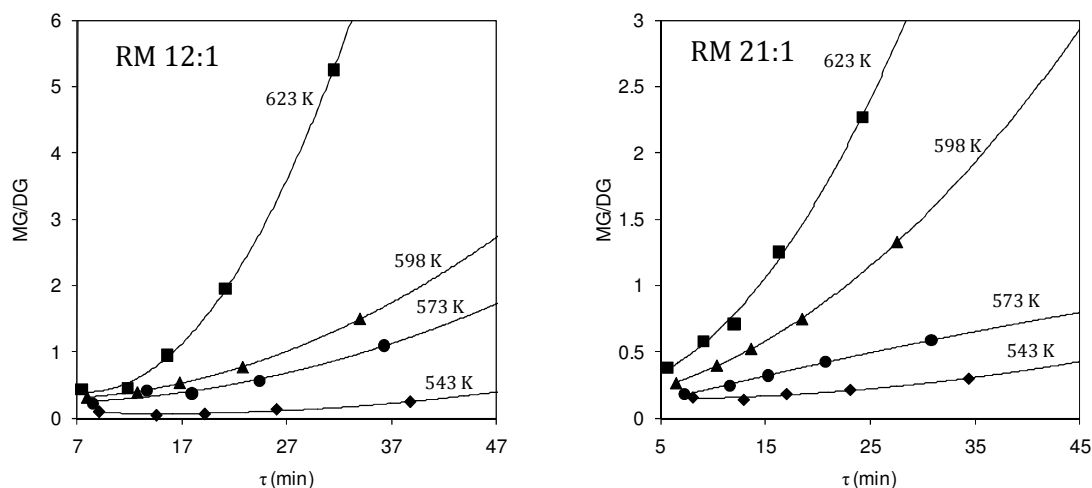


Figura 4.14: Relación MG/DG (g/g) vs. tiempo de residencia (min), para RM 12:1 y 21:1, a diferentes temperaturas. Líneas: tendencia para ayudar a la visualización de los datos experimentales.

Esta relación mantiene valores menores a la unidad a temperaturas por debajo de los 573 K, independientemente de la RM. Este indicador aumenta con el incremento del  $\tau$ , llegando a un valor máximo de 5.25 para una temperatura de 623 K, RM de 12:1 y 30 minutos de residencia en el reactor. Además, se logran relaciones MG/DG mayores a 1, para los casos

en que el reactor es operado a temperaturas por encima de los 573 K, a partir de los 20 minutos de  $\tau$ .

Para identificar condiciones operativas óptimas que permitan conseguir un producto con bajo contenido de TG y alta relación MG/DG, la Figura 4.15 muestra en simultáneo las tendencias de aquellas condiciones que alcanzan alta conversión de TG en función del  $\tau$ . Es decir que se presentan las tendencias correspondientes a la máxima temperatura operativa seleccionada, 623 K, y ambas RM. Cabe destacar que el objetivo es producir MG sin tener que fraccionarlos de TG, ya que es un fraccionamiento complejo con elevada merma de producción.

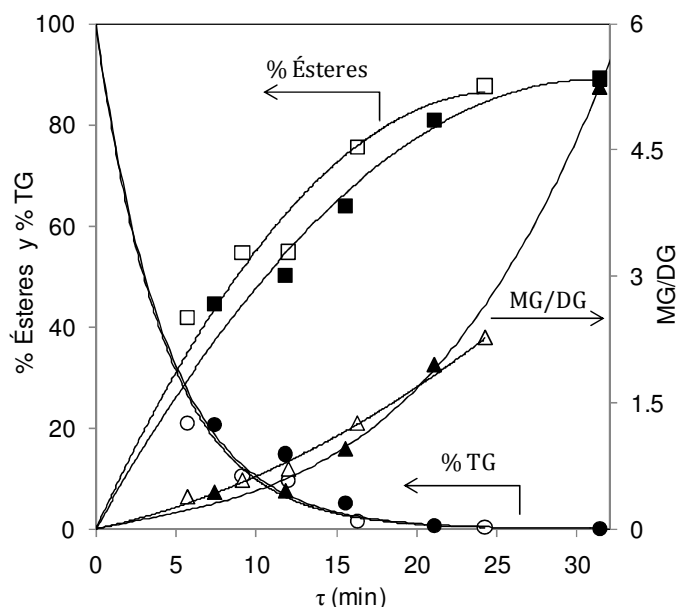


Figura 4.15: Contenido de ésteres y TG y relación MG/DG (g/g) vs. tiempo de residencia (min), T = 623 K. RM 12:1 (■,●,▲), RM 21:1 (□,○,△). Líneas: tendencia para ayudar a la visualización de los datos experimentales.

Como se mencionó anteriormente, y también se ve en esta figura, la máxima relación MG/DG se logra a una temperatura de 623 K, RM de 12:1 y  $\tau$  de 30 minutos. Estas condiciones también coinciden con el menor contenido de TG presente en el producto final. Para esta experiencia, el contenido de MeO es de un 89.1%, siendo el máximo logrado en todas las corridas realizadas. Sin embargo, se obtiene un porcentaje de ACs

totales bajo de 10.6%. El aumento de la RM, para esta misma condición de temperatura y  $\tau$ , no produce una mejora en el contenido total de ACs, manteniéndolo alrededor de un 10%.

La reducción del  $\tau$  por debajo de los 20 minutos aumenta el contenido total de ACs a valores del 20%. Sin embargo, la relación MG/DG disminuye a valores menores a 1.5, mientras que el contenido de TG en el producto final aumenta. Como se mencionó existe una ventaja comercial de los MG por sobre los DG y, como consecuencia, condiciones operativas que reduzcan aún más la relación MG/DG ya no serían de interés.

Es un resultado notable que para ambas RM los resultados no presentan diferencias significativas en contenido de ésteres y TG, ni en la relación másica MG/DG, al comparar las corridas experimentales a un mismo  $\tau$  en el reactor continuo.

Los resultados muestran la necesidad de contar con un modelo cinético que permita estudiar condiciones operativas que resulten en un mayor rendimiento hacia la producción de MG. Por otra parte, cabe destacar que, a pesar de la importancia industrial de este sistema reactivo, aún no existe en literatura información confiable del equilibrio químico. Aquellos autores que usan variables termodinámicas para el cálculo de constantes de equilibrio, usan correlaciones no desarrolladas para grasas y aceites. Dado que las entalpías de reacción son bajas, las constantes de equilibrio se vuelven muy sensibles a la temperatura, haciendo el cálculo incierto por este medio. Por otra parte, tampoco se encuentran datos de equilibrio claros obtenidos a partir de experiencias de reacción. Evaluar correctamente la densidad de una mezcla supercrítica, variable muy sensible a las condiciones operativas, permitirá comparar resultados experimentales de forma correcta.

## **5. Conclusiones**

En el presente capítulo se evaluó como tecnología alternativa para la co-producción de ACs y ésteres, la transesterificación supercrítica parcial de aceite GAO con metanol. Esta

tecnología, ampliamente estudiada para la producción de biodiésel, muestra potencial para su aplicación en la síntesis de subproductos con alto valor agregado como MG y DG. La reacción fue llevada a cabo en un reactor continuo, bajo distintas condiciones operativas. Estas abarcaron diversas temperaturas, RM alcohol:aceite vegetal y caudales volumétricos. La principal ventaja de la transesterificación como vía de síntesis es la posterior purificación de los ACs. Esto se debe a que el fraccionamiento requerido se dará entre mezclas de ACs y ésteres, estos últimos siendo más volátiles que los TG presentes en la vía de síntesis convencional, es decir la glicerólisis de TG.

Para poder realizar una comparación confiable de los resultados experimentales obtenidos en base al tiempo de residencia, fue necesaria la estimación de las densidades de mezcla en las condiciones operativas. A fin de contar con un valor de densidad correcto, se realizó el ajuste de una herramienta termodinámica para predecir las propiedades volumétricas de mezclas relacionadas con la transesterificación supercrítica parcial. El modelo utilizado fue la EdE de tres parámetros generalizada RK-PR, y los datos de densidad requeridos para su ajuste correspondieron a mediciones isocóricas de literatura, realizadas con mezclas de compuestos lipídicos y derivados.

Del estudio hecho sobre la síntesis simultánea de productos con alto valor agregado, fue posible encontrar condiciones operativas para la obtención de ACs con alta conversión de TG. Estas condiciones se destacan por operar el reactor a temperaturas relativamente altas, 598 a 623 K, RM metanol:aceite vegetal de 12:1 y  $\tau$  entre 20 y 30 minutos. Alcanzar conversión completa de TG provoca que el rendimiento a ACs sea bajo, como indican los resultados presentados en este capítulo. Sin embargo, las condiciones operativas mencionadas muestran la factibilidad de co-producir ésteres y ACs, con bajo consumo de alcohol, mediante el uso de una tecnología libre de catalizadores, en una única etapa, y con ventajas sobre el proceso de purificación requerido aguas abajo del tren de síntesis. Estos resultados dejan en evidencia la necesidad de estudiar en más detalle el modelo cinético



de la transesterificación supercrítica, con el objetivo de identificar condiciones operativas que maximicen la producción de ACs.

## 6. Bibliografía

- [1] K. Schroeder, "Glycerine," in *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6th Edition, Fereidoon Shahidi, Ed. John Wiley & Sons, Inc, 2005, pp. 191–222.
- [2] N. Zhong, L. Li, X. Xu, L. Cheong, B. Li, S. Hu, and X. Zhao, "An Efficient Binary Solvent Mixture for Monoacylglycerol Synthesis by Enzymatic Glycerolysis," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 86, no. 8, pp. 783–789, 2009.
- [3] R. Pawongrat, X. Xu, and A. H-Kittikun, "Synthesis of monoacylglycerol rich in polyunsaturated fatty acids from tuna oil with immobilized lipase AK," *Food Chem.*, vol. 104, no. 1, pp. 251–258, 2007.
- [4] N. J. Krog and F. V. Sparsø, "Food Emulsifiers: Their Chemical and Physical Properties," in *Food Emulsions*, 4th Edition, New York, 2004, p. 641.
- [5] N. Zhong, L.-Z. Cheong, and X. Xu, "Strategies to obtain high content of monoacylglycerols," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 116, no. 2, pp. 97–107, 2014.
- [6] M. L. Damstrup, T. Jensen, F. V. Sparsø, S. Z. Kiil, A. D. Jensen, and X. Xu, "Production of heat-sensitive monoacylglycerols by enzymatic glycerolysis in tert-pentanol: Process optimization by response surface methodology," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 83, no. 1, pp. 27–33, 2006.
- [7] H. Nouredini and V. Medikonduru, "Glycerolysis of fats and methyl esters," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 74, no. 4, pp. 419–425, Apr. 1997.
- [8] D. A. Echeverri, F. Cardeño, and L. A. Rios, "Glycerolysis of soybean oil with crude glycerol containing residual alkaline catalysts from biodiesel production," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 88, no. 4, pp. 551–557, 2011.
- [9] N. Zhong, L. Li, X. Xu, L.-Z. Cheong, Z. Xu, and B. Li, "High yield of monoacylglycerols production through low-temperature chemical and enzymatic glycerolysis," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 115, no. 6, pp. 684–690, Jun. 2013.
- [10] F. Temelli, J. W. King, and G. R. List, "Conversion of oils to monoglycerides by glycerolysis in supercritical carbon dioxide media," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 73, pp. 699–706, 1996.
- [11] N. O. V Sonntag, "Glycerolysis of Fats and Methyl Esters - Status, Review and Critique," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 59, no. 10, p. 795a–802a, 1982.
- [12] D. S. Negi, F. Sobotka, T. Kimmel, G. Wozny, and R. Schomäcker, "Glycerolysis of fatty acid methyl esters: 1. Investigations in a batch reactor," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 84, no. 1, pp. 83–90, 2007.
- [13] D. S. Negi, T. Kimmel, G. Wozny, and R. Schomäcker, "Glycerolysis of fatty acid methyl esters: 2. Simulation and experiments in continuous reactors," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 84, no. 1, pp. 91–96, 2007.
- [14] P. Chetpattananondh and C. Tongurai, "Synthesis of high purity monoglycerides from crude glycerol and palm stearin," *J Sci Techno*, vol. 30, pp. 515–521, 2008.
- [15] D. A. Echeverri, F. Cardeño, and L. A. Rios, "Glycerolysis of crude methyl esters with crude glycerol from biodiesel production," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 90, no. 7, pp. 1041–1047, 2013.
- [16] A. C. Pinto, L. L. N. Guarieiro, M. J. C. Rezende, N. M. Ribeiro, E. A. Torres, W. A. Lopes, P. A. P. Pereira, and J. B. Andrade, "Biodiesel: An Overview," *J. Brazilian Chem. Soc.*, vol. 16, pp. 1313–1330, 2005.
- [17] A. Grun, "Method of manufacturing nutritious fats," US1505560A, 1924.
- [18] J. B. Lauridsen, "Food emulsifiers: Surface activity, edibility, manufacture, composition, and application," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 53, pp. 400–407, 1976.
- [19] P. Anastas and N. Eghbali, "Green Chemistry: Principles and Practice," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 301–312, 2010.
- [20] M. Canakci and J. Van Gerpen, "Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids," *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.*, vol. 44, no. 6, pp. 1429–1436, 2001.
- [21] D. Kusdiana and S. Saka, "Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment," *Bioresour. Technol.*, vol. 91, no. 3, pp. 289–295,

- 2004.
- [22] E. Minami and S. Saka, "Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process," *Fuel*, vol. 85, no. 17–18, pp. 2479–2483, 2006.
- [23] K. Bunyakiat, S. Makmee, R. Sawangkeaw, and S. Ngamprasertsith, "Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol," *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 2, pp. 812–817, 2006.
- [24] G. Anitescu, A. Deshpande, and L. L. Tavlarides, "Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration," *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 2, pp. 1391–1399, 2008.
- [25] I. Vieitez, C. da Silva, G. R. Borges, F. C. Corazza, J. V. Oliveira, M. A. Grompone, and I. Jachmanián, "Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol-water mixtures," *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 4, pp. 2805–2809, 2008.
- [26] C. Bertoldi, C. Da Silva, J. P. Bernardon, M. L. Corazza, L. C. Filho, J. V. Oliveira, and F. C. Corazza, "Continuous production of biodiesel from soybean oil in supercritical ethanol and carbon dioxide as cosolvent," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 10, pp. 5165–5172, 2009.
- [27] A. R. Velez, G. Soto, P. E. Hegel, G. D. B. Mabe, and S. Pereda, "Continuous production of fatty acid ethyl esters from sunflower oil using supercritical ethanol," *Fuel*, vol. 97, pp. 703–709, Jul. 2012.
- [28] S. Pereda, S. Bottini, and E. Brignole, "Supercritical fluids and phase behavior in heterogeneous gas-liquid catalytic reactions," *Appl. Catal.*, vol. 281, pp. 129–137, 2005.
- [29] P. Hegel, A. Andreatta, S. Pereda, S. Bottini, and E. A. Brignole, "High pressure phase equilibria of supercritical alcohols with triglycerides, fatty esters and cosolvents," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 266, no. 1–2, pp. 31–37, 2008.
- [30] L. Yurttas, J. C. Holste, K. R. Hall, B. E. Gammon, and K. N. Marsh, "Semiautomated isochoric apparatus for p-V-T and phase equilibrium studies," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 39, no. 3, pp. 418–423, 1994.
- [31] K. R. Hall, P. T. Eubank, A. S. Myerson, and W. E. Nixon, "A new technique for collecting binary vapor-liquid equilibrium data without measuring composition: The method of intersecting isochores," *AIChE J.*, vol. 21, no. 6, pp. 1111–1114, 1975.
- [32] H. A. Duarte-Garza and J. W. Magee, "Isochoric p-ρ-T measurements on  $\{(x)\text{CO}_2 + (1-x)\text{C}_2\text{H}_6, x \approx 0.25, 0.49, 0.74\}$  from (220 to 400) K at pressures to 35 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 46, no. 5, pp. 1095–1100, 2001.
- [33] J. Zhou, P. Patil, S. Ejaz, M. Atilhan, J. C. Holste, and K. R. Hall, "(p, V<sub>m</sub>, T) and phase equilibrium measurements for a natural gas-like mixture using an automated isochoric apparatus," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 38, no. 11, pp. 1489–1494, 2006.
- [34] R. D. Goodwin, "Apparatus for Determination for Pressure-Density- Temperature Relation and Specific Heat of Hydrogen to 350 Atmospheres at Temperatures above 14K," *J. Res. Nat. Bur. Stand*, vol. 65C, no. 4, pp. 231–243, 1961.
- [35] P. Eubank, A. Kreglewski, K. Hall, J. Holste, and H. Mansoorian, "Density of an Equimolar Mixture of Ethane and Methyl Chloride," *AIChE J.*, vol. 31, pp. 849–856, 1985.
- [36] P. T. Eubank, J. J. Scheloske, K. R. Hall, and J. C. Holste, "Densities and Mixture Virial Coefficients for Wet Natural Gas Mixtures," pp. 230–233, 1987.
- [37] G. C. Straty, "Automated High-Temperature PVT Apparatus With Data for Propane," vol. 89, no. 5, pp. 375–383, 1984.
- [38] G. Di Nicola, G. Giuliani, G. Passerini, F. Polonara, and R. Stryjek, "Vapor-Liquid-Equilibrium (VLE) properties of R-32 + R-134a system derived from isochoric measurements," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 153, no. 1, pp. 143–165, 1998.
- [39] A. Fenghour, J. P. M. Trusler, and W. A. Wakeham, "Phase behaviour and density of model reservoir fluids at high temperature and pressure," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 158–160, pp. 783–794, 1999.

- [40] A. Velez, S. Pereda, and E. A. Brignole, "Isochoric lines and determination of phase transitions in supercritical reactors," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 55, pp. 643–647, 2010.
- [41] M. A. Barrufet and P. T. Eubank, "New Physical Constraints for Fluid Mixture Equations of State and Mixture Combining Rules," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 37, pp. 223–240, 1987.
- [42] M. Cismondi and J. Mollerup, "Development and application of a three-parameter RK-PR equation of state," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 232, no. 1–2, pp. 74–89, 2005.
- [43] G. Soave, "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 6, pp. 1197–1203, 1972.
- [44] D. Y. Peng and D. B. Robinson, "A new two-constant equation of state," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 15, no. 1, pp. 59–64, 1976.
- [45] M. González Prieto, F. A. Sánchez, and S. Pereda, "Multiphase Equilibria Modeling with GCA-EoS. Part I: Carbon Dioxide with the Homologous Series of Alkanes up to 36 Carbons," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 49, pp. 12415–12427, Dec. 2015.
- [46] M. González Prieto, F. A. Sánchez, and S. Pereda, "Thermodynamic model for biomass processing in pressure intensified technologies," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 96, pp. 53–67, Jan. 2015.
- [47] S. A. Martinez and K. R. Hall, "Thermodynamic properties of light synthetic natural gas mixtures using the RK-PR cubic equation of state," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 10, pp. 3684–3692, 2006.
- [48] J. Mollerup and M. L. Michelsen, "Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects," *Tie-Line Publ.*, 2004.
- [49] J. Elliot and C. Lira, *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. New York: Prentice-Hall PTR, 1999.
- [50] A. R. Velez, "Ingeniería del Equilibrio entre Fases de Procesos de Producción de Biodiesel," Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, 2011.
- [51] "Design Institute for Physical Properties, BYU-DIPPR®, Project 801 Evaluated Process Design Data," *Am. Inst. Chem. Eng.*, 2003.
- [52] H. Nouredini, B. C. Teoh, and L. Davis Clements, "Densities of vegetable oils and fatty acids," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 69, no. 12, pp. 1184–1188, Dec. 1992.
- [53] A. Velez, P. Hegel, G. Mabe, and E. A. Brignole, "Density and conversion in biodiesel production with supercritical methanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 16, pp. 7666–7670, 2010.
- [54] P. Hegel, G. Mabe, S. Pereda, and E. A. Brignole, "Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 19, pp. 6360–6365, 2007.
- [55] G. Soto, P. Hegel, and S. Pereda, "Supercritical production and fractionation of fatty acid esters and acylglycerols," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 93, pp. 74 – 81, 2014.
- [56] Y. Shimoyama, T. Abeta, L. Zhao, and Y. Iwai, "Measurement and calculation of vapor-liquid equilibria for methanol + glycerol and ethanol + glycerol systems at 493-573 K," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 284, no. 1, pp. 64–69, 2009.
- [57] M. B. Oliveira, A. R. R. Teles, A. J. Queimada, and J. A. P. Coutinho, "Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 280, no. 1–2, pp. 22–29, 2009.
- [58] A. Barreau, I. Brunella, J. C. De Hemptinne, V. Coupard, X. Canet, and F. Rivollet, "Measurements of liquid-liquid equilibria for a methanol + glycerol + methyl oleate system and prediction using group contribution statistical associating fluid theory," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 12, pp. 5800–5807, 2010.
- [59] F. M. Korgitzsch, "Study of Phase Equilibria as a Fundament for the Refinement of Vegetable and Animal Fats and Oils," Technical University of Berlin, 1993.
- [60] I. Vieitez, B. Irigaray, P. Casullo, M. Pardo, M. Grompone, and I. Jachmania, "Effect of Free Fatty Acids on the Efficiency of the Supercritical Ethanolysis of Vegetable Oils from Different Origins," *Energy and Fuels*, no. 26, pp. 1946–1951, 2012.

# Capítulo 5. Modelo Cinético de Transesterificación Supercrítica Parcial

## 1. Introducción

En los capítulos previos se demostró el interés de esta tesis sobre compuestos derivados de biorrefinerías de base oleaginosa, como ésteres de ácidos grasos y acilglicéridos (ACs). La tecnología de transesterificación supercrítica a partir de materias primas renovables es la vía de reacción propuesta para la co-producción de ambos productos de alto valor agregado. A partir de los resultados obtenidos en el Capítulo 4 queda planteada la necesidad de contar con un modelo cinético para identificar condiciones operativas que maximicen el rendimiento de ACs. Además, el desarrollo de un modelo cinético es de importancia para el diseño de las unidades de procesamiento.

Como fue descrito en el Capítulo 1, la transesterificación de triglicéridos (TG) con alcoholes de bajo peso molecular, como metanol, es una reacción que se lleva a cabo en tres etapas reversibles consecutivas (ver Figura 5.1). Los productos de reacción son los ésteres metílicos (FAME) y el glicerol (GL), mientras que los monoglicéridos (MG) y los diglicéridos (DG) son productos intermedios. En este esquema de reacción, los parámetros  $k_j$  corresponden a las constantes cinéticas asociadas a cada una de las reacciones, tanto directas como reversas.

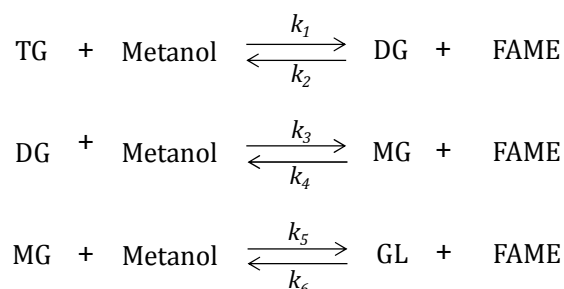


Figura 5.1: Esquema general de transesterificación de TG con metanol, en tres etapas reversibles.

Existen diversos trabajos referidos al estudio cinético de la reacción de transesterificación supercrítica en los cuales se propone un modelo simplificado. Este se corresponde con la consideración de una única reacción global para representar el mecanismo completo de reacción. Kusdiana y Saka [1] presentaron uno de los primeros trabajos referidos al modelado cinético de la reacción de transesterificación supercrítica de aceites vegetales. En su trabajo reportaron contenidos de ésteres en el producto en función del tiempo de reacción, para una relación molar (RM) metanol a aceite de colza de 42:1 y un rango de temperaturas de 473 a 773 K. Utilizando estos datos, ajustaron un modelo cinético representado por una única reacción de primer orden respecto de la concentración de especies no esterificadas, entre las que se encuentran TG, DG, MG y ácidos grasos libres. El mismo modelo fue utilizado por He y colaboradores [2] para el ajuste de la cinética de la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol, para temperaturas entre 483 y 553 K, y RM 42:1. Además reportaron el valor de energía de activación calculado mediante la ecuación de Arrhenius. D'Ippolito y col. [3] también propusieron el ajuste del modelo cinético simplificado, despreciando las concentraciones de DG y MG. El modelo considera que el cambio de la concentración de TG en el tiempo sólo depende de las concentraciones de los reactivos alimentados (TG y metanol). Para realizar la estimación de la constante cinética como función de la temperatura, utilizaron datos medidos por otros autores [1], [4], [5]. Silva y col. [6] propusieron un modelo de pseudo primer orden para el ajuste de los parámetros cinéticos, a partir de datos obtenidos de la transesterificación de aceite de soja con etanol. El modelo fue ajustado para datos entre 518 y 623 K, y RM de 20:1 y 40:1. Luego, estos autores utilizaron la ecuación de Arrhenius para el cálculo de las respectivas energías de activación. Varma y Madras [7] ajustaron el modelo simple de primer orden para demostrar la dependencia de la constante cinética con la composición de diferentes aceites vegetales. Song y col. [8] reportaron el contenido de ésteres metílicos obtenidos de la transesterificación de aceite de palma para RM entre 3:1 y 80:1, y temperaturas de 473 a 673 K. Estos datos fueron ajustados con el modelo

simplificado a fin de calcular la energía de activación de la reacción. Velez [9] también propuso un modelo de pseudo primer orden para el ajuste de las constantes cinéticas de la etanolisis de aceite de girasol con alto contenido de ácido oleico (GAO), para una RM de 40:1 y temperaturas de 573, 593 y 618 K.

Como quedó expuesto, el modelo cinético simplificado es de amplio uso en el marco del estudio de la reacción de transesterificación supercrítica. Por otra parte, Diasakou y col. [10] propusieron un mecanismo de reacción formado por tres pasos irreversibles. Para ello midieron concentraciones de FAME, DG, MG y TG en el tiempo, a diferentes RM (6:1, 12:1, 21:1 y 27:1) y temperaturas (493 y 508 K), a partir de la metanolisis de aceite de soja. Los datos experimentales fueron ajustados con un modelo de tres reacciones irreversibles de primer orden respecto a cada componente, obteniendo valores de constantes cinéticas en función de la temperatura, para cada reacción. Esta aproximación a reacciones irreversibles puede resultar práctica para el ajuste de condiciones que permitan alta conversión a ésteres.

El modelo cinético riguroso considera tres reacciones reversibles. Asimismo, este enfoque permitiría inferir, a través de datos de la cinética de la transesterificación supercrítica, constantes de equilibrio para cada reacción, información no disponible en literatura, a pesar del alto interés industrial de esta reacción. Farobie y col. [11] utilizó este modelo para el ajuste de datos de la reacción de aceite de canola con metanol, para una RM de 40:1 y un rango de temperaturas de 543 a 673 K. En este trabajo se reportaron los valores de las seis constantes cinéticas y su dependencia con la temperatura, además de calcular las energías de activación para cada reacción. Existen otros trabajos que consideran el mismo mecanismo de reacción para la transesterificación de aceites vegetales utilizando catalizadores [12]–[20] o en condiciones supercríticas en presencia de un co-solvente, como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) [21], [22].

En la literatura se encuentran escasos trabajos en referencia al estudio del equilibrio químico de la reacción de transesterificación en condiciones supercríticas. Tanto Anikeev y col. [23]–[25] como Zeng y col. [26] determinaron el equilibrio químico de la transesterificación supercrítica de TG, a partir de variables termodinámicas calculadas mediante métodos a contribución grupal. A diferencia de los trabajos de Anikeev, en los que se estudia la reacción sólo con metanol, Zeng extiende el análisis a etanol e isopropanol. El uso de métodos a contribución grupal para la estimación de propiedades se debe a la ausencia de valores confiables de propiedades como entalpía y entropía de formación, asociadas a los compuestos lipídicos de interés. Sin embargo, no fueron considerados compuestos lipídicos en el desarrollo de estos métodos; en consecuencia, la estimación de las constantes de equilibrio a partir de esta metodología no resulta confiable.

El objetivo de este capítulo consiste en el desarrollo de un modelo cinético para la reacción de metanólisis supercrítica a partir de aceites vegetales. En primer lugar se realizarán mediciones del sistema reactivo aceite GAO y metanol hasta alcanzar el equilibrio químico, para valores de RM y temperaturas que favorezcan a un mayor contenido de ACs en la mezcla de productos. Las mediciones abarcarán RM de 12:1 y 21:1, y temperaturas de 508, 528 y 543 K. Con estos datos se ajustará el modelo cinético representado por tres reacciones reversibles. Por último se evaluarán las condiciones operativas que permitan aumentar el contenido de ACs por encima de los valores logrados experimentalmente en el capítulo anterior. De esta forma se procura alcanzar un rendimiento comparable con el obtenido mediante métodos convencionales de producción de ACs.

## **2. Metanólisis de GAO en Reactor Batch**

Para determinar conversiones de equilibrio asociadas con la reacción de transesterificación supercrítica de aceites vegetales, se utiliza un reactor discontinuo, Parr modelo 4576B, de 250 ml de capacidad, como el que se muestra en la Figura 5.2. Se



realizaron un total de seis corridas estudiando dos RM 12:1 y 21:1, y para cada RM tres temperaturas diferentes, 508, 528 y 543 K. Asimismo, se aprovecharon estos ensayos para obtener datos sobre la evolución de la reacción antes de alcanzar el equilibrio. Esta unidad de reacción permite realizar mediciones de la temperatura real de la mezcla que se encuentra dentro del reactor, a diferencia del reactor continuo utilizado en el capítulo anterior, el cual no cuenta con un sensor que registre el dato en forma directa.

Este trabajo también se realizó durante una estadía en el Laboratorio de Grasas y Aceites del Departamento de Ciencia y Tecnología de los Alimentos de la Facultad de Química de la Universidad de la República, en Montevideo, Uruguay. En consecuencia, los materiales y métodos de análisis son los mismos que los detallados en el capítulo anterior.



Figura 5.2: Reactor Parr utilizado para medición de datos de equilibrio.

En primer lugar se prepara la mezcla reactiva, con RM deseada, pesando las cantidades de aceite GAO y metanol correspondientes. Una vez cargada la unidad de reacción con 170 gramos de mezcla, se cierra y se activa el sistema de agitación y calefacción hasta alcanzar la temperatura de operación deseada, momento en el que se toma la primera muestra. Cabe mencionar que esta muestra inicial ya presenta un grado de conversión de TG debido

al tiempo necesario para alcanzar y estabilizar la temperatura del reactor. A partir de este instante y manteniendo la temperatura constante, se toman muestras sucesivas a intervalos de tiempos predeterminados, con el objetivo de conocer el avance de la reacción. Este procedimiento se desarrolla hasta superar los 300 minutos de duración total de cada experiencia.

La extracción de cada muestra se realiza utilizando un sistema de válvulas diseñado para aislar la mezcla en una celda de bajo volumen. Una vez extraída la muestra, la celda es sumergida en un baño de agua fría de forma inmediata. De esta forma, mediante un descenso brusco de temperatura se logra detener la reacción en forma instantánea. El volumen de la celda de muestreo es de aproximadamente 2 ml. El sistema de muestreo conectado al reactor, y la celda para realizar el muestreo, se presentan en la Figura 5.3. La muestra de productos es extraída de la celda mediante lavados sucesivos con hexano. Una vez evaporado el hexano y el exceso de metanol, utilizando una corriente de nitrógeno, una pequeña alícuota de la mezcla de productos se utiliza para la cuantificación del contenido de cada una de las especies presentes. De la Tabla 5.1 a la Tabla 5.3 se muestran los resultados experimentales para cada condición de ensayo llevada a cabo.

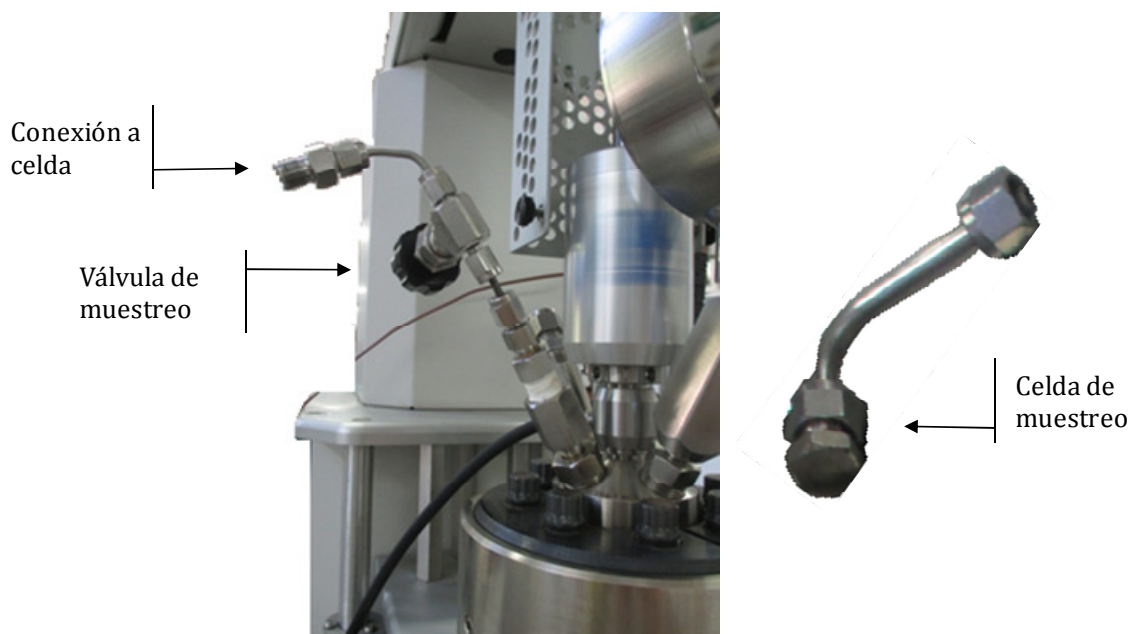


Figura 5.3: Sistema de muestreo y celda.

Tabla 5.1: Composición másica porcentual de productos de reacción a 508 K en base libre de metanol y glicerol.

Tiempo (min)	RM 12:1 (P = 58 bar)				RM 21:1 (P = 63 bar)			
	MG	DG	TG	FAME	MG	DG	TG	FAME
0	0.36	4.5	91.67	3.47	0.49	8.64	85.89	4.98
15	0.36	7.77	87.5	4.37	0.88	11.86	79.59	7.66
30	0.82	15.70	76.42	7.06	1.51	15.96	71.42	11.12
45	1.71	18.46	69.05	10.78	2.54	19.76	64.95	12.75
60	2.79	22.56	60.03	14.62	3.69	23.54	54.78	17.99
90	6.21	29.17	40.35	24.28	6.21	27.48	42.08	24.23
180	13.81	25.99	11.33	48.87	12.08	26.93	18.54	42.45
300	-	-	-	-	14.93	19.14	9.35	56.57
345	15.42	11.98	0.20	72.40	16	18.02	6.43	59.55

Tabla 5.2: Composición másica porcentual de productos de reacción a 528 K en base libre de metanol y glicerol.

Tiempo (min)	RM 12:1 (P = 70 bar)				RM 21:1 (P = 80 bar)			
	MG	DG	TG	FAME	MG	DG	TG	FAME
0	0.5	8.26	86.24	5	1.31	10.76	78.71	9.22
15	1.31	15.17	73.61	9.9	1.45	21.83	53.55	23.18
30	2.61	20.97	61.33	15.09	8.10	22.55	36.33	33.03
45	4.32	25.24	49.34	21.1	10.66	20.45	21.6	47.29
60	5.81	26.88	41.81	25.5	12.54	15.17	12.69	59.59
90	8.66	28.29	28.66	34.38	11.36	6.5	6.44	75.7
180	12.96	24.33	12.44	50.26	8.95	3.17	0	87.89
300	-	-	-	-	1.1	0.91	0	97.99
345	15.16	16.47	2.54	65.82	-	-	-	-

Tabla 5.3: Composición másica porcentual de productos de reacción a 543 K en base libre de metanol y glicerol.

Tiempo (min)	RM 12:1 (P = 80 bar)				RM 21:1 (P = 90 bar)			
	MG	DG	TG	FAME	MG	DG	TG	FAME
0	1.55	14.49	73.69	10.28	3.68	18.27	58.52	19.52
15	4.26	23.2	52.73	19.82	7.06	23.17	40.76	29.01
30	7.31	25.25	37.09	30.34	10.32	22.46	25.92	41.29
45	10.35	23.96	23.81	41.88	11.55	19.91	18.99	49.56
60	12.32	21.53	15.71	50.45	12.76	16.7	11.75	58.79
90	13.72	15.14	6.16	64.97	12.17	9.75	8.02	70.06
180	12.43	8.48	0	79.09	7.42	1.58	0	91
345	10.82	2.55	0	86.63	5.65	0.49	0	93.86

### 3. Modelo Cinético

En lo que refiere al ajuste del modelo cinético, se plantea un sistema de ecuaciones diferenciales que describen el proceso de transesterificación llevado a cabo en tres etapas reversibles. Estas ecuaciones representan los balances de masa de cada componente asociados al tipo de unidad de reacción utilizada. Para un reactor discontinuo de volumen constante y con agitación, el balance de masa para una especie  $i$  se representa mediante la siguiente ecuación [27]:

$$\frac{dC_i}{dt} = r_i \quad 5.1$$

donde  $C_i$  (mol/l) es la concentración molar de cada especie  $i$ , y  $r_i$  (mol/l·min) es la velocidad de reacción de dicha especie. El modelo cinético planteado cuenta con seis ecuaciones diferenciales, cada una representando la evolución de la  $C_i$  en el tiempo. Además presenta una  $k_j$  asociada a cada reacción, como se detalla en la Figura 5.1. Para este estudio se consideraron reacciones de primer orden respecto de cada especie. El modelo completo se presenta a continuación:

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -k_1 C_{TG} C_{Metanol} + k_2 C_{DG} C_{FAME} \quad 5.2$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k_1 C_{TG} C_{Metanol} - k_2 C_{DG} C_{FAME} - k_3 C_{DG} C_{Metanol} + k_4 C_{MG} C_{FAME} \quad 5.3$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k_3 C_{DG} C_{Metanol} - k_4 C_{MG} C_{FAME} - k_5 C_{MG} C_{Metanol} + k_6 C_{GL} C_{FAME} \quad 5.4$$

$$\frac{dC_{GL}}{dt} = k_5 C_{MG} C_{Metanol} - k_6 C_{GL} C_{FAME} \quad 5.5$$

$$\frac{dC_{FAME}}{dt} = k_1 C_{TG} C_{Metanol} - k_2 C_{DG} C_{FAME} + k_3 C_{DG} C_{Metanol} - k_4 C_{MG} C_{FAME} + k_5 C_{MG} C_{Metanol} - k_6 C_{GL} C_{FAME} \quad 5.6$$

$$\frac{dC_{Alcohol}}{dt} = - \frac{dC_{FAME}}{dt} \quad 5.7$$

Por otra parte, el balance de materia en términos del grado de avance de cada reacción resulta en:

$$m_{TG} = m_{TG}^0 - \xi_1 \quad 5.8$$

$$m_{DG} = m_{DG}^0 + \xi_1 - \xi_2 \quad 5.9$$

$$m_{MG} = m_{MG}^0 + \xi_2 - \xi_3 \quad 5.10$$

$$m_{GL} = m_{GL}^0 + \xi_3 \quad 5.11$$

$$m_{FAME} = m_{FAME}^0 + \xi_1 + \xi_2 + \xi_3 \quad 5.12$$

$$m_{Metanol} = m_{Metanol}^0 - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 \quad 5.13$$

donde  $m_i^0$  representa la masa de la especie  $i$  en el tiempo cero.

Expresando las fracciones másicas en base libre de alcohol para las especies DG, MG y FAME, en términos de los grados de avance, se tiene un sistema de tres ecuaciones con las incógnitas  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  y  $\xi_3$ , el cual se resuelve para las seis condiciones experimentales. Con los valores de  $\xi_i$  para cada dato experimental se calculan las fracciones másicas de las seis especies ( $w_i$ ) y las concentraciones molares  $C_i$  que intervienen en el modelo, en base a la densidad de la mezcla  $\delta_m$ , predicha con RK-PR, bajo las condiciones de temperatura,

presión y composición de reacción. En el Anexo 3 se reportan los valores de  $C_i$  obtenidos a partir del cálculo de las  $w_i$  de todas las especies, y la estimación de la  $\delta_m$  para las condiciones experimentales.

Las constantes cinéticas  $k_j$  se ajustaron con los resultados experimentales obtenidos a 508 y 543 K, para ambas RM estudiadas, en tanto los resultados a 528 K son utilizados luego para evaluar la calidad del modelo desarrollado. Para la estimación de estos parámetros se usó el software gPROMS [28], basado en el método estadístico de máxima verosimilitud.

La bondad del ajuste del modelo cinético fue evaluada mediante una desviación relativa promedio global ( $DRP$ ), determinada por las  $DRP$  de cada especie  $i$  ( $DRP_i$ ).

$$DRP = \frac{\sum_{i=1}^C DRP_i \cdot M}{N} \quad 5.14$$

donde  $C$  es el número total de componentes,  $M$  es la cantidad muestras analizadas y  $N$  es el número total de puntos experimentales ajustados, determinado por el producto entre  $C$  y  $M$ .

La  $DRP_i$  fue calculada a partir de los puntos experimentales ( $C_{i,exp}$ ) y los puntos predichos por el modelo propuesto ( $C_{i,predicho}$ ), para cada muestra  $m$ .

$$DRP_i = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \left| \frac{C_{i,exp}^m - C_{i,predicho}^m}{C_{i,exp}^m} \right| \quad 5.15$$

También se estudió la dependencia de las  $k_j$  con la temperatura. Para esto se utilizó la ecuación de Arrhenius, y a partir de los valores de  $k_j$  ajustados se determinaron los parámetros energía de activación ( $E_a$ ) y factor pre-exponencial ( $k_\infty$ ).

$$k_j = k_\infty \exp^{-E_a/RT} \quad 5.16$$

donde  $k_j$  y  $k_\infty$  en l/mol·min,  $E_a$  en J/mol,  $R$  la constante universal de los gases (8.314 J/mol·K) y  $T$  la temperatura de interés en K.

#### 4. Resultados y Discusión

La Tabla 5.4 presenta las constantes cinéticas ajustadas a partir de los datos experimentales de transesterificación supercrítica parcial de aceite GAO. Cada grupo de constantes corresponde a una temperatura experimental diferente, y ambas RM estudiadas.

Tabla 5.4: Constantes del modelo cinético,  $k_j$ , ajustadas.

$k_j (10^4)$ (l/mol min)	RM 12:1 y 21:1	
	$T = 508$ K	$T = 543$ K
$k_1$	12.07	49.47
$k_2$	3.21	8.4
$k_3$	9	44.75
$k_4$	3.31	27.14
$k_5$	5	31.42
$k_6$	7.81	42.61

En la Figura 5.4 y la Figura 5.5 se muestran los valores experimentales y la correlación del modelo para ambas temperaturas y RM. En lo que refiere al comportamiento general del sistema reactivo, puede apreciarse la evolución de la concentración másica de las especies con el tiempo.

Estas figuras muestran que la concentración de TG disminuye con el avance de la reacción, en la medida en que se producen las demás especies. Los DG muestran un aumento brusco para los primeros tiempos de reacción, asociado con la rápida velocidad de consumo de TG. La concentración de DG alcanza un máximo y luego comienza a reducirse. Esto se debe a la disminución de la velocidad de conversión de TG y el aumento de la velocidad de conversión de DG a MG.

La concentración de MG muestra un aumento lento a medida que avanza la reacción. Esta especie presenta un máximo de concentración en el tiempo que depende de la temperatura y de la RM inicial. A partir de este máximo, la velocidad de desaparición de MG para dar ésteres y glicerol comienza a predominar por sobre la velocidad de aparición. En consecuencia se reduce la concentración de esta especie en el sistema.

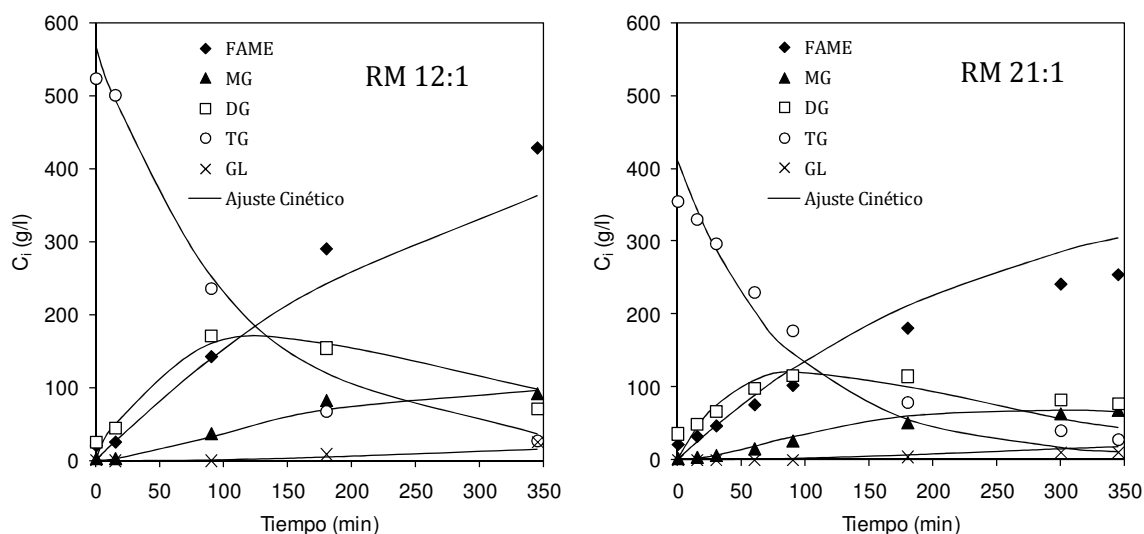


Figura 5.4: Transesterificación supercrítica parcial a 508 K. Evolución de la concentración másica de cada especie con el tiempo.

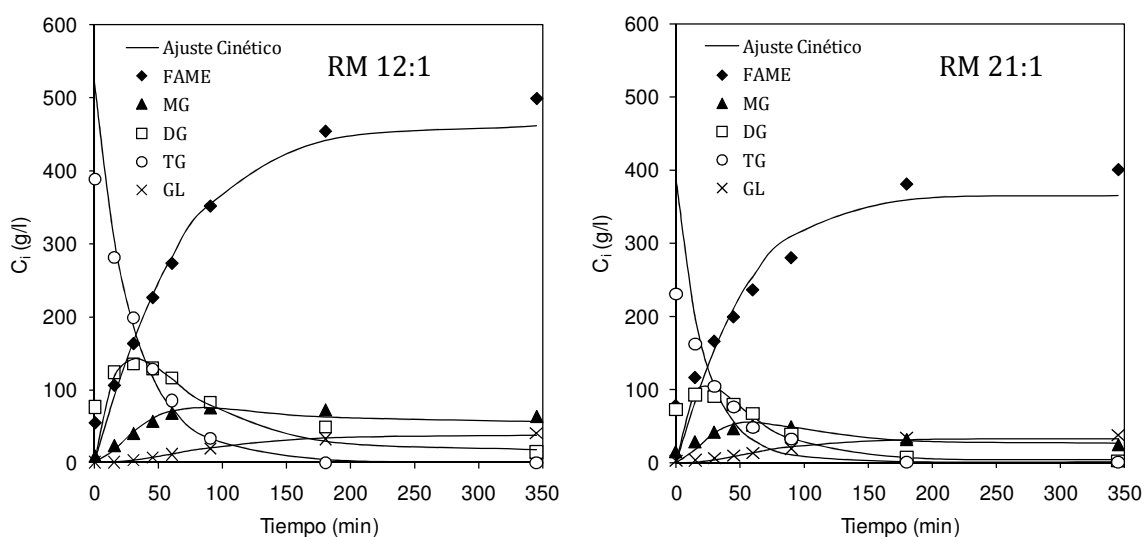


Figura 5.5: Transesterificación supercrítica parcial a 543 K. Evolución de la concentración másica de cada especie con el tiempo.



Mediante el ajuste del modelo cinético propuesto fue posible representar correctamente la evolución de la reacción en el tiempo, presentando desviaciones globales de 16.3%, en términos de DRP. De esta forma se cuenta con un modelo correlacionado no sólo para un rango de temperaturas, sino también para un rango de composiciones iniciales.

Con el fin de conocer la constante cinética a la temperatura intermedia (528 K), datos no ajustados con el modelo, se determinaron los valores de  $E_a$  y  $k_\infty$  de la ecuación de Arrhenius (5.16) a partir de las constantes cinéticas ajustadas. Los valores correspondientes se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5: Energías de activación y factores pre-exponenciales de Arrhenius.

$k_j$	$E_a$ (kJ/mol)	$k_\infty$ (l/mol·min)
$k_1$	92.5	3.9E+06
$k_2$	63.1	9.7E+02
$k_3$	105.1	5.8E+07
$k_4$	137.9	5.0E+10
$k_5$	120.5	1.2E+09
$k_6$	111.3	2.1E+08

Los resultados de la predicción del modelo se presentan en la Figura 5.6.

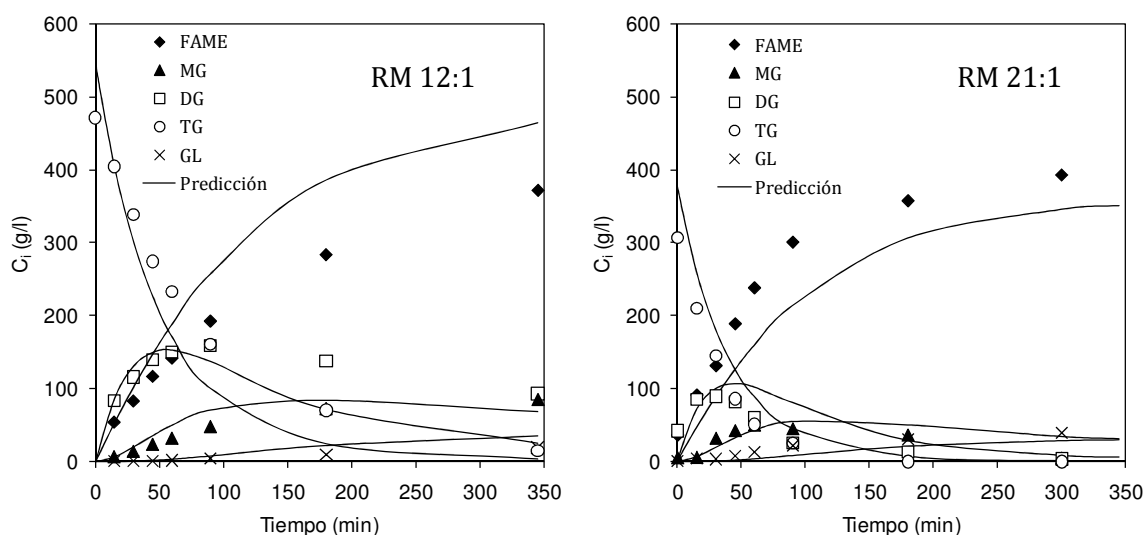


Figura 5.6: Transesterificación supercrítica parcial a 528 K. Evolución de la concentración másica de cada especie con el tiempo.

Puede verse que es posible reproducir cualitativamente los perfiles de composición de las especies en el tiempo. Sin embargo, se aprecian desvíos mayores en comparación a los obtenidos a partir del ajuste del modelo. El error de la predicción, en términos de DRP de composiciones másicas, resulta en un 35.7%.

A fin de evaluar la robustez del modelo cinético ajustado, también se simulan los resultados experimentales reportados en el capítulo anterior, para diferentes condiciones de reacción. La Figura 5.7 a la Figura 5.10 muestran el avance de la reacción en el tiempo, en términos de composición másica de cada especie, para cada temperatura y RM estudiada en el reactor continuo.

Las simulaciones indican una buena capacidad por parte del modelo cinético para reproducir las tendencias de todas las especies intervinientes en la reacción de interés. Las predicciones correspondientes a bajas temperaturas (543 y 573 K) son correctas, incluso notablemente precisas para la condición de 573 K y RM 12:1. A medida que la temperatura operativa aumenta (598 y 623 K) el modelo pierde precisión, sin embargo continúa reproduciendo cualitativamente correcta las tendencias experimentales. Es importante recordar que el ajuste del modelo cinético fue realizado con datos a 508 y 543 K, por lo que las predicciones mostradas a 573, 598 y 623 K representan importantes extrapolaciones del modelo, que aún así predicen cualitativamente el comportamiento. En este punto cabe la posibilidad de reajustar las constantes cinéticas incluyendo los datos del reactor continuo a mayores temperaturas. Sin embargo, varias cuestiones lo desalientan. En primer lugar, dado que los ensayos se realizan con un contenido de metanol más bajo que lo usual, a las mayores temperaturas no se pueden descartar reacciones de descomposición. En segundo lugar, aún asumiendo que no procedieran (requiere más estudio), se desea evitar una sobre parametrización del modelo, que en el afán de correlacionar datos pierda la capacidad que ya demostró de predecir cualitativamente el comportamiento cinético. Por último, el modelo se usará a

continuación para evaluar condiciones de reacción que maximicen contenido de ACs y relación MG/DG fijando una cota en la temperatura de 573 K.

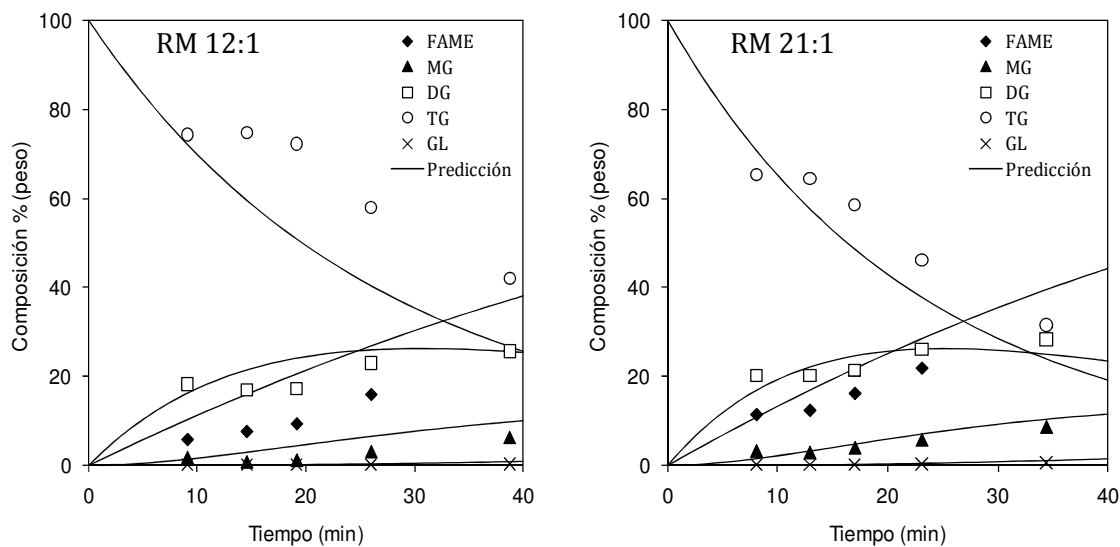


Figura 5.7: Perfiles de concentración vs. tiempo de residencia a 543 K y RM 12:1 y 21:1.

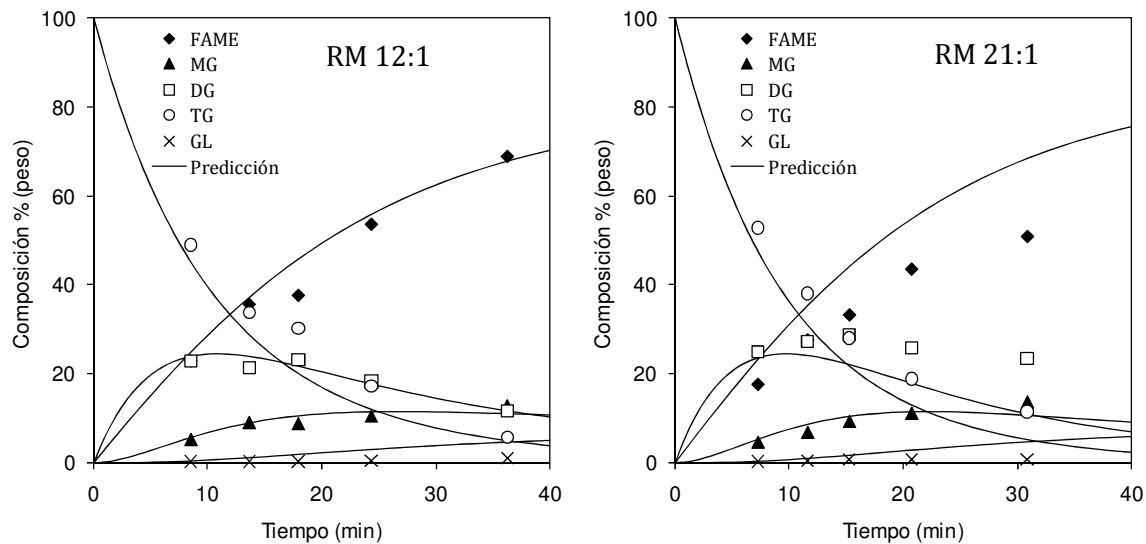


Figura 5.8: Perfiles de concentración vs. tiempo de residencia, para 573 K y RM 12:1 y 21:1.

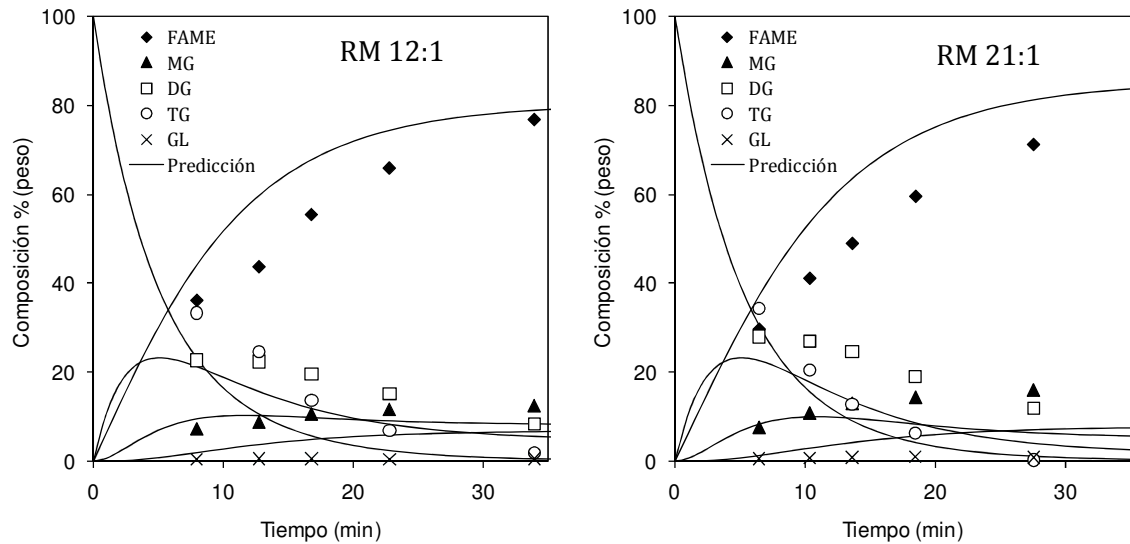


Figura 5.9: Perfiles de concentración vs. tiempo de residencia a 598 K y RM 12:1 y 21:1.

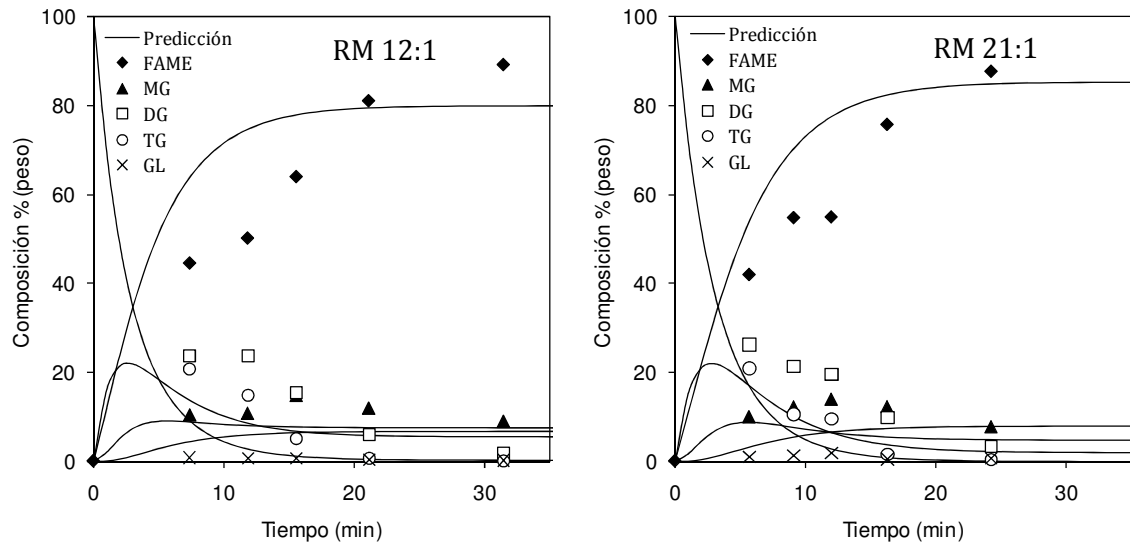


Figura 5.10: Perfiles de concentración vs. tiempo de residencia a 623 K y RM 12:1 y 21:1.

A partir de los datos reportados en la Tabla 5.1 a la Tabla 5.3, es posible identificar el mayor contenido de ACs en la mezcla de productos (34%) para la condición de 508 K, RM 21:1 y máximo tiempo. Tal como se discutió en el capítulo anterior, este valor resulta bajo, en comparación con el rendimiento de un proceso convencional. Como fue mencionado en el capítulo anterior, a nivel industrial el contenido de MG en el producto de síntesis es de aproximadamente un 50%, presentando relaciones MG/DG del orden de 5 [29]. De

acuerdo a los requerimientos del producto, la corriente de síntesis puede purificarse mediante técnicas costosas, por encima del 90% de MG.

Tal como se sabe, los resultados experimentales indican que bajas temperaturas favorecen a un mayor contenido de ACs en el producto, en detrimento de la conversión de TG. Por otra parte, temperaturas elevadas favorecen a la conversión del aceite, aunque desplazan la reacción hacia el producto final, conversión total a ésteres. El mismo comportamiento se corresponde con el incremento de RM alcohol a aceite alimentado y/o el tiempo de residencia.

A continuación se aplica el modelo cinético desarrollado al estudio de condiciones operativas distintas a las ensayadas. Teniendo en cuenta que también es objetivo aumentar la relación MG/DG, se evalúa el agregado de glicerol en la alimentación, para desplazar la última reacción hacia la izquierda, evitando consumo de MG, tal como indica el principio de Le Chatellier.

Principios de la ingeniería del equilibrio entre fases [30] facilitan el diseño del escenario de fases factible para este tipo de sistema reactivo. Sabemos que el glicerol y los lípidos son altamente inmiscibles hasta temperaturas muy elevadas, por lo tanto, el agregado de glicerol resultaría en la aparición de una segunda fase líquida y no serviría para intensificar la producción de MG. Sin embargo, tanto los lípidos, como el glicerol son completamente miscibles en metanol a alta temperatura. Esto conduce a un sistema reactivo Tipo I si evaluamos cualquiera de las especies lipídicas (Aceites, ACs o FAME) en mezclas pseudo-ternarias con metanol y glicerol. El diagrama de fases triangular de Gibbs es útil para visualizar el diseño del escenario de fases (ver Figura 5.11).

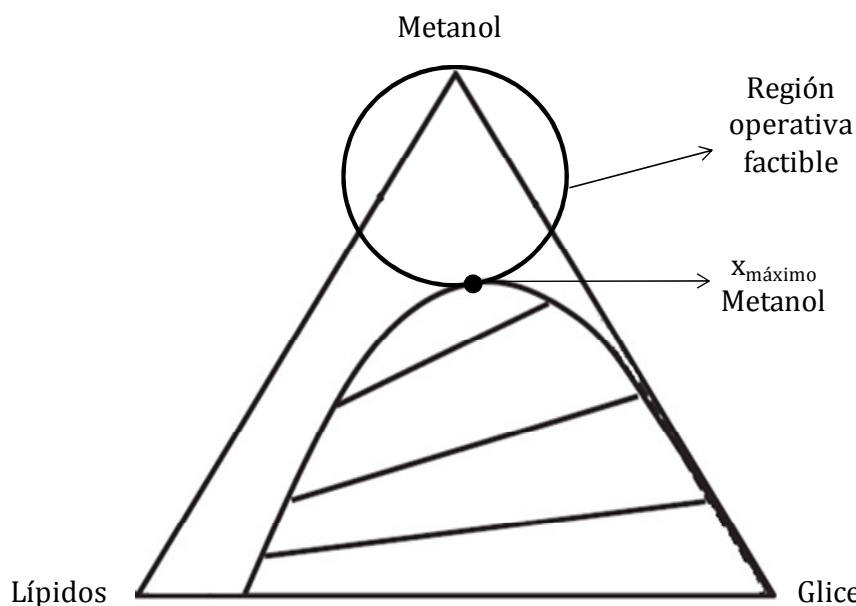


Figura 5.11: Región factible de operación homogénea en sistema pseudo-ternario Tipo I. Lípidos representa a la fracción de aceites o sus derivados (ACs o FAME). Adaptado de [30].

Los diagramas ternarios Tipo I (dos pares miscible y uno inmisible) garantizan la existencia de una región homogénea en cercanías del vértice correspondiente al compuesto miscible, en este caso metanol. Dicha región puede ser delimitada con el contenido de metanol en el sistema a través del máximo de la curva binodal. Cantidades de metanol por encima de dicho máximo, garantizan homogeneidad de fases para cualquier relación glicerol/aceite (ver Figura 5.11). Lamentablemente, no existen datos de equilibrio a alta temperatura de este sistema. Con aceite no es posible medirlo por ser reactivo; sin embargo, si se podría evaluar experimentalmente con los productos de reacción. La GCA predice que habría que agregar un 30% de metanol para hacer homogénea una mezcla cuya relación glicerol/aceite en peso es  $4 \text{ kg}_{\text{Glicerol}} / \text{kg}_{\text{Aceite}}$ . Dado que la GCA es más robusta para predecir los productos de reacción, se representa a los lípidos con su equivalente en peso de metil oleato (MeO). Como se mostró en el Capítulo 3 la GCA ha sido extendida, tanto a mezclas de MeO + metanol, como a glicerol + metanol. Por otra parte, Hegel y col. [31] evalúan con la GCA el sistema ternario glicerol + metanol + FAME. Ambos estudios están limitados por la disponibilidad de datos de equilibrio, que no superan los 450 K. En consecuencia, la predicción de la GCA es cualitativa y requiere verificación experimental.

En cuanto a la selección de la temperatura máxima operativa, se identifican las temperaturas de destrucción de los compuestos puros (ver Tabla 5.6). A partir de estos valores, se elige como límite superior la temperatura de descomposición del compuesto más termolábil, glicerol. Cabe destacar que la dilución en metanol hace que las temperaturas de descomposición de los compuestos pesados sean mayores.

Tabla 5.6: Temperatura de descomposición térmica de compuestos puros.

Compuesto	T (K)	Referencia
Glicerol	563	[32]
Metanol	> 573	[33]
Aceite de girasol	577	[34]
Ésteres de ácidos grasos	> 593	[35]

En resumen, el estudio conceptual del escenario de fases indica que, a diferencia de operación a temperaturas bajas o moderadas, en reactores supercríticos es posible agregar glicerol a la alimentación sin que este se segregue en una segunda fase líquida. A continuación se utiliza el modelo cinético para evaluar tendencias en el desempeño de la reacción ante la adición de glicerol. Por supuesto, los límites de factibilidad de dichas predicciones están sujetos a la condición de homogeneidad de fases y a la estabilidad térmica de los reactivos bajo las condiciones de reacción. Las simulaciones se realizan a temperaturas y contenido de metanol en la alimentación que se corresponden con el rango de ajuste del modelo cinético, implicando una extrapolación en contenido de glicerol.

La Figura 5.12 compara predicciones del modelo del contenido de ACs y relación MG/DG a conversiones de equilibrio (300 minutos), para distintas alimentaciones de glicerol, a 543 y 560 K y una RM de 12:1. A partir de los 300 minutos se verifica que ninguna especie presenta variación en la composición. Se busca conocer el valor de equilibrio como referencia para comparar el potencial de cada condición ensayada. Sin embargo, la residencia de la mezcla dentro del reactor debe ser minimizada. En términos prácticos,

esto es hasta tiempos de residencia en los que se detecten cambio sustanciales, y no imperceptibles como los fijados para alcanzar equilibrio.

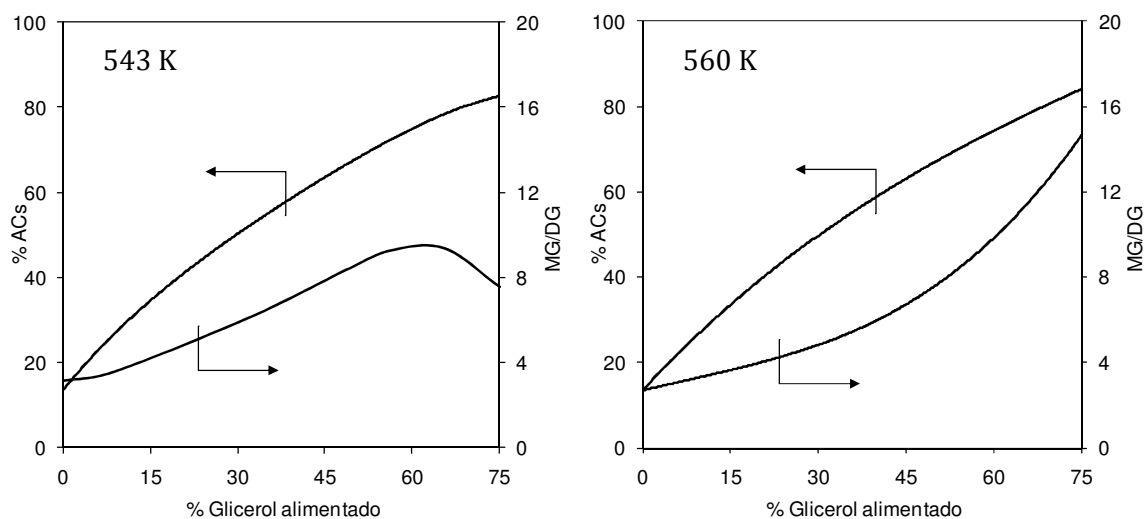


Figura 5.12: Contenido de ACs (g/g) y relación MG/DG (g/g) en el equilibrio vs. % glicerol alimentado (g/g) a 543 y 560 K, y RM 12:1 Líneas: predicción del modelo.

Según predice el modelo, el contenido total de ACs no presenta diferencias sustanciales entre las dos temperaturas evaluadas, para una misma cantidad de glicerol en la alimentación. Sin embargo, a medida que aumenta el contenido de glicerol en la alimentación este parámetro se incrementa, llegando a cuadruplicarse. Por su parte, el contenido de TG en el producto se mantiene por debajo del 0.5% en peso, asegurando buena conversión del aceite alimentado.

En cuanto a la relación MG/DG, esta muestra comportamientos diferentes según sea la temperatura operativa, respecto del aumento de glicerol en la mezcla alimentada. A 543 K la relación MG/DG aumenta desde valores alrededor de 3, hasta alcanzar el máximo de 9.4 alrededor del 65% de glicerol. Por otra parte, a 560 K la relación MG/DG aumenta con el contenido de glicerol en la alimentación, alcanzando el valor de 14.6 para una alimentación con 74% de glicerol. Con el fin de evaluar esta tendencia favorable con la temperatura, se corrió el modelo a 573 K, en caso que el sistema pudiera tolerar temperaturas levemente más elevadas sin sufrir mermas por degradación térmica.



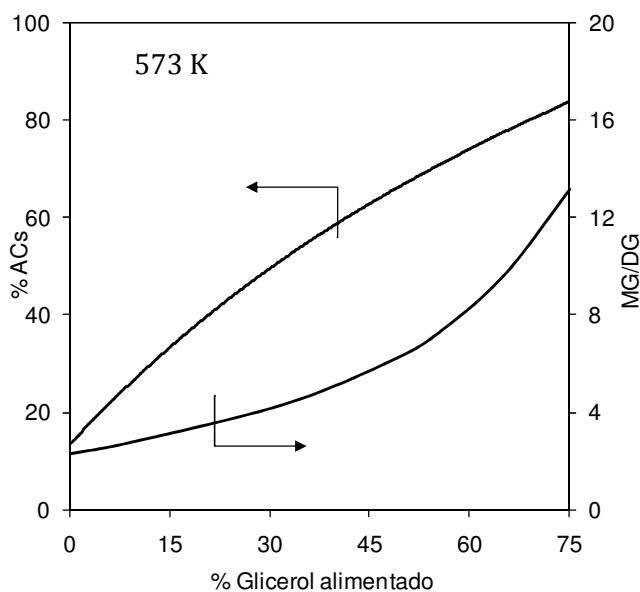


Figura 5.13: Contenido de ACs (g/g) y relación MG/DG (g/g) vs. % glicerol alimentado (g/g), para 300 minutos, 573 K, y RM 12:1. Líneas: predicción del modelo.

Contrario a lo esperado, la Figura 5.13 muestra que a 573 K los productos presentarían una relación MG/DG levemente menor a la alcanzada a 560 K.

En base a los resultados mostrados por estas simulaciones, se selecciona como temperatura de interés el valor de 560 K, respetando el límite de degradación térmica de los compuestos puros y alcanzando las máximas relaciones MG/DG.

Respecto de la cantidad de glicerol en la alimentación, la Figura 5.14 presenta el contenido de ACs y MG/DG en función del tiempo de reacción, para contenidos de glicerol más favorables, mayores a 60%. Cabe mencionar que cuanto más elevado sea el contenido de glicerol, mayor será el riesgo de degradación térmica de este compuesto. Se simulan las condiciones de RM alcohol a aceite de 12:1 y 21:1, con intención de evaluar el efecto de diluir la alimentación con metanol.

Los resultados indican que cuanto mayor es el tiempo de reacción, tanto el contenido de ACs como la relación MG/DG aumentan, hasta llegar a valores de equilibrio. Además puede verse que cambios en la mezcla de alimentación, tanto en términos de agregado de glicerol como de RM alcohol a aceite, modifican positivamente la relación MG/DG, permitiendo

alcanzar valores máximos por encima de 20, para contenidos de AC de casi un 80%. Estas condiciones también permiten alcanzar el equilibrio químico en menor tiempo.

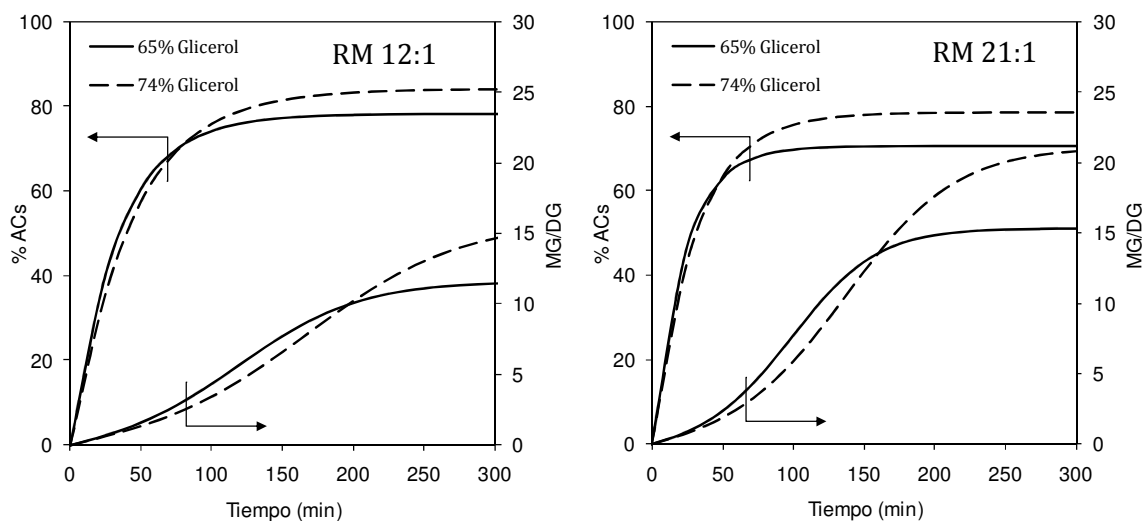


Figura 5.14: Contenido de ACs (g/g) y relación MG/DG (g/g) vs. tiempo de reacción (min) a 560 K y RM 12:1 y 21:1. Líneas: predicción del modelo.

Con el objetivo de maximizar la cantidad de MG en el producto, las tendencias del modelo indican el uso de una corriente de alimentación con 74% de glicerol y RM alcohol a aceite de 21:1, para tiempos de reacción de 200 minutos y temperatura operativa de 560 K. De esta forma, se lograría una mezcla de productos con un contenido aproximado de 80% en ACs, presentando una relación MG/DG de 17.6, lo que representa casi un 75% de MG, y conversión casi total de aceite (0.2% de TG en el producto). La condición de interés seleccionada arroja resultados muy interesantes, comparables a los obtenidos por Zhong y col. [36] mediante la glicerólisis de TG utilizando catalizadores químicos y enzimáticos, y a los procesos de purificación que buscan un producto con alto contenido de MG y baja composición de DG, conocido como “High Mono”. Las simulaciones realizadas con el modelo son extrapolaciones en términos del contenido de glicerol en la alimentación, las cuales deben ser estudiadas experimentalmente. Ensayos de esta propuesta permitirán determinar límites máximos de alimentación de glicerol, no sólo por su descomposición térmica, sino por la capacidad del sistema de mantenerse en condición homogénea.

El uso de la transesterificación supercrítica, con la propuesta de una corriente de alimentación de glicerol al reactor, le da utilidad a un subproducto de disponibilidad elevada como es el glicerol. Además también permite co-producir compuestos de alto valor agregado para las biorrefinerías de base oleaginosa, como ésteres y ACs.

## **5. Conclusiones**

En el presente capítulo fue posible estudiar la evolución en el tiempo, de la reacción de transesterificación de aceite GAO con metanol supercrítico. Estos datos fueron medidos en un reactor discontinuo, para condiciones de temperatura y RM que favorecen el contenido de MG y DG en la mezcla de productos. Los resultados experimentales de las diversas reacciones de transesterificación supercrítica parcial fueron utilizados para el ajuste de parámetros cinéticos de un modelo que considera tres reacciones reversibles.

Una vez correlacionado el modelo, se evaluó su capacidad predictiva frente a datos de transesterificación supercrítica parcial presentados en el Capítulo 4. Por último, a partir del estudio cinético, se realizó un análisis de diversas condiciones operativas, con el objetivo de maximizar contenido de ACs y relación MG/DG en la mezcla. Para ello se propuso desarrollar la transesterificación supercrítica incorporando una corriente de alimentación de glicerol a la unidad de reacción. La ingeniería del equilibrio entre fases indica que es factible diseñar una región de operación a alta temperatura en la que el glicerol no se segregue en una segunda fase. De esta forma la producción de MG se ve favorecida, estableciendo como condición de interés la operación a 560 K y alto contenido de glicerol en la alimentación, para una RM inicial de alcohol a aceite de 21:1. Estos resultados requieren verificación experimental, a fin de confirmar la predicción optimista del modelo, que indica que la tecnología supercrítica libre de catalizador, resulta competitiva respecto de los métodos de producción convencionales de ACs.

El desafío que se plantea a continuación es el diseño de técnicas de fraccionamiento para estas mezclas de interés en biorrefinerías de base oleaginosa, a fin de separar los ACs de las mezclas con ésteres.

## 6. Bibliografía

- [1] D. Kusdiana and S. Saka, "Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol," *Fuel*, vol. 80, no. 5, pp. 693–698, 2001.
- [2] H. He, S. Sun, T. Wang, and S. Zhu, "Transesterification Kinetics of Soybean Oil for Production of Biodiesel in Supercritical Methanol," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 84, no. 4, pp. 399–404, Feb. 2007.
- [3] S. A. D'Ippolito, J. C. Yori, M. E. Iturria, C. L. Pieck, and C. R. Vera, "Analysis of a two-step, noncatalytic, supercritical biodiesel production process with heat recovery," *Energy and Fuels*, vol. 21, no. 1, pp. 339–346, 2007.
- [4] S. Saka and D. Kusdiana, "Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol," *Fuel*, vol. 80, no. 2, pp. 225–231, 2001.
- [5] A. Demirbaş, "Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol," *Energy Convers. Manag.*, vol. 43, no. 17, pp. 2349–2356, 2002.
- [6] C. Silva, T. A. Weschenfelder, S. Rovani, F. C. Corazza, M. L. Corazza, C. Dariva, and J. V. Oliveira, "Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 16, pp. 5304–5309, 2007.
- [7] M. N. Varma and G. Madras, "Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 1, pp. 1–6, 2007.
- [8] E.-S. Song, J. -w. Lim, H.-S. Lee, and Y.-W. Lee, "Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 44, no. 3, pp. 356–363, 2008.
- [9] A. R. Velez, "Ingeniería del Equilibrio entre Fases de Procesos de Producción de Biodiesel," Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, 2011.
- [10] M. Diasakou, A. Louloudi, and N. Papayannakos, "Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil," *Fuel*, vol. 77, no. 12, pp. 1297–1302, 1998.
- [11] O. Farobie and Y. Matsumura, "Biodiesel Production in Supercritical Methanol Using a Novel Spiral Reactor," *Procedia Environ. Sci.*, vol. 28, no. SustaiN 2014, pp. 204–213, 2015.
- [12] B. Freedman, R. O. Butterfield, and E. H. Pryde, "Transesterification kinetics of soybean oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 63, no. 10, pp. 1375–1380, 1986.
- [13] H. Nouredini and D. Zhu, "Kinetics of Transesterification of Soybean Oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 74, no. 11, pp. 1457–1463, 1997.
- [14] E. Bikou, A. Louloudi, and N. Papayannakos, "The effect of water on the transesterification kinetics of cotton seed oil with ethanol," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 22, no. 1, pp. 70–75, 1999.
- [15] T. Leevijit, W. Wisutmethangoon, G. Prateepchaikul, C. Tongurai, and M. Allen, "A Second Order Kinetics of Palm Oil Transesterification 2 . MATERIALS AND METHODS," vol. 025, no. December, pp. 277–281, 2004.
- [16] B. Wenzel, M. Tait, A. Módenes, and A. Kroumov, "Modelling Chemical Kinetics of Soybean Oil Transesterification Process for Biodiesel Production : An Analysis of Molar Ratio between Alcohol and Soybean Oil Temperature Changes on the Process Conversion Rate," *Bioautomation*, vol. 5, pp. 13–22, 2006.
- [17] M. E. Bambase, N. Nakamura, J. Tanaka, and M. Matsumura, "Kinetics of hydroxide-catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters," vol. 280, no. August 2006, pp. 273–280, 2007.
- [18] B. Klofutar, J. Golob, B. Likozar, C. Klofutar, E. Žagar, and I. Poljanšek, "The transesterification of rapeseed and waste sunflower oils: Mass-transfer and kinetics in a laboratory batch reactor and in an industrial-scale reactor/separator setup," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 10, pp. 3333–3344, May 2010.
- [19] M. R. Shahbazi, B. Khoshandam, M. Nasiri, and M. Ghazvini, "Biodiesel production via alkali-catalyzed transesterification of Malaysian RBD palm oil – Characterization, kinetics model," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 43, no. 4, pp. 504–510, Jul. 2012.
- [20] R. Richard, S. Thiebaud-Roux, and L. Prat, "Modelling the kinetics of

- transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microreactors," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 87, pp. 258–269, Jan. 2013.
- [21] J. Maçaira, A. Santana, F. Recasens, and M. Angeles Larrayoz, "Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor," *Fuel*, vol. 90, no. 6, pp. 2280–2288, Jun. 2011.
- [22] A. Santana, J. Maçaira, and M. A. Larrayoz, "Continuous production of biodiesel using supercritical fluids: A comparative study between methanol and ethanol," *Fuel Process. Technol.*, vol. 102, pp. 110–115, Oct. 2012.
- [23] V. I. Anikeev and A. Ermakova, "Chemical equilibrium of transesterification reactions between mixed triglycerides and methanol," *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 86, no. 1, pp. 19–25, Dec. 2012.
- [24] V. I. Anikeev and a. Ermakova, "Calculating chemical equilibrium in the stepwise transesterification reactions of mixed triglycerides of fatty acids," *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 86, no. 2, pp. 196–199, Jan. 2012.
- [25] V. I. Anikeev, D. a. Stepanov, and a. Ermakova, "Phase and chemical equilibria in the transesterification reaction of vegetable oils with supercritical lower alcohols," *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 85, no. 8, pp. 1336–1346, Jul. 2011.
- [26] D. Zeng, R. Li, T. Jin, and T. Fang, "Calculating the Thermodynamic Characteristics and Chemical Equilibrium of the Stepwise Transesterification of Triolein Using Supercritical Lower Alcohols," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 7209 – 7216, 2014.
- [27] H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Third Edit. Prentice-Hall International, Inc., 1999.
- [28] PSEnterprise 2014, "gPROMS Advanced User Guide-Release 2.3.," *Process Syst. Enterp. Ltd., London*.
- [29] L. V. Fregolente, C. B. Batistella, R. M. Filho, and M. R. Wolf Maciel, "Optimization of Distilled Monoglycerides Production," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 129, pp. 680–693, 2006.
- [30] E. A. Brignole and S. Pereda, *Phase Equilibrium Engineering*. Oxford, Great Britain: Elsevier B.V., 2013.
- [31] P. Hegel, A. Andreatta, S. Pereda, S. Bottini, and E. A. Brignole, "High pressure phase equilibria of supercritical alcohols with triglycerides, fatty esters and cosolvents," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 266, no. 1–2, pp. 31–37, 2008.
- [32] M. Pagliaro and M. Rossi, "Glycerol: Properties and Production," in *The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material*, 2008, pp. 1–18.
- [33] A. R. Bazaev, I. M. Abdulagatov, E. A. Bazaev, A. A. Abdurashidova, and A. E. Ramazanova, "PVT measurements for pure methanol in the near-critical and supercritical regions," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 41, no. 2, pp. 217–226, 2007.
- [34] J. Dweck and C. M. S. Sampaio, "Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 75, no. 2, pp. 385–391, 2004.
- [35] G. Wenzel and P. S. Lammers, "Boiling Properties and Thermal Decomposition of Vegetable Oil Methyl Esters with Regard to Their Fuel Suitability," *Main*, pp. 4748–4752, 1997.
- [36] N. Zhong, L. Li, X. Xu, L.-Z. Cheong, Z. Xu, and B. Li, "High yield of monoacylglycerols production through low-temperature chemical and enzymatic glycerolysis," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 115, no. 6, pp. 684–690, Jun. 2013.

# Capítulo 6. Purificación de Acilglicéridos con CO<sub>2</sub>

## Líquido

### 1. Introducción

A partir de los estudios realizados sobre la síntesis de monoglicéridos (MG) y diglicéridos (DG), surfactantes de alto valor agregado en el contexto de biorrefinerías de base oleaginosa, surge el interés en su purificación, etapa clave para la obtención de un producto de alta calidad. Una característica destacable de las mezclas obtenidas por transesterificación supercrítica parcial de aceites vegetales es la diferencia de volatilidad entre los compuestos que las conforman, siendo los ésteres de ácidos grasos notablemente más volátiles que los acilglicéridos (ACs). Esto representa una ventaja sustancial sobre los productos sintetizados mediante rutas convencionales, en los que la tecnología de fraccionamiento debe remover triglicéridos (TG) que son prácticamente no-volátiles. Cabe destacar que el diseño conceptual del proceso bajo estudio en esta tesis, se inició con la premisa de elegir una vía de síntesis alternativa que simplifique la etapa de purificación aguas abajo del reactor. Esto debido a que, independientemente de los rendimientos alcanzados en la etapa de síntesis (ver Capítulo 4), la posterior purificación de los productos por destilación molecular [1], [2] no sólo presenta un bajo rendimiento por merma en la producción, sino que afecta la calidad de los productos debido a las elevadas temperaturas requeridas. Además, tal como se discutió en el Capítulo 4, el MG que se obtiene mediante el proceso de destilación molecular posee una concentración inferior al 95% [1], ya que por encima de esta concentración los ACs refinados en el destilador se degradan térmicamente y no resulta viable su producción.

El desafío que se plantea en este trabajo de tesis consiste en diseñar una tecnología que permita alcanzar un alto grado de purificación de ACs minimizando la merma en la producción, en reemplazo del proceso de destilación molecular.

El uso de solventes orgánicos en procesos químicos, cualquiera fuera su índole, tiene consecuencias negativas sobre la calidad del producto y el medio ambiente a raíz de un mayor consumo energético y de la generación de residuos [3], [4]. Por otra parte, dado que no es posible eliminarlos en su totalidad, la presencia de trazas afecta las características organolépticas, en el caso de productos alimenticios, o peor aún salubres, si se tiene en cuenta que la mayoría son tóxicos. Además, gran parte de los solventes orgánicos utilizados son inflamables y provienen de fuentes no renovables [5]. A partir de lo expuesto se han realizado numerosos esfuerzos en el campo de la química verde para reemplazar los solventes orgánicos convencionales. Tal como se introdujo en el Capítulo 2, el uso de gases comprimidos como solventes permite llevar a cabo el fraccionamiento de mezclas a temperatura ambiente o incluso inferiores. Particularmente, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), solvente supercrítico por excelencia, presenta una buena afinidad con ésteres de ácidos grasos, en tanto es altamente inmiscible con alcoholes de alto peso molecular como los ACs. Además, es un solvente económico y seguro, ya que es no inflamable, no tóxico y amigable con el medioambiente. Este es ampliamente utilizado en la extracción de compuestos de origen vegetal a raíz de su selectividad, tanto en condiciones cuasi-críticas [6], [7] como supercríticas [8]–[10].

Si bien existen dificultades actualmente para la aplicación de  $\text{CO}_2$  comprimido en la industria alimenticia, las nuevas tecnologías de pasteurización por alta presión están cambiando la cultura de dicho sector industrial. La utilización de este solvente verde tan versátil resulta muy prometedora en las biorrefinerías, tal como discute Soh [11] en relación a sus diversas aplicaciones vinculadas al procesamiento de biomasa.



Una tecnología interesante para evaluar la capacidad selectiva del CO<sub>2</sub> líquido para fraccionar ésteres de ACs es la extracción Soxhlet de alta presión, utilizada en diversos trabajos para la extracción de lípidos y otros compuestos a partir de matrices sólidas [12], [13]. Este equipo consiste en una celda Soxhlet estándar (ver Figura 6.1A) ubicada en un recipiente de alta presión que permite operar con un reciclo de gas licuado como solvente. Jennings y colaboradores [14] fueron los primeros en proponer la utilización del Soxhlet de alta presión como un equipo analítico en la obtención de extractos de matrices sólidas libres de solvente, concentrado de compuestos volátiles, usando CO<sub>2</sub> líquido como solvente. Por otra parte, Bernal y col. [15] utilizaron el mismo equipo para determinar pesticidas organoclorados presentes en papas, zanahorias, aceite de oliva y muestras liofilizadas de tejido de pescado. Llama la atención el poco interés que ha despertado en la comunidad científica este tipo de extractor, a pesar de que resulta una técnica simple de aplicar para la obtención de extractos en frío y libres de solventes.

También resulta interesante evaluar el extractor Gregar [16], mostrado en la Figura 6.1B, que permite llevar a cabo extracciones a partir de sustratos sólidos y/o líquidos. En el caso de procesar muestras líquidas, este equipo permite trabajar con solventes de menor y mayor densidad que el sustrato, según se opere extrayendo la fase sobrenadante o la inferior, respectivamente. No existen antecedentes de este extractor operado a alta presión con gases licuados como solventes. Cabe destacar que, a diferencia del extractor tipo Soxhlet que vacía la celda mediante ciclos de sifón, el equipo Gregar mantiene la cámara de extracción llena de líquido, con un flujo continuo de solvente atravesando la muestra (en flujo ascendente o descendente según sea la densidad del solvente). Como consecuencia, el extractor Gregar requiere de un equipo auxiliar de bombeo para circular el solvente líquido a través de la celda.

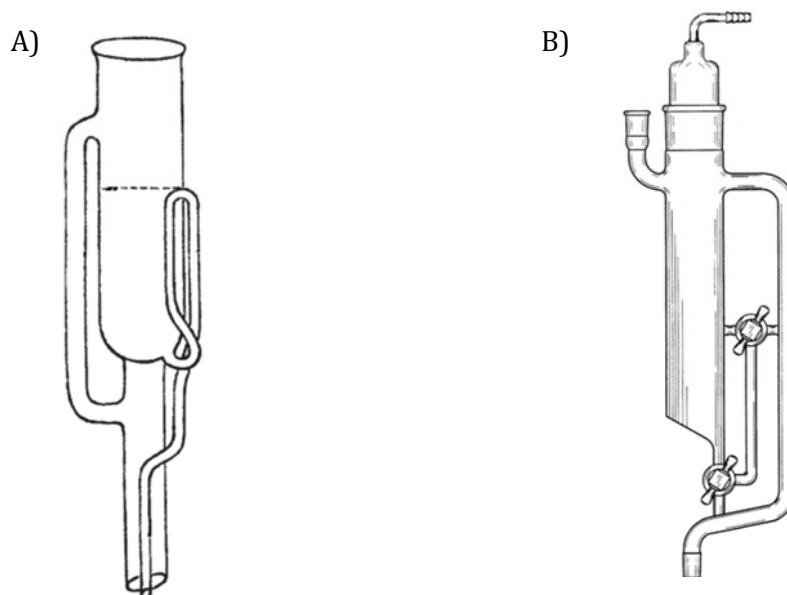


Figura 6.1: Equipos de extracción con solventes líquidos. A) Soxhlet [17], B) Gregar [16].

En el marco de las biorrefinerías de base oleaginosas, se ha estudiado el potencial del  $\text{CO}_2$  para purificar biodiésel, en reemplazo de las tecnologías convencionales. Escorsim y col. [18] utilizaron una celda de equilibrio para alta presión, cargada con mezclas de biodiésel crudo, esto es ésteres de ácidos grasos con impurezas de MG, DG, jabones, glicerol y metanol. En este trabajo se investigó el efecto de la presión, la temperatura y la cantidad de  $\text{CO}_2$  inyectada sobre la pureza del biodiésel obtenido. Los resultados muestran niveles de pureza semejantes a los alcanzados con la técnica convencional de lavado con agua. Sin embargo, el uso de  $\text{CO}_2$  como solvente para purificar biodiésel no parece razonable. Por el contrario, la purificación de ACs producto de una etapa de síntesis con alto rendimiento, requiere extraer la fracción minoritaria de ésteres que conforma la mezcla de productos. Sin contemplar el balance de materia y proporción de fase extracto, se destaca el hecho de que las tecnologías intensificadas por presión son de costo elevado y por tanto se aplican a compuestos de alto valor agregado y no a commodities como el biodiésel.

Compton y col. [19] utilizaron  $\text{CO}_2$  para la extracción líquido-líquido (LL) de ésteres presentes en la mezcla de productos obtenidos a partir de la transesterificación enzimática de TG con etanol. El fraccionamiento fue desarrollado en una columna

empacada de acero inoxidable de 20.3 cm de largo y 0.8 cm de diámetro interno, operada a temperatura ambiente. El rendimiento del proceso global, que involucra tanto la síntesis como la extracción, alcanzó un 80% molar relativo a los TG alimentados al reactor. Por último, Soto y col. [20] también investigaron la purificación de ACs de una mezcla con metil ésteres de ácidos grasos utilizando CO<sub>2</sub> líquido y en condiciones supercríticas. Según sus predicciones sería factible obtener ACs al 99.8% en siete etapas de equilibrio contracorriente usando CO<sub>2</sub> líquido a 298 K y 110 bar. Asimismo, el consumo de solvente que reportan es notablemente bajo, 7 kg CO<sub>2</sub>/kg de alimentación.

Sobre la base de las dos tecnologías extractivas descritas, en este trabajo de tesis se desarrolla un extractor líquido-líquido que opera de forma autónoma, por ciclos de extracción cruzada. En este capítulo se discuten los resultados de diversos ensayos de fraccionamiento de ACs y ésteres etílicos (FAEE por su sigla en inglés, Fatty Acids Ethyl Esters) utilizando CO<sub>2</sub> líquido como solvente a baja temperatura. Cabe destacar que cualquier proceso de separación presenta bajo rendimiento cuando las mezclas a fraccionar son viscosas, como las estudiadas en esta tesis. En tal sentido, el uso de gases comprimidos presenta la ventaja adicional de reducir notablemente dicha propiedad, permitiendo, no sólo operar de forma eficiente a temperatura ambiente, sino incluso a temperaturas inferiores.

Además de estudiarse el fraccionamiento experimental con diversos diseños internos del equipo, se desarrolla un modelo cinético de extracción para simular e interpretar los resultados alcanzados. Dicho modelo requiere evaluar solubilidades de equilibrio, que se estiman con el modelo a contribución grupal GCA-EoS, en su versión revisada para mezclas asimétricas [21].

## 2. Unidad de Extracción Líquido - Líquido de Alta Presión

La unidad desarrollada se basa en las tecnologías de extracción descriptas en la introducción, Soxhlet y Gregar, con el fin de fraccionar y/o concentrar mezclas líquidas con alto contenido de componentes de baja volatilidad. Este equipo, además de permitir obtener datos termodinámicos útiles para el diseño de un fraccionamiento continuo en escala, resulta de interés como una herramienta analítica para concentrar sustratos líquidos, a fin de determinar mediante cromatografía gaseosa la concentración de componentes minoritarios. En consecuencia, representa una unidad prometedora a escala preparativa para ser aplicada a mezclas viscosas, termolábiles y con componentes de baja volatilidad, como los productos bajo estudio en esta tesis.

El equipo consta de dos partes principales, una celda de extracción de vidrio y una cámara de alta presión. La celda es una modificación de una celda Soxhlet que permite realizar extracciones LL, como ocurre en el extractor Gregar. Sin embargo, a diferencia de este último, la unidad presenta la capacidad de operar en forma autónoma una vez efectuada la carga, ya que en forma similar a la operación de un Soxhlet convencional, el número de ciclos de extracción deseados se realiza de forma continua mediante un brazo sifón, sin necesidad de utilizar bombas externas, simplificando la operación con gases condensados a alta presión. La modificación respecto de la unidad de extracción Soxhlet convencional, que colecta el extracto de cada etapa por el fondo de la celda, consiste en la prolongación del brazo de reflujo lateral hacia el interior de la cámara de vidrio, permitiendo la transferencia de una única fase (la liviana) al balón de recuperación de extracto.

En la Figura 6.2 se presenta el extractor de vidrio modificado, con el balón de recuperación de extracto conectado en la zona inferior.

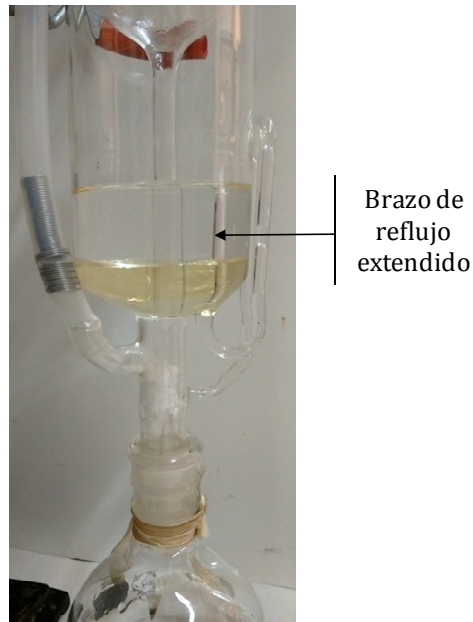


Figura 6.2: Unidad de extracción de vidrio modificada.

La Figura 6.3 muestra un esquema del equipo completo, mientras que la Figura 6.4 presenta una fotografía del equipo, en cuyo interior se ubica la unidad de extracción de vidrio y el balón de recuperación.

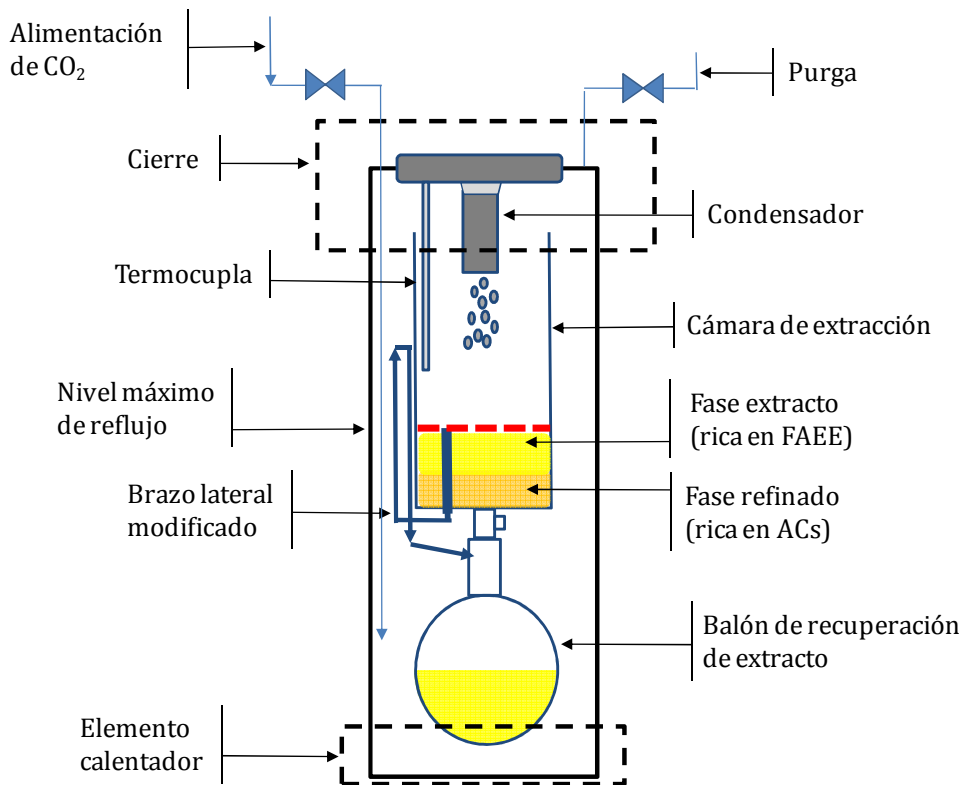


Figura 6.3: Diagrama del sistema completo para extracción LL a alta presión.

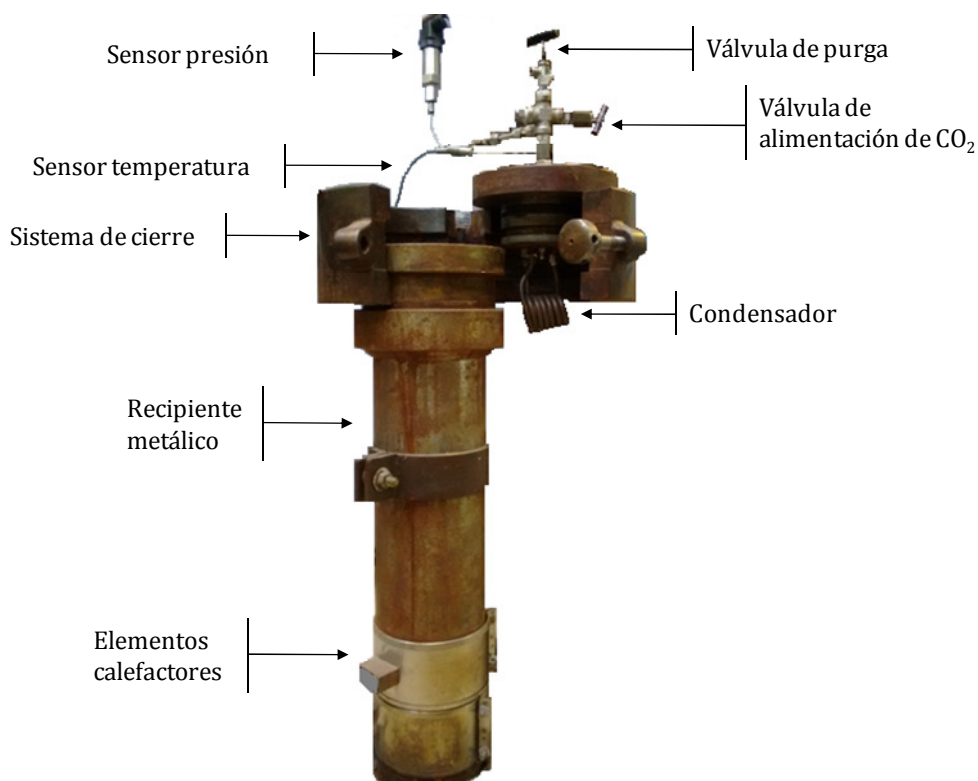


Figura 6.4: Fotografía del equipo de extracción de alta presión.

La cámara de alta presión es un recipiente de acero al carbono (4000 ml de capacidad, 100 mm de diámetro interno, 20 mm de espesor de pared en la sección media y 40 mm en la sección superior) con cabezal plano y un sistema de cierre y apertura rápida manual con sello dinámico Polypack tipo B para alta presión. La presión y temperatura máximas admisibles de la cámara son de 200 bar y 423 K respectivamente.

En analogía con un extractor Soxhlet con reciclo, el solvente se recircula internamente mediante la operación de elementos de calefacción externos (ubicados en la parte inferior) y un condensador interno (zona superior del equipo). Este sistema de enfriamiento consiste en un condensador en espiral que se encuentra alojado en la tapa de la cámara. Por último, la cámara de alta presión cuenta con dos válvulas para la purga y carga del solvente (válvulas aguja de bloqueo de acero inoxidable 316, con conexiones de 1/8" de pulgada), respectivamente. La operación de carga se realiza desde el tubo de almacenamiento de CO<sub>2</sub>, a través de una línea de 1/8" de pulgada de diámetro nominal.

En una experiencia típica, 50 g de la mezcla oleosa son cargados en el extractor de vidrio antes de colocarlo dentro de la cámara de alta presión. Luego de cerrar la cámara, esta se purga mediante alimentación de CO<sub>2</sub> a través de la línea de carga de solvente y posterior apertura de la válvula de purga. Luego, se cargan 750 g de CO<sub>2</sub> para presurizar el equipo y 280 g adicionales de CO<sub>2</sub> líquido dentro del extractor de vidrio.

El solvente es recirculado dentro del equipo mediante el encendido de los sistemas de enfriamiento y calentamiento. Los vapores de CO<sub>2</sub> presentes en el balón de contención de la fase extracto, ubicado en la parte inferior de la cámara, ascienden a través del equipo hasta alcanzar el sistema de enfriamiento en la zona superior. El solvente condensado cae dentro del extractor de vidrio, generando una etapa de extracción con solvente puro. Sucesivos ciclos resultan en una extracción de múltiples etapas en flujo cruzado. El solvente parcialmente miscible con la mezcla oleosa a fraccionar genera la aparición de dos fases líquidas: el refinado, o fase pesada, y el extracto, o fase liviana.

Una vez que el nivel de líquido en el extractor alcanza la altura del brazo lateral, la fase superior es transferida por dicho brazo al balón inferior mediante sifón. La altura del brazo interno tiene como objetivo evitar el reflujos de la fase pesada, rica en ACs. Esta característica de vaciar la cámara de extracción etapa a etapa es la principal diferencia respecto del extractor tipo Gregar, en el cual la cámara permanece llena durante toda la extracción. Una vez realizado el sifón, los vapores de solvente provenientes del balón de condensado continúan elevándose hasta llegar al condensador, y nuevamente el solvente cae a la cámara de extracción en forma de gotas, repitiéndose el ciclo de extracción.

El número de ciclos realizados durante el proceso de fraccionamiento se determinada por el registro de temperaturas dentro de la cámara de extracción. Para ello se ubica una termocupla dentro del extractor de vidrio, al mismo nivel que el brazo de sifón lateral, como muestra la Figura 6.3. La termocupla registra una diferencia de temperatura de

aproximadamente 2 K cuando es alcanzada por la fase líquida liviana ascendente. En la Figura 6.5 se muestra el registro de temperaturas de una corrida típica.

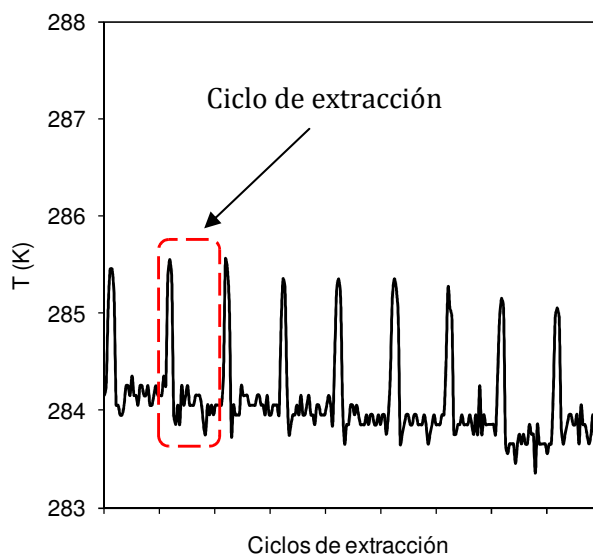


Figura 6.5: Registro de temperatura para una corrida de fraccionamiento.

Como se explicó anteriormente, el proceso descrito se aproxima a una extracción continua de múltiples etapas en flujo cruzado, con la capacidad de realizar tantos ciclos de extracción como la muestra permita, antes de ser completamente disuelta en  $\text{CO}_2$ . La eficiencia de cada etapa se evaluará en los ensayos a continuación sobre la base de comparar las etapas experimentales con etapas ideales de equilibrio. Se realizaron diversas experiencias de extracción modificando el número de ciclos o etapas de extracción efectuadas y manteniendo constantes las condiciones de presión y temperatura.

Los resultados de la configuración original muestran una baja eficiencia por etapa de extracción, por lo que se hicieron modificaciones a la celda para mejorar la transferencia de masa. En primer lugar se incorporó un embudo colector del condensado que inyecta el mismo en el fondo de la celda para que el  $\text{CO}_2$  burbujee a través de la fase refinada. En ausencia del embudo, el  $\text{CO}_2$  cae en forma de gotas sobre la mezcla, teniendo contacto sólo en una capa superior de la muestra líquida. El uso de una guía hacia el fondo del extractor



para el solvente fresco fue propuesta en la celda Gregar [16], para extracciones LL en las que el solvente presente una densidad menor a la de la muestra a tratar.

Como se mostrará a continuación, la modificación mejora notablemente la eficiencia de extracción. Sin embargo, con el objetivo de alcanzar etapas ideales de equilibrio, en ensayos subsiguientes se incorpora en la celda de extracción un lecho de esferas de vidrio de 1 mm de diámetro con el objetivo de aumentar la altura de transferencia e incrementar el recorrido medio de las burbujas de CO<sub>2</sub> en la columna de líquido. Ambas modificaciones permitieron alcanzar una buena eficiencia de extracción por etapa.

La Figura 6.6 A y B muestran fotografías del extractor de vidrio ampliado, con ambas modificaciones realizadas a la celda de extracción.

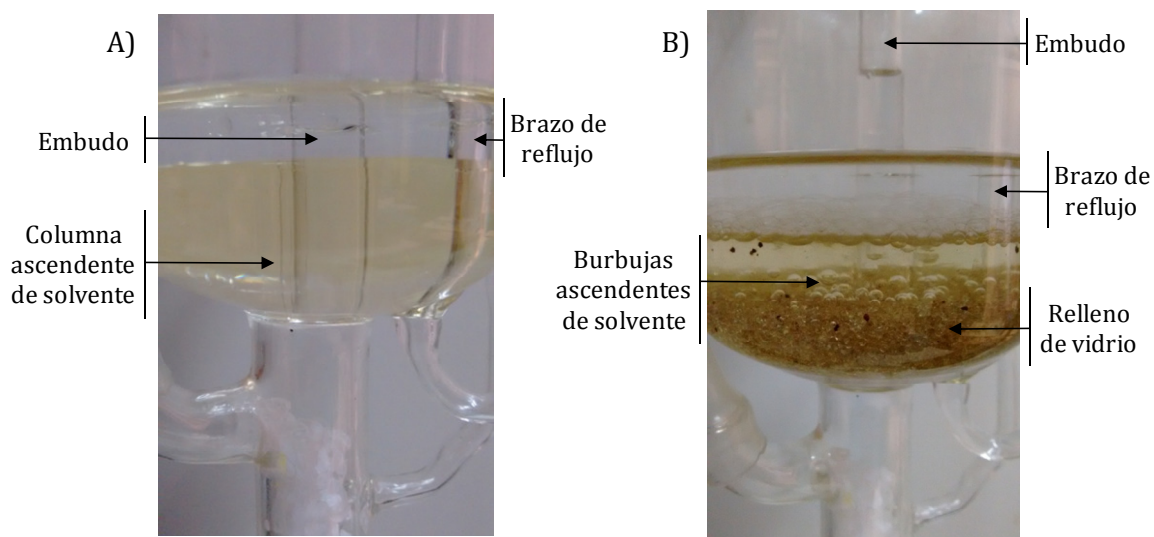


Figura 6.6: Ampliación de extractor de vidrio modificado. A) Incorporación del embudo, B) incorporación del lecho de esferas de vidrio de 1 mm.

Con el objetivo de evaluar la reproducibilidad de la técnica experimental propuesta, se desarrolló por triplicado un fraccionamiento de diez ciclos de extracción, equivalentes a un consumo de 23 g CO<sub>2</sub>/g FAEE<sup>0</sup>. Este estudio mostró desviaciones estándares del orden de un 1% para la fase extracto y 1.2% para la fase refinado.

### 3. Modelos

En esta sección se describen los modelos termodinámico y de cinética de extracción que permitirán luego simular los ensayos realizados.

#### 3.1. Modelo Termodinámico GCA-EoS

Para modelar el equilibrio de fases del sistema bajo estudio se utiliza la ecuación de estado a contribución grupal con asociación, GCA, descrita en el Capítulo 3. Los compuestos involucrados en este estudio corresponden a mezclas de FAEE, ACs y el solvente CO<sub>2</sub>. El estudio de fraccionamiento realizado se llevó a cabo bajo condiciones de CO<sub>2</sub> líquido, en la cercanía de su punto crítico. Es importante destacar que la GCA desde sus orígenes ha sido aplicada al desarrollo de procesos supercríticos, lo que sienta las bases de un modelo ajustado con especial atención en la región crítica. Numerosos trabajos muestran la capacidad de este modelo para describir equilibrio multifásico de sistemas asimétricos. Como fue presentado en el Capítulo 3, el modelo seleccionado cuenta con la capacidad para representar correctamente el comportamiento de fases del tipo de compuestos bajo estudio [22].

Lamentablemente no hay suficientes datos experimentales de equilibrio de DG como para ajustar sus parámetros de forma rigurosa. En consecuencia, la mezcla de ACs se representa en este trabajo como MG puro, asumiendo que MG y DG se comportan de forma similar. Datos experimentales medidos por Nilsson y col. [23] confirman que la solubilidad de MG y DG en CO<sub>2</sub> supercrítico es semejante. A 323 K reportan que la solubilidad de MG en CO<sub>2</sub> aumenta desde 0.22% a 151 bar hasta 0.72% a 241 bar, en tanto la de DG se incrementa de 0.16% a 0.79% bajo iguales condiciones de presión y temperatura. Por otra parte, dado que las mezclas estudiadas son el producto de la transesterificación de aceite de girasol con alto contenido oleico (GAO), los FAEE y MG se describen a partir de las propiedades de etil oleato (EO) y monooleína (MO) puros, compuestos para los que existen en la literatura datos de equilibrio.

Los parámetros de grupo puro y de interacción binaria requeridos para describir las mezclas de FAEE, ACs y CO<sub>2</sub>, se presentan en la Tabla 6.1, Tabla 6.2 y Tabla 6.3. Dichas tablas también reportan la referencia a trabajos previos donde fueron publicados.

Por otra parte, la Tabla 6.4 muestra las propiedades críticas y la conformación grupal de los compuestos estudiados. La temperatura y presión crítica ( $T_c$ ,  $P_c$ ) de los compuestos lipídicos fueron estimadas con el método a contribución grupal de Constantinou y Gani [24], diseñado especialmente para compuestos derivados de aceites vegetales.

Tabla 6.1: Parámetros de energía de grupo puro para GCA-EoS.

Grupo	$q_i$	$T_i^*$	$g_{ii}^*$	$g_{ii}$	$g''_{ii}$	Referencia
CH <sub>2</sub> OH/CHOH	1.124/0.904	512.6	787954	-0.3654	0	[21]
CH=CH	0.867	600	403590	-0.7631	0	[25]
CO <sub>2</sub>	1.261	304.2	531890	-0.578	0	[26]

Tabla 6.2: Parámetros de energía de interacción binaria para GCA-EoS.

Grupo i	Grupo j	$k_{ij}^*$	$k'_{ij}$	$\alpha_{ij}$	$\alpha_{ji}$	Referencia
CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OH/CHOH	0.987	0	0	0	[20]
	CH=CH	1	0	0	0	[25]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> COO	0.869	0	0	0	[25]
	CO <sub>2</sub>	0.98	0.15	0	0	[20]
CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> COO	1.5	0.646	0	0	[20]
	CO <sub>2</sub>	0.93	0.15	0	0	[20]
CH <sub>2</sub> COO	CH <sub>2</sub> OH	0.905	0	0	0	[20]
	CHOH	0.905	0	0	0	[20]
	CH=CH	1.006	0	-0.876	-0.876	[25]
	CO <sub>2</sub>	1.115	0.094	-1.615	-1.615	[25]
CH <sub>2</sub> OH	CH=CH	1	0	0	0	[20]
	CO <sub>2</sub>	0.98	-0.01	0	0	[20]
CHOH	CH=CH	0.816	0	0	0	[20]
	CO <sub>2</sub>	0.98	-0.01	0	0	[20]
CH=CH	CO <sub>2</sub>	0.948	0	0	0	[25]

Tabla 6.3: Parámetros de auto-asociación y asociación cruzada para GCA-EoS.

		Auto-asociación		Referencia
i		$\varepsilon_{ii}$ (K)	$\kappa_{ii}$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	
OH		2480	0.735	[27]
		Asociación cruzada		
i	j	$\varepsilon_{ij}$ (K)	$\kappa_{ij}$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	
OH	CH <sub>2</sub> COO	2200	0.91	[27]

Tabla 6.4: Propiedades críticas y conformación grupal.

Compuesto	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$d_c$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH=CH	CH <sub>2</sub> COO	CH <sub>2</sub> OH	CHOH	CO <sub>2</sub>
Etil Oleato	751.7	10.69	8.15*	2	14	1	1	-	-	-
Monooleína	829	10.42	8.5*	1	14	1	1	1	1	-
CO <sub>2</sub>	304.12	73.77	3.129	-	-	-	-	-	-	1

\* $d_c$  estimados con la correlación de Espinosa [28], en el caso de EO levemente modificado para mejorar el ajuste de datos de equilibrio CO<sub>2</sub> + EO (valor correlación 8.127).

### 3.2. Equilibrio de Fases de Mezclas Binarias con CO<sub>2</sub> y Productos de Reacción

El comportamiento del equilibrio de fases del sistema CO<sub>2</sub> + EO fue medido por Bharath y col. [29] en el rango de temperaturas de 313 a 333 K. Estos datos mostraron miscibilidad completa a 313 K y presiones superiores a 155 bar (ver Figura 6.7). La correlación del modelo verifica este comportamiento con una desviación relativa promedio de 7% y 0.6% en fase líquida y vapor, respectivamente. Esta figura también muestra la predicción del modelo a 298 K, temperatura subcrítica que presenta inmiscibilidad en la fase líquida. Lamentablemente no se encontraron datos de equilibrio a temperatura subcrítica para CO<sub>2</sub> + EO. Sin embargo, por analogía con hidrocarburos de alto peso molecular, el CO<sub>2</sub> debería presentar inmiscibilidad líquida con ésteres de ácidos grasos (sistema Tipo III [30]). Cabe destacar que Staby y Mollerup [31] reportan inmiscibilidad líquida en datos de equilibrio CO<sub>2</sub> + aceite de pescado a 285 K. Este aceite consiste en una mezcla de FAEE de ácidos grasos que tienen cadenas de carbonos poli-insaturadas entre C14 y C20.

Para la condición subcrítica de 298 K el sistema resulta homogéneo, para cualquier contenido de EO, a presiones mayores a los 140 bar. A esta temperatura y 64.8 bar

(equilibrio líquido-líquido-vapor LLV) puede observarse una solubilidad de EO en  $\text{CO}_2$  de aproximadamente un 6% en peso. Esta predicción muestra que el solvente tiene mayor capacidad de disolver EO en estado líquido, incluso a presiones moderadas, que en estado supercrítico. El modelo GCA predice un comportamiento global Tipo III para el sistema  $\text{CO}_2$  + EO (ver Figura 6.8), según la clasificación de Van Konynenburg y Scott [32].

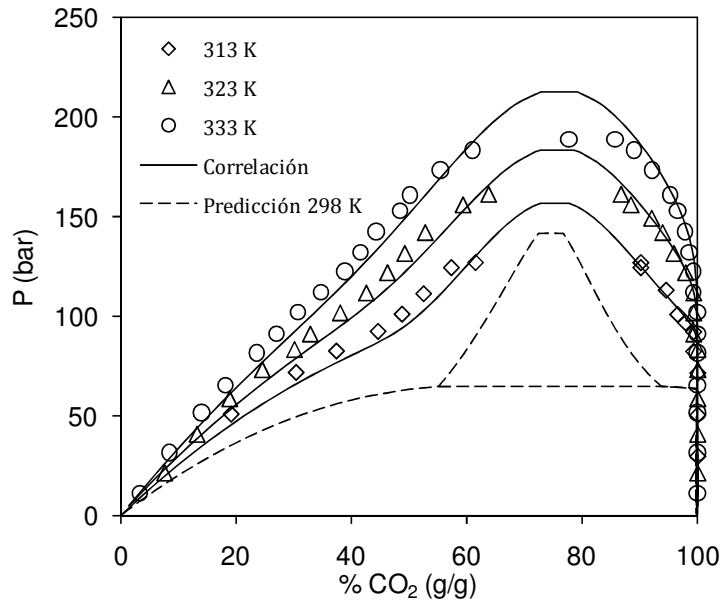


Figura 6.7: Comportamiento de fases de  $\text{CO}_2$  + EO. Datos experimentales [29]. Correlación y predicción con GCA-EoS.

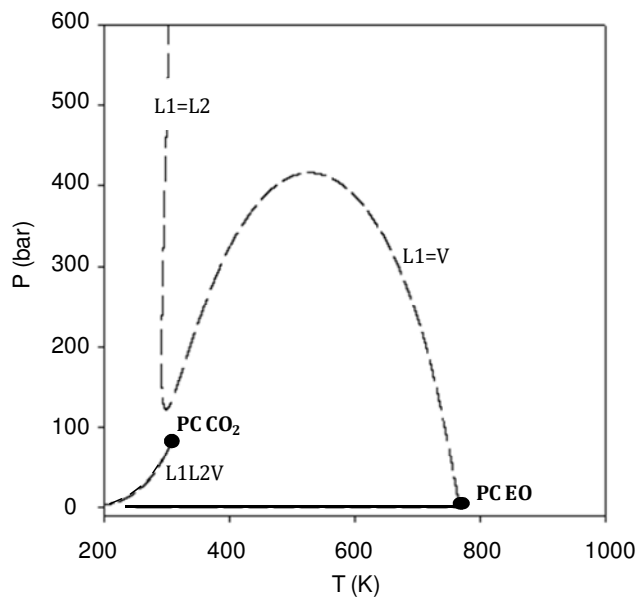


Figura 6.8: Diagrama global del sistema  $\text{CO}_2$  + EO. Predicción con GCA-EoS.

En cuanto al comportamiento de fases del sistema  $\text{CO}_2 + \text{MO}$ , Soto y col. [20] modelaron con la GCA el comportamiento de datos experimentales reportados en literatura. La Figura 6.9 muestra que el modelo representa el equilibrio entre fases de este binario correctamente. También se visualiza en la figura la importante inmiscibilidad que presentan ambos compuestos a presiones por debajo de 150 bar. Para facilitar la visualización del comportamiento mencionado se presenta la zona de alto contenido de  $\text{CO}_2$  ampliada.

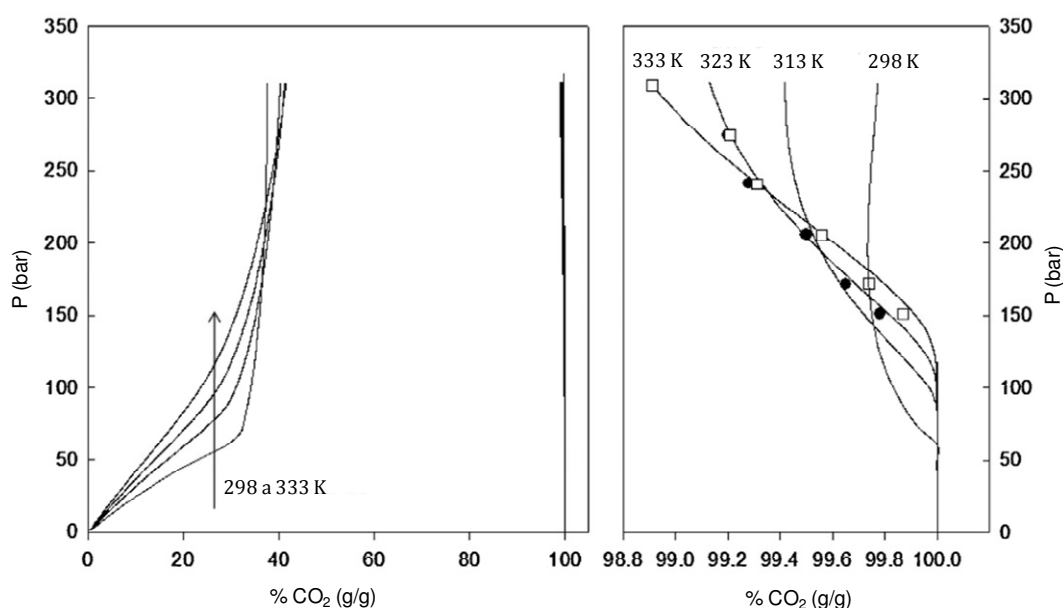


Figura 6.9: Comportamiento de fases de  $\text{CO}_2 + \text{MO}$  [20]. Datos experimentales [23]. Predicción con GCA-EoS.

Este binario  $\text{CO}_2 + \text{MO}$  también muestra inmiscibilidad en fase líquida a temperaturas por debajo de la temperatura crítica del  $\text{CO}_2$ . Las predicciones del modelo indican que a 298 K y 75 bar la solubilidad del MO en la fase  $\text{CO}_2$  es de 0.013% en peso. Mientras que a presiones superiores, la solubilidad aumenta desfavorablemente, alcanzando valores de 0.16% en peso a 200 bar.

Al igual que el binario  $\text{CO}_2 + \text{EO}$ , este sistema presenta un comportamiento de fases tipo III (ver Figura 6.10). Como consecuencia de la naturaleza polar y el alto peso molecular de la MO [33], la región de inmiscibilidad se amplía notablemente siendo necesarias presiones muy elevadas para alcanzar la homogeneidad de fases.

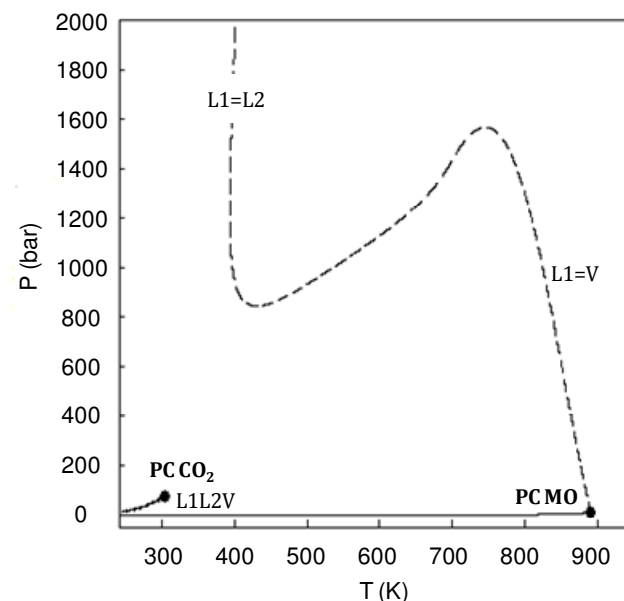


Figura 6.10: Diagrama global del sistema  $\text{CO}_2 + \text{MO}$ . Predicción con GCA-EoS.

El sistema ternario  $\text{CO}_2 + \text{EO} + \text{MO}$  presenta un comportamiento de equilibrio trifásico LLV, de acuerdo a la predicción con el modelo GCA. En la Figura 6.11 se muestra la variación de las concentraciones de las fases líquidas en equilibrio a 283 K, en presencia de una fase vapor compuesta sólo por  $\text{CO}_2$ . Para la construcción de este diagrama inicialmente se predijo la composición de equilibrio LLV del sistema binario  $\text{CO}_2 + \text{EO}$ . De acuerdo a la regla de las fases, un sistema binario muestra equilibrio trifásico a una determinada temperatura para un único valor de presión. En consecuencia, este binario muestra el equilibrio LLV a 45.1 bar. Luego se realizan diferentes predicciones del equilibrio para el sistema ternario, aumentando el contenido de MO en la mezcla hasta llegar a reproducir el equilibrio LLV del sistema  $\text{CO}_2 + \text{MO}$  a 45.9 bar. La GCA predice en la zona heterogénea una composición máxima de EO de 11% en peso en  $\text{CO}_2$ , que disminuye con el incremento del contenido de MO en la mezcla ternaria.

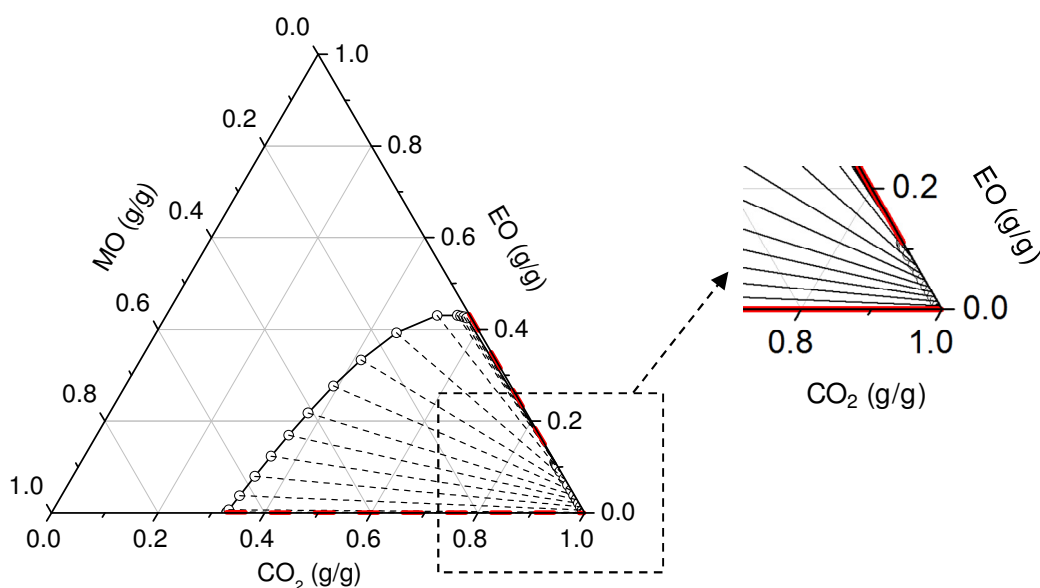


Figura 6.11: Predicción con GCA-EoS del sistema ternario  $\text{CO}_2 + \text{EO} + \text{MO}$  a 283 K y presión de LLV.

A partir del estudio presentando en referencia al comportamiento de fases de los sistemas binarios y el sistema ternario de interés, se muestra la factibilidad de realizar el fraccionamiento de los productos de reacción. Esto se debe, en resumen, a la miscibilidad parcial LL que presenta el sistema multicomponentes a temperaturas menores a la temperatura crítica del  $\text{CO}_2$ , y a que la solubilidad de la MO en la fase líquida liviana resulta muy baja en comparación con la concentración de EO que presenta dicha fase extracto, otorgando selectividad al solvente. Además, Soto y col. [20] observaron una rápida separación de las fases líquidas al poner en contacto el solvente  $\text{CO}_2$  con una mezcla de ésteres y ACs lo que promueve la factibilidad desde el punto de vista técnico.

La Figura 6.11 también permite analizar el comportamiento básico del proceso de extracción a flujo cruzado. Por ejemplo, en un primer ciclo de extracción se pone en contacto 50 g de mezcla de productos de reacción, conteniendo un 80% en peso de EO, con 250 g de  $\text{CO}_2$  líquido, a 283 K. Al alcanzar el equilibrio, esta mezcla por su composición global (13% EO, 3% MO, y 84%  $\text{CO}_2$ ) presenta una fase líquida liviana rica en solvente, con una concentración de aproximadamente 7% de EO y un contenido menor a 0.01% de ACs.



La fase refinado presenta un contenido del 30% en peso de ACs, en base libre de solvente. Para incrementar la pureza de esta fase en ACs, son necesarias más etapas de equilibrio en las cuales el refinado se pone en contacto con solvente fresco, en ciclos de extracción sucesivos.

### 3.3. Modelo Cinético de Extracción

Se modeló la unidad de alta presión para estudiar el rendimiento de extracción y selectividad durante el fraccionamiento. Básicamente, el modelo considera las etapas de equilibrio LL que tienen lugar en el proceso, corregidas por limitaciones a la transferencia de masa a fin de representar correctamente las concentraciones experimentales de FAEE y ACs en las fases refinado y extracto. El modelo se basa en los trabajos de Patricelli y col. [34] y Sovová [35], en los que se consideran dos mecanismos durante la extracción: lavado y difusión. Sovová [35] presenta el balance de materia diferencial en la extracción de productos naturales de una matriz vegetal sólida, utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico. En este modelo, se introduce el concepto de células rotas e intactas a fin de modelar la reducción repentina del rendimiento de la extracción, presente especialmente en el procesamiento de aceites vegetales. En este sentido, el proceso de extracción se divide en dos regiones, una primer zona con transferencia de masa elevada, asociada con la disolución del aceite puro en el solvente, y una segunda zona con mayor resistencia a la transferencia de masa, relacionada con una extracción regida por mecanismos difusivos. En esta tesis también se definen dos regiones de extracción diferenciadas por la resistencia a la transferencia de masa de FAEE. El primer período considera velocidades de extracción elevadas, asociadas con coeficientes de transferencia  $k_{FAEE_1}$ , debido al contacto directo entre FAEE y el solvente fresco. El segundo período se presenta una vez avanzada la extracción, en el que la fase parcialmente refinada se encuentra concentrada en ACs. En esta etapa el coeficiente de transferencia de masa ( $k_{FAEE_2}$ ) disminuye considerablemente en función de la reducción en la cantidad de sustratos solubles (FAEE) en contacto con el CO<sub>2</sub> líquido.

Claramente existen diferencias físicas y fenomenológicas entre la propuesta de Sovová y la tecnología de fraccionamiento presentada en este capítulo, asociadas con la naturaleza de los sustratos y la configuración del equipo. Entre estas diferencias se encuentra el desarrollo del modelo sobre una matriz sólida por parte de Sovová, en comparación con el tratamiento de mezclas líquidas en esta tesis. Además, el modelo de literatura plantea los correspondientes balances de masa a partir de un flujo de solvente semi-continuo a diferencia del flujo cruzado utilizado en este capítulo. Estas diferencias fueron contempladas en el desarrollo del modelo de transferencia de masa propuesto, de acuerdo a las ecuaciones descriptas en el Anexo 4. La Figura 6.12 muestra el algoritmo de cálculo del balance de materia utilizado para ajustar los coeficientes de transferencia de materia del modelo de fraccionamiento LL utilizando la GCA para el cálculo del equilibrio correspondiente a cada etapa de extracción.

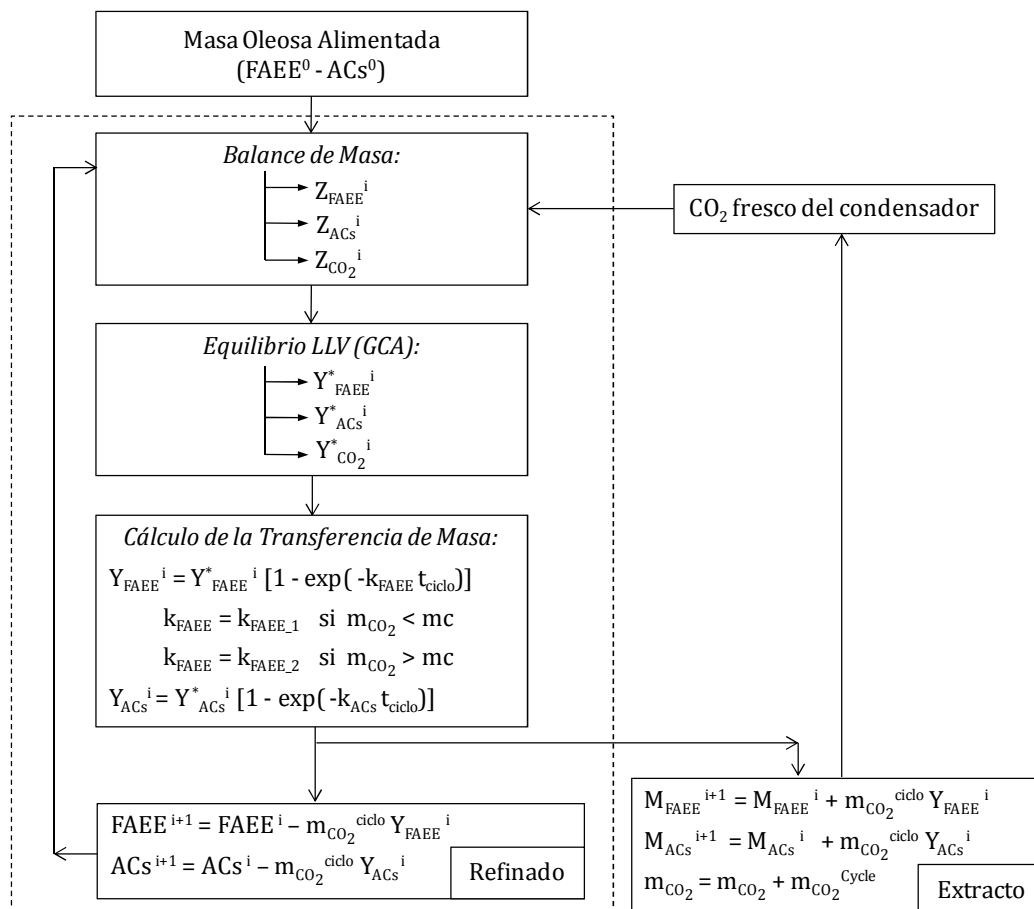


Figura 6.12: Algoritmo de cálculo para la extracción LL.

El modelo de transferencia de masa se presenta de forma simplificada a través de la funcionalidad de la composición de la fase extracto de cada especie  $k$  en la etapa  $i$  ( $Y_k^i$ ) con los coeficientes de transferencia de ACs ( $k_{ACs}$ ) y FAEE ( $k_{FAEE}$ ). Este algoritmo también representa el cálculo de la extracción desarrollada en sucesivas etapas de equilibrio, al considerar que los coeficientes de transferencia de ambas especies son lo suficientemente grandes como para anular el término de la resistencia a la transferencia.

## 4. Materiales y Métodos

### 4.1. Materiales

La mezcla oleosa de FAEE y ACs a fraccionar fue obtenida por transesterificación parcial de aceite GAO con etanol supercrítico. Este es un aceite comercial producido a partir de semillas híbridas facilitadas por Dow Agrosiencas, Bahía Blanca, Argentina. El perfil de ácidos grasos del aceite vegetal utilizado es de aproximadamente un 87% en peso de ácido oleico (C18:1), 7% en peso de ácido palmítico (C16:0) y 6% en peso de ácido linoleico (C18:2).

Para la síntesis de la mezcla a fraccionar se utilizó un reactor tubular a escala banco, detallado en el Capítulo 2. Este equipo es operado a 578 K, 180 bar, con un caudal de alimentación de 9 g/min y relación molar de reactivos (etanol a aceite vegetal) 40:1. Las condiciones operativas fueron seleccionadas con el objetivo de co-producir FAEE y ACs, asegurando conversión completa de TG. La concentración de FAEE y ACs en el producto es de 89% y 11% en peso, respectivamente, determinada mediante cromatografía gaseosa.

Por otra parte, el etanol absoluto y el CO<sub>2</sub> (99.9% en peso) fueron comprados a Dorwil (Buenos Aires, Argentina) y Air Liquid (Buenos Aires, Argentina), respectivamente. Como estándares cromatográficos se utilizaron metil heptadecanoato (99.9% en peso), monooleína (99.9% en peso) y dipalmitín (99.9% en peso), comprados a Sigma-Aldrich (Buenos Aires, Argentina). Las muestras se trataron con reactivo silanizante MSTFA (N-

metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida) también comprado a Sigma-Aldrich, a fin de mejorar la detección de las especies MG, DG y TG. Como solvente cromatográfico se utilizó piridina, adquirida a Anedra (Buenos Aires, Argentina).

#### 4.2. Análisis de Cromatografía Gaseosa

El contenido de FAEE, MG y DG presentes en los productos de síntesis y en las diferentes corridas de extracción, fue analizado por cromatografía de gases en un GC – Varian Star 3400 CX. El equipo cuenta con un detector de ionización de llama (FID) acoplado y se utilizó una columna capilar J&W Scientific, modelo DB-5ht (15 m x 0.32 mm x 0.10  $\mu$ m). Las condiciones del horno y del detector fueron seleccionadas de acuerdo a la norma BS EN 14105:2003, con modificaciones para el análisis en conjunto de ésteres, MG y DG [36]. Las temperaturas del inyector y del detector son de 593 y 638 K, respectivamente. El programa de temperatura del horno consiste en un set inicial de 343 K durante un minuto, luego una rampa de 15 K/min hasta 453 K, una rampa de 7 K/min hasta 503 K, y una rampa de 10 K/min hasta 631 K, manteniendo esta temperatura durante cinco minutos.

La Figura 6.13 muestra, a modo de ejemplo, los cromatogramas de muestras de alimentación, fase extracto y fase refinado, una vez finalizada la extracción. Puede observarse que los ésteres eluyen aproximadamente a los 10 minutos de tiempo de residencia, los MG a los 16 minutos y los DG a los 26 minutos. Como se observa, la fase extracto permanece rica en ésteres, mientras que el refinado se concentra en ACs.

Previo al análisis de los productos de transesterificación, se remueve el etanol en exceso en un rota-evaporador a 343 K, bajo vacío y con una suave corriente de nitrógeno. El glicerol se separa por decantación una vez removido el etanol. La solución de análisis se prepara diluyendo 50 mg de esta mezcla libre de alcoholes en 5 ml de piridina. Finalmente, la muestra inyectada al cromatógrafo (2  $\mu$ l) se prepara con 0.2 ml de solución de análisis, 0.2 ml de piridina y 0.1 ml de reactivo silanzante. El mismo procedimiento se utiliza para el análisis de muestras de fase extracto y refinado obtenidas en el proceso de

fraccionamiento. Todos los análisis cromatográficos de este estudio se realizaron por triplicado y los resultados informados corresponden a los valores medios obtenidos, reportando desviaciones estándar promedio del 1%.

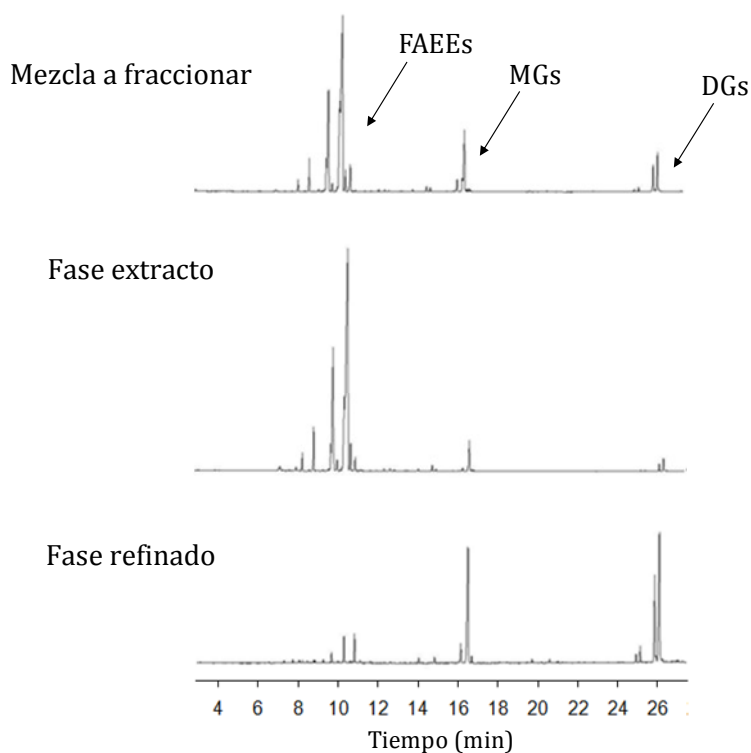


Figura 6.13: Cromatogramas asociados al fraccionamiento de mezclas de interés.

## 5. Resultados y Discusión

A continuación se discuten los resultados obtenidos en los ensayos de extracción, comparando el desempeño del equipo para las distintas configuraciones internas descritas. Las experiencias denominadas “Grupo 1” corresponden a los ensayos realizados con el equipo original, mientras que “Grupo 2” a aquellas en las que se utilizó el embudo para mejorar la transferencia de masa. El número de etapas de extracción se modificó en un rango de 3 a 118. El fondo del equipo es operado a 303 K mientras que el sistema de enfriamiento se mantiene en 278 K. Como resultado de estas condiciones de temperatura, la presión operativa del extractor resulta de 44.6 bar. La temperatura de

ebullición del CO<sub>2</sub> a dicha presión es 283 K, temperatura de operación de la cámara de extracción.

Los resultados de las extracciones se presentan en la Tabla 6.5 como contenido de ACs y FAEE en cada fase, en función de la cantidad total de solvente requerida (CO<sub>2</sub>/FAEE<sup>0</sup>) y del equivalente en número de etapas de extracción.

Tabla 6.5: Resultados ensayos de fraccionamiento. Concentración ACs y FAEE en fase refinado y extracto. X e Y representan la composición de refinado y extracto, respectivamente. (Base de cálculo másica).

	g CO <sub>2</sub> / g FAEE <sup>0</sup>	Nº Etapas	X <sub>ACs</sub> %	(/ACs) Refinado %	Y <sub>FAEE</sub> %	(/FAEE) Extracto %
Grupo 1	10.8	5	29.9	85.3	82.4	25.7
	39.8	17	52.8	94.0	96.8	68.8
	71.9	31	55.8	90.6	95.5	73.3
	95.8	42	60.4	93.4	96.9	77.2
	134.8	59	63.6	84.0	93.2	82.1
Grupo 2	6.7	3	27.6	99.6	99.9	67.0
	23.1	10	71.0	83.5	97.3	94.6
	23.1	10	73.2	89.4	98.2	94.7
	23.3	10	73.0	96.5	99.4	94.0
	24.7	11	64.8	90.0	98.7	93.8
	67.1	29	76.6	77.4	97.1	97.0
	90.1	39	86.7	76.5	97.1	98.5
	169.1	73	87.4	65.7	95.8	98.8
	267.0	116	97.0	10.3	89.8	99.96

La Tabla 6.6 reporta los coeficientes de transferencia de masa asociados al modelo de cinética de extracción, obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales. Como fue mencionado en la descripción de este modelo, se distinguen dos zonas de extracción para la especie FAEE a lo largo del proceso de fraccionamiento. La primera región se caracteriza por un nivel de extracción de FAEE elevado, la cual se extiende hasta aproximadamente los diez ciclos de extracción. En la segunda región, tal como indican las curvas de extracción, aumenta la resistencia a la transferencia de masa. Este efecto puede atribuirse a la reducción del volumen de la fase refinado durante el fraccionamiento, generando una disminución en el área de contacto entre el CO<sub>2</sub> fresco y el FAEE que permanece en el

refinado. El ajuste del modelo a los datos experimentales se presenta en las figuras a continuación, observándose en general una buena calidad de correlación.

Tabla 6.6: Coeficientes de transferencia de masa (cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>).

Grupo de ensayos	$K_{FAEE_1}$	$K_{FAEE_2}$	$K_{ACs}$
1	0.15	0.009	0.08
2	5.5	0.0035	0.035

La Figura 6.14 presenta las curvas de extracción acumulada de FAEE en función del solvente total utilizado (relación CO<sub>2</sub>/FAEE<sup>o</sup>). Los resultados también se reportan en función del número de ciclos de extracción realizados. Además se presenta la predicción obtenida con el modelo termodinámico GCA, asumiendo que cada etapa de extracción alcanza el equilibrio (línea continua) y las correlaciones del modelo cinético de cada configuración.

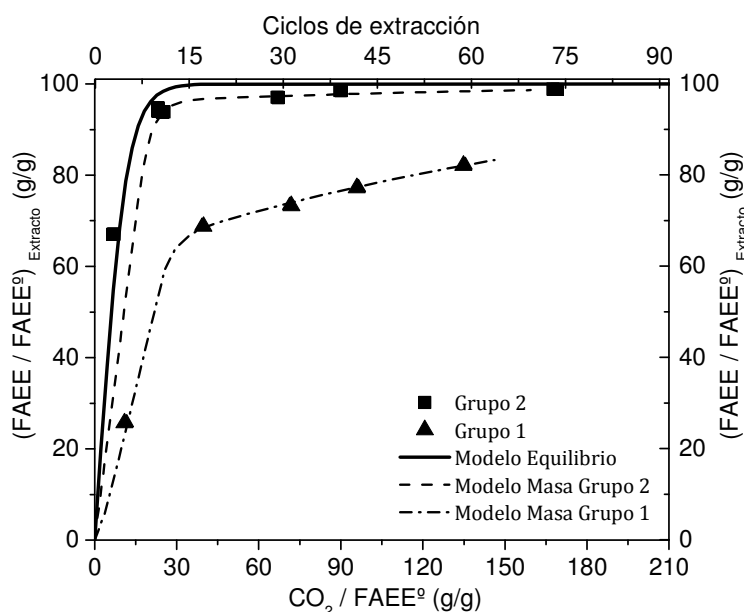


Figura 6.14: Curvas de extracción acumulada de FAEE vs. relación masa CO<sub>2</sub> a FAEE alimentado (CO<sub>2</sub> / FAEE<sup>o</sup>), y número de etapas.

En la configuración inicial, como se explicó anteriormente, la fase líquida de refinado permanece en el fondo del extractor de vidrio (ver esquema del equipo en Figura 6.3) y,

por falta de agitación, el solvente fresco tiene un contacto deficiente con el refinado. Esto da lugar a una limitación importante en la transferencia de masa durante los ciclos de extracción. La incorporación del embudo dentro de la cámara de extracción mejora notablemente el contacto entre el sustrato y el solvente (ver Figura 6.14). Consecuencia lógica de burbujear el CO<sub>2</sub> fresco por el fondo del extractor, ya que agita ambas fases en contacto. En veinte ciclos de extracción, con el equipo original se recupera un 70% en peso de FAEE, en tanto que la configuración con el embudo logra recuperar un 95% de FAEE. Cabe destacar que el modelo termodinámico predice un máximo de extracción, en veinte etapas de equilibrio ideal, de 98% del FAEE alimentado.

En la Figura 6.15 se presenta la concentración de ACs en la fase refinado obtenida para cada corrida de fraccionamiento, en función del número de etapas o su equivalente en cantidad de solvente consumido. Al igual que en la figura anterior, se muestran las curvas de extracción asociadas con el modelo en condiciones de equilibrio y con limitaciones al transporte de materia.

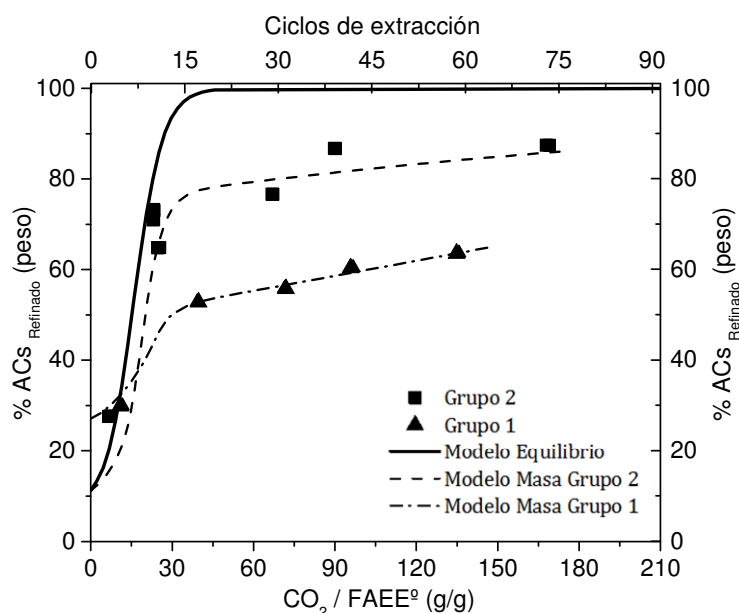


Figura 6.15: Concentración de ACs en refinado vs. relación masa CO<sub>2</sub> a FAEE alimentado (CO<sub>2</sub> / FAEE<sup>o</sup>), y número de etapas.



Según predicciones de la GCA, a partir de veinte ciclos de extracción la composición de los productos permanecería prácticamente constante. La simulación indica que sería posible obtener una fase refinado con un contenido de 99.6% en peso de ACs. Sin embargo, los resultados experimentales muestran que, en veinte etapas, la configuración original del equipo logra sólo un 50% en peso de ACs, mientras que la incorporación del embudo aumenta la concentración del refinado a un 75% en peso de ACs. Es importante tener presente que la muestra procesada tiene ACs en cantidad minoritaria (11% en peso), razón por la cual la masa de fase refinado final es pequeña (~ 5 g). Esto quiere decir que la baja pureza no tiene que ver con una mala selectividad del solvente, sino que estaría relacionada con el bajo contenido de ACs en la muestra oleosa, haciendo nuevamente que el área de contacto con el solvente al final de la extracción sea deficiente. Para verificar esta hipótesis se realiza un ensayo de fraccionamiento alimentando a la celda 80 g de muestra en lugar de 50 g. En veintitrés ciclos de extracción se alcanza una composición de ACs en el refinado de 87%, a pesar de representar una cantidad pequeña de refinado.

La Figura 6.16 presenta la recuperación de ACs en el refinado, utilizando el equipo con configuración interna mejorada. Como puede observarse los resultados experimentales indican mayor recuperación de ACs en el refinado que lo predicho por la GCA en etapas ideales de equilibrio. Esto se desprende del hecho que los ACs disueltos en el extracto no alcanzan el valor de equilibrio (ver Figura 6.15). Respecto del comportamiento del modelo de equilibrio, cabe destacar que la GCA predice un refinado con 99.6% de ACs para veinte etapas de extracción, esto significa que las etapas subsiguientes estarán extrayendo ACs hasta el agotamiento total del refinado como se ve en la Figura 6.16.

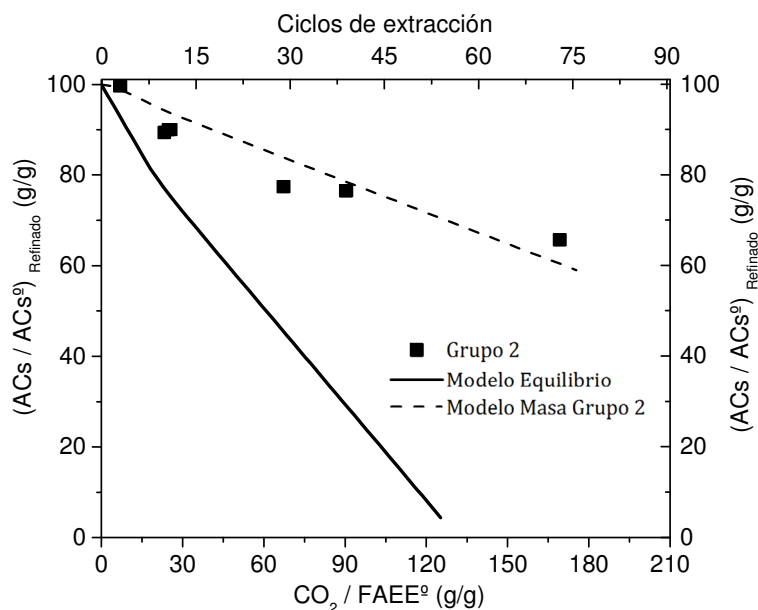


Figura 6.16: Recuperación de ACs en refinado vs. relación masa CO<sub>2</sub> a FAEE alimentado (CO<sub>2</sub> / FAEE°), y número de etapas.

La Tabla 6.6 muestra que para el “Grupo 2” de experiencias, el coeficiente de transferencia de masa asociado al FAEE es elevado en la región inicial de extracción ( $5.5 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ ), en la cual el sistema se encuentra cercano al comportamiento mostrado por etapas ideales de equilibrio (ver Figura 6.14 y Figura 6.15). Luego su valor se reduce en tres órdenes de magnitud ( $0.0035 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ ) en la segunda región, disminuyendo considerablemente la velocidad de extracción de FAEE como se muestra en las curvas de extracción discutidas.

A partir de los resultados presentados es posible afirmar que el sistema opera prácticamente en condiciones de equilibrio hasta diez ciclos de extracción, lo que equivale a un consumo aproximado de  $20 \text{ g CO}_2/\text{g FAEE}^\circ$ . La técnica de fraccionamiento propuesta en este capítulo puede ser utilizada de forma eficiente para concentrar la fase refinado hasta un 70% en peso de ACs, con una pérdida de este compuesto en la fase extracto del orden del 10% en peso. Además, este proceso también permite concentrar ésteres, logrando un extracto con contenidos mayores al 97% en peso. Cabe destacar que este producto se distingue de ésteres convencionales por estar libre de pigmentos y otros

componentes minoritarios, presentes comúnmente en los aceites vegetales, biodiésel y otros derivados.

Con el objetivo de mejorar el rendimiento de extracción, se agrega a la celda un lecho de esferas de vidrio de 1 mm de diámetro que aumente la altura de la muestra y el recorrido medio de las burbujas a través del refinado (mayor área efectiva de contacto). Para una muestra inicial de 50 g y una relación de 80 g CO<sub>2</sub>/g FAEE° (equivalente a treinta y cinco ciclos de extracción), se realizan cuatro ensayos de fraccionamiento con y sin lecho de esferas de vidrio. La Figura 6.17 compara los resultados en términos de la concentración de ACs en la fase refinado. La configuración 1 y 2 corresponden al diseño original y a la incorporación del embudo, respectivamente, sin relleno. Las configuraciones 3 y 4, además de tener el embudo, cuentan con un relleno de 73 g y 160 g de esferas de vidrio, respectivamente. También se comparan los resultados de la predicción de la GCA considerando etapas ideales de equilibrio.

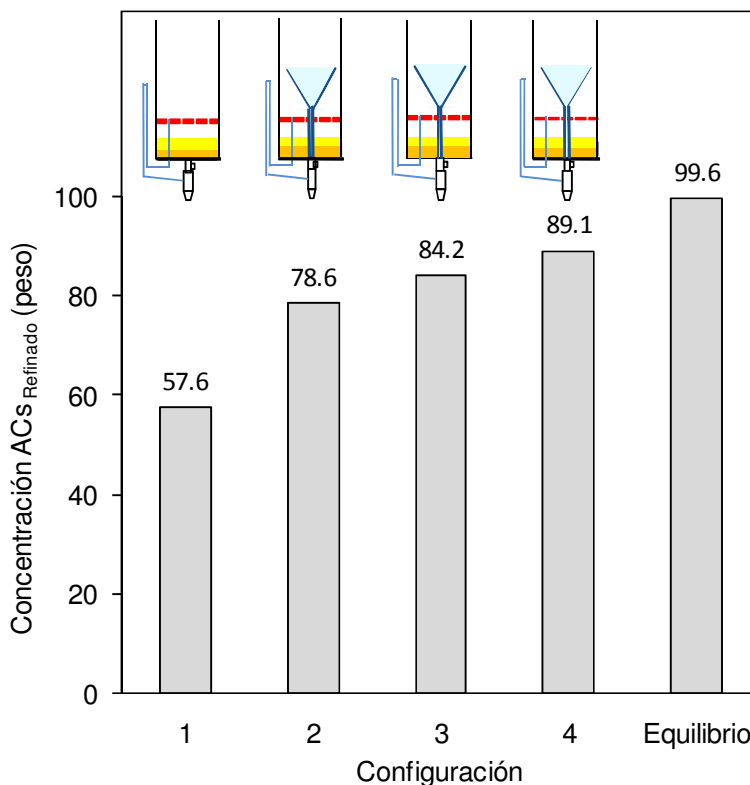


Figura 6.17: Concentración de ACs en refinado para diferentes configuraciones de proceso e igual consumo de solvente (80 g CO<sub>2</sub>/g FAEE°).

Los resultados obtenidos en las corridas 1 y 2 dejan nuevamente en evidencia la ventaja sustancial de utilizar un dispositivo que guíe el solvente al fondo del extractor, como fue discutido anteriormente. En particular, el uso del embudo de vidrio permite incrementar la concentración de ACs en el refinado desde un 58% a un 80%. Las últimas dos corridas muestran que el agregado de esferas de vidrio mejora el contacto de la mezcla líquida con el solvente, alcanzando una composición de ACs de 89% para la mayor altura de lecho.

Tal como se introdujo en este capítulo, Compton y col. [19] reportan un estudio experimental de extracción LL en una columna rellena de escala laboratorio trabajando a 298 K y 86.2 bar con un caudal de CO<sub>2</sub> de 1.5 ml/min. Los autores efectuaron el fraccionamiento de 2 g de una mezcla oleosa (70% de FAEE y 30% en peso de ACs) empleando una relación en masa de 36 g CO<sub>2</sub>/g muestra, y obtuvieron una fase extracto con 96% en peso de ésteres, mientras que los ACs alcanzaron un 98% en peso de pureza en la fase refinado.

Naturalmente un proceso de extracción en flujo cruzado requiere un mayor número de etapas respecto de una extracción a contracorriente. En consecuencia, la configuración propuesta en este capítulo no resulta adecuada para el procesamiento de grandes volúmenes como se efectúa a escala industrial. La metodología experimental desarrollada permite validar los modelos termodinámicos empleados en el estudio y corroborar la factibilidad técnica del proceso de extracción LL empleando CO<sub>2</sub> licuado. Los estudios muestran que, al reducir los problemas de transferencia de masa, es posible alcanzar altas concentraciones de ACs (90% peso) partiendo de mezclas iniciales de ACs con concentraciones menores al 15% en peso. Por consiguiente la operación en una columna rellena operada en forma continua en contracorriente, donde los problemas de transporte son menos importantes por el área de contacto de la columna, permitiría lograr concentraciones superiores al 98% de ACs.

La técnica de extracción a alta presión propuesta requiere una carga inicial de solvente importante, de casi 1 kg. Sin embargo, es posible reducir notablemente dicha cantidad con una cámara de alta presión de menor volumen. La cámara utilizada, disponible en el Laboratorio de Termodinámica, fue diseñada en escala banco para realizar extracciones Soxhlet a alta presión de un volumen importante de material sólido (hasta 2 kilos, dependiendo de la densidad del lecho). A pesar de esto, la tecnología propuesta resulta eficiente a escala preparativa, presentando bajo consumo total de solvente (debido al sistema de recirculación interna) y una operación autónoma una vez cerrada la unidad. Además, este sistema permite obtener productos libre de solvente, sin necesidad de tratamientos posteriores más que una simple despresurización de los productos de fraccionamiento. La metodología implementada es práctica y relativamente sencilla de trasladar a otros productos no volátiles y viscosos como bio-oils, bio-lubricantes y derivados. Además resulta una alternativa interesante a escala laboratorio para fraccionar, concentrar y analizar mezclas de productos de reacción obtenidos por procesos de transformación termoquímica de biomasa.

## **6. Conclusiones**

En este capítulo se estudia el fraccionamiento de mezclas de ACs y ésteres, específicamente FAEE, obtenidas mediante transesterificación supercrítica parcial. Los ensayos experimentales se llevan a cabo en un extractor de alta presión, adaptado para el procesamiento de muestras líquidas, operado bajo un régimen de flujo cruzado. En sintonía con los principios de la química verde, se propone utilizar CO<sub>2</sub> líquido como solvente, ya que presenta importantes ventajas sobre los solventes orgánicos convencionales. El diseño interno del equipo se optimiza sobre la base del rendimiento obtenido en distintos ensayos de fraccionamiento realizados sobre una mezcla con 11% de ACs. En tanto el equipo original permitió alcanzar un refinado con sólo 50% de ACs, la

incorporación a la celda de extracción de sistemas apropiados de flujo, agitación interna y relleno permitió concentrar el producto hasta un 89% de ACs.

En lo que refiere a la purificación industrial de ACs, los resultados muestran que el comportamiento termodinámico de la mezcla presenta una selectividad suficientemente elevada para alcanzar un producto de alta pureza mediante una extracción contracorriente de múltiples etapas. Basado en predicciones de la GCA, sería factible obtener ACs al 99.8% en siete etapas de equilibrio contracorriente usando CO<sub>2</sub> líquido a 298 K y 110 bar con un consumo de solvente de 7 kg CO<sub>2</sub>/kg de alimentación. Cabe destacar que a temperatura ambiente los MG puros son sólidos, sin embargo el CO<sub>2</sub> disuelto en los mismos los licua, permitiendo la operación eficiente de columnas de lecho empacado. Una despresurización controlada del refinado permitiría incluso diseñar un material particulado.

El equipo diseñado muestra buen potencial para ser utilizado a escala preparativa en el procesamiento de compuestos viscosos, termolábiles y de baja volatilidad relativa, ya que opera en condiciones de baja temperatura. Además una importante ventaja que presenta este proceso es el bajo consumo de solvente fresco. Esto se debe a que una vez cargada y cerrada la unidad, el solvente recircula de forma interna, permitiendo realizar el número deseado de ciclos de extracción, hasta alcanzar la pureza de producto requerida. Cabe destacar la simpleza de la unidad, que no emplea equipos auxiliares para bombear el reciclo.

## 7. Bibliografía

- [1] J. B. Lauridsen, "Food emulsifiers: Surface activity, edibility, manufacture, composition, and application," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 53, pp. 400–407, 1976.
- [2] W. Fischer, "Production of high concentrated monoglyceride," in *DGF-Symposium*, 1998.
- [3] R. A. Sheldon, "Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art," *Green Chem.*, vol. 7, pp. 267–278, 2005.
- [4] C. Capello, U. Fischer, and K. Hungerbühler, "What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents," *Green Chem.*, vol. 9, pp. 927–934, 2007.
- [5] P. Anastas and N. Eghbali, "Green Chemistry: Principles and Practice," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 301–312, 2010.
- [6] A. E. Andreatta, "Equilibrio entre Fases en el Procesamiento de Productos Naturales Renovables," Universidad Nacional del Sur, 2008.
- [7] P. E. Hegel, "Equilibrio entre Fases y Procesamiento de Aceites Vegetales con Fluidos Supercríticos," Universidad Nacional del Sur, 2007.
- [8] E. Reverchon, "Supercritical fluid extraction and fractionation related products," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 10, pp. 1–37, 1997.
- [9] E. Reverchon and I. De Marco, "Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 38, pp. 146–166, 2006.
- [10] E. Reverchon and I. De Marco, "Essential Oil Extraction and Fractionation Using Supercritical Fluids," in *Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds*, J. L. Martínez, Ed. CRC Press, Inc., 2007.
- [11] L. Soh, "Carbon Dioxide Solvent Applications in a Biorefinery," in *Green Technologies for the Environment*, S. O. Obare and R. Luque, Eds. Washington DC: American Chemical Society, 2014.
- [12] A. Mele, E. Feizlmayr, S. Abazi, H. Lentz, and R. Bauer, "The Continuous Extraction of Plants with Near Critical Liquid CO<sub>2</sub> under its Vapour-Liquid Equilibrium Conditions .," in *10th International Symposium on Supercritical Fluids*, 2012, no. 2.
- [13] W. G. Jennings, "Vapor-Phase Sampling," *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, vol. 2, pp. 221–224, 1979.
- [14] W. G. Jennings, R. H. Wohleb, and N. W. Wohlers, "High Pressure Soxhlet Extractor," 4265860, 1981.
- [15] J. L. Bernal, M. J. del Nozal, and J. J. Jiménez, "Use of A High-Pressure Soxhlet Extractor for the Determination of Organochlorine Residues by Gas Chromatography," *Chromatographia*, vol. 34, no. 9/10, pp. 468–474, 1992.
- [16] K. B. Anderson and J. S. Gregar, "Solid Liquid Extractor," D413678, 1999.
- [17] W. B. Jensen, "The Origin of the Soxhlet Extractor," *J. Chem. Educ.*, vol. 84, no. 12, pp. 1913–1914, 2007.
- [18] A. M. Escorsim, C. S. Cordeiro, L. P. Ramos, P. M. Ndiaye, L. R. S. Kanda, and M. L. Corazza, "Assessment of biodiesel purification using CO<sub>2</sub> at high pressures," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 96, pp. 68–76, 2015.
- [19] D. L. Compton, F. J. Eller, J. A. Laszlo, and K. O. Evans, "Purification of 2-Monoacylglycerols Using Liquid CO<sub>2</sub> Extraction," *J Am Oil Chem Soc*, vol. 89, pp. 1529–1536, 2012.
- [20] G. Soto, P. Hegel, and S. Pereda, "Supercritical production and fractionation of fatty acid esters and acylglycerols," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 93, pp. 74 – 81, 2014.
- [21] H. P. Gros, S. Bottini, and E. A. Brignole, "A group contribution equation of state for associating mixtures," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 116, no. 1–2, pp. 537–544, 1996.
- [22] S. B. Bottini, T. Fornari, and E. A. Brignole, "Phase equilibrium modelling of triglycerides with near critical solvents," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 158–160, pp. 211–218, 1999.
- [23] W. B. Nilsson, E. J. Gauglitz, and J. K. Hudson, "Solubilities of methyl oleate, oleic

- acid, oleyl glycerols, and oleyl glycerol mixtures in supercritical carbon dioxide," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 68, no. 2, pp. 87–91, 1991.
- [24] L. Constantinou and R. Gani, "New group contribution method for estimating properties of pure compounds," *AIChE J.*, vol. 40, no. 10, pp. 1697–1709, 1994.
- [25] S. Espinosa, T. Fornari, S. B. Bottini, and E. A. Brignole, "Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 23, no. 2, pp. 91–102, 2002.
- [26] H. P. Gros, S. B. Bottini, and E. A. Brignole, "High pressure phase equilibrium modeling of mixtures containing associating compounds and gases," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 139, no. 1–2, pp. 75–87, 1997.
- [27] A. E. Andreatta, R. Lugo, J.-C. de Hemptinne, E. A. Brignole, and S. B. Bottini, "Phase equilibria modeling of biodiesel related mixtures using the GCA-EoS model," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 296, no. 2, pp. 75–81, 2010.
- [28] S. Espinosa, S. Diaz, and E. A. Brignole, "Thermodynamic modeling and process optimization of supercritical fluid fractionation of fish oil fatty acid ethyl esters," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 6, pp. 1516–1527, 2002.
- [29] R. Bharath, H. Inomata, and K. Arai, "Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Ethyl Esters," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 50, pp. 315–327, 1989.
- [30] E. A. Brignole and S. Pereda, *Phase Equilibrium Engineering*. Oxford, Great Britain: Elsevier B.V., 2013.
- [31] A. Staby and J. Mollerup, "Solubility of fish oil fatty acid ethyl esters in suband supercritical carbon dioxide," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 70, no. 6, pp. 583–588, 1993.
- [32] P. H. Van Konynenburg and R. L. Scott, "Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures," *Philos. Trans. R. Soc.*, vol. 298, no. 1442, pp. 495–540, 1980.
- [33] N. A. Gañán, P. E. Hegel, S. Pereda, and E. A. Brignole, "Phase Equilibrium Engineering of supercritical extraction, fractionation and reactive processes," in *14th European Meeting on Supercritical Fluids; Marseille, France, 2014*.
- [34] A. Patricelli, A. Assogna, A. Casalaina, E. Emmi, and G. Sodini, "Fattori che influenzano l'estrazione dei lipidi da semi decorticati di girasole," *La Riv. Italiana Delle Sostanze Grasse*, vol. 56, pp. 136–142, 1979.
- [35] H. Sovová, "Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 33, no. 1, pp. 35–52, 2005.
- [36] *BS EN 14103:2003, Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ester and Linolenic Acid Methyl Ester Contents*. European Committee for Standardization (CEN): Brussels, Belgium, 2003.



# Capítulo 7. Purificación de Acilglicéridos con CO<sub>2</sub>

## Supercrítico

### 1. Introducción

Parte de los objetivos de esta tesis es evaluar la factibilidad de purificar acilglicéridos (ACs) usando gases comprimidos no contaminantes como solvente, en reemplazo de la destilación molecular que se lleva a cabo industrialmente. En el capítulo anterior se presentaron estudios experimentales usando CO<sub>2</sub> líquido, es decir, realizando extracciones a temperatura subcrítica. En esta segunda etapa se evalúa el uso de CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas. Esta evaluación no se puede hacer en el equipo presentado en el capítulo anterior dado que el mismo sólo permite extracciones con solvente condensados.

El uso de CO<sub>2</sub> supercrítico (scCO<sub>2</sub>) para fraccionar lípidos y derivados es un área altamente estudiada desde el origen de las tecnologías supercríticas como alternativa sustentable. Jerry King, un reconocido investigador en este área, muestra en su libro "Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry" [1] numerosas aplicaciones de scCO<sub>2</sub> en el contexto del procesamiento de grasas y aceites. Vinculado al objetivo de estudio de esta tesis, Crause y col. [2] también destacan las ventajas que presenta el fraccionamiento con scCO<sub>2</sub> de parafinas de distinto peso molecular, respecto de metodologías convencionales como destilación molecular y cristalización.

No son muchos los trabajos que se encuentran en literatura sobre la purificación de ACs con scCO<sub>2</sub>. Esto se debe a que normalmente el problema tecnológico requiere separarlos de aceites (vía de síntesis convencional), para los cuales el scCO<sub>2</sub> no es un buen solvente. Sahle-Demessie [3] estudió el efecto de la temperatura, presión y composición de la alimentación sobre el fraccionamiento de esta mezcla con scCO<sub>2</sub>. Para ello se utilizó una columna empacada de 2.4 metros de longitud, operada con un gradiente térmico

longitudinal. King y col. [4] también utilizaron este equipo, ampliando el estudio para un rango de presión de 172 a 344 bar y diferentes valores de caudal de solvente. Ambos trabajos alcanzaron niveles de pureza por encima del 90% en peso de monoglicéridos (MG) operando a 207 bar, comparables con los obtenidos mediante destilación molecular; sin embargo, con un consumo muy elevado de solvente. Es interesante la propuesta patentada por Peter y col. [5] que mejora la capacidad solvente del CO<sub>2</sub> con la adición de propano. En el proceso de purificación de MG a partir de mezclas conteniendo diglicéridos (DG) y triglicéridos (TG), alcanzan un producto puro en MG (99% en peso). La mezcla CO<sub>2</sub>/propano combina el poder solvente asociado al propano, con la selectividad entre TG y ACs determinada por el CO<sub>2</sub>.

Respecto a la mezcla bajo estudio en esta tesis, como fue discutido en capítulos anteriores, la vía de síntesis fue elegida para remover un compuesto más volátil que los TG, haciendo más favorable el fraccionamiento con scCO<sub>2</sub>. En esta tesis también se evalúan las ventajas de la adición de propano al solvente. Sin embargo, a diferencia de los TG, los ésteres son parcialmente solubles en CO<sub>2</sub> y completamente solubles en propano. En consecuencia, el solvente debe ser diseñado cuidadosamente, ya que un contenido elevado de propano implicaría una alta extracción ésteres, que por afinidad co-disuelven a los ACs, en detrimento de la selectividad del proceso. El propano, al igual que el CO<sub>2</sub>, puede ser removido fácilmente del producto. Una desventaja del propano es su característica inflamable. Por ejemplo, un contenido de propano en aire mayor a 2.15% en volumen, resulta en una mezcla inflamable [6]. Sin embargo, mezclas de CO<sub>2</sub>/propano en una proporción mayor a 30/70 en fase vapor, presentan una baja inflamabilidad en contacto con aire a presión atmosférica y temperatura ambiente [6].

En este capítulo se presenta el estudio experimental sobre purificación de ACs usando scCO<sub>2</sub> puro y mezclas scCO<sub>2</sub>/propano en una columna rellena semi-continua. Los resultados son contrastados con predicciones de la ecuación de estado GCA-EoS. Por

último, este modelo termodinámico, acoplado a un algoritmo de simulación de unidades de extracción contracorriente continuas, se utiliza para evaluar condiciones operativas, caudal y concentración de solvente en la producción de ACs de alta pureza.

## **2. Materiales y Métodos**

Los reactivos y técnicas analíticas utilizados en este trabajo son idénticos a los que se reportan en el Capítulo 6. El estudio de solventes mixtos requiere adicionalmente propano que fue adquirido de grado 2.5 (99.5%) a Indura (Buenos Aires, Argentina). Asimismo, para la preparación de la mezcla de ésteres (FAEE) y ACs se usa la misma vía de síntesis y pre-tratamiento. Sin embargo, en este caso se modifica levemente la operación del reactor de transesterificación para aumentar el contenido de ACs de la mezcla. En tanto la temperatura se elevó de 578 K a 583 K, las variables restantes se mantuvieron constantes, esto es, presión de operación 180 bar, relación molar etanol:aceite 40:1 y caudal de alimentación de 9 g/min. De esta forma se obtuvo una mezcla de productos con un contenido de ACs del 20% en peso y conversión completa del aceite. El estudio llevado a cabo en los capítulos de síntesis permite entender que la disminución en la conversión total a ésteres es producto de un cambio en el tiempo de residencia y no del aumento de la temperatura, que en su efecto directo debería haber resultado en una mezcla con menor contenido de ACs. El aumento de temperatura genera una disminución de la densidad de la mezcla (variable muy sensible en la región crítica) y por tanto reduce el tiempo de residencia.

### *2.1. Unidad de Extracción Líquido-Fluido Supercrítico*

La Figura 7.1 muestra un esquema del equipo utilizado en este capítulo para la purificación de ACs con solventes supercríticos. Este es un sistema semi-continuo de alta presión a escala laboratorio, construido en PLAPIQUI para el desarrollo de diversos trabajos de extracción [7]–[11]. La celda de extracción se encuentra rellena de bolitas de vidrio con el objetivo de incrementar el área de contacto entre la muestra y el solvente, y

favorecer a la transferencia de masa. Esto es posible porque la fase líquida moja la superficie del relleno, formando una película delgada sobre la cual fluye la fase continua de solvente supercrítico.

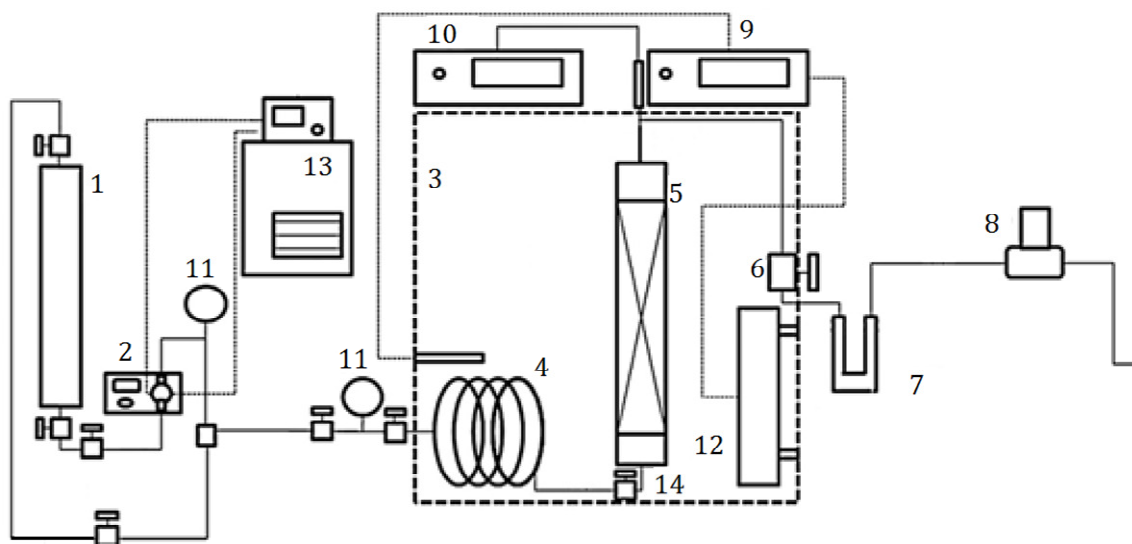


Figura 7.1: Equipo para fraccionamiento semi-continuo. (1) cilindro contenedor de solvente, (2) bomba HPLC, (3) cámara termostática, (4) espiral para calefacción, (5) celda de extracción, (6) válvula de muestreo, (7) celda colectora, (8) caudalímetro, (9) controlador de temperatura, (10) indicador de temperatura, (11) sensores de presión, (12) resistencia calefactora, (13) baño refrigerante, (14) válvula on-off de extractor.

El sistema de extracción se conforma de diversos elementos, la sección principal es la celda de extracción, donde se alimenta la muestra de ACs y ésteres a fraccionar. Esta celda consiste en una columna de acero inoxidable (SS-316) de diámetro interno de 18 mm y 20 cm de longitud, con una capacidad de 50 ml. El espesor de la pared es de 10 mm y tiene dos orificios roscados en los extremos, el inferior equivalente al diámetro interno de la columna y el superior de 12 mm. La temperatura y presión máximas admisibles de operación son 353 K y 300 bar, respectivamente. La sección superior cuenta con un sensor Thermistor-thermometer de Cole Parmer que permite registrar la temperatura del solvente en el extractor. En la zona inferior de alimentación se conecta un serpentín de precalentamiento de 1/8" (1.4 mm de diámetro interno) que permite que el solvente alcance la temperatura de set point, previo a ser alimentado a la celda de extracción. Este sistema se acopla a un cilindro de acero inoxidable de 500 ml de capacidad que almacena el solvente fresco (CO<sub>2</sub> puro o mezclas CO<sub>2</sub>/propano). En caso de usar solventes mixtos, la

mezcla se prepara por gravimetría en el cilindro previamente purgado con CO<sub>2</sub>. En primer lugar se carga la masa estimada de propano medida gravimétricamente y luego se adiciona CO<sub>2</sub> puro hasta alcanzar la concentración de propano requerida en la fase líquida.

El sistema se presuriza con una bomba de HPLC (Cole Parmer E74960-05) con cabezal enfriado a 275 K mediante un sistema de refrigeración externa acoplado. Además, se establece un sistema de reciclo del solvente para regular la presión operativa. La temperatura operativa se fija mediante una resistencia calefactora (300 W) dentro de la cámara termostática y un controlador electrónico de temperatura (modelo CT37, CCT-CONICET). El caudal de solvente es registrado por un caudalímetro (Brooks modelo 48/60, caudal máximo: 10 L/min) ubicado aguas abajo del sistema de extracción y calibrado para distintas composiciones de mezcla solvente. Luego de la cámara de extracción, se ubica una celda de vidrio de 5 ml de capacidad, para recuperar los condensados de la fase extracto muestreada etapa a etapa. La Figura 7.2 muestra una fotografía del banco de extracción.

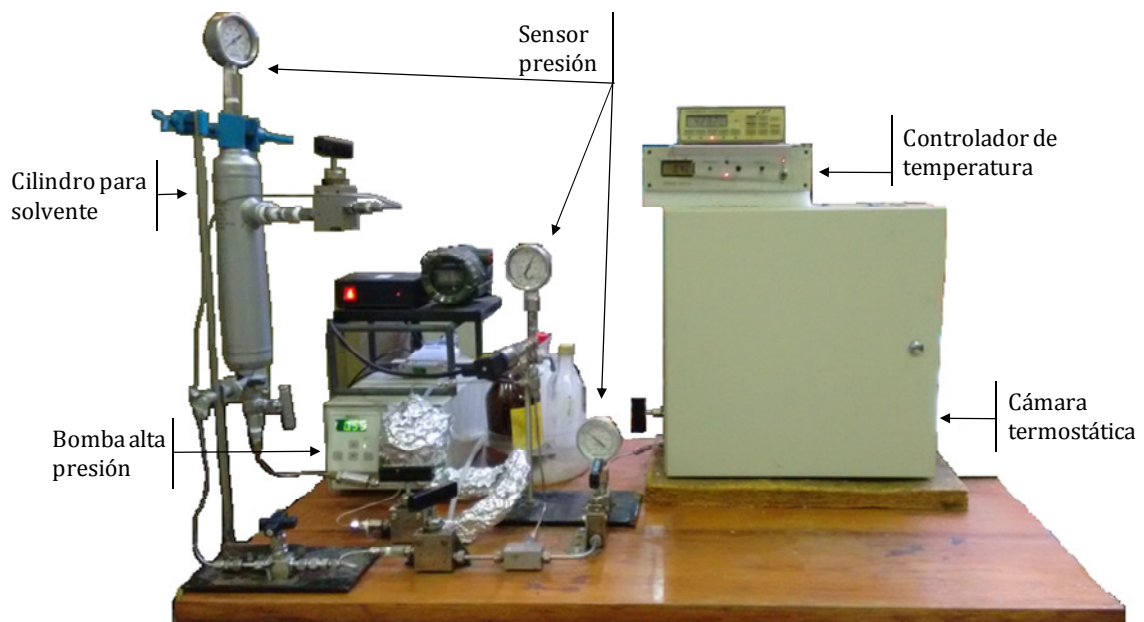


Figura 7.2: Fotografía del banco de fraccionamiento semi-continuo de alta presión.

A fin de calibrar el caudalímetro, se realizaron mediciones del caudal volumétrico de solvente cubriendo el rango 0.13 a 0.17 l/min y mezclas de CO<sub>2</sub>/propano con distinta composición. Estos datos fueron correlacionados con el valor medido en el adquisidor (Figura 7.3). Durante los ensayos, la celda se opera con caudales de solvente muy bajos a fin de asegurar que la extracción se realiza mediante sucesivas etapas de equilibrio (método dinámico de adquisición de datos de equilibrio). La Tabla 7.1 reporta las correlaciones para corregir el caudal volumétrico registrado, según sea la composición de solvente. La bondad del ajuste es aceptable para el caso de CO<sub>2</sub> puro, considerando que los datos medidos muestran dispersión para caudales mayores a 0.3 l/min.

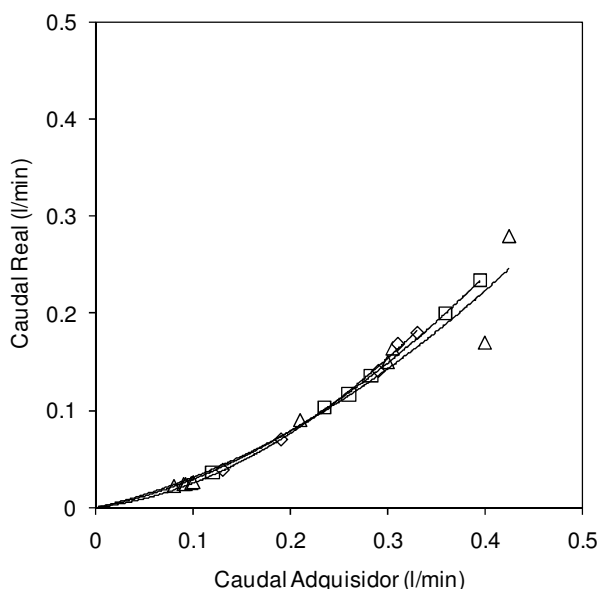


Figura 7.3: Caudal sentido vs. caudal real (l/min). Símbolos: ( $\Delta$ ) 100% CO<sub>2</sub>, ( $\square$ ) 95% CO<sub>2</sub> + 5% propano, ( $\diamond$ ) 90% CO<sub>2</sub> + 10% propano. Líneas: tendencia de ajuste de datos.

Tabla 7.1: Funciones de corrección de caudal sentido  $x$  (l/min), a caudal real  $y$  (l/min), y grado de ajuste  $R^2$ .

Mezcla Solvente	Función de ajuste	Grado de ajuste ( $R^2$ )
100% CO <sub>2</sub>	$y = 0.8177x^2 + 0.2309x$	0.945
95% CO <sub>2</sub> + 5% propano	$y = 1.0128x^2 + 0.1919x$	0.9998
90% CO <sub>2</sub> + 10% propano	$y = 1.2966x^2 + 0.1236x$	0.998

A continuación se detallan los procedimientos de carga, operación y descarga realizados para llevar a cabo las experiencias de fraccionamiento líquido-fluido supercrítico.

### *2.1.1. Procedimiento de Carga*

En primer lugar se coloca un tapón de algodón limpio y seco en el fondo de la celda que actúa como filtro y soporte de las partículas del lecho. A continuación se agregan 67 g de esferas de vidrio de 1 mm de diámetro y porosidad  $\varepsilon = 0.4$  (Sigma Aldrich Z273619). Para asegurar el correcto empaque del relleno de vidrio se agita la unidad con golpes suaves. Previo a cada ensayo de extracción, el relleno es lavado con solvente y secado con una corriente suave de aire.

La celda se carga con aproximadamente 1 g de mezcla a fraccionar y antes de cerrarla se coloca un segundo filtro de algodón en la rosca superior. La carga se realiza con especial cuidado, mediante un goteo lento para evitar canalizaciones de la mezcla en el relleno. El siguiente paso consiste en la conexión de la columna a las líneas de carga y descarga del cilindro de solvente y la purga del sistema bajo condiciones ambiente para evitar pérdida de la mezcla de compuestos no-volátiles a fraccionar. Por último, se presuriza el equipo y se enciende la resistencia calefactora y el controlador de temperatura.

### *2.1.2. Procedimiento de Extracción*

Una vez equilibrado el sistema en las condiciones de presión y temperatura deseadas durante 60 minutos, se coloca una celda de recuperación aguas abajo de la columna de extracción. Esta es una celda de vidrio en forma de U, conectada mediante mangueras a la válvula de muestreo y al caudalímetro en cada extremo.

A continuación se abre la válvula de muestreo lentamente, midiendo el caudal de solvente y regulando la apertura de la misma hasta el valor de caudal deseado. Durante esta etapa de extracción se procede a la alimentación continua de solvente con el objetivo de mantener la presión operativa constante. Como se dijo anteriormente, los caudales utilizados deben ser lo suficientemente bajos a fin de asegurar la saturación del solvente y que las fases extracto y refinado se encuentran en equilibrio. El rango de caudal operativo utilizado para el set de corridas de extracción es de 0.25 a 0.31 g/min. Esto se traduce a un

tiempo de residencia del solvente dentro del extractor entre 40 y 50 minutos aproximadamente, según la temperatura y presión del ensayo, que definen la densidad de las mezclas solventes.

La cantidad de extracto muestreado se determina gravimétricamente por diferencia de peso del tubo colector (tubo en U) antes y después de cada etapa de extracción. Para ello se utiliza un balanza de precisión Sartorius Entris (modelo 224i-1S, 0.1 mg precisión). La cantidad de extracto recogido en cada medición oscila entre 0.1 – 0.2 g. El número de muestras extraídas del sistema varía entre 6 y 7 dependiendo de la evolución del proceso de fraccionamiento.

La cantidad de solvente utilizado en cada etapa se determina por integración en el tiempo del caudal volumétrico registrado y corregido de acuerdo a la calibración del equipo. El caudal másico se determina con la ley de gases ideales a la temperatura y presión ambiente registradas durante el ensayo. El extracto se recupera lavando el tubo en U con piridina y la solución se coloca en un matraz aforado de 10 ml de capacidad. La solución de extracto se guarda en un vial hermético a 278 K, para su posterior análisis. Por último, el tubo de vidrio es lavado con solvente (piridina, agua, alcohol y acetona) y secado con aire antes de ser usado nuevamente. La técnica analítica utilizada es la misma a la presentada en el capítulo anterior, reportando desviaciones estándar promedio del 1%.

### *2.1.3. Recuperación del Refinado y Limpieza del Extractor*

Luego de despresurizar completamente el sistema, se desacopla la columna y se conecta a una línea para extraer el refinado por lavado con solvente. Para ello se utiliza una bomba operando a bajo caudal (3 ml/min), y se lava con 200 ml de hexano. El hexano es removido del refinado en un rota- evaporador conectado a vacío y con una corriente suave de nitrógeno. Por último, la cantidad de muestra refinada se determina por gravimetría y se recupera para su posterior análisis.



### 3. Modelos

#### 3.1. Modelo Termodinámico GCA-EoS

Previo al desarrollo de las corridas de extracción se realizó un estudio del comportamiento de fases de FAEE y ACs con mezclas supercríticas CO<sub>2</sub>/propano. Dicho comportamiento con CO<sub>2</sub> puro (sub- y super-crítico) se realizó en el marco de las extracciones discutidas en el capítulo anterior. También en este caso se utiliza como modelo predictivo la GCA descrita en el Capítulo 3.

Los parámetros de grupo puro, de interacción binaria y de asociación fueron reportados en el capítulo anterior, a excepción de los correspondientes al propano que se informan en la Tabla 7.2 y Tabla 7.3. El propano se describe como grupo molecular considerando que presenta un comportamiento similar a los grupos parafínicos CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub> [12]. La Tabla 7.4 presenta la propiedades de propano puro, esto es, temperatura y presión crítica ( $T_c$ ,  $P_c$ ) y diámetro crítico ( $d_c$ ) [13].

Tabla 7.2: Parámetros de energía de grupo puro para GCA-EoS.

Grupo	$q_i$	$T_i^*$	$g_{ii}^*$	$g_{ii}$	$g_{ii}''$	Referencia
Propano	2.236	369.8	436890	-0.463	0	[14]

Tabla 7.3: Parámetros de energía de interacción binaria para GCA-EoS.

Grupo i	Grupo j	$k_{ij}^*$	$k_{ij}$	$\alpha_{ij}$	$\alpha_{ji}$	Referencia
Propano	CH <sub>3</sub> / CH <sub>2</sub>	1	0	0	0	[14]
	CH=CH	1	0	0	0	[15]
	CH <sub>2</sub> COO	1.5	0.646	0	0	[16]
	CH <sub>2</sub> OH	0.987	0	0	0	[16]
	CHOH	0.987	0	0	0	[16]
	CO <sub>2</sub>	0.875	0	3.369	3.369	[17]

Tabla 7.4: Propiedades críticas [13].

	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$d_c$
Propano	369.83	42.48	4.0175

En la Figura 7.4 se muestran datos de equilibrio LV del binario CO<sub>2</sub> + propano a diferentes temperaturas (293 K y 323 K), junto con las predicciones correspondientes. Puede verse que la mezcla solvente muestra un comportamiento de fases Tipo I, siguiendo la clasificación propuesta por Van Konynenburg y Scott [18] (ver Capítulo 2). Este tipo de comportamientos es el más simple, caracterizado por la miscibilidad completa de la fase líquida para todas las composiciones y temperaturas, típico de mezclas de componentes con naturaleza química y tamaño molecular similar.

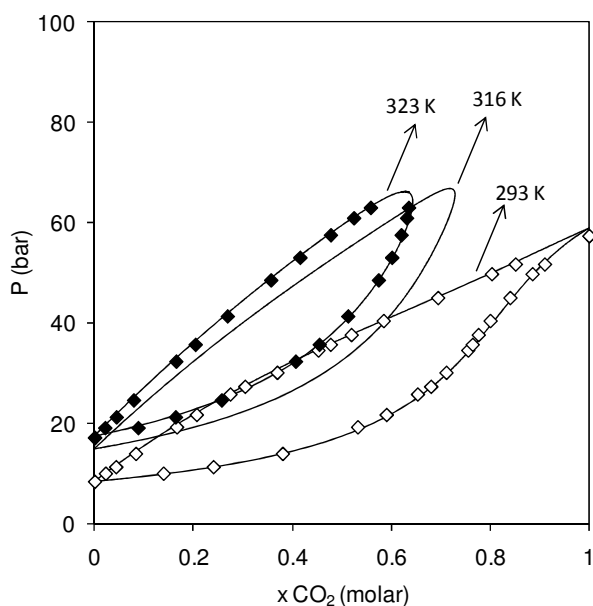


Figura 7.4: ELV del sistema binario CO<sub>2</sub> + propano. Líneas sólidas: predicción GCA-EoS. Símbolos: datos experimentales [19].

El modelo termodinámico muestra una correcta predicción de los datos experimentales en el rango de temperatura estudiado. También, puede verse que la mezcla binaria se encuentra en condiciones de homogeneidad a presiones por encima de los 70 bar, para cualquier proporción CO<sub>2</sub>/propano. La Figura 7.4 muestra la predicción de este binario a 316 K, temperatura seleccionada para llevar a cabo el estudio experimental. El punto crítico de dicha isoterma presenta un contenido aproximado de 30% de propano. Esto significa que a 316 K la mezcla de solvente debe contener como mínimo 70% de CO<sub>2</sub> para

garantizar operación supercrítica, además de presiones superiores a 65 bar (presión crítica de la isoterma).

Al igual que en el capítulo anterior, se evalúa el comportamiento de fases de los sistemas binarios de propano con los sustratos, FAEE y ACs. Dado que el aceite de origen de la mezcla a fraccionar es alto oleico, los FAEE son representados por etil oleato (EO) y los ACs por la monooleína (MO), bajo la hipótesis que DG y MG se comportan en forma semejante.

Lamentablemente no fue posible encontrar en literatura datos de puntos críticos de mezclas propano/FAEE. Sin embargo, por analogía con hidrocarburos de alto peso molecular [20], este binario debería presentar un comportamiento Tipo I, con completa miscibilidad en fase líquida, hecho que justifica su uso como aditivo para aumentar la capacidad solvente. La Figura 7.5 muestra que la GCA predice adecuadamente puntos de saturación de mezclas con 65.8 y 82% de propano y metil palmitato (MP) [21].

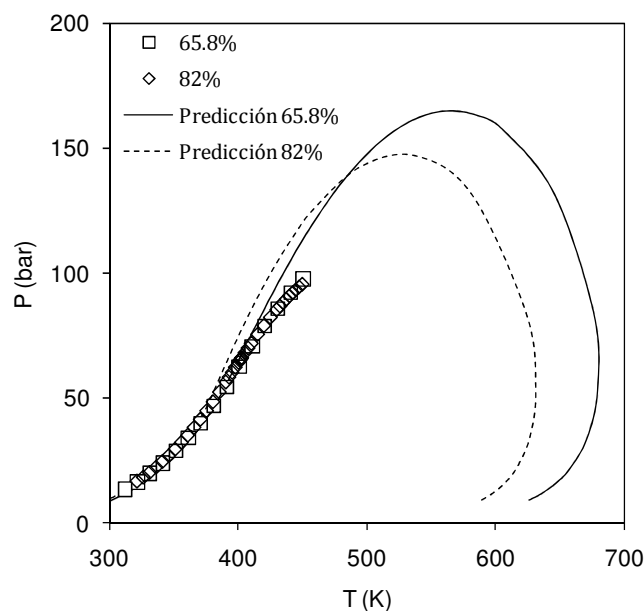


Figura 7.5: Equilibrio LV de sistema propano + MP. Datos experimentales: 65.8% - 82% peso de propano [21].

Con respecto a los ACs, tampoco fue posible encontrar datos de equilibrio. A diferencia de los ésteres, no es sencillo asumir el tipo de comportamiento que presentaría este binario

por analogía con otros compuestos. El propano con alcoholes lineales de alto peso molecular presenta comportamiento Tipo V [20]. Por tratarse el MG de un diol, se espera que la inmiscibilidad del sistema aumente, pudiendo provocar una transición a Tipo III. La misma tendencia se puede esperar de los DG, por aumento en asimetría de tamaño. La Figura 7.6 presenta el diagrama global del binario propano + MO predicho por la GCA.

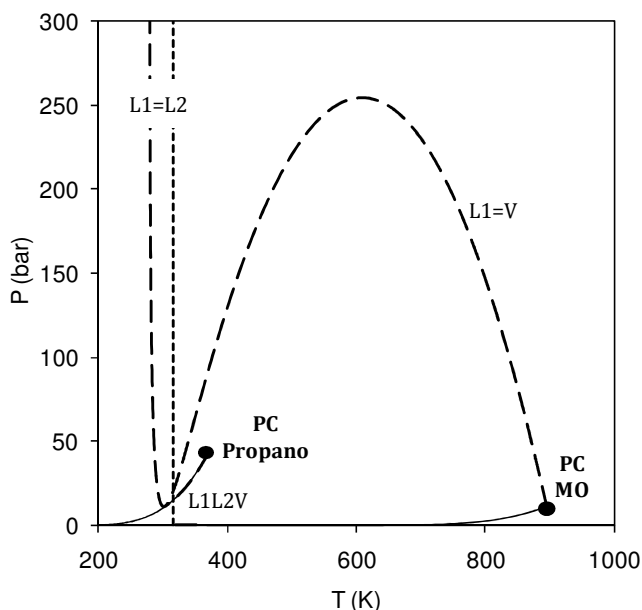


Figura 7.6: Diagrama global de sistema propano + MO. Predicción con GCA-EoS.

El modelo indica un comportamiento Tipo III. La curva crítica  $L1=L2$ , como es habitual presenta un mínimo; sin embargo, en este caso llama la atención la baja presión a la que el modelo predice dicho mínimo. Esto significa que para el modelo es inminente un comportamiento Tipo V (si dicho mínimo fuera menor a la presión de vapor del propano puro). Es importante operar el proceso en regiones donde el MG presente inmiscibilidad con el propano, a fin de no perder selectividad en el proceso de extracción. Por los antecedentes de la GCA con mezclas de aceites y derivados, se espera que la predicción sea cualitativamente correcta. En consecuencia, sobre la base de los resultados mostrados, sólo se puede afirmar que la GCA predice que el binario está cerca de la transición de Tipo III a V. Lamentablemente no se cuentan con datos experimentales de equilibrio que

permitan extender en forma robusta el modelo a MG, tal que la predicción resulte cuantitativa.

La predicción indica que la zona de temperatura ambiente resulta una región en la que es posible encontrar equilibrios de distinta naturaleza e incluso homogeneidad de fases, con pequeños cambios en la presión. En particular, a 316 K el modelo predice que el binario propano + MO presenta inmiscibilidad en fase líquida sólo hasta 15 bar.

La Figura 7.7 muestra la predicción del sistema ternario FAEE + ACs + solvente, donde este último representa la mezcla de CO<sub>2</sub>/propano. La simulación se realiza para una condición de presión y temperatura fija, incrementando la cantidad de propano en la mezcla solvente. Se observa que el aumento en la composición de propano da lugar a un incremento en la miscibilidad del sistema. También se muestra la región de alto contenido de solvente ampliada donde puede verse que el modelo predice una composición extremadamente baja de ACs en la fase solvente.

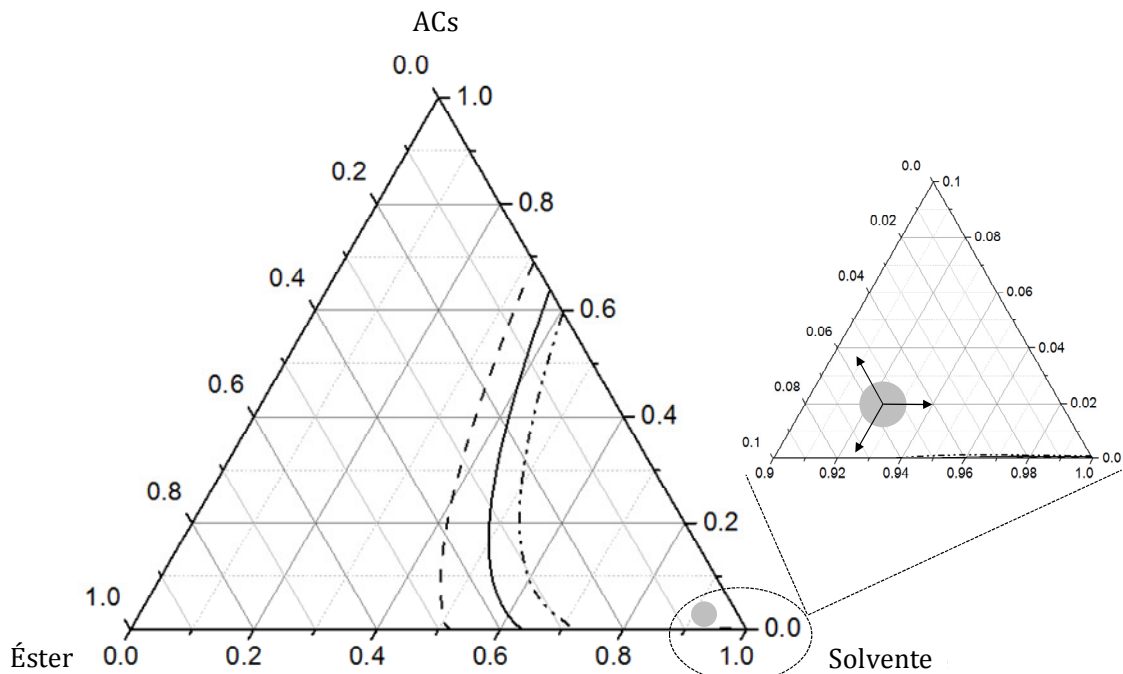


Figura 7.7: Sistema CO<sub>2</sub>/propano + éster + ACs, para 316.6 K y 110 bar, fracción másica (g/g). Predicción con GCA-EoS. Líneas: (---) 100% CO<sub>2</sub>, (—) 95% CO<sub>2</sub> + 5% propano, (- · - ·) 90% CO<sub>2</sub> + 10% propano.

### 3.2. Simulación Celda de Extracción Semi-continua

A fin de modelar el proceso de fraccionamiento semi-continuo discutido en este capítulo, se utiliza la GCA para predecir el comportamiento de una extracción que ocurre mediante sucesivas etapas de equilibrio, equivalente a una destilación Rayleigh [22]. Considerando que la composición global del extractor se ve modificada a lo largo de la extracción, los coeficientes de partición serán una variable, función de la temperatura, presión y composición del sistema. Estos coeficientes permiten relacionar las composiciones en equilibrio etapa a etapa.

Para modelar la unidad de extracción se utiliza la subrutina GCTHREE (GC3) en un algoritmo de cálculo de una secuencia de flashes a temperatura y presión fijas. En cada ciclo o etapa de equilibrio, una cantidad  $m$  de fase liviana es extraída del sistema, promoviendo la remoción de los ésteres presentes en la mezcla alimentada. Como la composición global dentro del extractor se modifica, se resuelve un nuevo balance de masa, considerando el reemplazo del extracto por solvente fresco, para recalcular la composición global del sistema, la cual será la alimentación al flash de la etapa siguiente. En la Figura 7.8 puede verse un esquema del algoritmo de cálculo descrito.

Para realizar el modelado se utiliza el mismo paquete desarrollado en el Capítulo 6, modificando la secuencia de extracciones de la celda. En el caso anterior, en cada paso (ciclo o etapa de equilibrio), se extrae de la celda la totalidad de la fase extracto, mientras que en este caso se extrae sólo un diferencial por ser de operación continua.

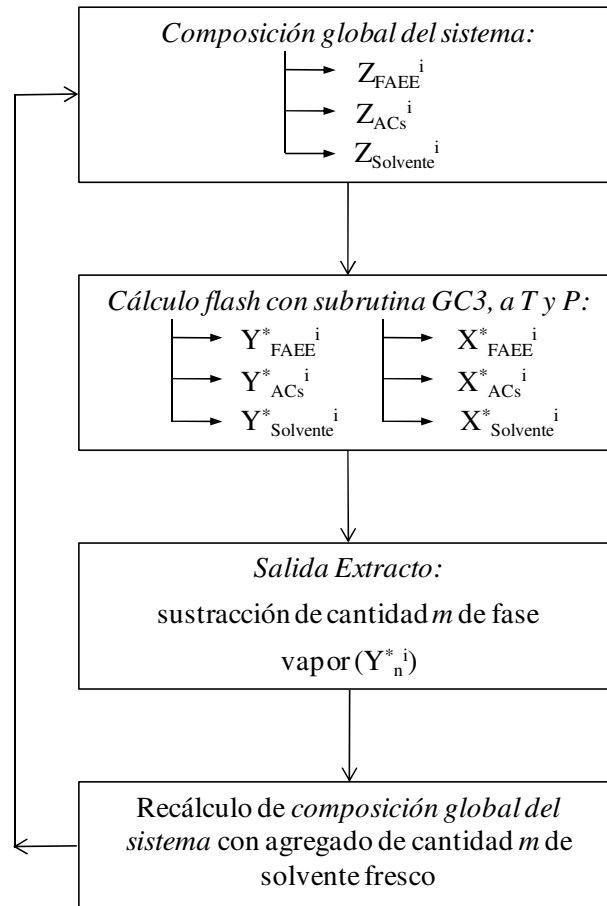


Figura 7.8: Algoritmo de cálculo para la simulación del fraccionamiento.

## 4. Resultados y Discusión

### 4.1. Ensayos de Extracción

La factibilidad técnica de purificar ACs con CO<sub>2</sub> líquido fue verificada en los ensayos presentados en el capítulo anterior. En este capítulo se evalúa en primer lugar el uso de scCO<sub>2</sub> a una temperatura levemente superior. Estos ensayos también resultarán de referencia para evaluar el efecto de agregar propano al solvente y poder discernir si esto resulta en un beneficio para el proceso.

La Tabla 7.5 y Tabla 7.6 muestran los resultados de extracción con CO<sub>2</sub> puro y mezcla CO<sub>2</sub>/propano como solvente, respectivamente, en términos de la masa extraída etapa a etapa. También se reporta la cantidad de solvente utilizado, la composición másica de ACs

dentro de la columna (inferida por balance de materia) y la recuperación/pérdida de este compuesto a medida que se desarrolla el fraccionamiento.

En el Anexo 5 se reporta en detalle los resultados de cada fraccionamiento en términos de composición y de masa extraída de ésteres y ACs, datos que permiten realizar los balances de materia correspondientes.

La Figura 7.9 a la Figura 7.11 presentan la composición de ACs libre de solvente en el producto que permanece dentro de la columna, como función del rendimiento de extracción (masa total extraída acumulada respecto de masa alimentada a la columna), para cada condición de presión estudiada. También se muestra en las figuras la pérdida de ACs en el extracto en función del rendimiento.

Tabla 7.5: Fraccionamiento con CO<sub>2</sub> puro a 316 K (base de cálculo másica).

Presión (bar)	Tiempo (min)	m <sub>solvente</sub> /m <sup>0</sup> (g/g)	Extracción total	wACs Refinado %	(/ACs) <sub>refinado</sub> %	(/ACs) <sub>extracto</sub> %
90	146.3	34.48	5.89	23.71	99.35	0.65
	207.3	51.95	8.09	24.22	99.15	0.85
	300.6	78.72	12.06	25.25	98.89	1.11
	310	82.38 *	12.61	25.4	98.85	1.15
110	39.7	10.49	16.32	29.40	97.59	2.41
	64.2	19.39	34.38	36.64	95.37	4.63
	108.8	31.65	50.53	46.92	92.08	7.92
	157	44.61	62.65	60.24	89.24	10.76
	205	57.76	69.72	69.72	71.94	13.58
	253.2	69.56	73.54	80	83.96	16.04
150	9.2	3.58	15.41	28.96	96.36	3.64
	23.8	7.26	28.31	32.57	91.87	8.13
	37.9	10.85	38.46	36.09	87.38	12.62
	51.8	14.15	48.3	41.04	83.47	16.53
	66.7	17.53	54.72	44.78	79.77	20.23
	105.8	24.16	65.99	53.92	72.14	27.86
	115	26.59 *	70.12	59	69.34	30.66

\* estimado a partir de la solubilidad experimental de sustrato en CO<sub>2</sub> y la masa recuperada de sustrato durante la despresurización de la celda de extracción.



Tabla 7.6: Fraccionamiento con 90% CO<sub>2</sub> + 10% propano a 316 K (base de cálculo másica).

Presión (bar)	Tiempo (min)	m <sub>solvente</sub> /m <sup>0</sup> (g/g)	Extracción total	wACs Refinado %	(/ACs) <sub>refinado</sub> %	(/ACs) <sub>extracto</sub> %
90	29.8	8.75	7.55	22.98	99.34	0.66
	61.1	18.28	17.87	25.63	98.43	1.57
	119.4	33.54	34.92	31.77	96.69	3.31
	167.9	46.88	50.89	41.03	94.24	5.76
	228.3	60.87	64.51	55.23	91.67	8.33
	291	76.10	72.5	68.87	88.56	11.44
	294	76.98 *	72.96	69.9	88.38	11.62
110	20.2	5.62	14.28	28.27	97.29	2.71
	39.9	12.60	35.07	35.46	92.45	7.55
	56.9	17.99	49.74	44.15	89.08	10.92
	84.8	23.46	58.5	51.6	85.97	14.03
	118.6	32.53	68.29	63.3	80.59	19.41
	260.3	68.84	82.92	87.97	60.34	39.66
	263	69.49 *	83.18	88.8	59.98	40.02
150	9.7	2.45	10.64	21.93	95.5	4.5
	20.1	4.93	20.69	23.67	91.48	8.52
	28.7	7.71	33.19	26.32	85.68	14.32
	57.7	12.94	49.61	30.45	74.78	25.22
	87.5	19.22	65.13	36.66	62.29	37.71
	128.4	29.22	80.33	43.8	41.99	58.01
	168.8	37.34	88.57	46.52	25.92	74.08
180	39.66 *	90.92	48.2	21.34	78.66	

\* estimado a partir de la solubilidad experimental de sustrato en CO<sub>2</sub> y la masa recuperada de sustrato durante la despresurización de la celda de extracción.

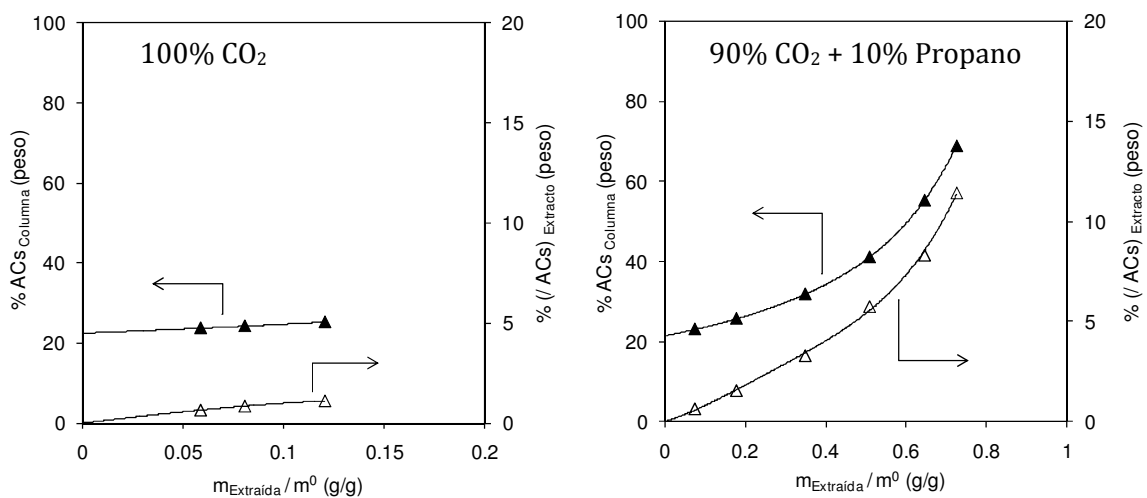


Figura 7.9: Fraccionamiento de FAEE/ACs, a 90 bar. Composición y pérdida de ACs vs. rendimiento de extracción. Líneas: tendencia para ayudar a la visualización de los datos experimentales.

Como puede verse en las tablas y figura anterior, la extracción con CO<sub>2</sub> puro y a menor presión, muestra baja capacidad solvente y por tanto la extracción de ésteres de la celda no procede (rendimiento final 20%). Sin embargo, con el agregado de un 10% de propano, el fraccionamiento se desarrolla hasta contenidos del 73% de ACs en el producto y pérdidas del 12%.

El incremento de la presión de 90 a 110 bar, utilizando solvente puro, también favorece al avance del fraccionamiento. La Figura 7.10 y la Tabla 7.5 muestran que es posible alcanzar un producto rico en ACs (80%), con una pérdida en el extracto del 16%. Para esta misma condición de presión, el agregado de propano incrementa la pureza de los ACs a 89%; sin embargo, la pérdida del mismo es significativamente alta, por encima del 40%.

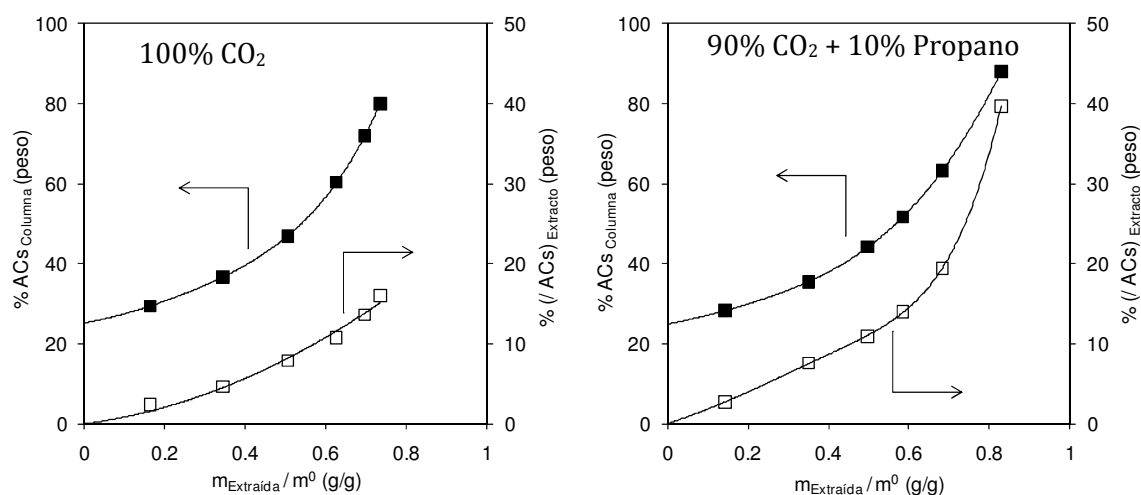


Figura 7.10: Fraccionamiento de FAEE/ACs, a 110 bar. Composición y pérdida de ACs vs. rendimiento de extracción. Líneas: tendencia para ayudar a la visualización de los datos experimentales.

El fraccionamiento a alta presión (150 bar) no resulta completamente exitoso debido a que se incrementa sustancialmente la solubilidad de la mezcla en el solvente. En el caso de CO<sub>2</sub> puro la extracción se desarrolla hasta niveles de ACs en el producto del 60%, con pérdidas en el extracto que alcanzan el 30%. Asimismo, el uso de solvente mixto a 150 bar eleva las pérdidas a valores cercanos al 80% (ver Tabla 7.5 o Figura 7.11).

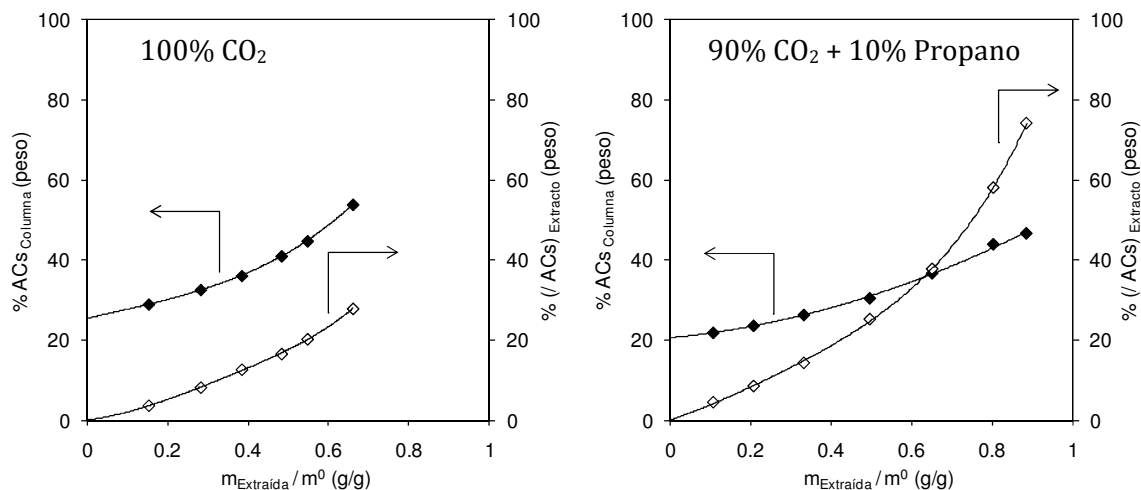


Figura 7.11: Fraccionamiento de FAEE/ACs, a 150 bar. Composición y pérdida de ACs vs. rendimiento de extracción. Líneas: tendencia para ayudar a la visualización de los datos experimentales.

De los resultados se desprende que las condiciones con mejor desempeño son los fraccionamientos a 110 bar con CO<sub>2</sub> puro, y 90 bar con 10% de propano. Ambas corridas muestran que es posible obtener productos con una concentración de ACs superior a 70% y recuperación mayor al 80%, mediante una extracción tipo Rayleigh, con una sola etapa de equilibrio. Este es un resultado muy bueno, ya que demuestra la alta selectividad del solvente ensayado y la factibilidad de llevar a cabo la purificación en pocas etapas de equilibrio en una unidad industrial continua en flujo contracorriente. Los resultados indican que el fraccionamiento también es técnicamente factible con la adición de propano al solvente. Sin embargo, el efecto de elevar la presión hace que la retención de ACs baje notablemente. En concordancia con esta tendencia, el modelo termodinámico GCA predice homogeneidad de fases para esas condiciones, razón por la cual no fue posible modelar las curvas de extracción a 150 bar. La Figura 7.12 presenta la simulación de los resultados a 90 y 110 bar.

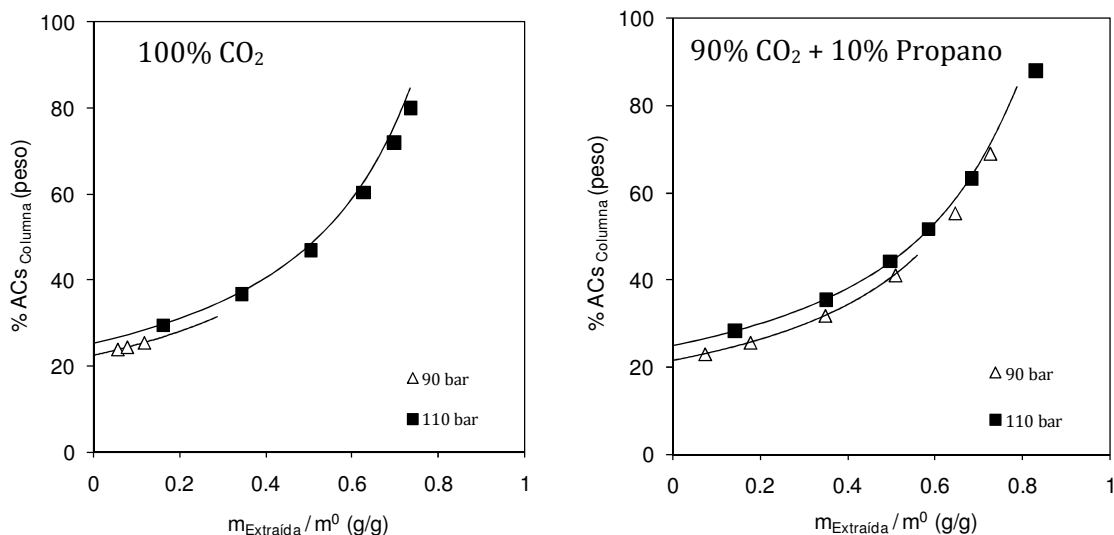


Figura 7.12: Fraccionamiento de FAEE/ACs. Composición de ACs en producto vs. rendimiento de extracción. Líneas: Predicción modelo GCA-EoS.

Por último, la Figura 7.13 y la Figura 7.14 muestran las simulaciones de las curvas de extracción por componente en función del solvente utilizado. A diferencia de las anteriores, estas figuras permiten comparar las experiencias respecto del consumo de solvente y evaluar la calidad de las predicciones por componente individual. Los resultados obtenidos con la GCA son muy buenos, más aún considerando que son 100% predictivos. Sólo se encuentra diferencia en el caso de utilizar CO<sub>2</sub> puro a 90 bar, condiciones de muy baja solubilidad en el que la extracción no procede. En consecuencia, pequeñas desviaciones en la predicción de la GCA, se traducen en desvíos significativos en el modelo de extracción.

En referencia a la simulación de ensayos a 150 bar, cabe destacar que cualquier ecuación de estado tiene dificultad para predecir con alta precisión la temperatura/presión crítica de solución (esto es el punto donde se termina la inmiscibilidad líquida en el sistema). Sin embargo, la calidad de las predicciones mostradas en la Figura 7.12 a la Figura 7.14, comprueban que la GCA está prediciendo muy bien los coeficientes de partición de los componentes en la mezcla, en particular la solubilidad de FAEE en el solvente (componente mayoritario en el extracto). La extensión de la GCA a la familia de ésteres de

ácidos grasos es muy robusta, ya que se ha realizado sobre la base de datos experimentales muy diversos en el contexto de distintas aplicaciones supercríticas, a saber, fraccionamiento de aceites de pescado [23], producción de biodiésel [24] e hidrogenólisis de ésteres para obtener alcoholes de alto peso molecular [25]. Las dos últimas aplicaciones trataron principalmente con metil ésteres de ácidos grasos, en tanto los aceites de pescados están compuestos por etil ésteres de ácidos grasos, en analogía con el interés en esta tesis.

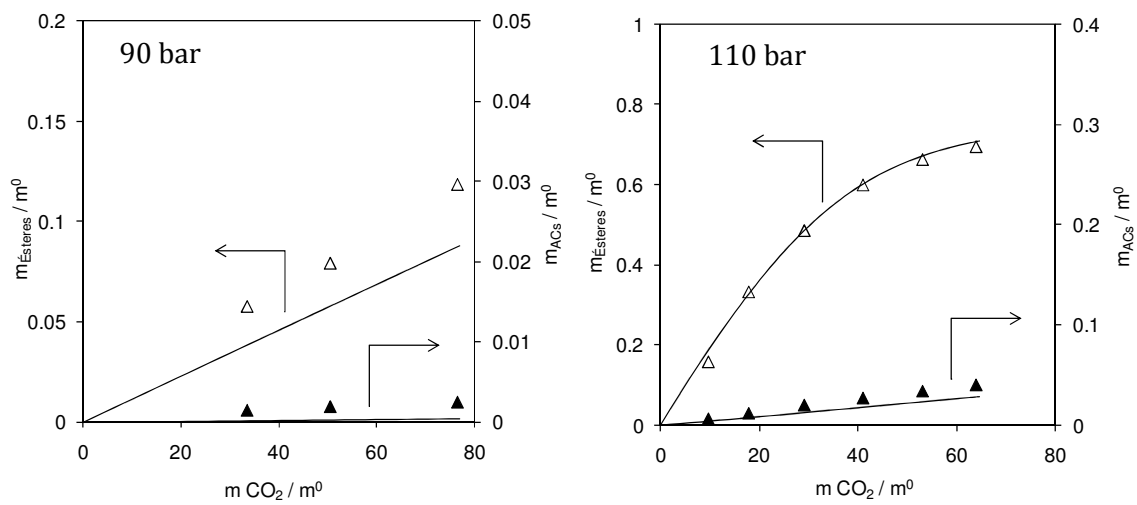


Figura 7.13: Extracción de ésteres y ACs (peso) vs. rendimiento. 100% CO<sub>2</sub>. Líneas: Predicción con modelo GCA-EoS.

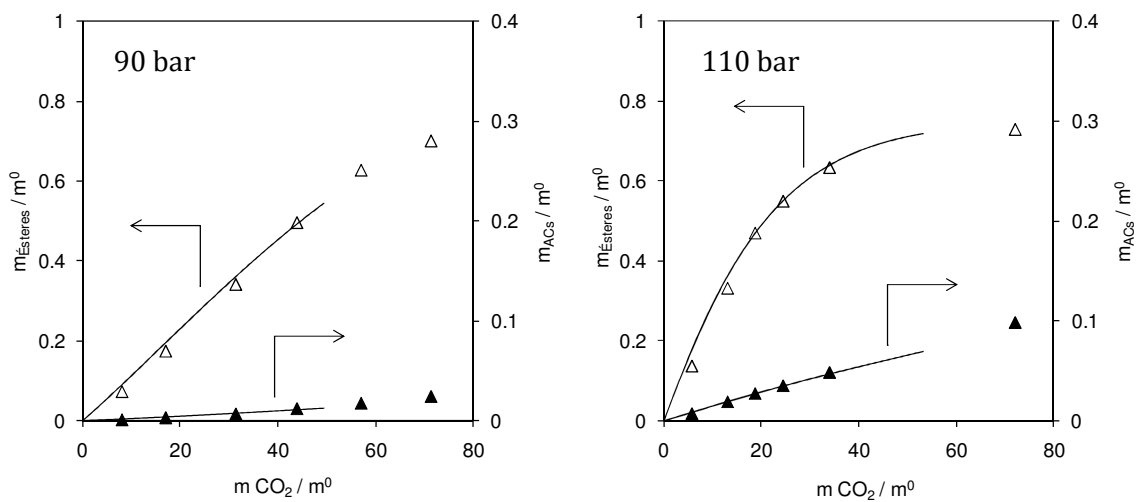


Figura 7.14: Extracción de ésteres y ACs (peso) vs. rendimiento. 90% CO<sub>2</sub> + 10% Propano. Líneas: Predicción con modelo GCA-EoS.

En ambas figuras se observa la buena capacidad predictiva del modelo al representar las curvas de extracción de ésteres y ACs. Como puede verse el modelo logra reproducir el efecto de agregar propano para aumentar la solubilidad de ésteres, en la operación a 90 bar. También es capaz de simular el efecto negativo de la presencia de propano a mayores presiones, incrementando la pérdida de ACs en el extracto. La comparación de los resultados teniendo en cuenta el consumo de solvente, indicaría que no hay una diferencia sustancial entre extraer con scCO<sub>2</sub> puro a 110 bar y con solvente mixto a 90 bar. Sin embargo, esto significa que sobre la base de operación a una misma presión, la adición de propano se traduciría en un menor consumo de solvente. Se concluye entonces que la condición de 90 bar y 10% de propano en la mezcla solvente resulta ser la más favorable en términos de selectividad.

Los datos obtenidos experimentalmente fueron de utilidad para desafiar la capacidad predictiva de la GCA. Los resultados presentados son de calidad suficiente para evaluar un proceso de purificación en una columna de múltiples etapas de equilibrio contracorriente, sobre la base de las predicciones de la GCA.

#### *4.2. Simulación Columna de Extracción Continua Contracorriente*

Como fue introducido en el Capítulo 2, en general el fraccionamiento supercrítico de mezclas líquidas se desarrolla en columnas continuas. En esta sección se presenta el estudio teórico de la extracción de ACs y ésteres con CO<sub>2</sub> puro y mezclas CO<sub>2</sub>/propano, en una columna de etapas múltiples de equilibrio a contracorriente. Para ello se utiliza el simulador GC-EXTRACT [26], basado en el cálculo del equilibrio de fases con el modelo termodinámico GCA. La extracción es simulada mediante una columna a contracorriente simple en la cual se alimenta la mezcla líquida a fraccionar por el tope y la corriente de solvente por el fondo. Se realizan diferentes simulaciones con el objetivo de estudiar el efecto de variables como número de etapas, temperatura y composición de propano en solvente, sobre el consumo de solvente y la recuperación/pérdida de ACs. Se evalúa la

purificación de ACs a partir de una alimentación con 20% en peso de ACs considerando una columna de operación isotérmica a 110 bar de presión operativa. La especificación de calidad del producto refinado se fija en 99.8% en peso de ACs.

En primer lugar se evalúa el proceso utilizando scCO<sub>2</sub> puro como solvente. La Figura 7.15 muestra el efecto del número de etapas sobre el consumo de solvente y la recuperación de ACs en el producto. Como es lógico, a mayor número de etapas de extracción, mayor es la recuperación de ACs y menor es la necesidad de solvente. Sin embargo, incrementos por encima de siete etapas no resultan en mayores beneficios, ya que ambas variables permanecen constantes.

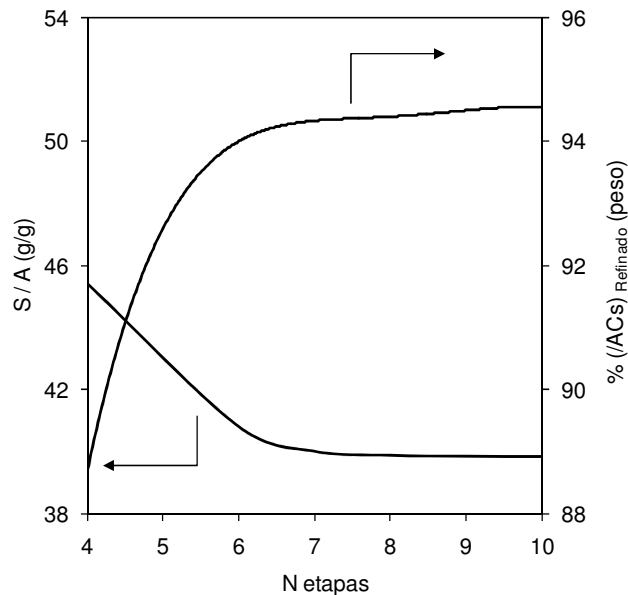


Figura 7.15: Simulación columna contracorriente a 316 K y 110 bar. Solvente utilizado (S/A) y recuperación de ACs vs. número de etapas. Predicción GCA-EoS para una alimentación con 20% de ACs.

La Figura 7.16 presenta el efecto de la temperatura, sobre la eficiencia de extracción con scCO<sub>2</sub> puro, en el rango 305 a 325 K. En este caso, las simulaciones se realizan para un número fijo de siete etapas a contracorriente a 110 bar.

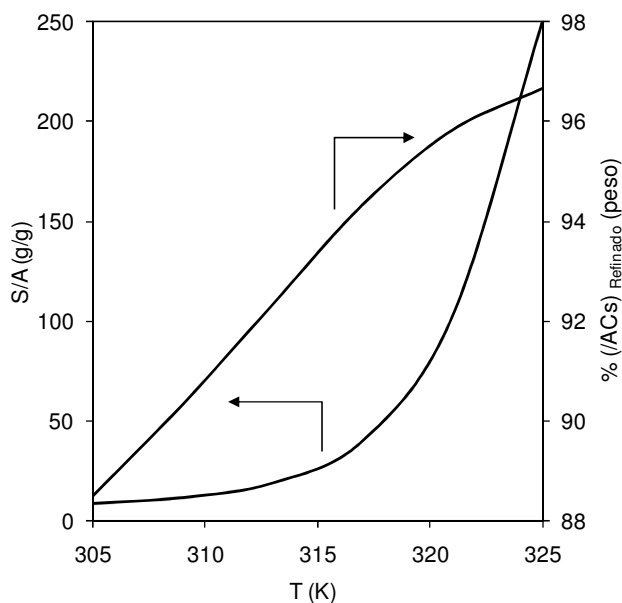


Figura 7.16: Simulación columna contracorriente con 7 etapas a 110 bar. Consumo de solvente (S/A) y recuperación de ACs vs. temperatura operativa. Predicción GCA-EoS para una alimentación con 20% de ACs.

El análisis a diferentes temperaturas presenta una situación de compromiso, operar a temperaturas elevadas aumenta exponencialmente el consumo de solvente, en tanto aumenta la recuperación de 88.5% a 305 K hasta 96.5% a 325 K. La GCA indica que 316 K aproximadamente sería una temperatura conveniente si se opera la columna a 110 bar, justo antes que se dispare el consumo de solvente, alcanzando una recuperación de ACs de casi 94%. Bajo estas condiciones el requerimiento de solvente es de 30 g CO<sub>2</sub>/g de alimentación.

En referencia al uso de propano para aumentar la solubilidad de los ésteres, se realizan simulaciones para determinar el efecto de la composición del mismo en la mezcla solvente. La Figura 7.17 muestra simulaciones de una columna de siete etapas a 316 K y 110 bar.

A pesar que en los resultados experimentales no fue posible visualizar con claridad una ventaja sustancial de adicionar propano al solvente, las simulaciones indican que con el agregado de 10% de propano, se podría reducir el consumo de solvente en cuatro veces, respecto de usar scCO<sub>2</sub> puro. Sin embargo, esto tiene como consecuencia negativa un aumento en la pérdida de ACs en el extracto (recuperación de 87%).



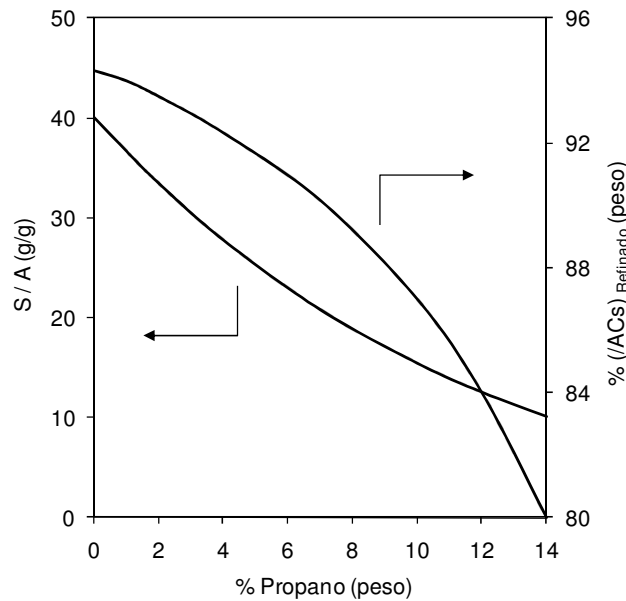


Figura 7.17: Simulación columna contracorriente de 7 etapas a 316 K y 110 bar. Consumo de solvente (S/A) y recuperación de ACs vs. composición de propano en el solvente. Predicción GCA-EoS para una alimentación con 20% de ACs.

A continuación se muestra un análisis de los perfiles de composición, en base libre de solvente, en la columna de múltiples etapas a contracorriente. La Figura 7.18 presenta la composición de la fase refinado, como  $X_{\text{Ésteres}}$  y  $X_{\text{ACs}}$ , y de fase extracto, como  $Y_{\text{Ésteres}}$  y  $Y_{\text{ACs}}$ , para una columna de siete etapas a contracorriente, operada a 110 bar, 316 K y composición de solvente de 90% CO<sub>2</sub> + 10% propano. La mezcla a fraccionar contiene un 20% de ACs y es alimentada a la columna en la etapa 1 de equilibrio, correspondiente al tope de la columna.

En la etapa 1, para la fase líquida de refinado puede verse la composición inicial de 20% de ACs. Esta mezcla se va enriqueciendo en ACs en la medida en que desciende por la columna de extracción. La corriente de producto o refinado alcanza un valor de 99.8% de ACs en la salida de la etapa 7, correspondiente a la zona inferior de la columna, mientras que la composición de ésteres en esta corriente se reduce desde un 80% a un 0.2%. En cuanto a la fase extracto, el contenido de ésteres alcanza un 96.8% en peso. El proceso muestra una recuperación de ACs en la corriente de refinado del 87%, para un consumo de solvente bajo, menor a 16 gramos por gramo de muestra a fraccionar.

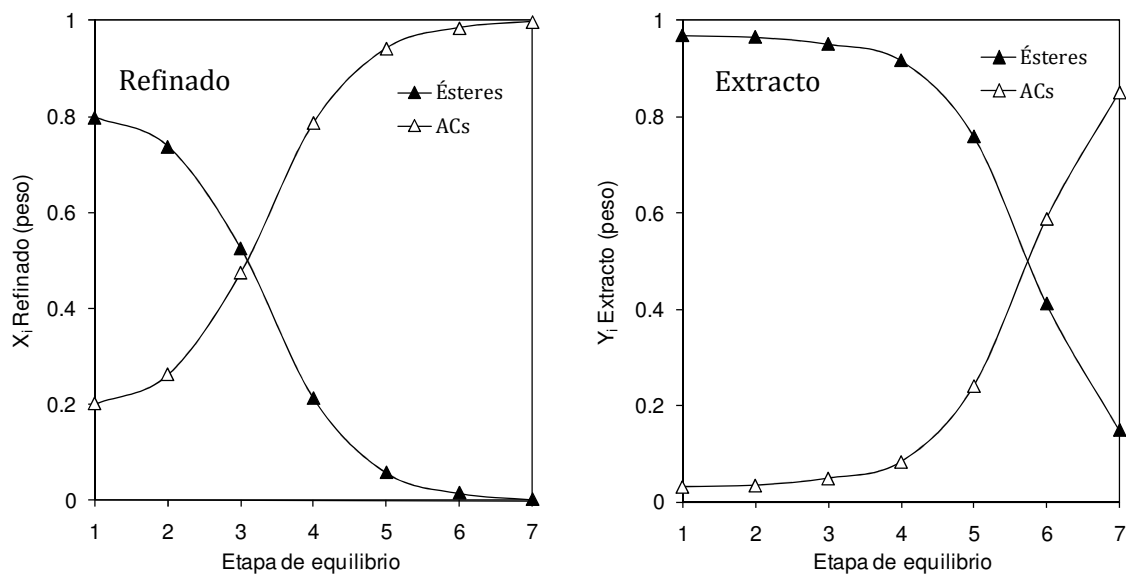


Figura 7.18: Perfiles de composición libre de solvente de refinado y extracto para cada etapa de equilibrio. Predicción con GCA-EoS.

Como fue discutido en esta tesis, este tipo de mezclas son sintetizadas convencionalmente mediante la glicerólisis de TG y/o ésteres de ácidos grasos, alcanzando composiciones de producto entre el 60 y el 80% de ACs. A partir de los perfiles de concentración presentados en la Figura 7.18 puede concluirse que la alimentación de una mezcla con mayor contenido de ACs conduce al uso de un menor número de etapas de equilibrio. Mientras que para una muestra con un 20% de ACs se requieren siete etapas de equilibrio, se necesitan sólo cinco etapas cuando se alimenta una mezcla al 60% de ACs.

Las simulaciones confirman la factibilidad de la tecnología supercrítica para fraccionar mezclas de productos obtenidos por transesterificación supercrítica parcial de aceites vegetales, persiguiendo el objetivo de diseñar un tren de síntesis y purificación de compuestos de interés para las biorrefinerías de base oleaginosa.

## 5. Conclusiones

El presente capítulo discute un estudio experimental y teórico del fraccionamiento de mezclas de ésteres y ACs con fluidos supercríticos en una columna rellena semi-continua. Los ensayos experimentales se llevan a cabo en una celda de equilibrio rellena, operada a

316 K y en el rango de 90 a 150 bar. Como solvente se utilizan caudales muy bajos de CO<sub>2</sub> puro y mezclas con 10% en peso de propano, que garanticen la operación en sucesivos estados de equilibrio. En todos los casos se opera bajo condiciones que aseguran el estado supercrítico de la mezcla solvente.

A partir de los datos experimentales obtenidos de cada fraccionamiento fue posible evaluar la capacidad predictiva del modelo termodinámico elegido en esta tesis para representar el comportamiento de fases de las mezclas bajo estudio. La GCA acoplada a un algoritmo para realizar el balance de materia en la columna semi-continua representa adecuadamente las curvas de extracción obtenidas experimentalmente. De los resultados se concluye que el ensayo más favorable es el llevado a cabo con solvente mixto CO<sub>2</sub>/propano a 90 bar por presentar la máxima recuperación de ACs. Sin embargo, no es un resultado sustancialmente mejor que el obtenido con scCO<sub>2</sub> puro a 110 bar.

Con la herramienta termodinámica validada para el fraccionamiento con fluido supercrítico de ACs y FAEE se estudió el desempeño de una columna de etapas múltiples a contracorriente. Para un producto de alta pureza ( $w_{ACs} = 99.8\%$ ), se simuló la unidad bajo diversas condiciones para evaluar situaciones favorables respecto del consumo de solvente y la recuperación de ACs. De este análisis se destaca que la adición de propano al solvente representa una reducción importante de la cantidad de solvente requerida.

La tecnología estudiada en este capítulo resulta ser una propuesta relevante para la purificación a escala industrial de ACs. El uso de gases densos como solvente y la operación a temperatura ambiente contribuyen a mejorar la calidad del producto, respecto de la tecnología convencional. Asimismo, la purificación intensificada por presión permite obtener a estos productos de alto valor agregado con una pureza superior a la obtenida comercialmente en la actualidad.

## 6. Bibliografía

- [1] J. W. King and G. R. List, *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipids Chemistry*. The American Oil Chemists Society, 1996.
- [2] J. C. Crause and I. Nieuwoudt, "Paraffin wax fractionation: state of the art vs. supercritical fluid fractionation," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 27, pp. 39–54, 2003.
- [3] E. Sahle-Demessie, "Fractionation of Glycerides Using Supercritical Carbon Dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, pp. 4906–4913, 1997.
- [4] J. W. King, E. Sahle-Demessie, F. Temelli, and J. A. Teel, "Thermal gradient fractionation of glyceride mixtures under supercritical fluid conditions," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 10, pp. 127–137, 1997.
- [5] S. K. Peter, E. O. Weidner, U. M. Ender, and B. A. Czech, "Process for the recovery of monoglycerides and diglycerides from a mixtures containing monoglycerides, diglycerides and triglycerides," US5110509, 1992.
- [6] M. G. Zabetakis, "Flammability characteristics of combustible gases and vapors," Bulletin 627 Bureau of Mines, Washington U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1965.
- [7] N. A. Gañán, J. S. Dambolena, R. E. Martini, and S. B. Bottini, "Supercritical carbon dioxide fractionation of peppermint oil with low menthol content - Experimental study and simulation analysis for the recovery of piperitenone," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 98, pp. 1–11, 2015.
- [8] N. A. Gañán and E. A. Brignole, "Fractionation of essential oils with biocidal activity using supercritical CO<sub>2</sub>—Experiments and modeling," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 58, no. 1, pp. 58–67, Aug. 2011.
- [9] N. Gañán and E. A. Brignole, "Supercritical carbon dioxide fractionation of *T. minuta* and *S. officinalis* essential oils: Experiments and process analysis," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 78, pp. 12–20, 2013.
- [10] C. Palla, P. Hegel, S. Pereda, and S. Bottini, "Extraction of jojoba oil with liquid CO<sub>2</sub> + propane solvent mixtures," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 91, no. 0, pp. 37–45, Jul. 2014.
- [11] G. Romero De La Vega, M. A. Salgado Cervantes, M. A. Garcia Alvarado, A. Romero-Martínez, and P. E. Hegel, "Fractionation of vanilla oleoresin by supercritical CO<sub>2</sub> technology," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 108, pp. 79–88, 2016.
- [12] S. Espinosa, G. M. Foco, A. Bermúdez, and T. Fornari, "Revision and extension of the group contribution equation of state to new solvent groups and higher molecular weight alkanes," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 172, pp. 129–143, 2000.
- [13] "Design Institute for Physical Properties, BYU-DIPPR®, Project 801 Evaluated Process Design Data," *Am. Inst. Chem. Eng.*, 2003.
- [14] S. Skjold-Jørgensen, "Group contribution equation of state (GC-EOS): A predictive method for phase equilibrium computations over wide ranges of temperature and pressures up to 30 MPa," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 27, no. 1, pp. 110–118, 1988.
- [15] P. Hegel, G. Mabe, E. A. Brignole, and S. Pereda, "Phase equilibrium engineering of jojoba oil extraction with mixed-CO<sub>2</sub> + propane solvent," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 79, pp. 114–122, 2013.
- [16] G. Soto, P. Hegel, and S. Pereda, "Supercritical production and fractionation of fatty acid esters and acylglycerols," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 93, pp. 74 – 81, 2014.
- [17] S. Espinosa, T. Fornari, S. B. Bottini, and E. A. Brignole, "Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 23, no. 2, pp. 91–102, 2002.
- [18] P. H. Van Konynenburg and R. L. Scott, "Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures," *Philos. Trans. R. Soc.*, vol. 298, no. 1442, pp. 495–540, 1980.
- [19] J. H. Kim and M. S. Kim, "Vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide + propane system over a temperature range from 253.15 to 323.15 K," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 238, no. 1, pp. 13–19, 2005.

- [20] E. A. Brignole and S. Pereda, *Phase Equilibrium Engineering*. Oxford, Great Britain: Elsevier B.V., 2013.
- [21] L. J. Rovetto, S. B. Bottini, and C. J. Peters, "Phase equilibrium data on binary and ternary mixtures of methyl palmitate, hydrogen and propane," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 31, no. 2, pp. 111–121, 2004.
- [22] E. J. Henley and J. D. Seader, "Batch Distillation," in *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, John Wiley & Sons, Inc, 1981.
- [23] S. Espinosa, S. Diaz, and E. A. Brignole, "Thermodynamic modeling and process optimization of supercritical fluid fractionation of fish oil fatty acid ethyl esters," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 6, pp. 1516–1527, 2002.
- [24] P. Hegel, A. Andreatta, S. Pereda, S. Bottini, and E. A. Brignole, "High pressure phase equilibria of supercritical alcohols with triglycerides, fatty esters and cosolvents," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 266, no. 1–2, pp. 31–37, 2008.
- [25] S. Pereda, S. B. Bottini, and E. A. Brignole, "Gas–liquid reactions under supercritical conditions—phase equilibria and thermodynamic modeling," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 194–197, pp. 493–499, 2002.
- [26] E. A. Brignole, P. M. Andersen, and Å. Fredenslund, "Supercritical Fluid Extraction of Alcohols from Water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 26, pp. 254–261, 1987.



## Capítulo 8. Conclusiones y Trabajos a Futuro

Los estudios realizados en esta tesis sobre la síntesis y purificación supercrítica de ésteres de ácidos grasos y acilglicéridos (ACs) demuestran que es factible técnicamente implementar esta tecnología en biorrefinerías de base oleaginosa. Los beneficios de la transesterificación supercrítica parcial se ven reflejados en la posibilidad de co-producir ésteres y ACs en una sola etapa, a partir de materias primas no refinadas y sin el agregado de catalizadores, lo que se traduce en un menor costo de separación aguas abajo del reactor. A diferencia de la tecnología convencional para producir surfactantes, que genera mezclas de ACs y triglicéridos (TG), la vía de síntesis propuesta en esta tesis requiere fraccionar mezclas de ACs/FAEE (ésteres etílicos de ácidos grasos), cuya volatilidad relativa es considerablemente mayor. Asimismo, el fraccionamiento con CO<sub>2</sub>, líquido o supercrítico, permite alcanzar niveles de pureza un orden de magnitud mayor que en la tecnología convencional, debido a las bondades de utilizar gases densos no contaminantes como solventes. De esta tecnología se suele destacar la posibilidad de separar en frío, lo cual no sería una premisa en el caso de productos sintetizados a temperatura elevada. Sin embargo, los estudios de fraccionamiento desarrollados en esta tesis también son relevantes para purificar ACs obtenidos, por ejemplo, por vías enzimáticas, para aplicaciones en la industria farmacéutica o alimenticia.

El modelado termodinámico de los sistemas de interés a través de la ecuación de estado a contribución grupal GCA-EoS resultó muy satisfactorio ya que permitió evaluar el equilibrio entre fases de sistemas altamente asimétricos y con interacciones específicas de asociación que incrementan la no idealidad. Se modelaron datos de equilibrio a baja presión de mezclas que incluyeron compuestos tan disímiles como ésteres de ácidos grasos, ácidos grasos libres, glicerol, mono/diglicéridos (MG/DG), agua, metanol y etanol; además de datos a alta presión incluyendo CO<sub>2</sub> y propano. La capacidad predictiva

mostrada por la GCA fue importante para evaluar los resultados experimentales obtenidos en los distintos trabajos, y al mismo tiempo fue indispensable para determinar las mejores condiciones operativas de los procesos de separación a alta presión, y evaluar su implementación a nivel industrial. Asimismo, la GCA es una herramienta de relevancia en la industria de biodiésel actual, por su utilidad en el diseño y la optimización de unidades de lavado de este biocombustible. El modelo fue utilizado para evaluar capacidad máxima de producción de una planta de 100000 toneladas año (TNA) y minimizar el consumo de agua en el lavado de biodiésel.

Reconocida la sensibilidad del desempeño de los reactores supercríticos con las condiciones  $PvT$  de la mezcla bajo procesamiento, se extendió la ecuación de estado de tres parámetros RK-PR para correlacionar y predecir densidades de compuestos lipídicos y mezclas con alcoholes bajo condiciones de alta temperatura y presión. A diferencia de las clásicas ecuaciones cúbicas de dos parámetros, RK-PR permite correlacionar con alta precisión la densidad de las mezclas bajo estudio, usando las simples reglas de mezclado cuadráticas de van der Waals. El desarrollo de esta herramienta resulta vital para interpretar ensayos experimentales de transesterificación supercrítica, obtenidos en reactores continuos, ya que desconocer la densidad de la mezcla reactiva no permite determinar el tiempo de residencia. Cabe destacar que la alta sensibilidad de la densidad con presión y temperatura, en la región cuasi-crítica, hace que cualquier aproximación de esta propiedad a mezclas ideales fuera de las condiciones de reacción, conduzca a desvíos que no permitan comparar resultados a distintas condiciones operativas.

Los estudios de transesterificación no-catalítica de aceites vegetales con alcoholes supercríticos se llevaron a cabo en tres reactores diferentes, según fuera el objetivo del estudio. El uso de reactores de escala laboratorio permitió obtener datos para evaluar la cinética de la transesterificación supercrítica *parcial* en fase homogénea. En este caso se hicieron ensayos en un reactor Parr discontinuo, con certeza en los tiempos de reacción



bajo régimen isotérmico. Además, en un reactor tubular continuo se hicieron ensayos con la posibilidad de desacoplar las variables presión, temperatura y densidad. El modelo cinético desarrollado a partir de los datos obtenidos en el reactor Parr predice en forma cualitativa los resultados obtenidos en el reactor continuo con tiempos de residencia estimados con RK-PR.

El modelado de las cinéticas experimentales de transesterificación no-catalítica con alcoholes supercríticos, considerando las tres etapas reversibles, predice que a temperaturas entre 543 K y 560 K, la adición de glicerol a la alimentación permitiría incrementar a cerca del 70% el contenido de ACs en los productos. A pesar de la alta inmiscibilidad que presenta el glicerol en este sistema reactivo, principios de la ingeniería del equilibrio entre fases permiten garantizar la existencia de una región homogénea, con el agregado de suficiente metanol. Otro aspecto importante es el tiempo de residencia, el cual resulta elevado para alcanzar conversiones de equilibrio. Sin embargo, la operación fuera del campo teórico, esto es detener la reacción cuando dejan de percibirse cambios significativos en el producto, permite bajar el tiempo de residencia, reduciendo el riesgo de degradación térmica del producto. La presencia de alcohol en el sistema de reacción favorecería a la producción de MG con bajo contenido de DG, al mismo tiempo que permitiría atenuar la degradación térmica de los productos, problemas típicos encontrados en la producción actual de MG.

Por otra parte, los ensayos de fraccionamiento, llevados a cabo en este trabajo de tesis, requieren de una mezcla de ACs/FAEE para alimentar los equipos. En este caso se utilizó un tercer reactor, escala banco y de operación continua, que permite obtener un volumen importante de mezcla en tiempos razonables. Se fijaron condiciones de operación que permitieron obtener entre 10 y 20% de ACs en la mezcla, de manera que el fraccionamiento a estudiar fuera más complejo que el llevado a cabo con mezclas con alto

contenido de ACs. Se evaluó el uso de CO<sub>2</sub> líquido y supercrítico como solvente, así como el efecto de agregar propano al mismo.

En primer lugar, se desarrolló un equipo para el fraccionamiento de productos viscosos y baja presión de vapor utilizando gases licuados como agente másico de separación. El equipo desarrollado es una celda Soxhlet de alta presión, modificada para el procesamiento de muestras líquidas. El funcionamiento del proceso de separación se fundamenta en la miscibilidad parcial líquido-líquido que presentan los productos a fraccionar con el solvente, el cual se evalúa previamente mediante un modelado termodinámico del sistema y observaciones experimentales. El fraccionamiento tiene lugar en ciclos de extracción por flujo cruzado y, en forma análoga a un extractor Soxhlet, opera en forma autónoma. El modelado del sistema de extracción a través de etapas de equilibrio con la GCA fue importante para determinar si el sistema estaba trabajando correctamente desde el punto de vista de transferencia de masa y así evaluar distintas técnicas para mejorar los rendimientos. Partiendo de una mezcla con 11% de ACs, fue posible concentrar el refinado hasta 89% de ACs con la unidad optimizada.

Por último, se estudió el fraccionamiento de FAEE y ACs empleando CO<sub>2</sub> puro y mezclas de CO<sub>2</sub> + propano en condiciones supercríticas. A partir de estudios previos y predicciones del equilibrio entre fases, se efectuaron una serie de experimentos de extracción semi-continua en una columna rellena de laboratorio a 316 K y presiones entre 90 y 150 bar. En los resultados se observó que, si bien hay una mayor velocidad inicial de fraccionamiento al utilizar mezcla de CO<sub>2</sub>/propano, la demanda final de solvente es prácticamente la misma que cuando se utiliza CO<sub>2</sub>, para conseguir altas concentraciones de ACs en el refinado (90%). La simulación del sistema de extracción con GCA concuerda con los resultados experimentales, demostrando la calidad predictiva del modelo y su bondad para estudiar posibles condiciones alternativas de operación en una columna.

Sobre la base de predicciones de la GCA, se evaluaron distintas alternativas de extracción en columnas continua de contracorrientes para obtener ACs con una pureza de 99.8%. Utilizando CO<sub>2</sub> puro como solvente, el modelo indica que siete etapas de equilibrio isotérmicas a 316 K y 110 bar permiten una recuperación superior al 94% con una demanda de solvente por masa alimentada de 40 kg<sub>CO2</sub>/ kg<sub>alim</sub>. Asimismo, la adición de un 10% de propano al solvente permite reducir significativamente el consumo a 15 kg<sub>solvente</sub>/kg<sub>alim</sub>, con un leve incremento en la pérdida de ACs.

En esta tesis se desarrollaron un conjunto de herramientas teóricas y estudios experimentales que permitieron realizar la ingeniería del equilibrio entre fases de la producción de ACs y ésteres de ácidos grasos mediante tecnología supercrítica. Esta tecnología sustentable, en cuanto a la intensificación de procesos y la utilización de solventes verdes no-contaminantes, puede integrarse a plantas convencionales de biodiésel, como unidades de operación independientes al tren de producción, para un mejor aprovechamiento de subproductos como el glicerol y ácidos grasos libres, y al mismo tiempo obtener productos de mayor valor agregado.

En lo que refiere a trabajos futuros que se desprenden de los estudios llevados a cabo en el desarrollo de la presente tesis, se destacan los siguientes:

#### 1) Síntesis de ACs con alta relación MG/DG

1.1) Verificar experimentalmente los resultados predichos por el modelo cinético respecto del potencial de la transesterificación supercrítica parcial para obtener mezclas concentradas de ACs incorporando glicerol a la alimentación, contemplando la degradación térmica de todos los componentes que forman la mezcla. Previo a ensayos de reacción, evaluar la cantidad de metanol que debe ser alimentado para diseñar el equilibrio de fases que garantice operación homogénea del reactor.

1.2) Evaluar cinéticas de descomposición térmica de compuestos puros y en la mezcla reactiva, que permitan fijar límites racionales en la temperatura de operación, minimizando mermas en la producción. Cabe destacar que en el campo de la oleoquímica el costo de las materias primas representa un porcentaje elevado del costo total del proceso, razón por la cual minimizar posibles causas de mal uso de las materias primas es vital para la economía del proceso.

1.3) Ensayar la independencia vista experimentalmente en el reactor continuo por parte del contenido de ACs y la relación MG/DG, con el contenido de metanol en la alimentación, en un rango más amplio. Este resultado novedoso, permitiría diluir la alimentación para minimizar degradación térmica de la mezcla reactiva. Es de interés, verificar bajo qué condiciones la relación MG/DG es máxima y cómo se compara con la relación obtenida en el equilibrio. Estudios como este buscan generar principios para la ingeniería del equilibrio entre fases de sistemas reactivos.

## 2) Purificación de ACs

2.1) La tecnología de fraccionamiento líquido-líquido de productos viscosos con gases licuados demostró ser muy interesante a escala preparativa para concentrar y refinar productos oleoquímicos o extractos naturales con solventes verdes, operando a bajas temperaturas y presiones moderadas. El equipo actual permitió efectuar los ensayos de fraccionamiento de FAEE y ACs. Sin embargo, este primer sistema de extracción se puede mejorar, diseñando una cámara que permita disminuir el consumo de solvente y reducir el tiempo de carga del sustrato líquido y obtención de productos.

2.2) Respecto al fraccionamiento ensayado, sería interesante estudiar el efecto de agregar propano en la extracción con CO<sub>2</sub> licuado para evaluar rendimientos de extracción y selectividad hacia la extracción de ésteres. Sin embargo, este estudio requiere más

conocimiento del equilibrio de fases de ACs con propano, para realizar un diseño experimental adecuado.

2.3) Sobre la base de las incertidumbres encontradas en el comportamiento de fases de los sistemas binarios propano + FAEE y propano + ACs, un trabajo a futuro importante es la medición de datos de equilibrio LV, LL y puntos críticos en un rango de temperatura y presión entre 298 K a 353 K, y 9.5 bar a 150 bar, respectivamente, así como identificar el tipo de comportamiento de estos binarios. Estos datos son importantes para ajustar parámetros de interacción de la GCA para la predicción cuantitativa de distintas alternativas de fraccionamiento en un mayor rango de condiciones operativas de presión, temperatura y composición del solvente.

2.4) Los resultados experimentales y simulaciones de la unidad contracorriente presentados en el Capítulo 7 sobre purificación de ACs con solventes supercríticos son muy alentadores, ya que muestran que es posible concentrar ACs hasta un 99.8% g/g operando a presiones moderadas. Sería interesante corroborar las simulaciones con ensayos experimentales en una unidad escala banco, que permita adquirir datos para futuros escalado del proceso. En consecuencia, el trabajo a futuro más ambicioso es diseñar y construir una columna rellena de fraccionamiento de alta presión continua, en escala banco, que trabaje a presiones de hasta 250 bar y en un rango de temperatura de entre 298 K y 353 K, con una altura total de relleno de hasta 4 m y un diámetro interno de entre 20 mm y 40 mm.

2.5) Vinculado al punto anterior, surge como trabajo a futuro evaluar el efecto de temperatura, presión y relación solvente/alimentación, sobre los rendimientos y la selectividad de extracción, y al mismo tiempo estudiar el efecto que tienen las propiedades fluido-dinámicas y de transporte en las unidades de transferencia.



# Anexo 1. Reactores Supercríticos

En este anexo se presentan sistemas de reacción continuos y discontinuos que han sido reportados en distintos trabajos en la literatura científica para estudiar la reacción de transesterificación no-catalítica de aceites vegetales con alcoholes supercríticos.

## 1. Reactores Discontinuos

Un gran número de investigadores ha estudiado la reacción de transesterificación supercrítica en reactores discontinuos, con el objetivo de conocer la influencia de distintas variables operativas, sobre el contenido final de ésteres [1]–[7].

En la Figura 1 se presenta el equipo utilizado por Demirbaş y col. [6] para el estudio de la transesterificación supercrítica de seis aceites vegetales con metanol. El reactor utilizado por los autores es un autoclave cilíndrico de 100 ml de capacidad de acero inoxidable 316. La presión y temperatura fueron monitoreadas en tiempo real, cubriendo hasta 1000 bar y 850 K. En una corrida típica el equipo es cargado con las cantidades de aceite vegetal y metanol deseadas, fijando la RM de reactivos en la alimentación, y luego se procede al calentamiento del reactor autoclave. Este calentamiento se efectúa a través de un calentador eléctrico externo, demorando 15 minutos hasta alcanzar la temperatura deseada. Con este método fueron reportados contenidos de ésteres por encima del 95%, utilizando una RM 41:1 de metanol:aceite de avellana, en 5 minutos de reacción, para temperaturas mayores a los 513 K.

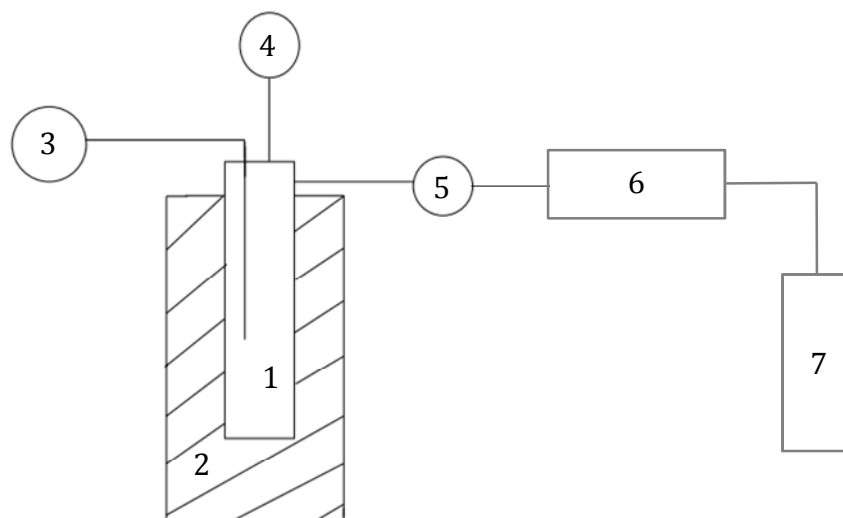


Figura 1: Reactor batch [6]. 1) Autoclave, 2) horno eléctrico, 3) controlador de temperatura, 4) indicador de presión, 5) válvula de salida, 6) condensador, 7) colector de productos.

Cao y col. [3] estudiaron el efecto del uso de co-solvente en la reacción, con el objetivo de reducir la severidad de las condiciones operativas. En esta experiencia se utilizó propano como co-solvente, aceite de soja y metanol. En la Figura 2 se muestra el sistema diseñado para este estudio formado por un autoclave cilíndrico de acero inoxidable de 250 ml de capacidad, con agitación magnética y ubicado dentro de un horno eléctrico. El equipo está diseñado para soportar 720 K de temperatura y presiones hasta 1000 bar, siendo estas variables monitoreadas en tiempo real. Una vez cargado el reactor con la RM definida, se realiza un barrido del aire remanente dentro del equipo con una corriente de nitrógeno, a fin de evitar la intervención del oxígeno en la reacción. Luego se procede al calentamiento del sistema, demorando entre 13 y 15 minutos hasta llegar a la temperatura deseada. La reacción se finaliza de forma drástica sumergiendo el equipo en un baño de agua con hielo. La cantidad de propano alimentada se registra mediante un caudalímetro ubicado previo al ingreso al reactor. La conversión de ésteres reportada superó el 98% para tiempos de reacción de 10 minutos, RM de 24:1, una relación de propano/metanol de 0.05:1 y temperatura de 553 K.



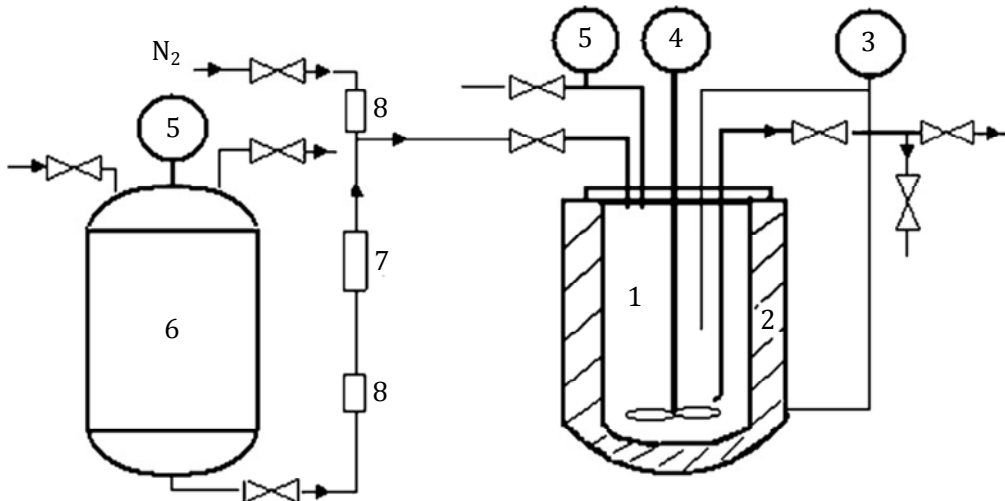


Figura 2: Reactor batch [3]. 1) Autoclave, 2) horno eléctrico, 3) sistema de monitoreo de temperatura, 4) agitador magnético, 5) sistema de monitoreo de presión, 6) tanque de propano, 7) caudalímetro, 8) filtro.

Hegel y col. [7] utilizaron un sistema de reacción de volumen fijo, provisto de dos ventanas de vidrio, para la observación directa de la transición de fases de un sistema heterogéneo a un sistema homogéneo. De esta forma estudiaron el efecto del comportamiento de fases en las condiciones de reacción, sobre la cinética y la conversión de TG para la transesterificación supercrítica de aceite vegetal. En la Figura 3 se presenta un esquema del equipo utilizado.

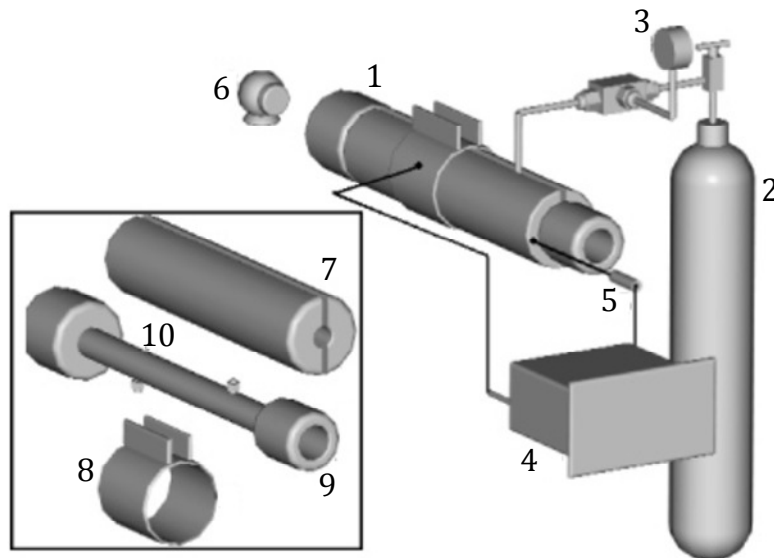


Figura 3: Esquema de reactor [7]. 1) Reactor con ventanas, 2) tanque de propano, 3) sensor de presión, 4) controlador de temperatura, 5) sensor de temperatura, 6) cámara, 7) camisa de aluminio, 8) cinta calefactora, 9) ventanas, 10) reactor de acero inoxidable.

En un trabajo posterior [8], se utilizó el mismo equipo para el estudio de la transesterificación supercrítica de aceite no-comestible con metanol y etanol. La reacción se desarrolló para diferentes condiciones operativas de presión (90 a 140 bar), temperatura (568 a 598 K), tiempo de reacción (15 a 29 min) y RM alcohol/aceite (32:1 a 52:1). Este trabajo permitió concluir que para lograr contenidos de ésteres por encima del 96% en peso son necesarios tiempos de reacción mayores a 20 minutos, aun cuando la reacción se desarrolla en fase homogénea.

Los trabajos descritos hasta aquí tienen como mayor desventaja la imprecisión en la estimación del tiempo de reacción. Esto se debe a que son equipos con fuentes externas de calentamiento, las cuales incrementan de forma gradual la temperatura de la mezcla reactiva hasta alcanzar la condición operativa deseada. Este incremento lento está asociado con el material de las celdas de reacción, generalmente de acero inoxidable ya que es necesario operar bajo condiciones de alta presión y temperatura. Este acero es un pobre conductor de calor, y la fuente externa encuentra una resistencia importante al momento de calentar la mezcla dentro del equipo.

Para resolver este inconveniente de ineficiencia en el calentamiento y evitar posibles gradientes de temperatura, algunos trabajos muestran la opción de sumergir la celda de reacción en recipientes con baños de metales o sales fundidas. De esta forma el calentamiento de los reactivos es más rápido y la estabilización del sistema es inmediata. Saka y Kusdiana [2], [9] presentan un ejemplo de este tipo de operación, donde el reactor es sumergido en un baño de estaño fundido, hasta alcanzar la temperatura de reacción en un lapso de unos pocos segundos. Las experiencias se desarrollaron utilizando aceite de colza y metanol como reactivos. En la Figura 4 se muestra el diagrama del sistema de reacción. Una vez concluido el tiempo de reacción se procede a retirar la celda del metal fundido y sumergirla en un recipiente con agua fría, para finalizar la reacción de forma inmediata, con un descenso brusco de temperatura.

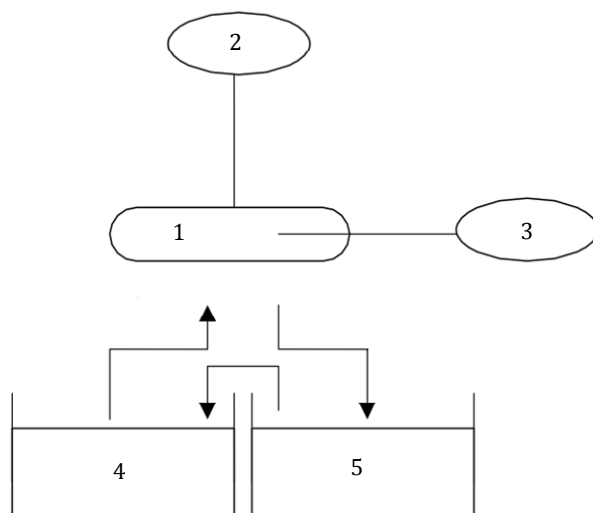


Figura 4: Sistema de reacción [2], [9]. 1) Celda de reacción, 2) medidor de presión, 3) medidor de temperatura, 4) baño de agua fría, 5) baño de estaño fundido.

## 2. Reactores Continuos

Para lograr un control más riguroso de las variables operativas y tener la posibilidad de desacoplar las variables presión, temperatura y densidad, se presenta como opción el uso de un equipo de operación continua. Varios autores han estudiado la transesterificación continua con el objetivo de explorar el efecto desacoplado de las variables en el proceso y estudiar la cinética de la reacción en dichas condiciones. Estos estudios son diversos ya sea por el tipo de reactor utilizado, la metodología de carga de la mezcla reactiva, el uso eventual de co-solventes y los criterios utilizados para la medición de los tiempos de reacción [10]-[12].

Un equipo de reacción sencillo es el utilizado por Vieitez y col. [12] para el estudio de la eficiencia de la reacción de transesterificación de aceite de soja en etanol supercrítico, con y sin agregado de agua en la mezcla reactiva. En la Figura 5 puede verse el diagrama del sistema de interés.

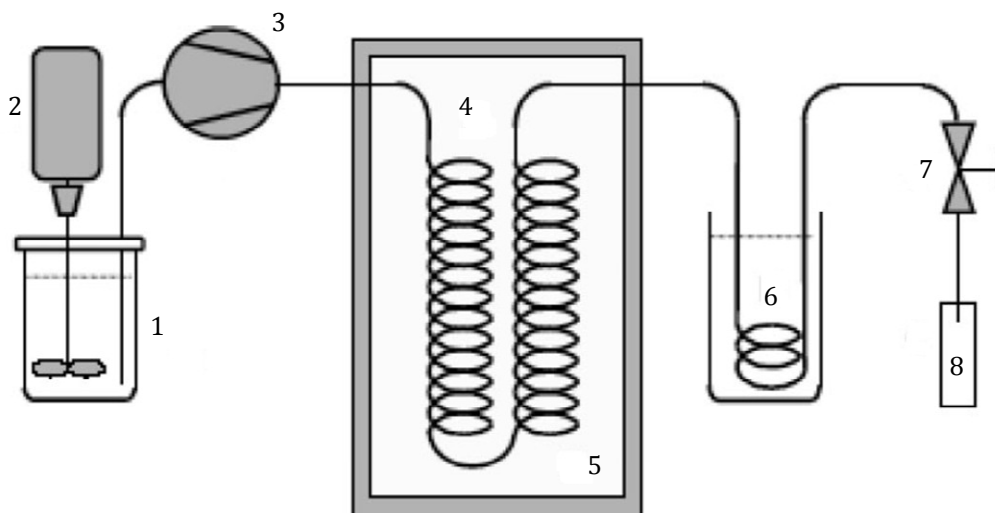


Figura 5: Esquema de reactor continuo [12]. 1) Recipiente para mezcla de reactivos, 2) agitador, 3) bomba, 4) reactor, 5) horno, 6) baño de agua, 7) válvula reguladora de presión, 8) recipiente colector de productos.

El sistema de reacción utilizado consta de un reactor tubular de 42 ml de capacidad, de acero inoxidable 316L, ubicado dentro de un horno eléctrico con control de temperatura. Tanto el etanol como el aceite se cargan en un recipiente de pre-mezcla, donde son emulsionados utilizando agitación mecánica intensa. Posteriormente la mezcla de reactivos es alimentada al reactor mediante una bomba. Una vez que las condiciones operativas de presión y temperatura permanecen estables en 200 bar y 623 K, se recuperan varias muestras de producto. En un trabajo posterior se comparó la transesterificación utilizando metanol en lugar de etanol [13], para un rango de temperaturas entre 523 y 623 K.

He y col. [11] diseñaron un sistema de reacción con una alternativa en la metodología de carga de los reactivos, alimentando el alcohol y el aceite de forma independiente entre sí. El trabajo consistió en estudiar la transesterificación de aceite de soja y metanol para un rango de temperaturas de 513 a 613 K, un rango de presión de 100 a 400 bar y modificando el tiempo de residencia y RM alcohol:aceite mediante cambios en los caudales volumétricos de las bombas de alimentación. En la Figura 6 se presenta un diagrama del sistema utilizado.

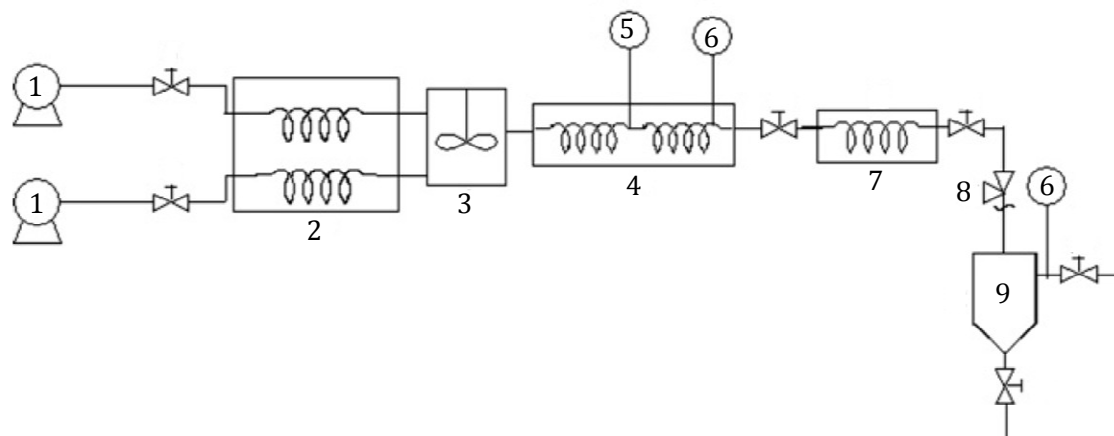


Figura 6: Esquema de reactor continuo [11]. 1) Bombas de alta presión, 2) precalentador, 3) mezclador, 4) reactor tubular, 5) medidor de temperatura, 6) sensores de presión, 7) condensador, 8) reguladora de presión, 9) embudo de separación.

Bunyakiat y col. [10] también propusieron un sistema individual de alimentación de reactivos al reactor. En este trabajo se estudió la transesterificación de aceite de palma y coco con metanol supercrítico, en un rango de temperatura y presión de 543 a 623 K y 100 a 190 bar, respectivamente, variando la RM de 6 a 42 moles de alcohol por mol de aceite. Este autor, en colaboración con otros, evaluó el escalado de la unidad de reacción continua utilizada para la transesterificación supercrítica de aceite de palma con metanol [14]. Las variables modificadas en dicho estudio fueron la temperatura, presión y RM, para un tiempo de residencia fijo. Las condiciones operativas óptimas encontradas se asocian a un producto final que posee un contenido de ésteres de 94% en peso, aproximadamente.

### 3. Bibliografía

- [1] G. Madras, C. Kolluru, and R. Kumar, "Synthesis of biodiesel in supercritical fluids," *Fuel*, vol. 83, no. 14–15 SPEC. ISS., pp. 2029–2033, 2004.
- [2] S. Saka and D. Kusdiana, "Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol," *Fuel*, vol. 80, no. 2, pp. 225–231, 2001.
- [3] W. Cao, H. Han, and J. Zhang, "Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent," *Fuel*, vol. 84, no. 4, pp. 347–351, 2005.
- [4] Y. Warabi, D. Kusdiana, and S. Saka, "Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols," *Bioresour. Technol.*, vol. 91, no. 3, pp. 283–287, 2004.
- [5] E.-S. Song, J.-w. Lim, H.-S. Lee, and Y.-W. Lee, "Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 44, no. 3, pp. 356–363, 2008.
- [6] A. Demirbaş, "Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol," *Energy Convers. Manag.*, vol. 43, no. 17, pp. 2349–2356, 2002.
- [7] P. Hegel, G. Mabe, S. Pereda, and E. A. Brignole, "Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 19, pp. 6360–6365, 2007.
- [8] P. Valle, A. Velez, P. Hegel, G. Mabe, and E. A. Brignole, "Biodiesel production using supercritical alcohols with a non-edible vegetable oil in a batch reactor," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 54, pp. 61–70, 2010.
- [9] D. Kusdiana and S. Saka, "Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol," *Fuel*, vol. 80, no. 5, pp. 693–698, 2001.
- [10] K. Bunyakiat, S. Makmee, R. Sawangkeaw, and S. Ngamprasertsith, "Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol," *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 2, pp. 812–817, 2006.
- [11] H. He, T. Wang, and S. Zhu, "Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process," *Fuel*, vol. 86, no. 3, pp. 442–447, 2007.
- [12] I. Vieitez, C. da Silva, G. R. Borges, F. C. Corazza, J. V. Oliveira, M. A. Grompone, and I. Jachmanián, "Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol-water mixtures," *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 4, pp. 2805–2809, 2008.
- [13] I. Vieitez, C. da Silva, I. Alckmin, G. R. Borges, F. C. Corazza, J. V. Oliveira, M. A. Grompone, and I. Jachmanián, "Continuous catalyst-free methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol/water mixtures," *Renew. Energy*, vol. 35, no. 9, pp. 1976–1981, Sep. 2010.
- [14] R. Sawangkeaw, K. Bunyakiat, and S. Ngamprasertsith, "Continuous production of biodiesel with supercritical methanol: Optimization of a scale-up plug flow reactor by response surface methodology," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 12, pp. 2285–2292, 2011.

## Anexo 2. Método Isocórico

Este método es utilizado para la determinación de la densidad de una mezcla y también permite identificar los puntos de transición de fases, al identificar el cambio de pendientes entre las isocoras de fase homogénea y heterogénea.

Yurttaş y col. [1], [2] trabajaron en el desarrollo de un equipo semiautomático para medición isocórica. Dicho equipo puede ser utilizado para medir tanto propiedades  $PvT$  como presiones de vapor de compuestos puros y puntos de transición de fases de mezcla, para un rango de temperatura entre 200 y 400 K, y presiones hasta 180 bar. Un diagrama de este aparato se muestra en la Figura 1. Para evaluar el desempeño del equipo, se realizaron mediciones de presión de vapor e isocoras de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

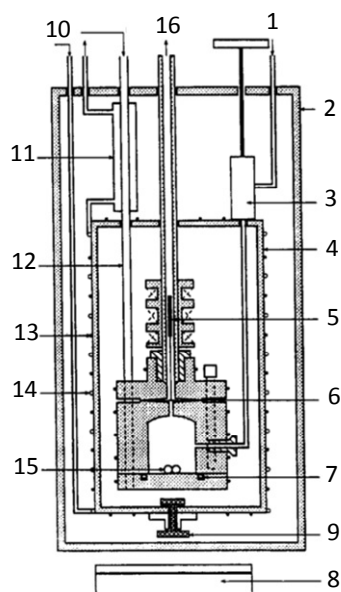


Figura 1: Celda Isocórica usada por Yurttaş y col. [1], [2]. 1) Alimentación de la muestra, 2) cámara de vacío, 3) válvula de alimentación, 4) casco de radiación, 5) núcleo magnético, 6) traductor de presión diferencial, 7) sello, 8) agitador magnético, 9) acople magnético, 10) fluido refrigerante, 11) intercambiador de calor, 12) tubo de recirculación, 13) calentadores, 14) cañería de enfriamiento, 15) esferas para agitación, 16) sensor de presión.

Duarte-Garza y col. [3] realizaron mediciones  $PvT$  para el sistema  $\text{CO}_2$  y etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), en un rango de temperatura entre 220 y 400 K, presiones hasta 350 bar, y distintas fracciones molares de  $\text{CO}_2$  ( $x = 0.25168, 0.49233, 0.73979$ ). El equipo se muestra en la Figura 2.

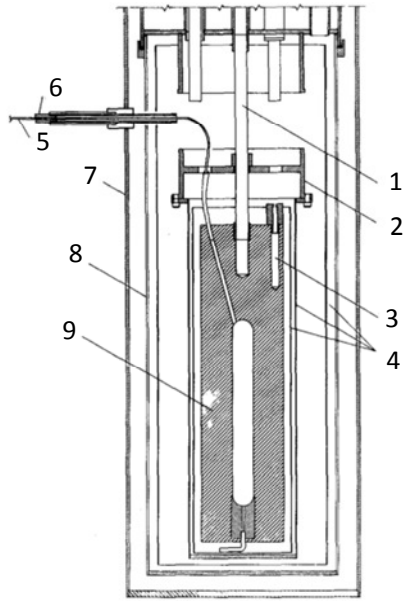


Figura 2: Celda Isocórica usada por Duarte-Garza y col. [3]. 1) Tubo de recirculación, 2) sello, 3) sensor de temperatura, 4) casco de radiación, 5) capilar, 6) cañería de alimentación, 7) cámara de vacío, 8) pared refrigerada, 9) celda.

Zhou y col. [4] desarrollaron un equipo de operación automática, para la medición de equilibrios de fases ( $P, V_m, T$ ) y propiedades de mezclas gaseosas, mostrando su aplicación para una mezcla sintética de gas natural. Este equipo puede ser operado en un rango de temperatura de entre 100 y 500 K, y presiones hasta 350 bar. Su detalle se muestra en la Figura 3.

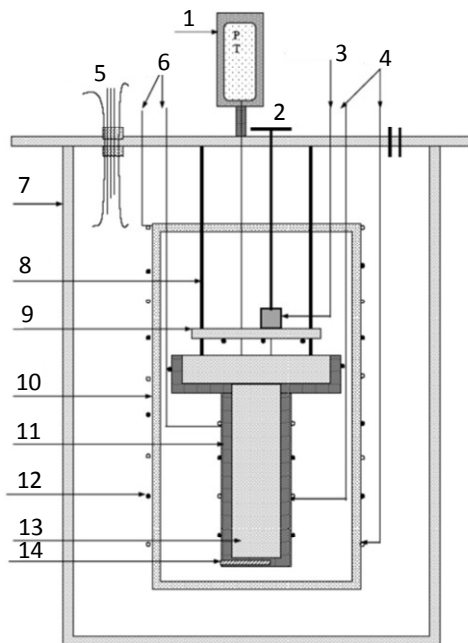


Figura 3: Celda Isocórica usada por Zhou y col. [4]. 1) Bloque de aluminio, 2) válvula de alimentación, 3) línea de alimentación de gases, 4) línea de alimentación de N<sub>2</sub> líquido, 5) alimentación eléctrica, 6) línea de salida de N<sub>2</sub> líquido, 7) cámara de vacío, 8) cables para sostén, 9) placa de protección, 10) cámara isotérmica, 11) bloque de aluminio, 12) calentadores eléctricos, 13) celda de medición, 14) termómetro de resistencia de platino.



Velez y col. [5] han mostrado la conveniencia del uso del método indirecto, ya que el procedimiento de observación directa de la transición de fases para un sistema reactivo, presenta numerosas dificultades técnicas. En dicho trabajo se demuestra, mediante el estudio de mezclas relacionadas con la transesterificación supercrítica de aceites vegetales con etanol, que este método es un procedimiento experimental muy sencillo y robusto. Además resulta de gran utilidad para la detección de transiciones de fases en sistemas reactivos complejos. Los resultados obtenidos, tanto datos  $PvT$  como diagramas de fases, permiten la selección de condiciones de presión y temperatura, garantizando homogeneidad para diversas reacciones. Esta metodología también puede ser aplicada en la selección de co-solventes para la operación de reactores en la región supercrítica. El equipo utilizado consiste de una celda de volumen constante que cuenta con sensores de presión y temperatura. La celda es un tubo de acero inoxidable de 3/8 pulgada de diámetro nominal y 0.64 m de longitud, con un volumen de 26.1 ml a temperatura ambiente (ver Figura 4).

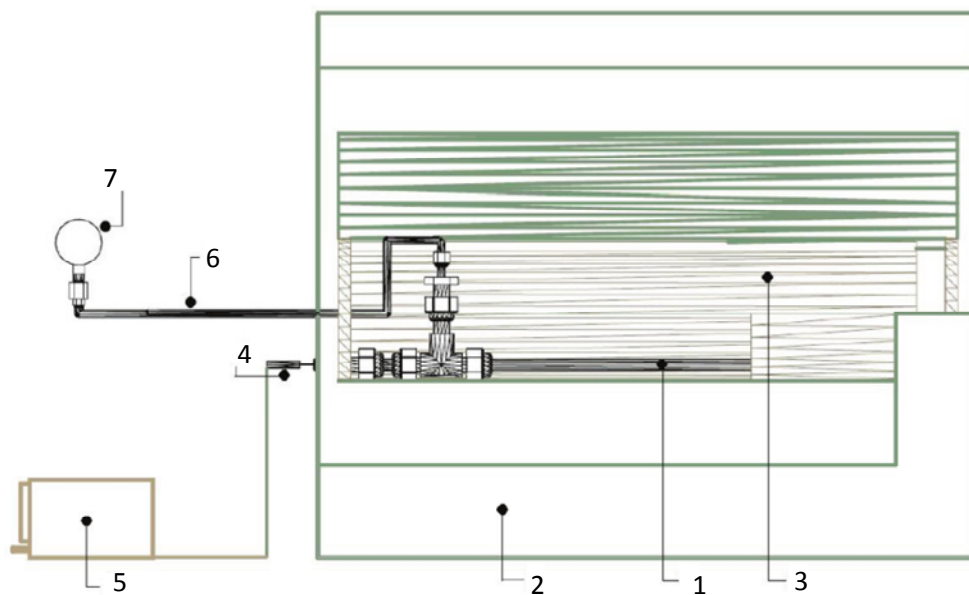


Figura 4: Celda Isocórica usada por Velez y col. [5]. 1) Celda de volumen constante, 2) horno eléctrico, 3) cobertura de aluminio, 4) sensor de temperatura, 5) controlador de temperatura, 6) línea de silicona, 7) medidor de presión.

Además de la metodología de observación directa, la cual evidencia limitaciones bajo condiciones operativas extremas, existen diversas alternativas para la detección de la transición de fases a alta presión y temperatura. Algunos ejemplos son la identificación de cambios en la transmisión de rayos-X, velocidad del sonido o capacidad calorífica. Por otra parte, si es posible realizar la medición con precisión del volumen total de una celda de volumen variable o de la densidad del sistema, la aparición de una nueva fase quedará reflejada en el cambio abrupto de la pendiente de las curvas presión-densidad [6]–[8]. Sin embargo, ninguno de los métodos mencionados presentan las ventajas del método isocórico como su simplicidad, bajo costo y rapidez, asociadas con el uso de instrumentos para la medición de temperatura y presión.

## 1. Bibliografía

- [1] L. Yurttaş, J. C. Holste, K. R. Hall, B. E. Gammon, and K. N. Marsh, "Semiautomated isochoric apparatus for p-V-T and phase equilibrium studies," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 39, no. 3, pp. 418–423, 1994.
- [2] L. Yurttaş, "A New Isochoric Apparatus with Applications to P-V-T and Phase Equilibria Studies," Ph.D. Dissertation, Texas A&M University, College Station, TX, 1988.
- [3] H. A. Duarte-Garza and J. W. Magee, "Isochoric p- $\rho$ -T measurements on  $\{(x)\text{CO}_2 + (1-x)\text{C}_2\text{H}_6, x \approx 0.25, 0.49, 0.74\}$  from (220 to 400) K at pressures to 35 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 46, no. 5, pp. 1095–1100, 2001.
- [4] J. Zhou, P. Patil, S. Ejaz, M. Atilhan, J. C. Holste, and K. R. Hall, "(p, V<sub>m</sub>, T) and phase equilibrium measurements for a natural gas-like mixture using an automated isochoric apparatus," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 38, no. 11, pp. 1489–1494, 2006.
- [5] A. Velez, S. Pereda, and E. A. Brignole, "Isochoric lines and determination of phase transitions in supercritical reactors," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 55, pp. 643–647, 2010.
- [6] R. Dohrn and G. Brunner, "High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988–1993)," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 106, no. 1–2, pp. 213–282, May 1995.
- [7] M. Christov and R. Dohrn, "High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994–1999)," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 202, no. 1, pp. 153–218, Oct. 2002.
- [8] R. Dohrn, S. Peper, and J. M. S. Fonseca, "High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000–2004)," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 288, no. 1–2, pp. 1–54, Jan. 2010.



## Anexo 3. Tablas de Composiciones Molares para Ajuste Cinético

En esta sección se presenta la evolución de las composiciones molares de cada especie con el tiempo, para las distintas corridas experimentales desarrolladas en el estudio de la cinética de la reacción de transesterificación no-catalítica con alcoholes supercríticos que se presentó en el Capítulo 5.

Tabla 1: Composición molar  $i$  (mol/l), para T = 508 K y RM 12:1.

Tiempo (min)	$C_{MG}$	$C_{DG}$	$C_{TG}$	$C_{FAME}$	$C_{GL}$	$C_{Metanol}$
0	0.006	0.041	0.594	0.067	0.005	7.683
15	0.006	0.072	0.568	0.084	0.0004	7.664
30	0.013	0.145	0.498	0.137	-	7.609
45	0.028	0.172	0.452	0.210	-	7.535
60	0.045	0.211	0.395	0.286	-	7.457
90	0.102	0.275	0.268	0.479	0.0002	7.259
180	0.230	0.248	0.076	0.978	0.090	6.754
345	0.256	0.114	0.001	1.444	0.273	6.285

Tabla 2: Composición molar  $i$  (mol/l), para T = 508 K y RM 21:1.

Tiempo (min)	$C_{MG}$	$C_{DG}$	$C_{TG}$	$C_{FAME}$	$C_{GL}$	$C_{Metanol}$
0	0.006	0.057	0.402	0.069	-	9.702
15	0.010	0.079	0.373	0.107	0.002	9.663
30	0.018	0.107	0.336	0.156	0.005	9.612
45	0.030	0.133	0.307	0.179	-	9.587
60	0.043	0.159	0.260	0.254	0.003	9.510
90	0.073	0.187	0.201	0.345	0.004	9.417
180	0.145	0.185	0.090	0.610	0.045	9.146
300	0.179	0.132	0.045	0.815	0.108	8.939
345	0.192	0.124	0.031	0.859	0.117	8.894

Tabla 3: Composición molar  $i$  (mol/l), para T = 528 K y RM 12:1.

Tiempo (min)	$C_{MG}$	$C_{DG}$	$C_{TG}$	$C_{FAME}$	$C_{GL}$	$C_{Metanol}$
0	0.008	0.073	0.535	0.092	0.001	7.308
15	0.020	0.134	0.459	0.184	0.003	7.215
30	0.040	0.187	0.385	0.281	0.005	7.114
45	0.067	0.226	0.311	0.396	0.012	6.998
60	0.091	0.242	0.265	0.480	0.019	6.912
90	0.136	0.256	0.183	0.651	0.041	6.738
180	0.206	0.222	0.080	0.958	0.109	6.427
345	0.241	0.150	0.016	1.256	0.208	6.127

Tabla 4: Composición molar  $i$  (mol/l), para T = 528 K y RM 21:1.

Tiempo (min)	$C_{MG}$	$C_{DG}$	$C_{TG}$	$C_{FAME}$	$C_{GL}$	$C_{Metanol}$
0	0.014	0.068	0.348	0.121	0.008	9.085
15	0.016	0.138	0.238	0.307	0.046	8.894
30	0.090	0.144	0.164	0.443	0.039	8.754
45	0.119	0.132	0.098	0.637	0.089	8.557
60	0.141	0.098	0.058	0.804	0.142	8.388
90	0.127	0.042	0.029	1.016	0.240	8.175
180	0.102	0.021	-	1.208	0.328	7.981
300	0.012	0.006	-	1.328	0.432	7.861

Tabla 5: Composición molar  $i$  (mol/l), para T = 543 K y RM 12:1.

Tiempo (min)	$C_{MG}$	$C_{DG}$	$C_{TG}$	$C_{FAME}$	$C_{GL}$	$C_{Metanol}$
0	0.023	0.123	0.441	0.183	0.005	6.918
15	0.064	0.199	0.319	0.356	0.010	6.740
30	0.110	0.218	0.226	0.549	0.037	6.544
45	0.157	0.208	0.146	0.762	0.080	6.328
60	0.187	0.188	0.096	0.921	0.120	6.168
90	0.208	0.132	0.038	1.186	0.212	5.901
180	0.200	0.078	0.000	1.532	0.351	5.552
345	0.175	0.024	0.000	1.684	0.437	5.400

Tabla 6: Composición molar  $i$  (mol/l), para  $T = 543$  K y RM 21:1.

Tiempo (min)	$C_{MG}$	$C_{DG}$	$C_{TG}$	$C_{FAME}$	$C_{GL}$	$C_{Metanol}$
0	0.041	0.116	0.261	0.259	0.021	8.943
15	0.079	0.148	0.184	0.389	0.028	8.810
30	0.116	0.145	0.117	0.557	0.060	8.639
45	0.130	0.128	0.086	0.669	0.094	8.525
60	0.143	0.108	0.053	0.794	0.133	8.398
90	0.136	0.063	0.036	0.943	0.203	8.249
180	0.087	0.011	0.000	1.284	0.366	7.904
345	0.068	0.003	0.000	1.350	0.404	7.838





## Anexo 4. Modelo Cinético de Extracción para Purificación de ACs con CO<sub>2</sub> Líquido

Con el objetivo de estudiar los rendimientos de extracción y selectividad de los fraccionamientos desarrollados en el Capítulo 6, se desarrolló un modelado del proceso de extracción que tiene lugar en la unidad de alta presión durante su operación. En el presente anexo se presentan las consideraciones y ecuaciones que rigen dicho modelo.

Los ciclos de extracción de la fase líquida se modelaron considerando un modelo unidimensional de estado estacionario. Asimismo, se asumió un flujo constante de CO<sub>2</sub>, propiedades constantes para la fase solvente y la fase sustrato, mezclado perfecto para ambas fases líquidas, y se asumió despreciables los cambios de presión y gradientes de temperatura que tiene lugar durante la operación. El modelo contempla también que la densidad de la fase líquida liviana es similar a la densidad del CO<sub>2</sub> debido a la alta concentración del solvente (≥ 94% en peso).

El volumen de la cámara de extracción se dividió en  $m$  secciones para representar el incremento axial unidimensional de la fase de extracto en la cámara de extracción. Las concentraciones de ésteres de ácidos grasos (FAEE) y acilglicéridos (ACs) en la fase de extracto ( $y_{FAEE}^j, y_{AC}^j$ ) para cada una de las  $m$  secciones se modelaron mediante las ecuaciones 1 a 7 considerando el enfoque propuesto por Patricelli *et al.* [1] y Sovová [2], que tiene en cuenta dos mecanismos de extracción: lavado y difusión. Con el objeto de modelar la extracción en función de la masa de CO<sub>2</sub> consumida, se tuvieron en cuenta dos regiones de extracción diferenciadas por la resistencia a la transferencia de masa de FAEE.

$$y_{FAEE}^j = y_{FAEE}^{*j} - (y_{FAEE}^{*j} - y_{FAEE}^{0j}) e^{\left(-\frac{K_{FAEE}}{V_{Ej}} \Delta t_j\right)} \quad 1$$

$$y_{AC}^j = y_{AC}^{*j} - (y_{AC}^{*j} - y_{AC}^{0j}) e^{\left(-\frac{K_{AC}}{V_{Ej}} \Delta t_j\right)} \quad 2$$

con  $j = 1$  a  $m$

donde:

$$\Delta t_j = t_j - t_{j-1} \quad 3$$

Notar que  $t_{j-1=0} = 0$

$$V_{Ej} = V_{Ej-1} + \frac{V_{Ext}}{m} \quad 4$$

con  $j = 1$  a  $m$

$$K_{FAEE} = K_{FAEE_1} \quad 5$$

para  $m_{CO_2}^{total} < mc$

$$K_{FAEE} = K_{FAEE_2} \quad 6$$

para  $m_{CO_2}^{total} > mc$

$$m_{CO_2}^{total} = \sum_{i=1}^n V_{Ext} \rho_{CO_2} \quad 7$$

donde  $i$  es un dado ciclo de extracción y  $n$  es el número total de ciclos de extracción.

Los valores de equilibrio ( $y_{FAEE}^{*j}$ ;  $y_{AC}^{*j}$ ) son calculados con el modelo GCA-EoS, que ya fue oportunamente descrito en esta tesis.

Las condiciones iniciales se encuentran dadas por las siguientes ecuaciones:

$$y_{FAEE}^{0j} = \frac{y_{FAEE}^{j-1} V_{CO_2}^0}{V_{Ej} - V_{Si}} \quad 8$$

$$y_{AC}^0 j = \frac{y_{AC}^{j-1} V_{CO_2}^0}{V_{Ej} - V_{Si}} \quad 9$$

con  $j = 1$  a  $m$

donde

$$y_{FAEE}^{j-1=0} = 0 \quad 10$$

$$y_{AC}^{j-1=0} = 0 \quad 11$$

para  $i = 1$

$$y_{FAEE}^{j-1=0} = y_{FAEE}^{j=m} \quad 12$$

$$y_{AC}^{j-1=0} = y_{AC}^{j=m} \quad 13$$

para  $i > 1$

$$V_{CO_2}^0 = 0 \quad 14$$

para  $j = 1$  y  $i = 1$

$$V_{CO_2}^0 = V_c - V_{Ext} - V_{Si} \quad 15$$

para  $j = 1$  y  $i > 1$

$$V_{CO_2}^0 = V_{Ej-1} - V_{Si} \quad 16$$

para  $j > 1$  y  $i > 1$

$$V_{Si} = \frac{ms_i}{\rho_{oil}} \quad 17$$

con  $ms_1 = ms_{oil}$

La masa de extracto obtenida en cada ciclo ( $i$ ) así como también la composición de refinado libre de solvente, se estimaron a partir de la concentración de FAEE y ACs en la fase de extracto ( $y_{FAEE}^m, y_{AC}^m$ ) al final de cada ciclo y el volumen de la fase extracto de reflujo en cada ciclo ( $V_{Ext}$ ), como indican las ecuaciones 18 a 20:

$$mS_{i+1} = mS_i - \rho_{CO_2} V_{Ext} (y_{FAEE_i}^m - y_{AC_i}^m) \quad 18$$

para  $i = 1$  a  $n - 1$

$$m_{FAEE} = \sum_{i=1}^n \rho_{CO_2} V_{Ext} y_{FAEE_i}^m \quad 19$$

$$X_{FAEE_{i+1}} = \frac{X_{FAEE_i} mS_i - \rho_{CO_2} V_{Ext} y_{FAEE_i}^m}{mS_{i+1}} \quad 20$$

para  $i = 1$  a  $n - 1$

## 1. Lista de Símbolos

$i$	subíndice número de ciclos de extracción
$j$	subíndice número de secciones del volumen de la cámara de extracción
$K_{AC}$	coeficiente de transferencia de masa de acilglicéridos (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )
$K_{FAEE_1}$	coeficiente de transferencia de masa de ésteres de ácidos grasos para la etapa inicial del procesos de extracción (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )
$K_{FAEE_2}$	coeficiente de transferencia de masa de ésteres de ácidos grasos para la etapa final del procesos de extracción (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )
$K_{FAEE}$	coeficiente de transferencia de masa de ésteres de ácidos grasos (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )
$m$	número total de secciones del volumen de la cámara de extracción
$mc$	masa crítica de CO <sub>2</sub> (g)
$m_{CO_2}^{total}$	masa total de CO <sub>2</sub> (g)
$ms_i$	masa de sustrato para ciclo $i$ de extracción (g)
$n$	número total de ciclos de extracción
$t_j$	tiempo de extracción para la sección $j$ (s)
$V$	volumen (cm <sup>3</sup> )
$V_c$	volumen total de la cámara (cm <sup>3</sup> )
$V_{CO_2}^0$	volumen inicial de CO <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> )
$V_{E_j}$	volumen extraído en la sección $j$ (cm <sup>3</sup> )
$V_{Ext}$	volumen de reflujo de fase extracto en cada ciclo de extracción (cm <sup>3</sup> )
$V_{s_i}$	volumen de sustrato para el ciclo de extracción $i$ (cm <sup>3</sup> )
$y_{AC}^j$	concentración de acilglicéridos en la fase extracto para sección $j$
$y_{AC}^{0j}$	concentración inicial de acilglicéridos en la fase extracto para sección $j$
$y_{AC}^{*j}$	concentración de equilibrio de acilglicéridos en la fase extracto para sección $j$
$y_{FAEE}^j$	concentración de ésteres de ácidos grasos en la fase extracto para sección $j$
$y_{FAEE}^{0j}$	concentración inicial de ésteres de ácidos grasos en la fase extracto para sección $j$
$y_{FAEE}^{*j}$	concentración de equilibrio de ésteres de ácidos grasos en la fase extracto para sección $j$
$\rho_{CO_2}$	densidad de CO <sub>2</sub> (g cm <sup>-3</sup> )
$\rho_{oil}$	densidad del sustrato (g cm <sup>-3</sup> )

## 2. Bibliografía

- [1] A. Patricelli, A. Assogna, A. Casalaina, E. Emmi, and G. Sodini, "Fattori che influenzano l'estrazione dei lipidi da semi decorticati di girasole," *La Riv. Italiana Delle Sostanze Grasse*, vol. 56, pp. 136–142, 1979.
- [2] H. Sovová, "Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 33, no. 1, pp. 35–52, 2005.



## Anexo 5. Tablas de Resultados de Extracciones con Solventes Supercríticos

En esta sección se presentan los resultados de los estudios experimentales de extracción semi-continua a alta presión discutidos en el Capítulo 7 para evaluar el fraccionamiento de ésteres de ácidos grasos y acilglicéridos por medio de CO<sub>2</sub> puro, o mezclas solventes de CO<sub>2</sub>/propano, en condiciones supercríticas.

Las tablas siguientes reportan las concentraciones de FAEE, MG y DG para las distintas muestras obtenidas durante los ensayos (analizadas por cromatografía gaseosa), la masa acumulada de solvente, ésteres y ACs extraídos de la columna, así como la masa de muestra cargada inicialmente al extractor en cada experiencia.

Tabla 1: Fraccionamiento con CO<sub>2</sub> puro a 316 K y presiones de 90, 110 y 150 bar. (Base de cálculo másica).

Presión (bar)	Carga (g)	CO <sub>2</sub> acum. (g)	% FAEE Extracto	% MG Extracto	% DG Extracto	FAEE acum. (g)	ACs acum. (g)
90	1.0297	34.5	97.5	1.4	1.1	0.0592	0.0015
		52.0	98.0	1.3	0.7	0.0813	0.0020
		78.7	98.5	1.4	0.1	0.1216	0.0026
110	1.09	10.5	96.3	2.7	1.1	0.1713	0.0066
		19.4	96.9	2.3	0.8	0.3620	0.0127
		31.7	94.9	3.6	1.5	0.5290	0.0218
		44.6	94.1	5.1	0.8	0.6533	0.0296
		57.8	89.9	8.8	1.2	0.7226	0.0373
		69.6	83.8	13.5	2.7	0.7575	0.0441
150	1.045	3.6	94.0	4.0	2.0	0.1513	0.0097
		7.3	91.1	6.4	2.4	0.2742	0.0216
		10.8	88.8	7.7	3.5	0.3684	0.0335
		14.1	89.9	7.0	3.1	0.4608	0.0439
		17.5	85.3	10.1	4.6	0.5181	0.0537
		24.2	82.8	11.3	5.9	0.6156	0.0740

Tabla 2: Fraccionamiento con 90% CO<sub>2</sub> – 10% propano a 316 K y presiones de 90, 110 y 150 bar. (Base de cálculo másica).

Presión (bar)	Carga (g)	CO <sub>2</sub> acum. (g)	% FAEE Extracto	% MG Extracto	% DG Extracto	FAEE acum. (g)	ACs acum. (g)
90	1.0659	8.7	98.1	1.7	0.2	0.0790	0.0015
		18.3	98.1	1.7	0.2	0.1869	0.0036
		33.5	97.8	1.8	0.4	0.3647	0.0075
		46.9	96.7	2.7	0.6	0.5293	0.0131
		60.9	96.0	3.5	0.6	0.6686	0.0190
		76.1	91.7	7.2	1.1	0.7467	0.0261
110	0.9564	5.6	95.3	2.9	1.9	0.1302	0.0064
		12.6	94.2	3.8	2.0	0.3174	0.0180
		18.0	94.3	3.8	1.9	0.4497	0.0260
		23.5	91.2	6.6	2.3	0.5261	0.0334
		32.5	86.3	9.6	4.1	0.6069	0.0462
		68.8	65.5	21.4	13.1	0.6985	0.0945
150	1.1108	2.5	91.3	5.0	3.6	0.1079	0.0103
		4.9	91.8	4.1	4.1	0.2104	0.0194
		7.7	90.5	5.2	4.3	0.3361	0.0326
		12.9	86.4	8.5	5.1	0.4936	0.0575
		19.2	83.5	10.2	6.4	0.6375	0.0860
		29.2	72.6	15.7	11.7	0.7601	0.1322
	37.3	60.0	21.0	19.0	0.8149	0.1689	