

Título de la Tesis: “Equilibrio entre fases en procesos de hidrogenación en medios supercríticos”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Rovetto, Laura J.

Directores: Brignole, Esteban A. - Peters, Cor J.

Resumen

La tradicional reacción de hidrogenación es un proceso catalítico heterogéneo, cuya baja velocidad de reacción es debida a la resistencia a la transferencia de masa y la baja solubilidad del hidrógeno (H₂) en el sustrato. Mediante el agregado de un solvente en estado supercrítico, capaz de solubilizar tanto al sustrato como al gas, es posible llevar a cabo la hidrogenación en fase homogénea. De esta manera, se eliminan las restricciones de solubilidad y de transferencia de masa, logrando una mejor selectividad del proceso y mayores velocidades de reacción. Es necesario conocer del comportamiento del equilibrio entre fases de la mezcla, para determinar el beneficio del uso del estado supercrítico e interpretar su efecto. La región supercrítica de mezclas multicomponentes, presenta un comportamiento complejo altamente sensible a la composición y a las condiciones de presión y temperatura del proceso. Es el objetivo principal de esta tesis aportar información experimental que ayude al entendimiento del equilibrio entre fases que puede ocurrir en procesos de hidrogenación supercrítica. En el Capítulo I se presentan los conceptos básicos sobre fluidos supercríticos, sus características, propiedades físicas y comportamientos particulares. Se desarrolla una revisión del equilibrio entre fases para sistemas binarios y ternarios; herramientas necesarias para el desarrollo de esta tesis. El Capítulo II, consiste en una breve descripción, considerando pasado, presente y futuro, de las aplicaciones de los fluidos supercríticos; son desarrollados los aspectos de mayor importancia de las reacciones llevadas a cabo en medio super-crítico, haciendo hincapié en la hidrogenación catalítica heterogénea de compuestos de elevado peso molecular. Equilibrio entre Fases en Procesos de Hidrogenación en Medios Super-críticos. En el Capítulo III, los posibles métodos experimentales utilizados para la medición del equilibrio de fases a alta presión, para sistemas que contengan un fluido supercrítico o cuasi-crítico son descritos de manera general. Se detallan, el equipamiento utilizado, la metodología y los procedimientos experimentales empleados en el desarrollo de esta tesis, para obtener los datos de equilibrio requeridos para el análisis del comportamiento de fases, utilizando propano como solvente supercrítico. Para el análisis del comportamiento de fases de sistemas sometidos a hidrogenación supercrítica, dos diferentes procesos de importancia en la industria fueron abordados: la hidrogenación de aceites vegetales y la hidrogenólisis de metil ésteres de ácidos grasos. La hidrogenación de aceites vegetales abarca el Capítulo IV de esta tesis. Se explica detalladamente cuál es la problemática que presentan los procesos de hidrogenación tradicionales de compuestos de elevado peso molecular, se proporcionan y analizan los datos experimentales obtenidos del equilibrio entre fases de los componentes involucrados en la reacción; información que ayuda a identificar el comportamiento de este sistema y establecer lineamientos generales aplicables a diferentes procesos. La hidrogenólisis de metil ésteres de ácidos grasos presenta la misma problemática y es estudiada en el Capítulo V. En este capítulo de tesis se determina y estudia el equilibrio entre fases para sistemas representativos de los componentes involucrados en dicho proceso. Equilibrios multifásicos y el fenómeno de condensación retrógrada para sistemas ternarios, fueron determinados. Esta información permite evaluar de la utilización de solventes supercríticos como alternativa tecnológica.

Título de la Tesis: “Equilibrio entre fases en procesos de hidrogenación en medios supercríticos”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Rovetto, Laura J.

Directores: Brignole, Esteban A. - Peters, Cor J.

Abstract

The traditional reaction of hydrogenation is a heterogeneous catalytic process, in which the mass transfer resistance and the low solubility of hydrogen (H₂) in the substrate, determine very low reaction rates. With the addition of a supercritical solvent, miscible with both, the substrate and the gas, it is possible to carry out the reaction in a homogeneous phase. In this way, solubility and mass transfer restrictions are eliminated and the selectivity and reaction rate of the process can be drastically improved. The knowledge of the phase behavior of the mixture is necessary to take advantages of the benefit in using supercritical fluids and also to get a better understanding of the process. The supercritical region of multicomponent mixtures shows a complex behavior, highly sensitive to the composition of the mixture and to the pressure and temperature of the process. It is the aim of this project to provide experimental information that covers the various scenarios expected in supercritical hydrogenation processes. In Chapter I the basic concepts related with supercritical fluids, its characteristics, physical properties and particular behavior are summarized. A review of the phase behavior of binary and ternary mixtures is done; those are necessary tools for the development of this thesis. Chapter II, contains a brief description, about past, present and future of the applications of the supercritical fluids; the relevance of carrying out reactions in supercritical media is discussed, emphasizing the heterogeneous catalysis hydrogenation of heavy components. In Chapter III, the experimental methods for the measurement of phase equilibria at high pressure, for systems that contain supercritical or near-critical fluids are generally described. Phase Equilibrium for Hydrogenation Processes in Supercritical Media. The equipment used in this thesis to obtain experimental equilibrium data for the analysis of phase behavior of supercritical hydrogenation systems using propane as a supercritical solvent is detailed, as well as the methodology and experimental procedures. For the analysis of the phase behavior of supercritical hydrogenation systems, two commercial processes were considered: hydrogenation of vegetable oils and hydrogenolysis of fatty acids methyl esters. Hydrogenation of vegetable oils is analyzed in Chapter IV of this thesis. The problems of the traditional hydrogenation process for heavy components, is explained in detail, the experimental data measured are presented and analyzed; this information helps to identify the behavior of this system and to make general considerations applicable to different processes. The hydrogenolysis of fatty acids methyl esters has similar features and the study of this system is presented in Chapter V, in which the phase behavior of the representative components of the system is determined and discussed. Regions of multi-phase behavior and retrograde phenomena are observed for ternary mixtures and not expected from the binary data. This information contributes to the evaluation of supercritical hydrogenation as a technological alternative.