

Título de la Tesis: “Termodinámica en biorefinerías : producción de bioetanol y alconaftas”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Soria, Ticiania Marina

Directores: Bottini, Susana Beatriz - Pereda, Selva

Resumen

Los biocombustibles se utilizan principalmente en forma de blends, mezclados con combustibles fósiles, derivados del petróleo. Los blends de nafta + bioetanol juegan un rol muy importante en países tales como Brasil y EEUU. Existen otras alternativas, tales como etanol + diesel y diesel + biodiesel. Cada combinación contempla un rango de composiciones de mezcla. Si sumamos a esto el hecho de que nuevos avances en el procesamiento de la biomasa pueden hacer aparecer nuevos biocombustibles, resulta clara la utilidad de disponer de un modelo termodinámico de soporte que permita predecir propiedades de interés de las mezclas combustibles. Esto permitiría, entre otras cosas, ahorrar tiempo y dinero en experiencias de laboratorio, en la búsqueda de mezclas con buen potencial, descartando aquellas que no satisfagan los criterios fijados. En la presente tesis se estudian en particular los blends naftas + bioalcoholes. La nafta es una mezcla multicomponente constituida principalmente por cuatro familias de hidrocarburos: alcanos normales, ramificados y cíclicos e hidrocarburos aromáticos. La presencia de compuestos oxigenados tiene un fuerte impacto sobre la volatilidad y el comportamiento de fases los combustibles, debido a la no-idealidad típica de mezclas de compuestos polares y no-polares. Por otra parte, las mezclas están formadas por un gran número de compuestos de una misma familia, por lo que los modelos a contribución grupal constituyen la mejor opción para calcular sus propiedades. Comparados con los modelos moleculares, los modelos a contribución grupal requieren un menor número de parámetros para caracterizar las interacciones entre los componentes de una mezcla y ofrecen una mayor capacidad predictiva. En esta tesis se utiliza la ecuación de estado a contribución grupal con asociación GCA-EoS. En el Capítulo I se introduce el tema de tesis y se plantean sus objetivos. En el Capítulo II se describen las características del modelo GCA-EoS y se explican en detalle cada uno de sus términos. Los Capítulos III al VII describen el proceso de parametrización llevado a cabo sobre mezclas de agentes oxigenados (alcoholes y éteres) y agua, con cada tipo de hidrocarburo (alcano normal, ramificado y cíclico e hidrocarburo aromático) presente en las naftas. En el Capítulo VIII se analizan detalladamente las propiedades de volatilidad y tolerancia al agua de las naftas, y el impacto que produce sobre las mismas, el agregado de un compuesto oxigenado como aditivo. El Capítulo IX muestra la simulación del proceso de extracción/deshidratación de etanol mediante un fluido supercrítico (propano), utilizando como soporte termodinámico la ecuación GCA-EoS con los parámetros determinados en esta Tesis. Finalmente, en el Capítulo X se discuten las conclusiones generales de este trabajo de tesis, y se propone trabajo a futuro que permita ampliar las capacidades en el modelado de mezclas de biocombustibles y combustibles fósiles.

Título de la Tesis: “Termodinámica en biorefinerías : producción de bioetanol y alconaftas”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Soria, Ticiania Marina

Directores: Bottini, Susana Beatriz - Pereda, Selva

Abstract

Biofuels are mainly used as blends, mixed with fossil fuels derived from crude oil. Bioethanol + gasoline blends play a major role in countries like Brazil and USA. There are other alternative blends, such as ethanol + diesel and biodiesel + diesel. Every combination covers a range of compositions. If we also take into account that new developments in biomass processing can make new biofuels available, it becomes clear the advantage of having a suitable thermodynamic model to predict the properties of the fuel blends. This would allow, among other things, to save time and money in laboratory experiments, in the search of mixtures with good potential as transport fuels, disregarding those that do not meet standard properties. In particular, bioalcohol + gasoline blends are studied in the present thesis. Gasoline is a multicomponent mixture of hydrocarbons, belonging mainly to four families: normal-, branched- and cyclic-alkanes and aromatic hydrocarbons. The presence of oxygenated compounds has a strong impact on the volatility and phase behavior of fuels, due to the typical non-ideality of mixtures having polar and non-polar compounds. On the other hand, a great number of different compounds in these mixtures belong to the same chemical species. For this reason group-contribution models are the best option to calculate their properties. Compared against molecular models, group-contribution models require a lower number of parameters to represent interactions among mixture components and offer a more ample predictive capacity. In this Thesis, the group-contribution with association equation of state GCA-EoS is used. In Chapter I, the research subject and objectives of the Thesis are presented. Chapter II describes the characteristics of the GCA-EoS model and explains in detail each term of the equation. Chapters III to VII explain the parameterization process carried out on mixtures containing oxygenated additives (alcohols and ethers), water and each family of the typical gasoline hydrocarbons (normal-, branched- and cyclic-alkanes and aromatic hydrocarbons). Chapter VIII contains a detailed analysis of the volatility properties and water tolerance of gasoline, and discusses the impact produced on these properties by the addition of oxygenated additives to the fuel. Chapter IX shows the results of the simulation of a supercritical process for the extraction and dehydration of bioethanol from a fermentation broth. The GCA-EoS equation, with the parameters obtained in this thesis, was used to model the phase equilibrium conditions in each of the process units. Finally, Chapter X discusses the general results of the thesis and proposes future work to increase modeling capacity in the area of biofuel-fossil fuel blends..