

# **Título de la Tesis: “Equilibrio entre fases y procesamiento de aceites vegetales con fluidos supercríticos”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Hegel, Pablo Ezequiel**

**Directores: Dr. Esteban A. Brignole - Dr. Marcelo S. Zabaloy**

## **Resumen**

Hoy día existe una gran variedad de aplicaciones potenciales para el uso industrial de fluidos supercríticos, en carácter de solventes o como medios de reacción, especialmente en la industria de alimentos y de productos farmacéuticos. En esta tesis se estudió en forma experimental y teórica la extracción de aceites vegetales fijos con gases densos y su transesterificación mediante alcoholes en estado supercrítico, la cual conduce al combustible llamado biodiesel. Este trabajo se enmarca en el análisis, diseño y simulación de procesos de separación y reacción desde el punto de vista de la ingeniería de equilibrio entre fases. Este método se enfoca, para el caso de reacciones en medio supercrítico, sobre la relación entre el comportamiento de fases del sistema y el avance de la reacción. Tanto los estudios de extracción como de reacción en medio supercrítico resultan de importancia en vista de la creciente demanda energética mundial y de la necesidad de utilizar combustibles alternativos, renovables y de menor impacto ambiental.

Se presentan y discuten estudios experimentales de extracción de aceite de rosa mosqueta mediante el uso de gases densos, realizados en esta tesis. Se describe además una experiencia de extracción a escala piloto, donde se utiliza propano en estado líquido (25°C y 9.7 bar) para extraer aceite de rosa mosqueta a partir de sus semillas molidas. También se detallan experimentos llevados a cabo en una columna rellena para purificar aceites vegetales por medio de nitrógeno (presión atmosférica, rango de temperatura: 30°C a 50°C). A partir de estos estudios se determinó que es importante operar el extractor con solventes no-inflamables. A tal efecto se seleccionó la mezcla solvente CO<sub>2</sub>+propano, que combina el poder solvente del propano con la no-inflamabilidad y selectividad del CO<sub>2</sub>.

Se determinó experimentalmente el comportamiento de fases a alta presión de sistemas ternarios compuestos por mezclas solventes (CO<sub>2</sub>+propano) y aceite de girasol, particularmente en condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor a una temperatura de 35°C y un rango de presión de entre 28 a 65 bar. Se analizó, a su vez, experimentalmente el equilibrio líquido-líquido-vapor, líquido-líquido y líquido-vapor de mezclas compuestas por triacetín, CO<sub>2</sub> y propano a 35°C.

A partir de los resultados experimentales de equilibrio entre fases, se modeló por medio de la ecuación de estado a contribución grupal “GC-EOS” el comportamiento de fases del sistema aceite de girasol+propano+CO<sub>2</sub>. Luego, se analizaron, con la metodología de la ingeniería de equilibrio entre fases, las condiciones de operación (presión, temperatura, y composición del solvente) de un extractor de aceites vegetales fijos desde un lecho fijo de semillas molidas por percolación de gases densos (mezclas de CO<sub>2</sub>+propano). Las condiciones identificadas influyeron sobre ensayos experimentales posteriores de extracción. Ellos consisten en una serie de experiencias de extracción de aceite de rosa mosqueta, de soja y de girasol, efectuadas con mezclas solventes de propano y dióxido de carbono en estado líquido. Se estudiaron mezclas solventes de concentración variable (5% a 60% de CO<sub>2</sub>) en un rango de temperatura de 15°C a 25°C. Se estudió el efecto de la concentración de dióxido de carbono, y el del número de fases líquidas presentes (miscibilidad líquida total o parcial), sobre los rendimientos de extracción.

Finalmente, se estudió experimentalmente la reacción batch de transesterificación de aceite de soja por medio de metanol en estado supercrítico, en presencia de propano como co-solvente del sistema. Para distintas condiciones iniciales de carga de reactivos, se

**Título de la Tesis: “Equilibrio entre fases y procesamiento de aceites vegetales con fluidos supercríticos”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Hegel, Pablo Ezequiel**

**Directores: Dr. Esteban A. Brignole - Dr. Marcelo S. Zabaloy**

evaluó experimentalmente la evolución del número de fases en el sistema de reacción durante el proceso de calentamiento del mismo, desde la temperatura inicial (293K) hasta la temperatura final reacción (540 a 590 K), y se estudió la relación entre el comportamiento observado de fases y el avance de la reacción. Las condiciones iniciales cuyos efectos se estudiaron son la relación molar metanol/aceite (23/1 - 100/1), la densidad global (0.43 – 0.8 g/cm<sup>3</sup>) y la concentración de propano (0.1 – 24 % en peso). Los procesos de transesterificación se estudiaron con la ayuda del modelo GCA-EOS.

# **Título de la Tesis: “Equilibrio entre fases y procesamiento de aceites vegetales con fluidos supercríticos”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Hegel, Pablo Ezequiel**

**Directores: Dr. Esteban A. Brignole - Dr. Marcelo S. Zabaloy**

## **Abstract**

Nowadays there is a great variety of potential applications of supercritical fluids, either as extraction solvents or as reaction media, mainly in the food and pharmaceutical industries. In this thesis work, the extraction of fixed vegetable oils using dense gases as solvents and the oil transesterification with supercritical alcohols for biodiesel production were experimentally and theoretically studied. This work is in the framework of the analysis, design and simulation of separation and reaction processes from the standpoint of the phase equilibria engineering methodology. This method focuses, for the case of reactions in supercritical media, on the relationship between the phase behavior of the system and the extent of reaction. The studies on extraction and reaction processes in supercritical media are relevant in view of the ever-increasing worldwide energy demand, and of the need for alternative, renewable and environmentally benign fuels.

Experimental laboratory scale studies on the extraction of hiprose oil with dense gases as solvents were performed in this thesis work. Besides, a pilot scale extraction experiment is described, in which liquid propane at 25°C and 9.7 bar was used to extract hiprose oil from ground seeds. Additionally, with the aim of purifying vegetable oils, experiments were carried out in a packed column using nitrogen as stripping agent. Such experiments were conducted at atmospheric pressure and in the temperature range from 30°C to 50°C. From these studies, it was concluded that the extraction process should be performed using non-flammable solvents. Thus, a mixture of carbon dioxide and propane was selected as a suitable solvent. Propane- CO<sub>2</sub> mixtures combine the non-flammability and selectivity of carbon dioxide with the solvent power of propane.

The high-pressure phase behavior of ternary systems, made of sunflower oil and CO<sub>2</sub>+propane solvent mixtures, was experimentally studied at 35°C, mainly at liquid-liquid-vapor conditions, in the pressure range from 28 bar to 65 bar. Experiments for mixtures made of triacetin, carbon dioxide and propane, at liquid-liquid-vapor, liquid-liquid and liquid-vapor conditions, were also carried out at 35°C. The phase equilibria experimental results were used to model the phase behavior of the system sunflower oil-propane-CO<sub>2</sub> using the group contribution equation of state (GC-ix EOS). Phase equilibria engineering criteria were used to study the operative conditions (pressure, temperature and solvent mixture composition) for the percolation extraction of fixed vegetable oils from ground seeds, using dense gases as solvents (CO<sub>2</sub>+propane mixtures). The identified conditions influenced the extraction experiments later performed. They consisted of a set of tests where hiprose oil, soy oil and sunflower oil were extracted using liquid CO<sub>2</sub>+propane solvent mixtures. The solvent mixture composition range was from 5 % to 60 % CO<sub>2</sub> mole fraction, and the temperature range was from 15 °C to 25 °C. The effect on the extraction yield of the carbon dioxide concentration and of the number of liquid phases (partial or total liquid miscibility) was studied.

Finally, the batch transesterification reaction of soy oil with supercritical methanol, in the presence of propane as co-solvent, was experimentally studied. For a variety of initial conditions, the evolution of the number of phases in the reaction system, throughout the “heating up” process, from the initial temperature (293 K) to the final temperature (540 to 590 K), was experimentally evaluated. Also, the relationship between the observed phase

**Título de la Tesis: “Equilibrio entre fases y procesamiento de aceites vegetales con fluidos supercríticos”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Hegel, Pablo Ezequiel**

**Directores: Dr. Esteban A. Brignole - Dr. Marcelo S. Zabaloy**

behavior and the extent of reaction was studied. The initial conditions whose effects were explored are the methanol/oil mole ratio (range: from 23/1 to 100/1), the global density (range: from 0.43 to 0.8 g/cm<sup>3</sup>), and the propane concentration (range: from 0.1 to 24 wt,%). The transesterification processes were studied with the aid of the thermodynamic model GCA- EOS.