

ESTUDIO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO ALCOHOLES + ACEITES VEGETALES Y ALCOHOLES + ACEITE VEGETAL + METIL OLEATO

A.E.Andreatta^(1,2), A. Arposio⁽²⁾, S. Ciparicci⁽²⁾, M.B. Longo⁽²⁾, F. Francescato⁽²⁾, L. Gavotti⁽²⁾, M. Fontanessi⁽²⁾

⁽¹⁾ IDTQ- Grupo Vinculado PLAPIQUI – CONICET- FCEFYN – Universidad Nacional de Córdoba, X5016GCA, Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina.

⁽²⁾ Universidad Tecnológica Nacional. Fac. Reg. San Fco. Av. de la Universidad 501, San Fco, Cba, Argentina. E-mail: aandreatta@plapiqui.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La medición del equilibrio líquido-líquido tiene un importante rol en el diseño y desarrollo de procesos de reacción y de separación. Además, estos datos son esenciales en estudios teóricos, tales como la aplicación y la parametrización de modelos de contribución de grupos tales como GCA-EOS (Gros *et al.*, 1996) y A-UNIFAC (Fredenslund *et al.*, 1975). Sin embargo, los valores experimentales del equilibrio líquido-líquido reportados en la literatura frecuentemente muestran discrepancias y muchas veces son escasos. Bajo este contexto, en este trabajo se realizan mediciones del equilibrio líquido en mezclas relacionadas al biodiesel.

El biodiesel es producido por la transesterificación de triglicéridos con alcoholes de cadena corta. (Boocock *et al.*, 1996) sugirieron que la reacción de transesterificación tiene lugar en la fase alcohol. Por lo tanto, la velocidad de reacción depende en gran medida de la intersolubilidad entre el triglicérido y el alcohol. En este sentido, en este trabajo se han determinado solubilidades mutuas entre diferentes aceites vegetales (girasol, soja, maíz, oliva) con metanol ó etanol a temperaturas entre 298-348 K y presión atmosférica. Además, se han determinado curvas binodales para el sistema ternario aceite vegetal+ metil oleato + metanol (ó etanol) entre 303-333 K. Las solubilidades mutuas se determinaron mediante la evaporación del componente volátil de la mezcla binaria mientras que las curvas binodales fueron realizadas mediante un análisis turbidimétrico, usando el método de titulación en condiciones isotérmicas.

RESULTADOS

Solubilidades mutuas entre metanol o etanol con aceites vegetales.

La Figura 1 muestra las solubilidades mutuas entre metanol y etanol con aceite de girasol obtenidas en este trabajo e incluye una comparación con datos disponibles

en la literatura. Como se puede observar, la solubilidad es mayor para el sistema que contiene etanol que para el sistema que contiene metanol. En la Figura 2.a) se muestra las solubilidades mutuas entre metanol y los diferentes aceites vegetales, mientras que en la Figura 2.b) se muestra las solubilidades mutuas para etanol y los diferentes aceites vegetales. Se puede deducir que las solubilidades mutuas aumentan con la temperatura. Este incremento es menor para el sistema que contiene metanol que para el sistema que contiene etanol. Además, la solubilidad mutua del alcohol en el vegetal es mayor que la solubilidad mutua del aceite vegetal en el alcohol. A partir de la Figura 2.a) se puede observar que existe poca diferenciación del valor de la solubilidad de los distintos aceites vegetales disueltos en la fase metanol y que la solubilidad más alta del metanol en los aceites estudiados se encuentra para el aceite de soja y aceite de maíz. En la Figura 2.b, no se encontró diferencia significativa entre los diferentes los aceites vegetales.

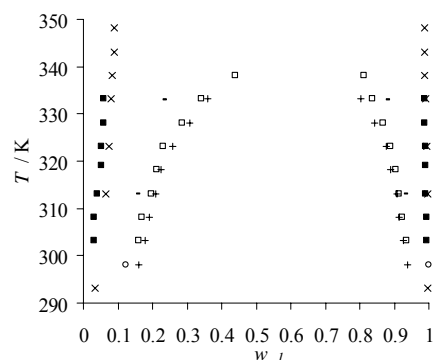


Figura 1. ELL metanol ■ (1) + aceite de girasol (2) y etanol □ (1) + aceite de girasol (2), obtenida en este trabajo y literatura: metanol × (Čerče *et al.*, 2005) y etanol + (Follegatti-Romero *et al.*, 2010), o (Cuevas *et al.*, 2010), - (Hernández *et al.*, 2008) a 13 y 20 MPa respectivamente.

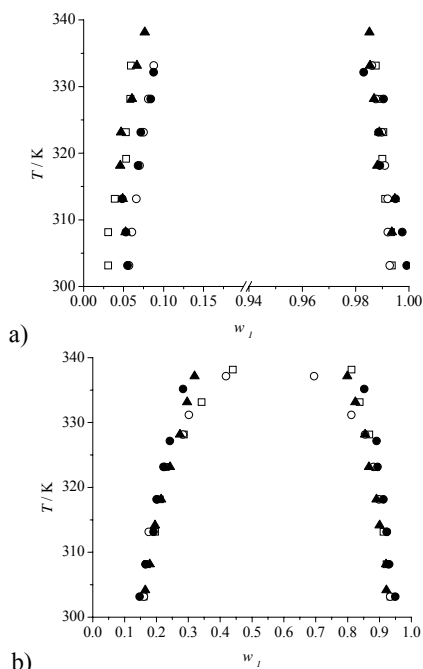


Figura 2. ELL metanol (1)+ aceite vegetal (2) (a) y etanol (1)+ aceite vegetal (2). Los aceites vegetales son: □ aceite de girasol, ○ aceite de soja, ● aceite de maíz, ▲ aceite de oliva.

Curva Binodal de aceite vegetal + metanol o etanol + metil oleato

La Figura 3 presenta las curvas binodales para los sistemas ternarios metanol + metil oleato + aceite de girasol (a) y etanol + metil oleato + aceite de girasol (b) a (303.15, 318.15 y 333.15) K. Los sistemas binarios aceite vegetal/metil oleato y metil oleato/alcohol son completamente solubles mientras que el binario restante aceite vegetal/alcohol son parcialmente solubles. Esta Figura muestra un incremento de la solubilidad con la temperatura. Además en estos sistemas ternarios, se pudo observar que la región de solubilidad es mayor para aquellos sistemas que contienen etanol que los que contienen metanol.

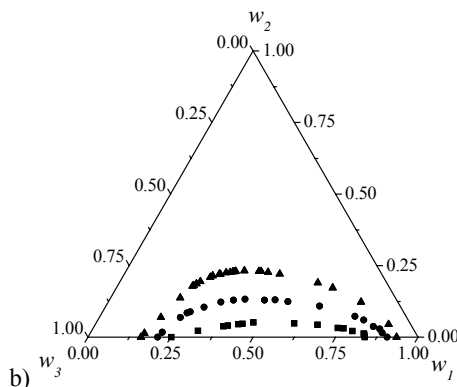
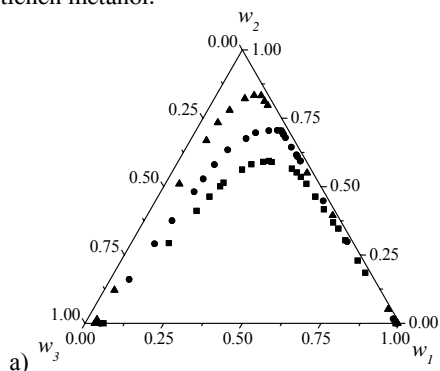


Figura 3. Curva binodal para el sistema ternario metanol (1) + metil oleato (2) + aceite de girasol (3) (a) y etanol (1) + metil oleato (2) + aceite de girasol (3) b) a 303.15K ○, 318.15K● y 333.15 K ■ y presión atmosférica.

CONCLUSIONES

Se presentaron solubilidades mutuas para metanol y etanol con aceite de girasol, aceite de soja, aceite de maíz y aceite de oliva y se compararon con aquellos disponibles en la literatura. Además, se obtuvo la curva binodal para aceite de maíz + metanol o etanol + metil oleato, a presión atmosférica. Toda esta información es de importancia para el área de biodiesel.

REFERENCIAS

Boocock, D.G.B., Konar, S.K., Mao, V. and Sidi, H., "Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters", *Biomass Bioenergy*, **11**, 43-50 (1996).

Čerče, T., Peter, S. and Weidner, E., "Biodiesel- Transesterification of Biological Oils with Liquid Catalysts: Thermodynamic Properties of Oilmethanol-Amine Mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 9535 (2005).

Cuevas, M.S., Rodrigues, C.E.C., Gomes, G.B. and Meirelles, A.J.A., "Vegetable Oils Deacidification by Solvent Extraction: Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Sunflower Seed Oil at 298.2 K", *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 3859-3862 (2010).

Follegatti-Romero, L.A., Lanza, M., da Silva, C.s.A.S., Batista, E.A.C. and Meirelles, A.J.A., "Mutual Solubility of Pseudobinary Systems Containing Vegetable Oils and Anhydrous Ethanol from (298.15 to 333.15) K", *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 2750-2756 (2010).

Fredenslund, A., Jones, R.L. and Prausnitz, J.M., "Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures", *AIChE J.*, **21**, 1086-1099 (1975).

Gros, H.P., Bottini, S. and Brignole, E.A., "A Group Contribution Equation of State for Associating Mixtures", *Fluid Phase Equilib.*, **116**, 537-544 (1996).

Hernández, E.J., Mabe, G.D., Señoráns, F.J., Reglero, G. and Fornari, T., "High-Pressure Phase Equilibria of the Pseudoternary Mixture Sunflower Oil + Ethanol + Carbon Dioxide", *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 2632-2636 (2008).