

Título de la Tesis: “Ingeniería del equilibrio entre fases de procesos de producción de biodiesel”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Velez, Alexis Rafael

Directores: Brignole, Esteban A. - Bottini, Susana Beatriz

Resumen

A lo largo de la siguiente tesis se realiza un estudio de la reacción de transesterificación de aceites vegetales utilizando alcoholes supercríticos. El análisis remarca la importancia de las condiciones de fases del sistema reactivo en el desarrollo y rendimiento de la misma. Se pretende también obtener datos que contribuyan a incrementar la factibilidad al proceso supercrítico de producción de biodiesel frente al proceso cata-lítico convencional. En primer lugar son presentados los resultados para el contenido final de ésteres y la influencia de las distintas variables del proceso obtenidos en un reactor por lotes para la transesterificación de aceite de *Raphanus sativus* L. (nabo forrajero) con etanol y metanol supercríticos. El aceite vegetal mencionado no es comestible y fue utilizado sin haber sido refinado, por lo que se trata de un aceite de bajo costo y calidad. Mediante un diseño de experimentos del tipo Doehlert son exploradas las condiciones óptimas de reacción para ambos alcoholes dentro del dominio experimental. A través del análisis estadístico de los datos obtenidos son formulados modelos que relacionan el contenido final de ésteres con las variables más importantes del proceso. Estos experimentos por lotes son realizados en un reactor con visores, lo que permite conocer el estado de fases presentes en el sistema a una temperatura, presión y composición inicial determinada. La observación directa asegura que la reacción transcurra en una fase única, obteniéndose así elevadas velocidades de reacción y altos contenidos de ésteres en el producto final. El estudio de la reacción de transesterificación en un reactor continuo requiere el estudio de las propiedades volumétricas de mezclas de especies con alta asimetría en tamaño y naturaleza química. Para ello es utilizada una celda de volumen constante. Estos experimentos isocóricos nos brindan relaciones presión temperatura densidad global de mezclas binarias y multicomponentes, para una composición fija de las mismas. Los valores de temperatura y presión de transición de un sistema bifásico a uno supercrítico u homogéneo son determinados con la misma técnica. Para ello es utilizada la propiedad de cambios de pendiente de las líneas isocóricas al atravesar la frontera de la envolvente de fases en un diagrama presión vs. temperatura. Inicialmente son analizadas mezclas modelos de este tipo: metanol + metil oleato, metanol + n-octadecano y metanol + naftaleno. Posteriormente es aplicado el mismo método experimental para determinar propiedades volumétricas de mezclas reactivas en las condiciones de operación de la transesterificación de aceites vegetales con alcoholes supercríticos. Son estudiadas mezclas de aceite de girasol y de coco con metanol y etanol, y se ve la influencia de la relación molar, tipo de ácidos grasos, tipo de alcohol y la presencia de agua en la misma. Además se muestra la relación entre la densidad global del sistema reactivo con el contenido final de ésteres a tiempos de reacción prolongados. Los datos obtenidos con estas experiencias pueden ser utilizados para el cálculo del tiempo de residencia en reactores continuos de producción supercrítica de biodiesel. Finalmente son realizadas experiencias en un reactor continuo de transesterificación de aceites vegetales con etanol y metanol supercríticos. Se determina el contenido de ésteres de muestras de biodiesel a diferentes tiempos de residencia y temperaturas. Los valores experimentales obtenidos son ajustados a un modelo cinético aproximado y las constantes cinéticas correspondientes a las temperaturas ensayadas son calculadas.

Título de la Tesis: “Ingeniería del equilibrio entre fases de procesos de producción de biodiesel”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Velez, Alexis Rafael

Directores: Brignole, Esteban A. - Bottini, Susana Beatriz

Abstract

In the present work the transesterification reaction of vegetable oils with supercritical alcohols is studied. The analysis highlights the importance of the phase conditions of the reacting system on the reaction performance and yield. Another objective is to obtain data that contribute to support the feasibility of the supercritical production of biodiesel against catalytic conventional process. First, the results for final ester content and the influence of different process variables obtained in a batch type reactor for transesterification of *Raphanus sativus* L. (nabo forrajero) oil with supercritical ethanol and methanol is shown. This is a non edible vegetable oil, it was used without a refining process, and it is considered as a low cost raw material because of its poor quality. Optimum reaction conditions for both alcohols are explored in the experimental domain using a Doehlert type experiments design. Through the statistical analysis of experimental data, models that relate the final ester content of biodiesel samples with the most important process variables are formulated. These batch experiences are carried out in a windowed reactor. Then, the phase state present in the system at a determined temperature, pressure and initial composition can be directly viewed and recorded. Direct observation assures that reaction takes place in a single phase state, where high reaction rates and final ester contents in the final product have been reported. The study of the transesterification reaction in a continuous reactor requires the study of volumetric properties of mixtures of high asymmetry in size and chemical nature. These experiments are carried out using a constant volume cell. These isochoric type experiments give us pressure temperature global density relationships of binary and multi-component mixtures of a given composition. The transition values of temperature and pressure from biphasic system to a supercritical or homogeneous are observed. This transition is determined using the change of slope of isochoric lines when crossing the phase envelope boundary in a pressure vs. temperature diagram. In the first place, model mixtures of this type are studied: methanol + methyl oleate, methanol + n-octadecane and methanol + naphthalene. Then, the same experimental method is applied to determine volumetric properties of reacting mixtures in the operating conditions of the vegetable oils transesterification with supercritical alcohols. Mixtures of sunflower and coconut oil with methanol and ethanol are analyzed. The influence of molar ratio, type of fatty acids, type of alcohol and presence of water in the mixture is studied. The relationship between global density of the reacting system and final ester content at long reaction times are shown. Data obtained in these experiences can be used for residence time estimation of continuous supercritical reactors of biodiesel production. Finally, different experiments in a continuous reactor of vegetable oils transesterification with supercritical methanol and ethanol are presented. Final ester content of biodiesel samples at different residence time and temperature values are measured. Experimental values are fitted to an approximated kinetic model, and the kinetic constants corresponding to the temperatures of the different essays are estimated.