

Título de la Tesis: “Tecnologías para el desarrollo de biorefinerías de base oleaginosa”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Soto, Guillermo Daniel

Directores: Bottini, Susana Beatriz - Pereda, Selva

Resumen

El objetivo general de este trabajo de tesis es estudiar procesos de transformación de la biomasa de origen agroindustrial, en biodiesel y compuestos de alto valor agregado. Se llevaron a cabo estudios experimentales y de modelado termodinámico de procesos de reacción (transesterificación e hidrólisis) y separación, que incluyeron aspectos cinéticos y de comportamiento de fases. Los objetivos específicos planteados incluyen: - Estudiar la cinética de transesterificación de aceites con metanol y etanol supercrítico a través de ensayos experimentales realizados en un reactor tubular continuo, analizando el efecto de la presencia de agua y ácidos grasos libres en la mezcla reactiva. Se estudiaron en particular la etanólisis de aceite de girasol alto oleico con etanol absoluto y azeotrópico y la metanólisis de aceite de coco con y sin agregado de ácidos grasos libres. - Estudiar el procesamiento de borras provenientes del proceso de desgomado de aceites vegetales a fin de obtener ésteres de ácidos grasos por alcoholólisis supercrítica y ácidos grasos por hidrólisis subcrítica. -Aplicar criterios de la ingeniería del equilibrio entre fases para proponer un proceso de fraccionamiento que permita recuperar monoglicéridos del producto de reacciones de transesterificación parcial de aceites vegetales. En el Capítulo 1 se introducen los métodos catalíticos de síntesis de biodiesel y las técnicas no-catalíticas que utilizan alcoholes en condiciones supercríticas. En el Capítulo 2 se presentan los equipos y procedimientos experimentales utilizados para llevar a cabo estudios de transesterificación e hidrólisis de aceites vegetales y borras, y el fraccionamiento de los productos de la metanólisis parcial de aceite de girasol. En el Capítulo 3 se detallan los modelos termodinámicos aplicables al cálculo de propiedades de las mezclas involucradas en los procesos de reacción y de separación estudiados en esta tesis. Se describe brevemente la disciplina de la ingeniería del equilibrio entre fases y su aplicación al desarrollo de procesos de reacción y separación. En el Capítulo 4, se presentan los estudios de cinética de transesterificación supercrítica llevados a cabo en un reactor tubular continuo, utilizando como reactivos metanol, etanol absoluto y azeotrópico, aceite de girasol alto oleico y aceite de coco con distintos grados de acidez. En el Capítulo 5, se detallan los estudios de alcoholólisis supercrítica e hidrólisis a alta presión, de borras provenientes del proceso de desgomado de aceites vegetales. En el Capítulo 6 se presentan los resultados del estudio experimental y teórico del equilibrio entre fases de mezclas de ésteres, monoglicéridos y dióxido de carbono y su aplicación en el estudio de un proceso de extracción líquido-líquido de ésteres y monoglicéridos de alta pureza con CO₂. En el Capítulo 7, finalmente se resumen las conclusiones generales de la tesis y se discuten posibles trabajos futuros.

Título de la Tesis: “Tecnologías para el desarrollo de biorefinerías de base oleaginosas”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Soto, Guillermo Daniel

Directores: Bottini, Susana Beatriz - Pereda, Selva

Abstract

The overall objective of this thesis is to study processes for the transformation of agroindustrial biomass into biodiesel and high added value products. Experimental and thermodynamic studies were carried out on reaction (transesterification and hydrolysis) and separation processes, involving kinetic and phase behavior aspects. The specific objectives include: - To investigate the kinetics of the transesterification of oils with supercritical methanol and ethanol, in experimental studies carried out in a continuous tubular reactor, analyzing the effect of water and free fatty acids contents in the reaction mixture. These studies included the ethanolysis of high-oleic sunflower oil with absolute and azeotropic ethanol and the methanolysis of coconut oil with and without the addition of free fatty acids. - To study the supercritical alcoholysis and subcritical hydrolysis of gums coming from the degumming process of vegetable oils, to obtain fatty acid esters and fatty acids, respectively. -To apply phase equilibrium engineering tools to propose a process to recover monoglycerides from the products obtained in the partial transesterification of vegetable oils. Chapter 1 discusses the catalytic and non - catalytic technologies applied and proposed for the synthesis of biodiesel from vegetable oils. The experimental equipment and procedures used to carry out the alcoholysis and hydrolysis of vegetable oils and gums, as well as the fractionation of the reaction products obtained in the partial methanolysis of sunflower oil, are presented in Chapter 2. Chapter 3 describes the thermodynamic models used in the calculation of the density and phase equilibrium conditions of the mixtures involved in the reaction and separation processes. Also, the phase equilibrium engineering discipline is briefly described and its application to the development of reaction and separation processes is presented. The kinetic studies on the continuous supercritical transesterification of high-oleic sunflower and coconut oils are presented in Chapter 4, based on the results of experiments carried out in a tubular reactor. Chapter 5 reports the results obtained in the supercritical alcoholysis and highpressure hydrolysis of gums coming from the degumming process of vegetable oils. Chapter 6 contains experimental and theoretical phase equilibrium studies on mixtures containing fatty acid esters, monoglycerides and carbon dioxide. An extraction process with carbon dioxide is proposed for the fractionation and purification of monoglycerides. Finally, in Chapter 7 the general conclusions of the thesis are summarized and possible future work is discussed.