



MODELADO AVANZADO DE DESODORIZACION Y REFINACIÓN
FISICA DE ACEITES VEGETALES CON COLUMNAS DE RELLENO
ESTRUCTURADO

Tesis doctoral presentada por

Ing. Marcelo Carlos Usseglio

Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la

Universidad Nacional de La Plata

como requisito para la obtención del grado académico de

DOCTOR EN INGENIERIA

Dirección de tesis:

Dra. Ing. Viviana Salvadori y Dr. Ing. Guillermo Siri

Jurado de Tesis:

Dr. Ing. Guillermo Crapiste, Dra. Ing. Miriam Martinello, Dr. Ing. Oscar Iribarren

Fecha de la defensa oral y pública:

La Plata, 16 de Agosto de 2017

Agradecimientos

En primer lugar mi más sincero y profundo agradecimiento a Viviana Salvadori y a Guillermo Siri, mis directores de tesis, quienes me abrieron la puerta para desarrollar esta tesis, cuando otras tantas se cerraban o directamente no abrían. La realidad es que sin su apoyo, aporte de conocimiento, dirección y continua contribución, esta tesis no hubiera prosperado en el ámbito académico.

Gran parte del desarrollo de esta tesis tuvo lugar en la empresa Desmet Ballestra durante el periodo en el que me desempeñé como Jefe de Procesos de Refinación, gracias al apoyo de Fernando Markous, a quien yo reportaba, quien me permitió el uso del simulador ChemCAD para la implementación del modelo, por lo que a él va también mi fuerte agradecimiento.

Dedicatoria

Dedico esta tesis a mi esposa Sonia, quien me apoyó tanto en sus inicios como a continuarla cuando yo creía que ya no tenía sentido hacerlo, a mi madre Adriana y a mi padre Carlos, que de algún modo estará viendo.

Y especialmente a mi hija Camila, que ya a su edad es más capaz e inteligente de lo que yo fui o podré ser alguna vez, esperando que si llega a leerla pueda motivarla a profundizar el camino del conocimiento, el cual no tiene límites tanto en satisfacciones como en esfuerzos, porque en definitiva lo que importa es el proceso, no hacer cumbre.

Tabla de Contenidos	
Agradecimientos	iii
Dedicatoria.....	iv
Tabla de Contenidos	v
Lista de Tablas.....	viii
Lista de Figuras	xi
SEPARATA I	21
CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS Y DESCRIPCIÓN DE PROCESOS	21
SEPARATA I CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS Y DESCRIPCIÓN DE PROCESOS	22
1. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DEL ACEITE DE SOJA Y DEL ACEITE DE PALMA.....	23
1.1 PRODUCCIÓN	23
1.1.1 ACEITE DE SOJA.....	23
1.1.2 ACEITE DE PALMA.....	24
1.2 COMPOSICIÓN DEL ACEITE DE SOJA Y DEL ACEITE DE PALMA	25
1.3 COMPLEJIDAD DE LOS COMPUESTOS INVOLUCRADOS	28
1.3.1 COMPUESTOS GLICÉRIDOS (TRIGLICÉRIDO, DIGLICÉRIDO, MONOGLICÉRIDO)	28
1.3.2 ÁCIDOS GRASOS LIBRES.....	28
1.3.3 FOSFOLÍPIDOS	29
1.3.4 COMPUESTOS COLORÍFEROS	30
1.3.5 COMPUESTOS DE PROCESOS OXIDATIVOS	31
1.3.6 TOCOFEROLES, TOCOTRIENOLES Y ESTEROLES	31
2. PROCESOS DE DESODORIZACIÓN Y REFINACIÓN FÍSICA.....	34
2.1 OBJETIVOS DE LA DESODORIZACIÓN Y REFINACIÓN FÍSICA.....	34
2.2 PROCESO Y TECNOLOGÍAS PARA LA REFINACIÓN FÍSICA Y LA DESODORIZACIÓN	34
2.2.1 COLUMNAS DE RELLENO ESTRUCTURADO	39
SEPARATA II	41
DESARROLLO TEÓRICO DEL MODELO DE SIMULACIÓN DE COLUMNAS CON RELLENO ESTRUCTURADO	41

SEPARATA II DESARROLLO TEÓRICO DEL MODELO DE SIMULACIÓN DE COLUMNAS CON RELLENO ESTRUCTURADO	42
3. EQUILIBRIO DE FASES Y TERMODINÁMICA.....	43
3.1 CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO	43
3.2 TERMODINÁMICA. MODELO DE ACTIVIDAD. MÉTODO UNIFAC MODIFICADO DORTMUND	45
4. MÉTODOS DE MODELADO PARA COLUMNAS DE STRIPPING CON RELLENO ESTRUCTURADO	49
4.1 MODELO DE ETAPA DE EQUILIBRIO. NÚMERO DE UNIDADES DE TRANSFERENCIA. ALTURA EQUIVALENTE DE PLATO TEÓRICO.....	49
4.2 OTROS MÉTODOS DE CÁLCULO APLICADOS EN LA INDUSTRIA.....	52
4.3 MODELO EN NO EQUILIBRIO. MODELO RATE-BASED.	53
4.3.1 BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA	55
4.3.2 TRANSFERENCIA DE MASA. COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA Y ÁREA INTERFACIAL.....	60
4.3.3 HIDRODINÁMICA. MODELO DE CAÍDA DE PRESIÓN	64
4.3.4 MODELO DE FLUJO	70
4.3.5 REACCIONES	70
SEPARATA III	72
IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO DE SIMULACIÓN	72
SEPARATA III IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO DE SIMULACIÓN	73
5 IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO TEÓRICO EN UNA PLATAFORMA DE SIMULACIÓN.....	74
5.1 IMPLEMENTACIÓN DE COMPUESTOS EN CHEMCAD.....	75
5.1.1 INGRESO DE COMPUESTOS EN LA BIBLIOTECA DE CHEMCAD	75
5.1.2 CÁLCULO DE PROPIEDADES BÁSICAS Y PROPIEDADES DEPENDIENTES DE LA TEMPERATURA	93
5.2 INCORPORACIÓN DE OPERACIONES UNITARIAS.....	103
5.2.1 ETAPA DE CALENTAMIENTO FINAL EN LA COLUMNA MEDIANTE VAPOR DE ALTA PRESIÓN	103
5.2.2 ETAPA DE INYECCIÓN DE VAPOR DE STRIPPING	105
5.2.3 CONSTRUCCIÓN DE LA COLUMNA DE DESODORIZACIÓN.....	106

6	SIMULACIÓN DE PROCESOS. ESTUDIOS DE CASO	111
6.1	ESTUDIO DE CASO 1: REFINACIÓN FÍSICA Y DESODORIZACIÓN DE ACEITE DE PALMA BLANQUEADO	111
6.1.1	BREVE DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	112
6.1.2	CONDICIONES DE PROCESO. SIMULACIÓN DE PROCESOS. RESULTADOS	114
6.1.3	ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD	121
6.2	ESTUDIO DE CASO 2: STRIPPING DE TOCOFEROLES Y DESODORIZACIÓN DE ACEITE DE SOJA	130
6.2.1	BREVE DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	130
6.2.2	CONDICIONES DE PROCESO. SIMULACIÓN DE PROCESO. RESULTADOS	133
6.2.3	OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS A TRAVÉS DE ESTUDIOS DE SENSIBILIDAD.....	140
6.2.4	COMPARATIVA DE MODELOS DE SIMULACIÓN CONSIDERANDO FASE GASEOSA NO IDEAL	144
6.2.5	COMPARATIVA DEL ESTUDIO DE CASO SIMULANDO CON EL ENFOQUE DE ETAPAS EN EQUILIBRIO.....	148
	CONCLUSIONES	153
	PROPUESTA DE TRABAJO FUTURO	155
	REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA.....	156

Lista de Tablas

Tabla 1.1 Poroto de soja: producción, comercio, y molienda (en millones de toneladas) en 2011/12.	23
Tabla 1.2 Aceite de soja: producción, comercio, y molienda (en millones de toneladas) en 2011/12.	23
Tabla 1.3 Aceite de palma: producción, exportación, importación, y consumo (para fines comestibles y no comestibles) en 2011/12 (en millones de toneladas)	25
Tabla 1.4 – Composición peso en peso típica del aceite de soja crudo.....	26
Tabla 1.5 – Composición peso en peso acídica media del aceite de soja.....	26
Tabla 1.6 – Composición peso en peso típica del aceite de palma crudo.....	27
Tabla 1.7 – Composición peso en peso acídica media del aceite de palma	27
Tabla 1.8 – Tipos de tocoferoles y tocotrienoles según el grupo asociado al anillo bencénico	32
Tabla 2.1 Condiciones típicas de desodorización y refinación física de aceites vegetales	34
Tablas 5.1 Programas de simulación comerciales con modelos en No equilibrio	74
Tablas 5.2 Caracterización de glicéridos para el aceite de palma y el aceite de soja..	75
Tabla 5.3 Contribución de grupos según método UNIFAC modificado para triglicérido característico (TAG sat) de aceite de palma	76
Tabla 5.4 Contribución de grupo método UNIFAC modificado para diglicérido (DAG sat) de aceite de palma.....	78
Tabla 5.5 Contribución de grupo método UNIFAC modificado para monoglicérido (palmitin) característico de aceite de palma	79
Tabla 5.6 Contribución de grupo método UNIFAC modificado para triglicérido característico (TAG unsat) de aceite de soja	80
Tabla 5.7 Contribución de grupo método UNIFAC modificado para diglicérido característico de aceite de soja.....	81
Tabla 5.8 Contribución de grupo método UNIFAC modificado para monoglicérido (oleico) característico de aceite de soja	82
Tabla 5.9 Contribución de grupo método UNIFAC modificado para α -tocoferol	83
Tabla 5.10 Tabla temperatura vs viscosidad del líquido del diglicérido insaturado ...	85
Tabla 5.11 Tabla temperatura vs presión de vapor del triglicérido insaturado con ecuación de (Ceriani & Meirelles 2004).....	90
Tabla 5.12 Propiedades requeridas de los compuestos	94

Tabla 5.13 Propiedades básicas de compuestos considerados	95
Tabla 5.14 Coeficientes de la ecuación de Capacidad calorífica del líquido	96
Tabla 5.15 Coeficientes de la ecuación de densidad del líquido	97
Tablas 5.16 Coeficientes de ecuaciones de densidad del líquido	97
Tablas 5.17 Coeficientes de ecuaciones Capacidad calorífica del gas ideal	97
Tablas 5.18 Coeficientes de ecuaciones Viscosidad del líquido	98
Tablas 5.19 Coeficientes de ecuaciones Viscosidad del vapor	99
Tablas 5.19 Coeficientes de ecuaciones Viscosidad del vapor (continuación)	99
Tablas 5.20 Coeficientes de las ecuaciones de tensión superficial.....	100
Tablas 5.20 Coeficientes de las ecuaciones de tensión superficial (continuación) ...	100
Tablas 5.21 Coeficientes de ecuaciones Conductividad térmica del líquido	100
Tablas 5.22 Coeficientes de ecuaciones Conductividad térmica del vapor.....	101
Tablas 5.22 Coeficientes de ecuaciones Conductividad térmica del vapor (continuación).....	101
Tablas 5.23 Coeficientes de ecuaciones Presión de vapor	102
Tablas 5.24 Coeficientes de ecuaciones Calor de vaporización.....	102
Tablas 5.24 Coeficientes de ecuaciones Calor de vaporización (continuación).....	102
Tabla 6.1 Unidades típicamente usadas en la industria para las variables de proceso	111
Tabla 6.2 Condiciones de proceso. Estudio de caso 1	114
Tablas 6.3 Características de rellenos estructurados. Estudio de caso 1	114
Tabla 6.4 Análisis de laboratorio, estudio de caso 1	116
Tablas 6.5 Cálculo teórico de ácidos grasos estudio de caso 2	117
Tabla 6.6 Datos de proceso simulación. Estudio de caso 1	119
Tabla 6.7 Composición de corrientes principales de simulación. Estudio de caso 1	120
Tabla 6.8 Comparativa de resultados. Planta real vs. Simulación.....	120
Tabla 6.9 Selección de variables. Sensibilidad 1 del estudio de caso 1	122
Tablas 6.10 Resultados de Sensibilidad 1 estudio de caso 1	123
Tablas 6.11 Selección de variables Sensibilidad 2 (AS2) estudio de caso 1.....	126
Tabla 6.12 Resultados de Sensibilidad 2 estudio de caso 1.....	126

Tablas 6.13 Condiciones de proceso. Estudio de caso 2	133
Tablas 6.14 Características de rellenos estructurados. Estudio de caso 2	133
Tablas 6.15 Análisis de laboratorio estudio de caso 2.....	135
Tablas 6.16 Resultados de simulación corrientes principales estudio de caso 2.....	137
Tablas 6.17 Resultados de Composición de simulación corrientes principales estudio de caso 2	138
Tablas 6.18 Comparativa de resultados de composición Planta real vs Simulación estudio de caso 2.....	138
Tabla 6.19 Comparativa de caída de presión en relleno de planta real vs simulación estudio de caso 2.....	140
Tabla 6.20 Valores de cantidad de destilado obtenido (kg h^{-1})	141
Tabla 6.21 Valores de porcentaje peso en peso (%) de tocoferoles en destilado	141
Tabla 6.22 Precio de destilado según concentración de tocoferoles	143
Tabla 6.23 Ingreso mensual a caudal de vapor de stripping de 130 kg h^{-1} a distintos valores de vacío en tope de relleno sección stripping	143
Tabla 6.24 Tabla de fracciones molares en las fases líquido y vapor para la mezcla ácido palmítico-ácido linoleico a 2 mbar	147
Tablas 6.25 Comparativa composición corrientes Planta real vs Simulación en equilibrio.....	151
Tablas 6.26 Resultados de salida de gases de columna simulación en no equilibrio y en etapas de equilibrio.....	152

Lista de Figuras

Figura I Modelo en No equilibrio: partes del modelo global	18
Figura 1.1 Compuestos glicéridos	28
Figura 1.2 Ácidos grasos representativos del aceite de soja y del aceite de palma respectivamente	29
Figura 1.3 Tipos de fosfolípidos.....	30
Figura 1.4 Compuestos coloríferos.....	30
Figura 1.5 Ejemplos de compuestos de oxidación secundaria	31
Figura 1.6 Tocoferoles y tocotrienoles, respectivamente	32
Figura 1.7 Esteroles	33
Figura 2.1 a- Columna de bandejas con bombas mammoth, b- Columna con relleno estructurado	35
Figura 2.2 Diagrama de flujo típico del proceso de desodorización continuo	38
Figura 2.3 Típico relleno estructurado	40
Figura 3.1 Complejidad de estructura química de compuestos presentes en la mezcla aceite.....	46
Figura 4.1 a- Columna de platos b- Columna de relleno estructurado	50
Figura 4.2 a- Gráfico comercial de relleno estructurado para cálculo de dP (caída de presión), b- Gráfico comercial de relleno estructurado para HETP	51
Figura 4.3 Bloques constructivos de un modelo en No equilibrio	55
Figura 4.4 Representación esquemática de la interface liquido-vapor en un relleno estructurado del modelo en no equilibrio	56
Figura 4.5 A- Columna, B- Típico relleno estructurado, C- Patrón de flujo, D- Geometría del canal para el modelo	62
Figura 4.6 Corte longitudinal del relleno para el modelo hidráulico	67
Figura 5.1 Ventana de ingreso de contribución de grupos UNIFAC para el triglicérido característico del aceite de palma	77
Figura 5.2 Ventana de ingreso de contribución de grupos UNIFAC para diglicérido de palma	78
Figura 5.3 Ventana de ingreso de contribución de grupos UNIFAC para monoglicérido (palmitin)	79
Figura 5.4 Ventana de ingreso de contribución de grupos UNIFAC para el triglicérido característico del aceite de soja.....	80

Figura 5.5 Ventana de ingreso de contribución de grupos UNIFAC para diglicérido de soja.....	82
Figura 5.6 Ventana de ingreso de contribución de grupos UNIFAC para monoglicérido (oleico).....	83
Figura 5.7 Ventana de ingreso de contribución de grupos UNIFAC para α -tocoferol	84
Figura 5.8 Regresión de propiedades dependientes de la temperatura.....	86
Figura 5.9 Regresión para ecuación de viscosidad del líquido.....	86
Figura 5.10 Tabla de datos para regresión de viscosidad.....	87
Figura 5.11 Resultados de regresión de ecuación de viscosidad.....	88
Figura 5.12 Representación gráfica de datos y regresión.....	89
Figura 5.13 Ingreso de coeficientes obtenidos de regresión.....	89
Figura 5.14 Coeficientes de correlación presión de vapor MAG (palmitin).....	91
Figura 5.15 Ventana de construcción de ecuaciones para presión de vapor y calor de vaporización triglicérido característico aceite de soja.....	92
Figura 5.16 Ventana de construcción de la ecuación para la densidad del triglicérido característico aceite de soja en estado líquido.....	92
Figura 5.17 Ventana de construcción de la ecuación para la densidad del líquido del triglicérido característico aceite de soja en estado líquido y vapor.....	93
Figura 5.18 Creación de etapa de calentamiento final. Conexiones para corrientes entrada y salida.....	104
Figura 5.19 Selección del tipo de operación unitaria.....	104
Figura 5.20 Creación de bandeja de inyección de vapor de stripping. Conexiones para corrientes entrada y salida.....	105
Figura 5.21 Selección del tipo de operación unitaria.....	106
Figura 5.22 Construcción de la columna de desodorización en ChemCAD.....	107
Figura 5.23 Ejemplo de interconexión de etapas de la columna de desodorización.	108
Figura 5.24 Ingreso de modelos de transferencia y caída de presión para stripping.	109
Figura 5.25 Ingreso de modelos de transferencia y caída de presión para scrubbing	110
Figura 6.1 Diagrama de Flujo de Proceso (PFD). Estudio de caso 1.....	113
Figura 6.2 Modelo de Simulación de Procesos. Estudio de caso 1.....	115
Figura 6.3 Diagrama Simplificado de Procesos. Estudio de caso 1.....	118

Figura 6.4 Gráfico 2D de concentración AGL en aceite de palma desodorizado Análisis de sensibilidad, estudio de caso 1	123
Figura 6.5 Gráfico 3D de concentración AGL en aceite de palma desodorizado Análisis de sensibilidad, estudio de caso 1	124
Figura 6.6 Curvas de nivel de concentración AGL en aceite de palma desodorizado Análisis de sensibilidad 1 estudio de caso 1	125
Figura 6.7 Gráfico 2D de concentración AGL en aceite de palma desodorizado Análisis de sensibilidad 2 estudio de caso 1	127
Figura 6.8 Gráfico 3D de concentración AGL en aceite de palma desodorizado Análisis de sensibilidad 2 estudio de caso 1	128
Figura 6.9 Curvas de nivel de concentración AGL en aceite de palma desodorizado Análisis de sensibilidad 2 estudio de caso 1	129
Figura 6.10 Diagrama de Flujo de proceso. Estudio de caso 2	132
Figura 6.11 Modelo de Simulación de procesos. Estudio de caso 2	134
Figura 6.12 Diagrama Simplificado de proceso. Estudio de caso 2	136
Figura 6.13 Gráficos de resultados estudio de sensibilidad. a) Caudal de destilado obtenido, b) Concentración de tocoferoles en destilado	142
Figura 6.14 Selección de equilibrio L-V	144
Figura 6.15 Simulación con ELV fase vapor como gas no ideal	146
Figura 6.16 Equilibrio de fases ácido palmítico-ácido linoleico como gas no ideal y gas ideal	147
Figura 6.17 Selección de etapas de equilibrio ChemCAD	149
Figura 6.18 Selección de HETP en la operación unitaria del ChemCAD	149
Figura 6.19 Diagrama de flujo simplificado estudio de caso 2. Caso etapas de equilibrio	150

Lista de Símbolos, Abreviaturas y Nomenclatura

Símbolo	Definición	Unidad
a	Área interfacial	$m^2 m^{-3}$
$a_{n,m}$	Parámetro Dortmund UNIFAC	adimensional
A	Área seccional de columna	m^2
$b_{n,m}$	Parámetro Dortmund UNIFAC	adimensional
$c_{n,m}$	Parámetro Dortmund UNIFAC	adimensional
C_B	Constante experimental de relleno correlación hidráulica	adimensional
C_e	Factor de corrección renovación de superficie para modelo Bravo-Rocha-Fair	adimensional
C_p	Capacidad calorífica a presión constante	$kJ kg^{-1} K^{-1}$
C	Densidad molar	$mol m^{-3}$
D	Coefficiente de Difusión de Maxwell-Stefan	$m^2 s^{-1}$
d_C	Diámetro de columna	m
dZ	Altura diferencial de relleno	m
E	Flujo de energía	$kJ s^{-1} m^{-2}$
f	Parámetro Dortmund UNIFAC	adimensional
f	Fugacidad	Pa
f^0	Coefficiente de fugacidad saturado	Pa
F_{se}	Factor de mejora de superficie	adimensional
g	Actividad	adimensional
H_R	Altura de relleno	m
h_T	Retención de liquido	m^3
h	Coefficiente de transferencia de calor	$kJ s^{-1} K^{-1} m^{-2}$
h_C	Parámetro geométrico de relleno para el modelo de transferencia de masa Rocha-Bravo-Fair	m
H	Entalpía molar	$kJ mol^{-1} s^{-1}$
$[H]$	Altura de unidad de transferencia de masa	m
J	Flujo de difusión molar	$mol s^{-1} m^{-2}$
$[K^o]$	Coefficiente de transferencia de masa global	$mol s^{-1} m^{-2}$
K	Constante de equilibrio de fase	adimensional
K_1	Constante experimental de relleno correlación hidráulica	adimensional
K_2	Constante experimental de relleno correlación hidráulica	adimensional
$[K]$	Matriz de valores K de equilibrio	adimensional
$[k]$	Matriz de coeficientes de transferencia de masa	$mol s^{-1}$
L	Caudal molar de liquido	$mol s^{-1}$
Le		Adimensional
M	Grupo de ecuaciones balance de masa	adimensional
N	Flujo molar	$mol s^{-1} m^{-2}$
\mathcal{N}	Velocidad de transferencia de masa	$mol s^{-1}$
$[N]$	Número de unidades de transferencia	adimensional
O	Grupo de ecuaciones de energía	adimensional
P	Presión	Pa
PM	Peso molecular	adimensional

Pr	Numero de Prandt	adimensional
P_{vp}	Presión de vapor	Pa
Q	Parámetro Dortmund UNIFAC	adimensional
\bar{Q}	Grupo de ecuaciones de equilibrio	adimensional
R_k, r	Parámetro Dortmund UNIFAC	adimensional
R	Constante general de los gases	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_t	Grupo de ecuaciones de velocidad de transferencia de masa de cada fase	adimensional
Re	Numero de Reynolds	adimensional
S_x	Grupo de ecuaciones de fracción molar	adimensional
$[S]$	Matriz de resistencias de transferencia de masa para la fase considerada	$\text{mol}^{-1} \text{s}$
S	Dimensión característica del corrugado del relleno estructurado	m
Sh	Número de Sherwood	adimensional
Sc	Número de Schmidt	adimensional
t_L	Tiempo de exposición de teoría de penetración	S
T	Temperatura	K
$[T]$	Matriz de factores termodinámicos	adimensional
u	Velocidad superficial	m s^{-1}
V	Caudal molar de vapor	mol s^{-1}
y	Fracción molar fase vapor	
x	Fracción molar fase líquida	
Z	Sección de altura de relleno	m

Simbología griega

Símbolo	Definición	Unidad
α	Coefficiente de difusión térmica	adimensional
β	Fracción de área de grupo método UNIFAC	adimensional
$\delta_{i,j}$	Kronecker delta	
γ	Coefficiente de actividad	-
ρ	Densidad	kg m ⁻³
ϵ	Fracción hueca del relleno	-
λ	Factor de resistencia	adimensional
θ	Coefficiente de fugacidad	adimensional
μ	Viscosidad	cP
Ω	Angulo del canal del relleno	°
Γ	Parámetro Dortmund UNIFAC	adimensional
Ψ	Parámetro Dortmund UNIFAC	adimensional

Subíndices y superíndices

Símbolo	Definición
BP	Fondo del relleno
C	Parte combinatoria del modelo UNIFAC
c	Área seccional
G	Gas
i, k, c	Compuesto
l	Interfase
j	Etapa
k	Grupo de compuesto UNIFAC, índice de matriz
L	Líquido
m	Grupo UNIFAC
o	Global
p	Relleno
R	Parte residual del modelo UNIFAC
s	Estado de saturación
t	total, mezcla
TP	Tope del relleno
V	Vapor

Introducción. Motivación

El proceso de refinación física, también llamado desacidificación y el proceso de desodorización, son procesos de stripping en donde los ácidos grasos libres (AGL) y otros compuestos volátiles son removidos del aceite vegetal, normalmente usando vapor de agua sobrecalentado (agente de stripping), con el objeto de reducir la presión parcial de estos compuestos volátiles, y mediante condiciones de proceso adecuadas (en relación a la presión de vacío y temperatura evitando altas temperaturas de operación), a fin de preservar las características de calidad propias del aceite refinado.

Los aceites vegetales están formados por triglicéridos (como compuesto principal), ácidos grasos libres, mono y di glicéridos y compuestos minoritarios (tocoferoles, tocotrienoles, esteroides, etc.), constituyendo de esta manera una mezcla compleja, en términos de los compuestos involucrados y sus propiedades fisicoquímicas.

Este proceso de remoción de los AGL y demás compuestos volátiles, es la última etapa a lo largo del proceso de refinación de aceites vegetales y se lleva a cabo en una columna, normalmente llamada columna de desodorización. Conceptualmente, por lo general hay 2 tipos de tecnologías que intervienen en el diseño y la construcción de estas columnas (De Greyt & Kellens, 2005): Columnas con bandejas, en el que varios tipos de internos puede ser localizado (bombas de elevación de vapor de stripping, anillos de burbujeo, etc.), y columnas con rellenos, que en general utilizan rellenos estructurados, debido a su baja caída de presión y su óptimo contacto gas-líquido.

Ambos diseños de columnas procuran proporcionar el mejor contacto entre la fase vapor y la fase líquida mediante la creación de una gran superficie de contacto, junto con una distribución de vapor de stripping óptima.

En los últimos años, se han volcado los esfuerzos en mejorar las características de las columnas de desodorización/refinación física, con el propósito de mejorar su rendimiento en términos de las condiciones de proceso de stripping, fundamentalmente en términos de reducción de la cantidad de vapor de inyección, del tiempo de contacto con el aceite y de temperatura de stripping, buscando no solo mejorar las características cualitativas del aceite refinado obtenido, sino también valorizar los destilados obtenidos, logrando cumplir características que los hagan atractivos comercialmente.

En este trabajo, se presenta el desarrollo e implementación de un modelado avanzado para la simulación del proceso de desodorización y refinación física de aceites vegetales (stripping de ácidos grasos libres y compuestos volátiles minoritarios), utilizando una de columna con relleno estructurado.

En la bibliografía y trabajos científicos publicados de esta temática, se encuentran diferentes enfoques con el objeto de modelar el proceso de desodorización de aceites vegetales. En general, todos los enfoques usan la ecuación de Bailey (Bailey, 1941), para presentar el equilibrio líquido vapor y el cálculo del caudal de vapor de stripping requerido, en donde son consideradas ciertas simplificaciones. Esta ecuación de Bailey es empleada en los procesos de desodorización ya sea en su forma simplificada como la completa (De Greyt & Kellens, 2005) (Dijkstra, 2007).

Es necesario aclarar que las ecuaciones fueron desarrolladas sin tener en cuenta un tipo de equipo en particular, y por otro lado se refieren a un proceso de desodorización por lote. Por otra parte, esta ecuación deriva de plantear las ecuaciones diferenciales para los balances de masa de remoción del compuesto volátil (ácido graso) más representativo para el caso de un desodorizador por lotes.

El equilibrio líquido-vapor es calculado considerando al vapor como gas ideal y la fase líquida es tratada como real mediante el uso del coeficiente de actividad, pero sin establecer exactamente que método es usado para calcular el coeficiente de actividad para cada uno de los compuestos de la mezcla grasa.

En estudios más recientes (Ceriani & Meirelles, 2004), (Mateos, 2009) sí es explicitado el uso del método UNIFAC modificado, y por otra parte los balances de masa y energía del proceso de stripping están planteados como etapas de equilibrio.

En los modelos anteriormente mencionados no ha sido aplicado ningún método riguroso que considere la influencia del tipo de columna (por ejemplo un relleno estructurado) en la transferencia de masa y en el comportamiento hidráulico en relación a la caída de presión.

En esta tesis se utiliza el modelo para columnas en estado de no equilibrio (NEQ) desarrollado por (Taylor & Krishna, 1993) y las siguientes revisiones (Taylor & Kooijman, 1993), (Kooijman, 1995) para desarrollar los balances de masa y energía y los cálculos de equilibrio líquido vapor.

La particularidad del modelo propuesto radica en el hecho de usar, simultáneamente, correlaciones teóricas de transferencia de masa y de caída de presión aplicadas a una columna de relleno estructurado y el uso de un modelo termodinámico adecuado para los compuestos y procesos involucrados, todo con el objeto de considerar la transferencia de masa en multicompuestos, las implicancias hidráulicas de la columna y el comportamiento no ideal del equilibrio líquido/vapor.

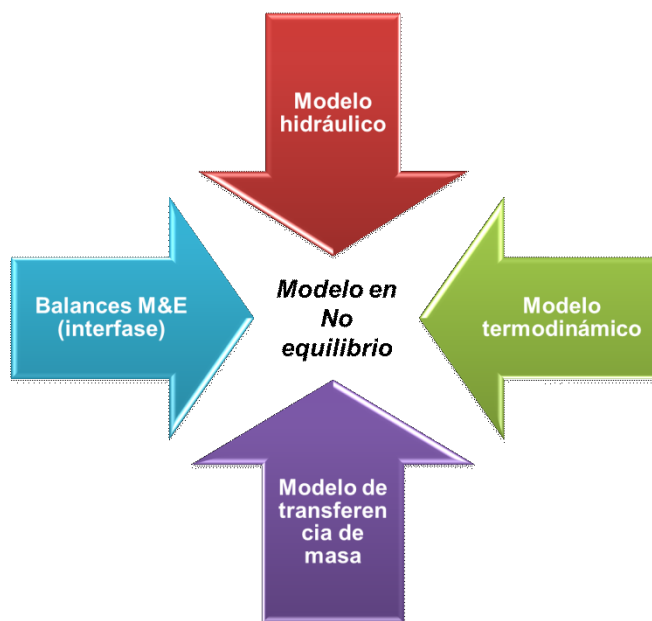


Figura I Modelo en No equilibrio: partes del modelo global

Este modelado, también llamado “Rate-based stage modelling” dado que requiere considerar en un principio las características de la columna, evita tanto el uso de un factor de eficiencia tales como la eficiencia Murphree (Sherwood, Wilke, & Pigford, 1979) como el empleo del método de Altura Equivalente de un Plato Teórico (para columnas con relleno) (Sherwood, Wilke, & Pigford, 1979) métodos más apropiados probablemente para mezclas binarias, pero no para mezclas de multicompuestos y de características fisicoquímicas complejas.

Otra diferencia importante entre los modelos de EQ y los modelos de NEQ, es la manera en que se calculan los balances de masa y energía, y las constantes del equilibrio líquido-vapor (ELV). La principal diferencia con los modelos de etapas de equilibrio, en donde los balances y el estado de equilibrio están planteados en función de las corrientes entrantes en cada etapa, es que en el modelo de NEQ los balances de masa y energía están vinculados a través de la interfase y calculados en cada fase (líquido y vapor), utilizando en las mismas, las ecuaciones de Maxwell-Stefan tanto para los balances de masa como de energía (Krishna & Wesselingh, 1997). Para los cálculos de ELV es similar, todas las composiciones y constantes de equilibrio se determinan en la interfase.

La presente metodología de modelado permite la ejecución de la simulación completa de la columna de relleno estructurado y el proceso involucrado, considerando los balances de masa y energía, con el fin de obtener resultados en términos de parámetros de calidad del aceite de salida y la caída de presión a lo largo de la columna, con un alto grado de certeza.

En resumen, se propone en esta tesis desarrollar un modelo teórico del stripping de ácidos grasos libres y compuestos minoritarios, de aceites vegetales, usando columnas de relleno estructurado.

La presente tesis es el resultado, por un lado, de un profundo estudio de los fenómenos involucrados en los procesos de separación, en particular en los procesos de stripping y scrubbing, intentando entender cuál fue la evolución teórica y cronológica sobre este tópico respecto a los estudios aplicados a la teoría de separación líquido-vapor; y por otro lado el estudio de los aspectos teóricos aplicados a la desodorización y refinación física de aceites vegetales en las recientes décadas.

De este modo, a lo largo del presente modelado teórico, serán aplicados a la desodorización y refinación física de aceites vegetales, un modelo termodinámico, un modelo hidrodinámico y un modelo de transferencia de masa sobre lo que sería la plataforma teórica que es el modelo de no equilibrio.

Los principales puntos del desarrollo de trabajo de tesis se basan en:

a. Desarrollo del Modelo Teórico de Simulación

- Caracterización de los compuestos químicos involucrados en el sistema

- Selección de modelos y construcción de ecuaciones para el cálculo de las propiedades físicas y químicas de los compuestos involucrados requeridas en el desarrollo del modelo
- Desarrollo de las ecuaciones involucradas en los balances de masa y energía
- Descripción, desarrollo y elección de las correlaciones de transferencia de masa con base teórica
- Descripción, desarrollo y elección de las correlaciones para el cálculo de caída de presión con base teórica
- Selección de simuladores de procesos, comparativa de resultados de simulación

b. Validación del Modelo

- Relevamiento de condiciones de proceso y resultados analíticos de calidad a través de 2 estudios de caso de plantas reales
- Comparación de resultados con una corrida de simulación del proceso con mismas condiciones de procesos críticas
- Análisis de resultados y errores. Validación.

c. Empleo del Modelo posterior a la validación

- Selección de variables independientes críticas del proceso
- Selección de variables dependientes del objetivo del proceso
- Estudios de sensibilidad: Análisis paramétrico y Optimización
- Comparativa de resultados contra modelo en Equilibrio

d. Conclusiones y trabajos futuros propuestos

- Conclusiones sobre resultados obtenidos
- Propuestas de trabajos futuros sobre la temática abordada

Separata I

Caracterización de compuestos y descripción de procesos

Separata I Caracterización de compuestos y descripción de procesos

Son muchos los aceites vegetales que se utilizan en la actualidad no solo con fines alimenticios, sino también con propósitos químicos (oleoquímica) y con destino energético, fundamentalmente como combustibles (biocombustibles).

A grandes rasgos y desde un punto de vista industrial, se suelen dividir a los aceites vegetales en dos grandes grupos: los aceites insaturados o blandos y los aceites saturados o tropicales. Esta clasificación está referida fundamentalmente tanto al tipo de ácido graso libre principal a remover como al punto de ablandamiento que estos aceites poseen a temperatura ambiente; en el caso de los aceites vegetales blandos el ácido graso de referencia es el ácido oleico, mientras que en los aceites tropicales el ácido graso libre de referencia a destilar es el ácido palmítico. Por otro lado, los primeros poseen un punto de ablandamiento bajo que los hace líquidos a temperatura ambiente (20 °C), los de la segunda categoría poseen un punto de ablandamiento (término empleado para referirse al término análogo punto de fusión para una sustancia pura) alto, permaneciendo en un estado sólido o semisólido a temperatura ambiente en donde cristales sólidos se encuentran dispersos en una fase líquida.

En el caso de los aceites blandos podemos citar como más representativos al aceite de soja, aceite de colza y aceite de canola, como aceites tropicales nombraremos al aceite de palma y el aceite de palmiste.

No se pretende desarrollar aquí un estudio de detallado de los aceites vegetales en cuanto a sus características, variedades y fuentes de obtención ya que existe una amplia bibliografía destinada a esta temática; en los siguientes párrafos se describirán solo dos aceites vegetales de la clasificación descrita de modo general, con la intención de presentar las características de estos dos aceites que se usarán como materia prima del proceso de desodorización y refinación física y que servirán luego para describir sus características fisicoquímicas como mezcla compleja de compuestos, para el posterior desarrollo teórico del modelado.

1. Características principales del aceite de soja y del aceite de palma

1.1 Producción

1.1.1 Aceite de soja.

El poroto de soja es una de las oleaginosas de mayor crecimiento de cultivo y uso a nivel mundial. Su producción ha ido en crecimiento constante en las últimas décadas posicionándolo como uno de los commodities de mayor comercialización, tanto por el destino del aceite de soja extraído como el de la proteína del poroto, la cual de la comercializa como harina de soja.

Según la zona de cultivo, condiciones climáticas y la variedad de semilla, el contenido de aceite se encuentra en el rango 18-20 % en peso.

Los mayores productores están localizados en América. Estados Unidos, Brasil y Argentina poseen el área de cultivo más vasta del mundo.

La tabla 1.1 muestra la producción mundial de poroto de soja en 2011 y 2012 (Gunstone, 2016).

Tabla 1.1 Poroto de soja: producción, comercio, y molienda (en millones de toneladas) en 2011/12.

País	Producción	Exportación	Importación	Molienda
Estados Unidos de América	84,2	37,1	-	46,3
Brasil	66,5	36,3	-	36,9
Argentina	40,0	7,4	-	35,9
China	14,5	-	59,2	61,0
India	11,0	-	-	9,6
Paraguay	4,4	3,2	-	1,1
Canadá	4,3	2,9	-	1,4
Unión europea	-	-	12,0	12,1
Japón	-	-	2,9	2,0
México	-	-	3,4	3,6
Otros	13,8	3,5	15,8	16,9

Respecto a la producción mundial de aceite de soja, la tabla 1.2 presenta los países con la mayor producción en el mundo durante 2011 y 2012 (Gunstone, 2016).

Tabla 1.2 Aceite de soja: producción, comercio, y consumo (en millones de toneladas) en 2011/12.

País	Producción	Exportación	Importación	Consumo
Total	42,40	8,52	8,17	41,76
Estados Unidos de América	8,95	0,66	-	8,31
China	10,91	-	1,50	11,94
Argentina	6,84	3,79	-	3,07
Brasil	7,09	1,88	-	5,21

Unión europea	2,22	0,75	0,38	1,98
India	1,71	-	1,17	2,75
México	0,63	-	-	0,80
Marruecos	-	-	0,37	0,37
Irán	-	-	0,41	0,60
Otros	4,04	1,44	4,72	6,73

El aceite de soja es un importante aceite usado principalmente con fines alimenticios. Es un aceite insaturado rico en ácido linoleico (típicamente 53%) y ácido linolénico (típicamente 8%). Ambos ácidos poliinsaturados tienen propiedades nutricionales valiosas, pero el ácido linolénico es el principal responsable de la inestabilidad oxidativa, es así que el aceite de soja refinado es generalmente sujeto a una leve hidrogenación para reducir el contenido de este ácido y de esta forma mejorar su vida útil. Para su uso como margarinas el aceite debe ser parcialmente hidrogenado y/o interesterificado para aumentar su contenido de sólidos. Esto implica el aumento de concentración de ácidos saturados. Por otro lado, en la actualidad, el aceite de soja, luego de un proceso de desgomado y refinación, es usado para la producción de oleoquímicos, principalmente como materia prima en la producción de metilesteres (biodiesel).

1.1.2 Aceite de palma

El aceite de palma es un aceite comestible obtenido del fruto de la palma. El aceite crudo extraído posee un color de aspecto marrón rojizo, y a temperatura ambiente permanece semisólido dado su punto de ablandamiento en función a su composición ácida.

La producción mundial de aceite de palma ha ido en aumento en las últimas tres décadas, mayormente liderada por los países del sudeste asiático, tales como Malasia, e Indonesia. En Sudamérica, Colombia ha emergido como el productor líder de la región, logrando expandir año tras año su región de cultivo.

Tal como se puede deducir del párrafo anterior, las condiciones ideales para el cultivo de la palma, se encuentran en el área tropical, dado que tiene los regímenes de lluvia adecuados (2000 mm por año) y temperaturas ambiente moderadamente altas (25-33 °C).

La tabla 1.3 presenta la producción mundial de palma, claramente liderada por Indonesia y Malasia (Gunstone, 2016).

Tabla 1.3 Aceite de palma: producción, exportación, importación, y consumo (para fines comestibles y no comestibles) en 2011/12 (en millones de toneladas)

País	Producción	Exportación	Importación	Consumo
Indonesia	25,9	18,2	-	7,1
Malasia	18,2	16,6	-	3,0
Tailandia	1,5	-	-	1,1
Colombia	0,9	-	-	-
Nigeria	0,8	-	-	1,3
Otros	3,4	4,2	15,5	14,0
India	-	-	7,5	7,1
China	-	-	5,8	5,8
Unión europea	-	-	5,2	4,9
Pakistán	-	-	2,1	2,1
Bangladesh	-	-	1,0	1,0
Estados Unidos de América	-	-	1,0	1,0

El aceite de palma se usa tanto para aplicaciones comestibles como para no comestibles. El 90 % del aceite de palma producido y sus productos derivados obtenidos por procesos de fraccionamiento y/o interesterificación son usados para fines comestibles (aceites de mesa, margarinas, integrantes de masa, etc. El restante 10 % del aceite de palma con destino no comestible, es usado principalmente en la industria cosmética (jabón) y en la producción de oleoquímicos.

Cabe mencionar, que en la actualidad, también el aceite de palma es usado en la producción de biodiesel, pero con ciertas restricciones fundamentalmente ligadas a la zona de consumo y a su mezcla final con el diesel.

1.2 Composición del aceite de soja y del aceite de palma

Los aceites vegetales, tal como se verá, no son compuestos puros, sino que estrictamente son una mezcla de multicompuestos cada uno de ellos con propiedades físico químicas distintivas, tanto los que se encuentran en mayor concentración (triglicéridos) como los minoritarios.

En la tabla 1.4, se muestra la composición típica del aceite de soja crudo (Firestone, 2006).

Tabla 1.4 – Composición peso en peso típica del aceite de soja crudo

Componente	Aceite de soja crudo
Triglicéridos (%)	93,0-95,8
Diglicéridos (%)	0 - 0,5
Monoglicéridos (%)	0 -0,1
Fosfolípidos (%)	2,5 – 3,7
Esteroles (%)	0,180 – 0,289
<i>Campesterol</i>	0,059
<i>Stigmasterol</i>	0,054
<i>b-Sitosterol</i>	0,123
<i>Δ5-avenasterol</i>	0,005
<i>Δ7-stigmasterol</i>	0,005
<i>Δ7-avenasterol</i>	0,002
Tocoferoles (%)	0,100 – 0,123
<i>Alfa</i>	0,0093
<i>Beta</i>	0,0018
<i>Gama</i>	0,0834
<i>Delta</i>	0,029
Hidrocarburos (%)	0,38
Ácidos grasos libres (%)	0,3 – 0,7

La tabla 1.5 muestra la composición ácida del aceite de soja (Firestone, 2006).

Tabla 1.5 – Composición peso en peso ácida media del aceite de soja

Ácido graso	Fórmula	Valor
Saturados		
Láurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	0,00
Mirístico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	0,04
Palmítico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	10,57
Esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	4,09
Araquídico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	0,33
Behénico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	0,25
Insaturados		
Oleico	$\text{CH}_3(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	22,98
Linoleico	$\text{CH}_3(\text{CH})_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$	54,51
Linolénico	$\text{CH}_3(\text{CH})_4(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	7,23

En la tabla 1.6, se muestra la composición típica del aceite de palma y en la tabla 1.7 su composición ácida promedio (Firestone, 2006).

Tabla 1.6 – Composición peso en peso típica del aceite de palma crudo

Componente	Aceite de palma crudo
Triglicéridos (%)	93 - 96
Diglicéridos (%)	2 -5
Monoglicéridos (%)	0 – 0,2
Fosfolípidos (%)	0,045 - 0,050
Esteroles (%)	0,20 – 0,40
<i>Colesterol</i>	2,6 – 6,7
<i>Campesterol</i>	18,7 – 27,5
<i>Estigmasterol</i>	8,5 13,9
<i>b-Sitoesterol</i>	50,2 - 62,1
<i>Δ5-avenasterol</i>	0,0 – 2,8
<i>Δ7-stigmasterol</i>	0,2 – 2,4
<i>Δ7-avenasterol</i>	0,0 - 5,1
Tocoferoles (ppm)	30 – 400
<i>Alfa</i>	4 – 193
<i>Beta</i>	0 – 234
<i>Gama</i>	0 – 526
<i>Delta</i>	0 – 123
Tocotrienoles (ppm)	98 – 200
<i>Alfa</i>	4 – 136
<i>Beta</i>	
<i>Gama</i>	14 - 110
<i>Delta</i>	0 - 77
Hidrocarburos (%)	-
Ácidos grasos libres (%)	2 – 4

Tabla 1.7 – Composición peso en peso acídica media del aceite de palma

Ácidos grasos	Formula	Valor
Saturados		
Láurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	0,23
Mirístico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	1,09
Palmítico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	44,02
Esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	4,54
Araquídico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	0,38
Behenico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	0,00
Insaturados		
Oleico	$\text{CH}_3(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	39,15
Linoleico	$\text{CH}_3(\text{CH})_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$	10,12
Linolénico	$\text{CH}_3(\text{CH})_4(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	0,37

1.3 Complejidad de los compuestos involucrados

La multiplicidad y complejidad de estructura de los compuestos del aceite hace necesaria una breve descripción de éstos, al menos de aquellos de mayor relevancia en términos de ocurrencia y de proceso.

1.3.1 Compuestos glicéridos (triglicérido, diglicérido, monoglicérido)

Los ácidos grasos en los aceites se encuentran esterificados con glicerol. El glicerol (1,2,3-trihidroxipropano) es una molécula proquiral, es decir que posee un plano de simetría. Ahora bien, dada la diversa composición acídica de los aceites, cuando los oxidrilos del glicerol son esterificados con distintos ácidos carboxílicos, el resultado es un triglicérido, con una estructura quiral, con la existencia de dos enantiómeros.

Si bien, el compuesto principal en un aceite es el triglicérido, también existen, en mucha menor proporción, diglicéridos y monoglicéridos, en general, como producto del proceso de hidrólisis de los triglicéridos, tal como se indica en la figura 1.1.

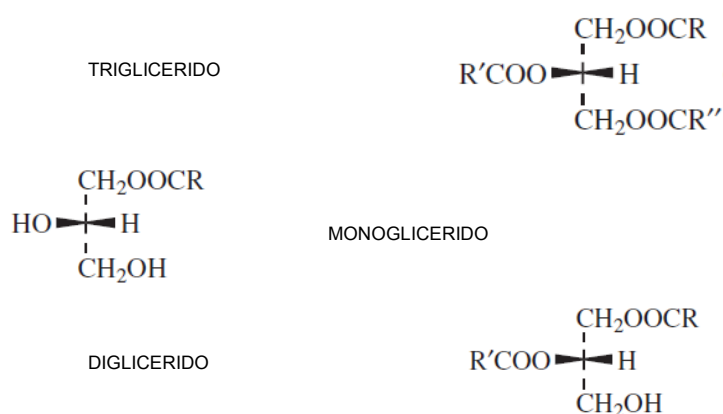


Figura 1.1 Compuestos glicéridos

1.3.2 Ácidos grasos libres

El contenido de ácidos grasos libres en un aceite está fuertemente ligado al tipo de aceite y al grado de hidrólisis de sus compuestos glicéridos.

Ya que en la composición de un dado aceite vegetal (aceite de soja, aceite de colza, aceite de palma, etc.), la composición de ácidos grasos libres varía en tipo y cantidad de acuerdo a la composición acídica de los triglicéridos presentes, cuando se efectúa la medición por titulación ácido-base de la concentración en peso de acidez en un dado aceite, la determinación cuantitativa se refiere a un ácido graso típico, para expresar precisamente la concentración peso/peso de una manera simple y representativa.

En el caso de los aceites vegetales insaturados, por ejemplo aceite de soja, aceite de canola, aceite de colza, etc., el contenido de AGL es expresado como “ácido oleico”, mientras que

en el caso de aceites saturados o tropicales como es el caso del aceite de palma, el ácido graso se expresa como “ácido palmítico”.

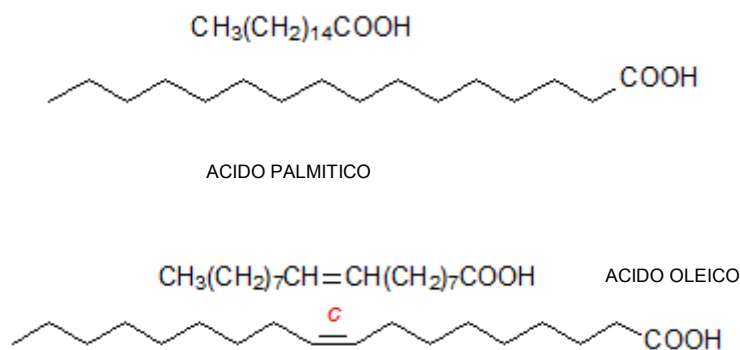
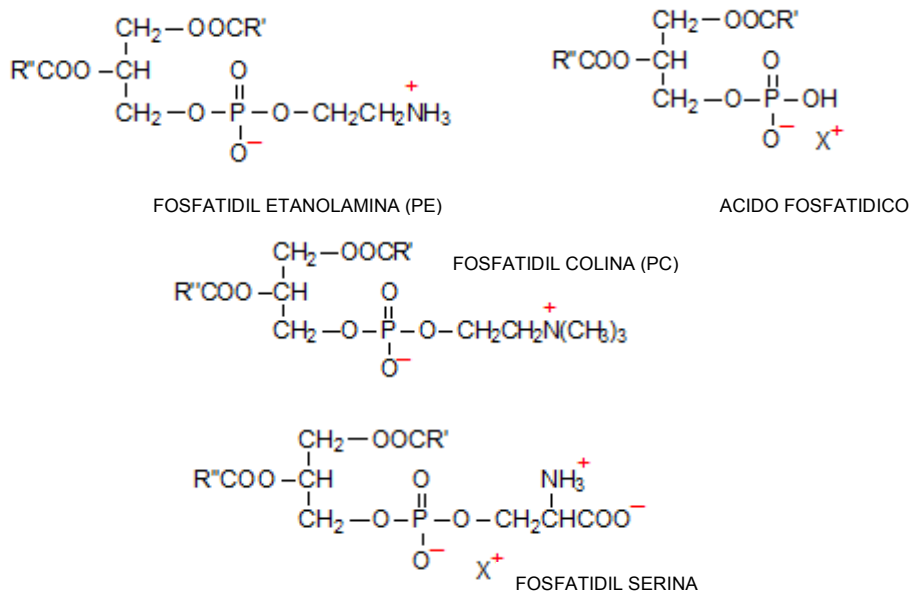


Figura 1.2 Ácidos grasos representativos del aceite de soja y del aceite de palma respectivamente

Si bien existen diferentes métodos para determinar y expresar el contenido de AGL en un aceite (titulación, cromatografía), el método más usado es el de titulación.

1.3.3 Fosfolípidos

Comúnmente se suele clasificar a los anteriores fosfolípidos en dos grupos: aquellos que son solubles en agua o fosfolípidos hidratables y aquellos levemente solubles en agua o fosfolípidos no hidratables. Estos últimos siempre están ligados a un metal alcalino divalente (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}); la X^+ en las anteriores estructuras moleculares representa a uno de estos metales alcalinos, y de este modo a los fosfolípidos no hidratables.



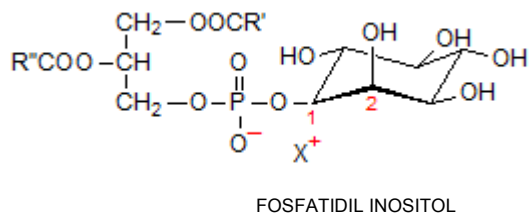


Figura 1.3 Tipos de fosfolípidos

1.3.4 Compuestos coloríferos

Estos compuestos que dan una coloración característica en los aceites son removidos por adsorción mediante arcillas durante el proceso de blanqueo y por craqueo térmico en el proceso de desodorización. Este último es frecuentemente referido como “blanqueo térmico”.

A continuación se describen algunos de estos compuestos:

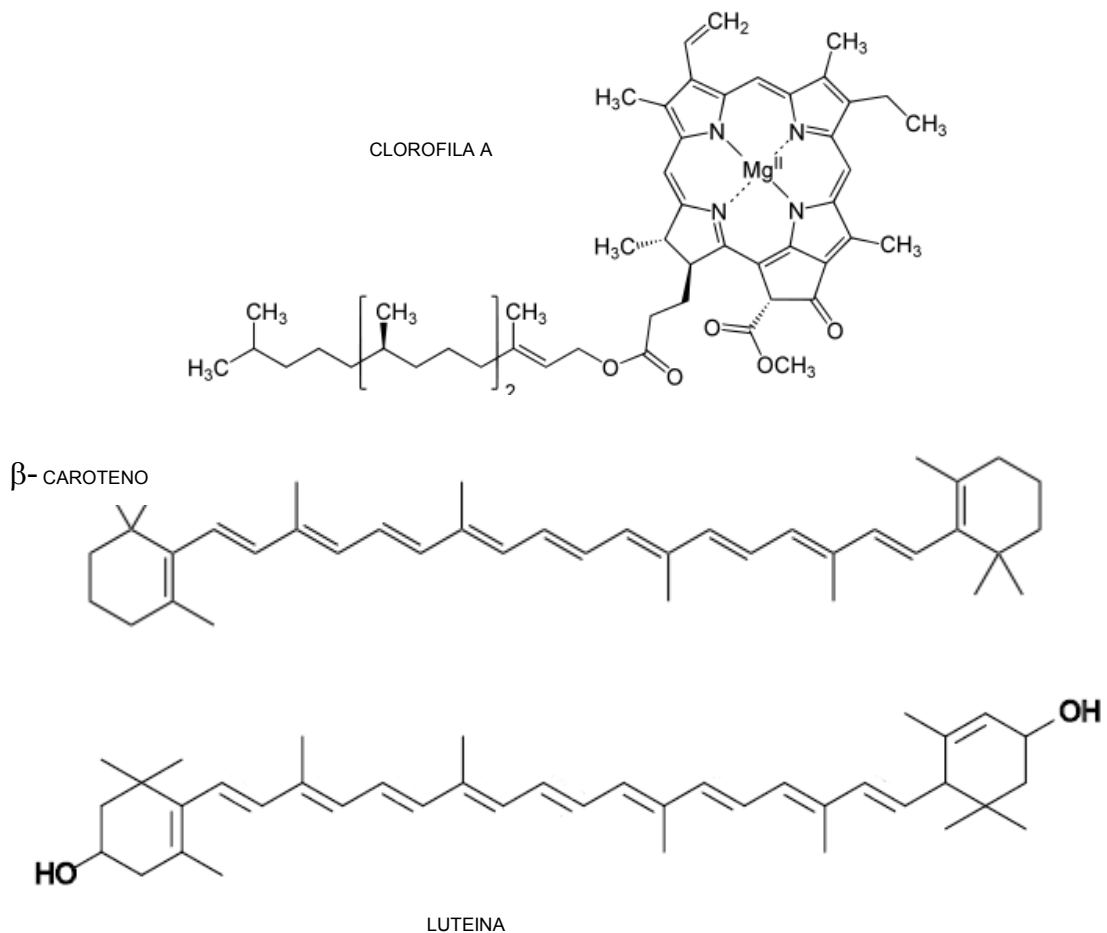


Figura 1.4 Compuestos coloríferos

1.3.5 Compuestos de procesos oxidativos

Estos compuestos generados durante las reacciones de oxidación, son removidos tanto en el proceso de blanqueo como en el proceso de desodorización/refinación física. Podemos clasificarlos en productos de oxidación primaria (hidroperóxidos) y secundaria (aldehídos, cetonas y alcoholes), a continuación se citan algunos ejemplos de compuestos derivados de la oxidación del ácido linolénico.

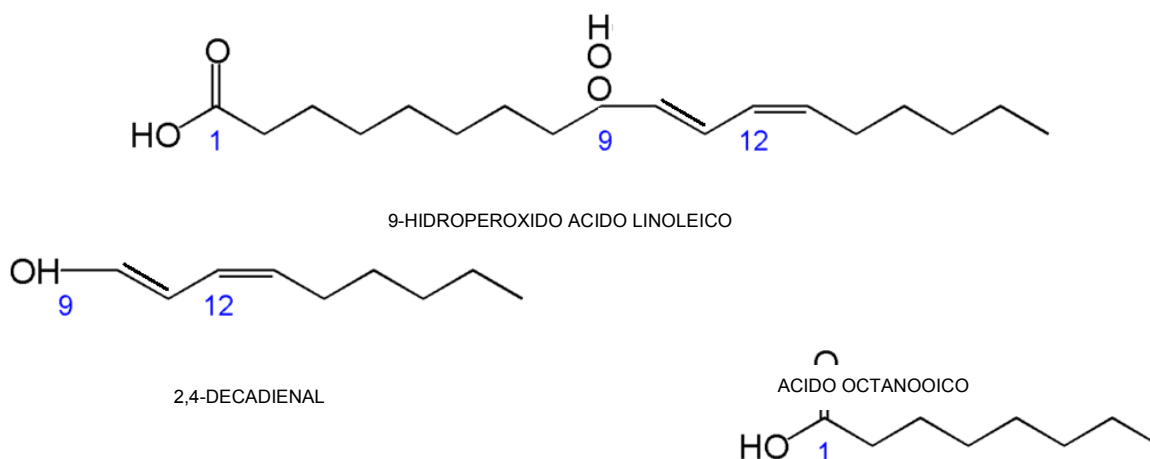


Figura 1.5 Ejemplos de compuestos de oxidación secundaria

1.3.6 Tocoferoles, tocotrienoles y esteroides

Los tocoferoles y tocotrienoles son compuestos minoritarios de alto valor debido a su actividad antioxidante. Durante la refinación se desea tanto retener el máximo de estos compuestos en el aceite como recuperarlos en el destilado, dado su alto valor. Se debe encontrar una solución de compromiso respecto a estos dos requerimientos en competencia.

Los tocoferoles son los antioxidantes naturales que se encuentran en aceites insaturados tales como soja, canola y girasol. Los tocotrienoles son los homólogos a los tocoferoles y se encuentran en el aceite de palma. Poseen la misma estructura que los tocoferoles, con la diferencia de que poseen dobles enlaces en la cadena carbonada

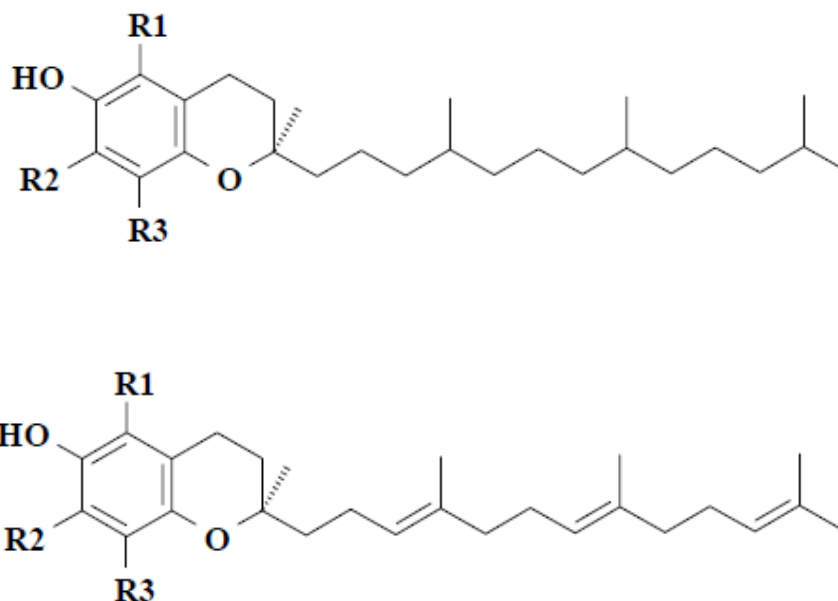


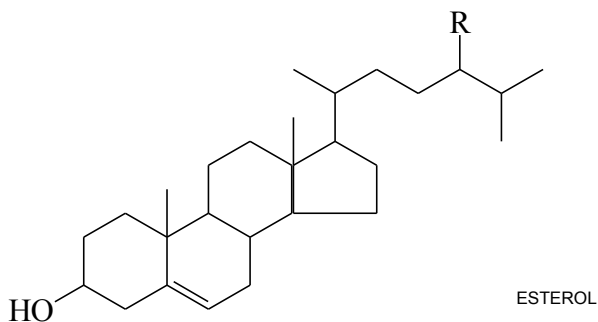
Figura 1.6 Tocoferoles y tocotrienoles, respectivamente

Según la posición de los metilos asociados en el grupo aromático, varía el isómero, y a su vez la actividad química particular.

Tabla 1.8 – Tipos de tocoferoles y tocotrienoles según el grupo asociado al anillo bencénico

Isómero	R1	R2	R3
α -	CH ₃	CH ₃	CH ₃
β -	CH ₃	H	CH ₃
γ -	H	CH ₃	CH ₃
δ -	H	H	CH ₃

Al igual que los tocoferoles, los esteroides presentes en el aceite vegetal son compuestos minoritarios que cumplen una función antioxidante en el aceite. Cuando son removidos junto con los destilados, normalmente son concentrados a partir de éstos dado su alto valor comercial (ver figura 1.7).



R = CH₃: Campesterol

R = C₂H₅: Sitoesterol

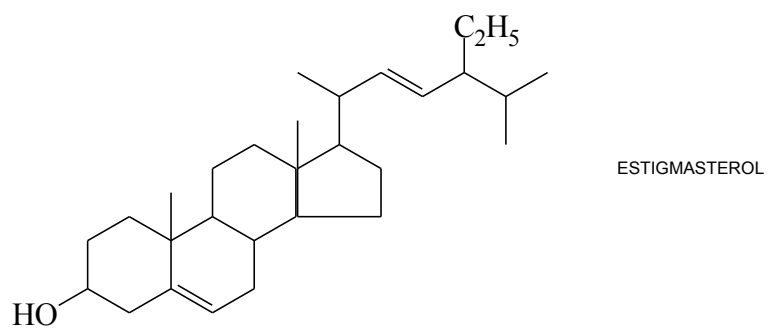


Figura 1.7 Esteroles

2. Procesos de desodorización y refinación física

2.1 Objetivos de la desodorización y refinación física

Tal como se mencionó en la introducción, la desodorización y la refinación física son procesos de stripping con vapor conducidos a temperatura alta y alto vacío, y tienen por objeto la remoción de los ácidos grasos libres, compuestos de oxidación, compuestos coloríferos y demás compuestos que le imparten cierto olor y sabor al aceite que se desea también remover. Paralelamente a la remoción de los compuestos antes mencionados, también se llevan a cabo reacciones no deseadas tales como hidrólisis de glicéridos, oxidación térmica de tocoferoles, tocotrienoles (en el caso del aceite de palma), esteroles e isomerización geométrica y posicional cis-trans.

En el caso particular de la remoción en el destilado de tocoferoles y/o tocotrienoles, existe hoy en día un interés en comercializar este destilado como un coproducto rico en tocoferoles o tocotrienoles (dependiendo del aceite considerado).

En la tabla 2.1, se muestran las condiciones de proceso típicas tanto para la desodorización como para la refinación física (De Greyt & Kellens, 2005).

Tabla 2.1 Condiciones típicas de desodorización y refinación física de aceites vegetales

Condiciones de proceso	Desodorización	Refinación física
Temperatura (°C)	240 - 255	250 – 265
Presión absoluta (mbar)	2 - 3	2 - 3
Vapor de stripping (%)(*)	0,5 – 0,8	0,6 – 1,4

(*) Porcentaje de vapor de stripping respecto al caudal de aceite procesado

En términos de la concentración residual de AGL en el aceite desodorizado, el valor objetivo está entre 0,03 a 0,05 % en masa, tanto para la desodorización como para el proceso de refinación física.

Las condiciones de proceso críticas son vacío, temperatura y vapor de inyección. El valor que se establezca para cada una de estas variables, a efectos de llevar a cabo el proceso, será elegido en función del objetivo de calidad especificado para las corrientes de salida. Normalmente esto terminará siendo una solución de compromiso en relación a los parámetros de calidad de las corrientes de salida de la columna (destilados o aceite desodorizado) que se desea priorizar y al costo operativo.

2.2 Proceso y tecnologías para la refinación física y la desodorización

El proceso de remoción de AGL, y demás compuestos minoritarios a ser removidos del aceite vegetal, es llevado a cabo en una columna de stripping. Conceptualmente, hay dos tipos de tecnologías involucradas desde el punto de vista de las características constructivas de las columnas: columnas con bandejas, en donde se localizan dispositivos

especiales de mezcla aceite/vapor, y columnas con rellenos estructurado. Ambos diseños de columnas de stripping intentan provocar el mejor contacto entre las fases vapor y líquida generando una gran superficie interfacial, lo que implica promover una óptima distribución de vapor.

Una de las características distintivas en estas columnas es la manera en que el vapor de stripping es inyectado: en las columnas de bandejas se realiza a través de estos dispositivos de mezclado trabajando de acuerdo al principio de flujo cruzado, mientras que en las columnas con relleno estructurado es en contracorriente (Figura 2.1), inyectando el vapor desde el fondo del relleno y el aceite desde el tope del relleno a través de un distribuidor de líquido (De Greyt & Kellens, 2005).

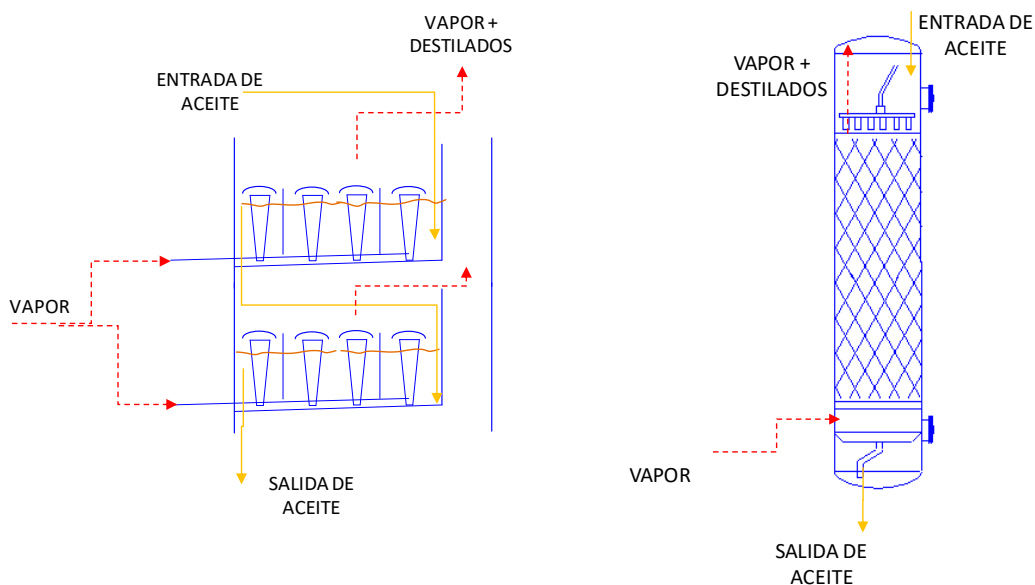


Figura 2.1 a- Columna de bandejas con bombas mammoth, b- Columna con relleno estructurado

El proceso completo de desodorización consta de las siguientes etapas:

- Desaireado
- Recuperación de energía
- Calentamiento final
- Stripping (desodorización/refinación física)
- Condensación de destilados (lavador de gases)
- Enfriamiento final

Vale la pena mencionar, como otra operación unitaria, el sistema de generación de vacío que es el equipamiento de proceso complementario del proceso global.

En la figura 2.2, se muestra un diagrama de flujo típico (Fiers, 2014), (Carlson, 2014) (Shevchenko, 2013), presentando las operaciones unitarias mencionadas anteriormente.

Básicamente, el proceso global puede ser descrito como sigue:

a- Desaireado, Deshumidificación

El aceite ingresante es continuamente transferido al tanque de desaireado, el cual es mantenido bajo vacío con el objeto de remover tanto aire como trazas de humedad, con el propósito de evitar o minimizar reacciones de oxidación y/o hidrólisis de los compuestos glicéricos durante las posteriores etapas de calentamiento y destilación.

b- Recuperación de calor

Una vez que el aceite ingresante fue desaireado, es necesario alcanzar una dada temperatura para los procesos de destilación. El aceite es bombeado desde el tanque desaireador hacia las etapas de intercambio en donde es calentado usando el calor del aceite de salida del stripping con el fin de economizar energía.

c- Calentamiento final

Luego el aceite procedente de las etapas de recuperación de energía es calentado hasta alcanzar la temperatura final de refinación, usando vapor saturado de alta presión (4-7 MPa a) como fluido caliente.

d- Stripping de ácidos grasos y demás compuestos volátiles

Desde la etapa de calentamiento final, el aceite rebalsa a la etapa de stripping. El aceite es uniformemente distribuido a lo largo del relleno estructurado, mediante el uso de un distribuidor de líquido.

Desde el fondo de la columna es inyectado vapor sobrecalentado, como agente de stripping, con el objeto de destilar los compuestos más volátiles del aceite, tales como ácidos grasos libres, tocoferoles y otros compuestos minoritarios.

e- Condensación de destilados. Concentración de tocoferoles y ácidos grasos libres

Los destilados provenientes de las secciones de stripping son condensados de forma secuencial en la sección de lavado de gases (scrubbing). Básicamente la sección de scrubbing posee un relleno estructurado, un distribuidor de líquido en la parte superior y un colector de líquido en la parte inferior del relleno.

Los compuestos destilados son condensados por medio de una corriente líquida de la misma composición en recirculación. Esto es efectuado por una corriente bombeada desde el tanque colector de destilado, previamente enfriado a una dada temperatura de condensación.

f- Enfriamiento final y filtración de seguridad

El aceite proveniente de la salida de la columna atraviesa una serie de intercambiadores de calor para bajar su temperatura hasta un valor final dado. Finalmente, el aceite es enviado a un filtro de seguridad con el fin de remover cualquier traza de sólidos.

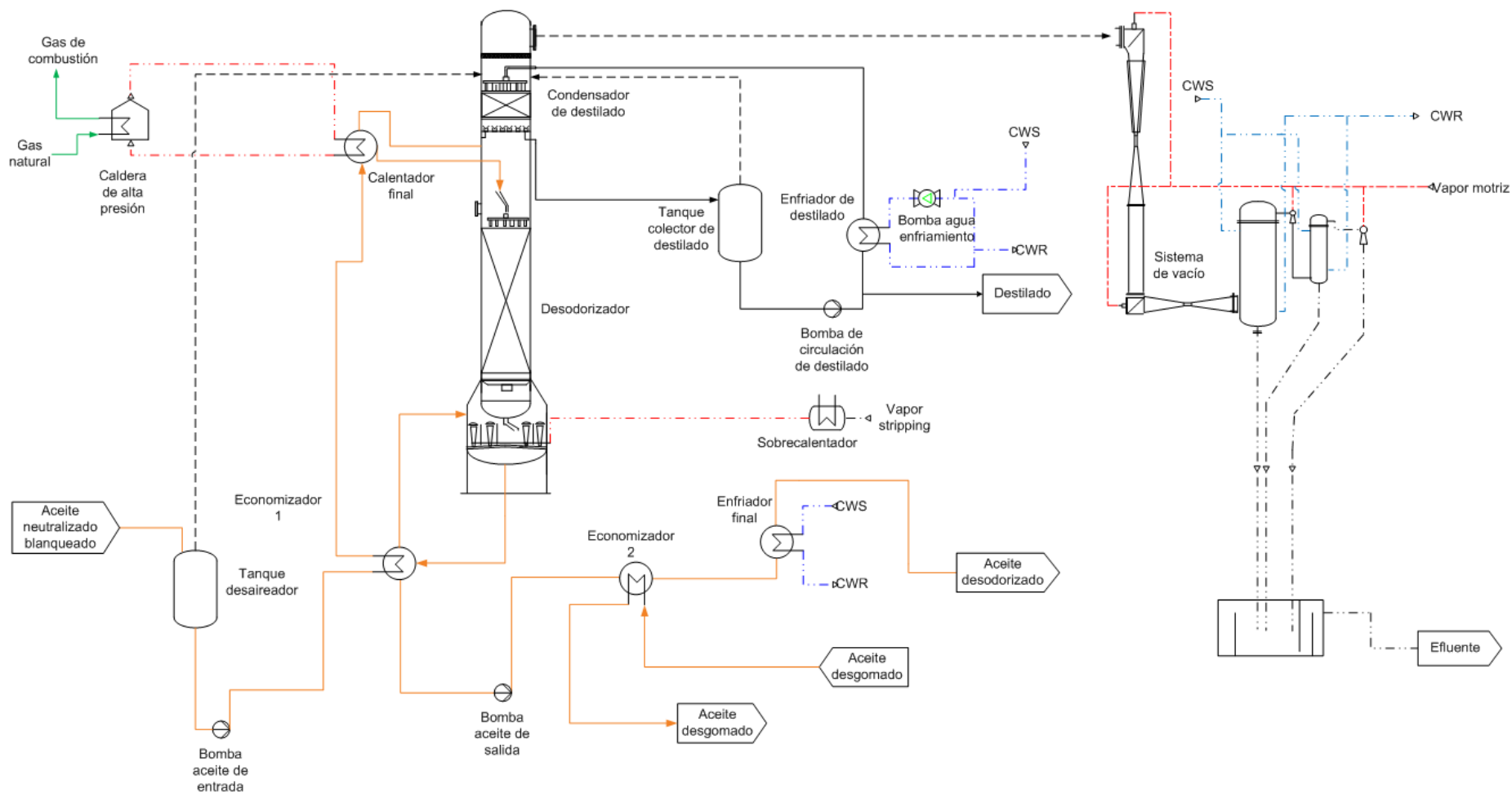


Figura 2.2 Diagrama de flujo típico del proceso de desodorización continuo

Desde el punto de vista del diseño de la columna, todos los esfuerzos están dirigidos hacia la determinación de ciertas características de columnas de stripping, con el objeto de mejorar la performance global del proceso de desodorización.

Fundamentalmente, estos estudios están focalizados en:

- a) Reducción del costo operativo (vapor de stripping, vapor de calentamiento, agua de enfriamiento)
- b) Mejora de la calidad de los productos de salida (aceite desodorizado y destilado)
- c) Minimización del arrastre mecánico de aceite

La optimización de estos tres aspectos anteriores supone estudiar las condiciones de proceso del stripping en términos de la reducción del vapor de inyección, vacío y temperaturas apropiados, minimización de la caída de presión de la columna y optimización energética.

2.2.1 Columnas de Relleno estructurado

Los rellenos estructurados han sido desarrollados y aplicados a procesos de destilación, stripping y scrubbing desde los años '70, cuando diferentes compañías de tecnología comenzaron a comercializar las primeras hojas de metal corrugado para procesos químicos, de refinación y de absorción.

El primer relleno estructurado fue aplicado a grandes columnas bajo vacío en la separación de estireno y etilbenceno.

Desde aquellos días hasta hoy, los rellenos estructurados fueron mejorados, fundamentalmente en términos de caída de presión, distribución interna de las corrientes y transferencia de masa, haciéndolos una alternativa altamente conveniente en distintos tipos de procesos.

Los rellenos estructurados son construidos con hojas corrugadas arregladas a través de un modo entrecruzado para crear canales de flujo para las fases líquida y vapor. Las intersecciones de las hojas corrugadas crean puntos de mezclado para ambas fases.

En la figura 2.3, se puede ver un típico relleno estructurado hecho de acero inoxidable (Mellapack 252.Y).



Figura 2.3 Típico relleno estructurado

Las columnas de relleno estructurado consisten de una sección de relleno, un distribuidor de líquido ubicado en la parte superior y un distribuidor de vapor ubicado en la parte inferior de la columna.

En la figura 2.14 se muestra un esquema de las partes principales de una columna de relleno estructurado.

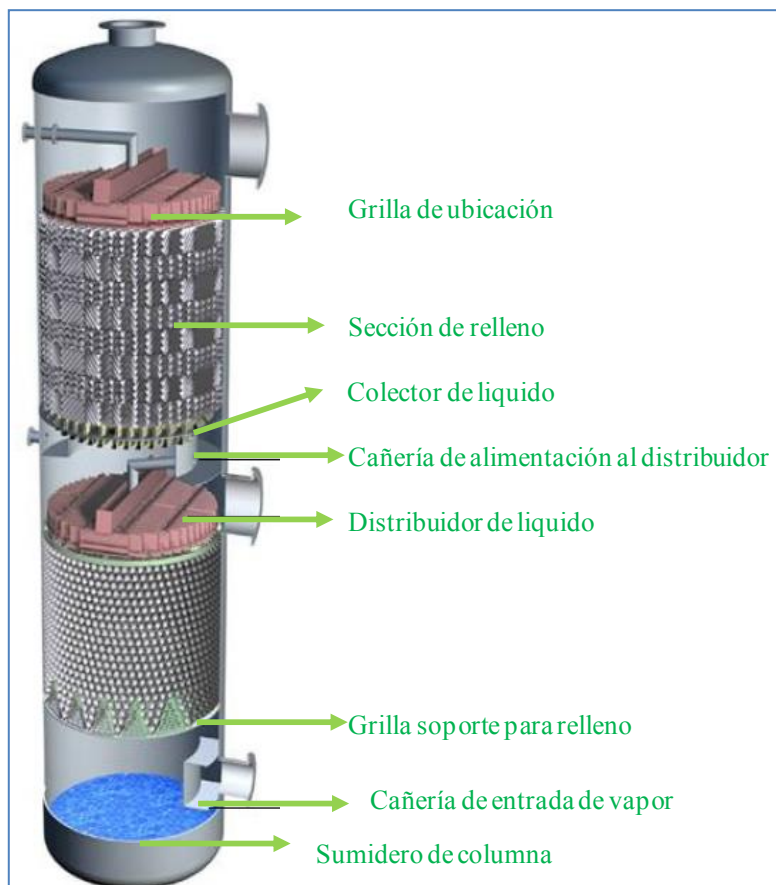


Figura 2.4 Elementos internos de la columna

Separata II

Desarrollo teórico del modelo de simulación de Columnas con Relleno Estructurado

Separata II Desarrollo teórico del modelo de simulación de Columnas con Relleno Estructurado

Los expertos en el arte de los procesos de separación conocen en profundidad, que no es posible estudiar un proceso de cambio de fase sin tener en cuenta los fenómenos físicos que afectan a todo el proceso. De este modo, cuando nos referimos a los procesos de stripping y las variables que intervienen, es al mismo tiempo, referirse a los diferentes fenómenos que influyen en estos procesos, y esto se aplica, ya sea en una columna con bombas mammoth o una columna con relleno estructurado. Estos fenómenos que inciden en el proceso de stripping se pueden clasificar del siguiente modo:

- Efectos termodinámicos
- Fenómenos de transferencia de masa
- Fenómenos hidráulicos
- Reacciones químicas
- Efectos mecánicos de arrastre de aceite en la corriente vapor

Estos fenómenos actúan simultáneamente, no de forma independiente, y tendrán un impacto directo sobre la eficiencia del proceso de stripping en términos de los compuestos que se desean remover.

En esta separata, se desarrolla en profundidad cada uno de estos fenómenos aplicados al estudio del proceso de refinación física y desodorización, y en particular, en una columna de relleno estructurado, haciendo foco en el modelo termodinámico, el modelo de transferencia de masa y en el modelo de comportamiento hidráulico, pero de algún modo integrando estos tres modelos mediante el enfoque en No Equilibrio propuesto en esta tesis.

En pocas palabras, no es correcto estudiar un proceso de stripping sólo desde un punto de vista termodinámico y de equilibrio de fases, independientemente de las características de transferencia de masa, y también sería incorrecto no tener en cuenta la caída de presión a lo largo del proceso de stripping.

Se describe cada etapa del modelo teórico. Desde las propiedades básicas y las propiedades dependientes de la temperatura de los compuestos involucrados, el modelo termodinámico seleccionado y las ecuaciones usadas en los balances de masa y energía, incluyendo el modelo de transferencia de masa y el modelo hidrodinámico considerados en el modelado teórico. El cálculo mediante unidades de transferencia para el stripping en columnas con relleno es también brevemente descrito, con el propósito de hacer una comparativa básica y un contraste con el método teórico rigurosos del modelo de no equilibrio.

3. Equilibrio de fases y Termodinámica

En el siguiente capítulo se presentan tanto el modelo termodinámico utilizado para el cálculo de equilibrio de fases y el modelo de cálculo de coeficientes de actividad que representa el desvío de la fase líquida respecto al estado de idealidad (Paling, Prausnitz, & O'Connell, 1996).

La intención no es describir con amplio detalle los conceptos termodinámicos existentes en un equilibrio de fases, en este caso líquido vapor, sino solo presentar las ecuaciones que se tendrán en cuenta para el caso de estudio en cuestión.

Para lo cual se describen tanto el desarrollo de ecuaciones hasta llegar al equilibrio de fases utilizado en el posterior modelo, como así también el método usado para el cálculo de actividades.

3.1 Cálculo de las constantes de equilibrio

Para analizar una mezcla que se encuentra en equilibrio líquido vapor, a una dada temperatura T y presión P , se debe establecer para cada compuesto i en la mezcla, la condición de equilibrio termodinámica expresada por:

$$f_i^V = f_i^L \quad (1)$$

donde f_i^V es la fugacidad en la fase vapor, y f_i^L es la fugacidad en la fase líquida.

En la igualdad anterior, adquiere relevancia encontrar las expresiones que relacionan las concentraciones del compuesto i en cada fase. La fugacidad de un compuesto en una mezcla depende de la temperatura, la presión y la composición de dicha mezcla. A fin de relacionar f con la temperatura, presión y fracción molar, es de utilidad introducir el concepto de coeficiente de fugacidad del compuesto i en la fase vapor θ_i^V

$$\theta_i^V = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad (2)$$

De forma similar, se introduce el coeficiente de fugacidad del compuesto i en la fase líquida, θ_i^L ,

$$\theta_i^L = \frac{f_i^L}{x_i P_{vp_i}} \quad (3)$$

La fugacidad del compuesto i en la fase líquida se calcula a través del concepto de coeficiente de actividad γ_i que relaciona la fugacidad del compuesto i con la composición.

$$\gamma_i \equiv \frac{g_i}{x_i} = \frac{f_i^L}{x_i f_i^o} \quad (4)$$

donde g_i es la actividad del compuesto i y f_i^0 es la fugacidad del compuesto i puro.

Por otro lado, la fugacidad del compuesto i se relaciona con el volumen molar V_i^L y con el coeficiente de fugacidad saturado del compuesto i , θ_i^S , por la ecuación siguiente:

$$f_i^0 = \theta_i^S P_{vpi} \exp \int_{P_{vpi}}^P \frac{V_i^L dP}{RT} \quad (5)$$

Combinando y reordenando las ecuaciones (1), (2), (3), (4) and (5), se obtiene la ecuación de equilibrio líquido-vapor rigurosa, dado por:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_{vpi} \frac{\theta_i^S}{\theta_i^V} \exp \int_{P_{vpi}}^P \frac{V_i^L dP}{RT} \quad (6)$$

donde i , en este estudio, representa a los compuestos (ácido graso libre, triglicérido, agua, tocoferol, sitoesterol, etc.) presentes en la mezcla.

En la ecuación anterior, el último término, $\frac{\theta_i^S}{\theta_i^V} \exp \int_{P_{vpi}}^P \frac{V_i^L dP}{RT}$, es usualmente escrito como:

$$\xi_i = \frac{\theta_i^S}{\theta_i^V} \exp \int_{P_{vpi}}^P \frac{V_i^L dP}{RT} \quad (7)$$

donde la parte exponencial del término se conoce como factor de Poynting.

Sin embargo, a bajas presiones (hasta 1 bar a), la fase vapor se considera como un gas ideal, en donde $\theta_i^V = \theta_i^S = 1$ y el factor de Poynting es cercano a 1 cuando la presión total P es suficientemente baja, que es el caso en los procesos de refinación física y desodorización, donde las presiones rondan un valor de 2-3 mbar a

Luego, la ecuación de equilibrio líquido vapor (ELV) para el proceso en estudio es factible ser simplificada por la ecuación:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_{vpi} \quad (8)$$

Finalmente, reacomodando la ecuación anterior las constantes de equilibrio para los distintos compuestos resultan:

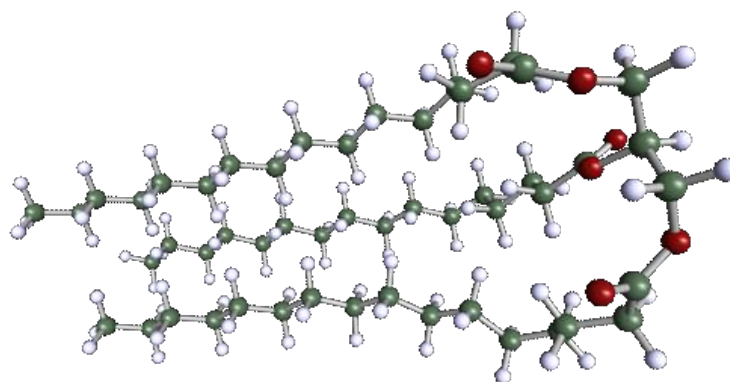
$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_{vpi}}{P} \quad (9)$$

3.2 Termodinámica. Modelo de actividad. Método UNIFAC modificado Dortmund

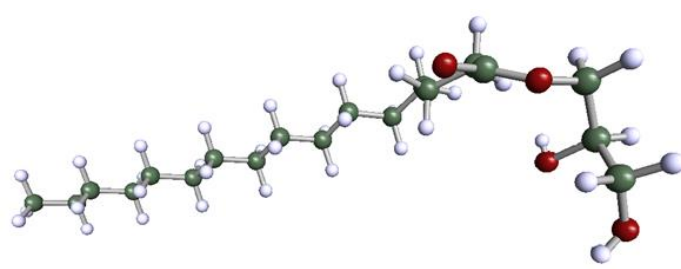
Dado que una de las variables más importantes para determinar el equilibrio de fases es el coeficiente de actividad, y considerando la complejidad de los compuestos presentes en la mezcla aceite (triglicérido, diglicérido, monoglicérido, ácido oleico, tocoferol, sitoesterol, etc.) y al hecho de la falta de suficientes datos experimentales de equilibrio en la bibliografía, se propone usar un método de predicción por contribución de grupos para calcular los coeficientes de actividad, específicamente el uso del método UNIFAC modificado Dortmund (Weidlich & Gmehling, 1987) (Gmehling, Li, & Schiller, 1993).

El método UNIFAC modificado Dortmund, como su predecesor, es un método de contribución de grupos que se usa para predecir el equilibrio en sistemas donde los datos de ELV no están disponibles. El método se basa en la ecuación UNIQUAC, pero es completamente predictiva ya que no requiere parámetros de interacción, como sucede en otros métodos. En lugar de esto, estos parámetros son estimados a partir de contribuciones de grupos de todas las moléculas en la mezcla.

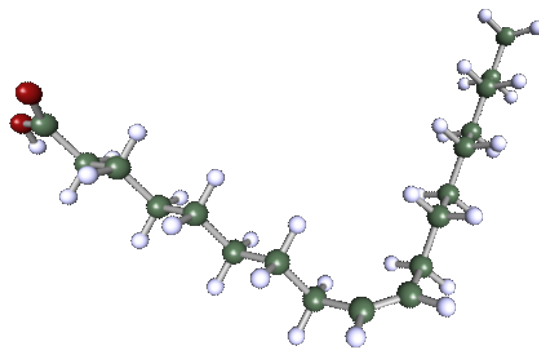
En el tipo de algunas moléculas presentes en el aceite vegetal (mezcla de multicompuestos) representadas en la figura 3.1, se puede observar la diferencia en estructura química y grupos funcionales.



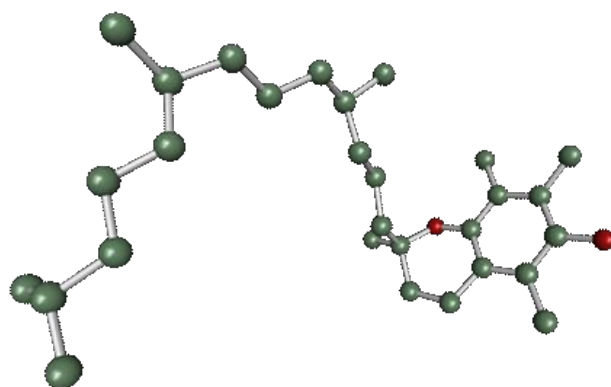
Triglicérido



Monoglicérido



Ácido oleico



Tocoferol

Figura 3.1 Complejidad de estructura química de compuestos presentes en la mezcla aceite

Se puede afirmar claramente que estos sistemas presentan las siguientes características:

- Moléculas de estructura compleja
- Moléculas que poseen varios grupos funcionales (ácido carboxílico, éster, hidrocarburos cíclicos, enlaces dobles, etc.)
- Coexistencias de macromoléculas (tales como los triglicéridos) y moléculas de tamaño regular (ácido oleico, monoglicérido).
- Muy bajas concentraciones de algunos componentes (tocoferol, sitoesterol, monoglicéridos)

Las principales ventajas del método UNIFAC modificado Dortmund son que ofrece una mejor descripción que el UNIFAC original en lo que respecta a la dependencia con la temperatura y del comportamiento real en la región diluida y la posibilidad de aplicarlo con

mayor confiabilidad a aquellos sistemas en donde existen moléculas de tamaños muy diferentes.

A continuación se describe el desarrollo de las ecuaciones del método para el cálculo del coeficiente de actividad de cada compuesto.

La ecuación 10 es la ecuación principal para el cálculo del coeficiente de actividad del compuesto en la fase líquida, en la cual, el coeficiente de actividad se compone de la suma de una parte combinatoria (C) y una parte residual (R):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (10)$$

La ecuación 11 referida al primer término de la ecuación 10 permite trabajar con compuestos de diferentes tamaños.

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V'_i + \ln V'_i - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right) \quad (11)$$

donde V'_i , valor de V_i , relación de fracción en volumen y relación molar del componente i , empíricamente modificado, se calcula a partir del volumen relativo de Van der Waals r_i de cada componente i . F_i se calcula a partir de la ecuación 14 y q_i , área superficial relativa de Van der Waals, se calcula según ecuación 16.

$$V'_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (12)$$

Los demás parámetros se calculan de la misma manera que en el método UNIFAC original,

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (13)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (14)$$

Estos grupos principales son nuevamente divididos en subgrupos (k) que poseen sus propios valores de R_k and Q_k (estos parámetros son obtenidos a partir de las áreas superficiales y volúmenes de Van der Waals, V_{wk} y A_{wk} , según las ecuaciones 17 y 18). Los r_i (volumen relativo de van der Waals del compuesto i) y q_i (área superficial de van der Waals relativa del compuesto i) son computados sumando la productoria del número de subgrupos k en el compuesto i con R_k (volumen relativo de van der Waals del subgrupo k) y Q_k (área superficial de van der Waals relativa del subgrupo k) respectivamente.

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k \quad (15)$$

$$q_i = \sum_k v_k^i Q_k \quad (16)$$

Los parámetros de grupo R_k y Q_k son obtenidos a partir de

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad (17)$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \cdot 10^9} \quad (18)$$

La parte residual γ_i^R de la ecuación 10, es obtenida usando las siguientes relaciones calculadas para el grupo k en lugar del compuesto i .

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (19)$$

Donde Γ_k es el coeficiente de actividad del grupo k en la mezcla y se calcula según la ecuación 20, mientras que Γ_k^i es el coeficiente de actividad del grupo k para el componente i puro.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln(\sum_m \beta_m \Psi_{mk}) - \sum_m \frac{\beta_m \Psi_{km}}{\sum_n \beta_n \Psi_{nm}} \right) \quad (20)$$

donde la fracción de área de grupo, β_m , se calcula con la ecuación 21

$$\beta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (21)$$

y X_m , que es la fracción molar del grupo m , calculada por la ecuación 22.

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^j x_j}{\sum_j \sum_n v_n^j x_j} \quad (22)$$

El parámetro de interacción de grupo Ψ_{nm} , en el caso del método UNIFAC modificado está dada por:

$$\Psi_{nm} = \exp^{((-a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2)/T)} \quad (23)$$

Siendo a_{nm} , b_{nm} , c_{nm} los parámetros de interacción de grupo UNIFAC entre los grupos n y m .

4. Métodos de modelado para columnas de stripping con relleno estructurado

En este capítulo, se describen los cálculos empleados en la resolución de los balances de masa y energía y en la determinación de las dimensiones del relleno, comenzando con el modelo convencional haciendo una breve descripción de éste, y más adelante, presentando el modelo de no equilibrio.

4.1 Modelo de etapa de equilibrio. Número de unidades de transferencia. Altura equivalente de plato teórico

Para modelar una columna de stripping, en el caso particular de una columna rellena como la que se muestra en la figura 4.1b, el método convencional simplificado es descomponer la columna entera en secciones de altura, comúnmente llamadas “etapas” (Sherwood, Wilke, & Pigford, 1979), (Khoury, 2005).

Luego, el sistema de ecuaciones involucrado en el cálculo de cada etapa se conoce como sistema de ecuaciones MESH: balance de masa (M), relaciones de equilibrio de fases (E), ecuaciones sumatorias de fracciones molares en cada fase (S) y balances de energía (H).

Este modelo de cálculo implica que las corrientes de salida (vapor y líquido) están en equilibrio de fase una con otra, y de alguna manera el equilibrio en cada etapa va a determinar el número de etapas, y luego la altura total que la columna necesita para una dada condición de stripping, una vez determinada la altura de una etapa.

Considerando la columna de stripping de la figura 4.1.a, la cual contiene platos, el líquido ingresa por el tope de la columna y atraviesa la columna pasando por cada plato en modo cascada; contando estos platos desde el tope hasta el fondo de la columna. Desde el fondo se inyecta una corriente de vapor como agente de stripping. Si tomamos, por ejemplo el plato j y un compuesto volátil i , la corriente vapor que ingresa a ese plato, tiene una composición molar en la fase vapor $y_{i,j+1}$, y sale del plato j con una composición $y_{i,j}$, esta última composición se considera en equilibrio con la composición molar en la fase líquida $x_{i,j}$ de la corriente líquida de salida del plato, por otro lado, la corriente líquida que ingresa al plato j procedente del plato $j-1$, tiene una composición líquida $x_{i,j-1}$.

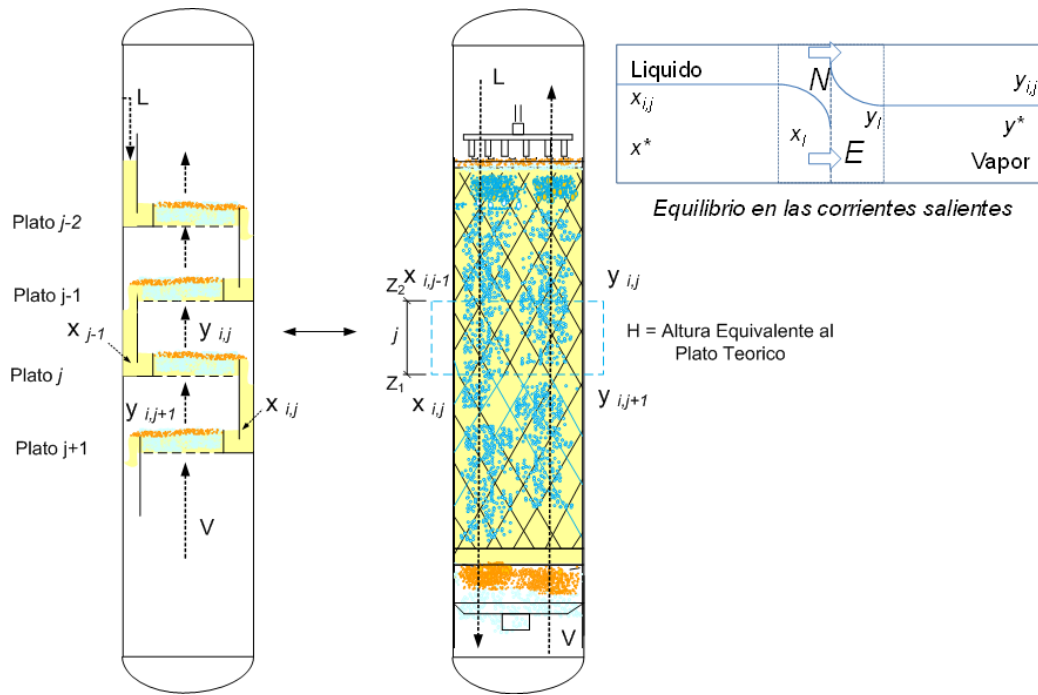


Figura 4.1 a- Columna de platos b- Columna de relleno estructurado

Ahora consideremos el mismo proceso de stripping a ser realizado en una columna de relleno estructurado (figure 4.2.b), si consideramos exactamente el mismo cambio de composición en las fases, por ejemplo en la fase líquida, el mismo cambio de composición que se lleva a cabo en el plato j , para el caso de la columna de relleno tendremos una dada sección de altura de relleno equivalente Z_2-Z_1 o dZ , esta sección de altura es la llamada HETP (Altura Equivalente al Plato Teórico).

Es que es sabido que las corrientes que salen de una etapa real no están en equilibrio, con lo cual cuando comparamos los resultados de estos cálculos realizados considerando etapas ideales en equilibrio con los valores obtenidos en la columna real, se observan normalmente importantes desvíos.

Normalmente, las HETP son calculadas gráficamente o por correlaciones o bien determinadas a partir de datos experimentales industriales históricos, y luego usadas para la selección del relleno estructurado en el diseño de nuevas columnas bajo similares o completamente distintas condiciones de stripping, o para evaluar nuevas estrategias de stripping para la misma columna.

El problema de este método radica por un lado en que, las HETP varían de un compuesto a otro, particularmente en una mezcla de multicompuestos; y por otro lado, las HETP están en función y directamente relacionadas a la altura y características de una dada columna de relleno estructurado.

Usualmente el proveedor de un relleno estructurado dado posee graficas con curvas de caída de presión y altura equivalente al plato teórico (HETP), ordenadas de cada gráfico, para cada uno de sus rellenos, en función del factor F (velocidad seccional de la corriente

vapor por el cuadrado de su densidad), abscisa de ambos gráficos, a partir de las cuales selecciona el relleno a partir de la HETP conocida de otras columnas o calculado.

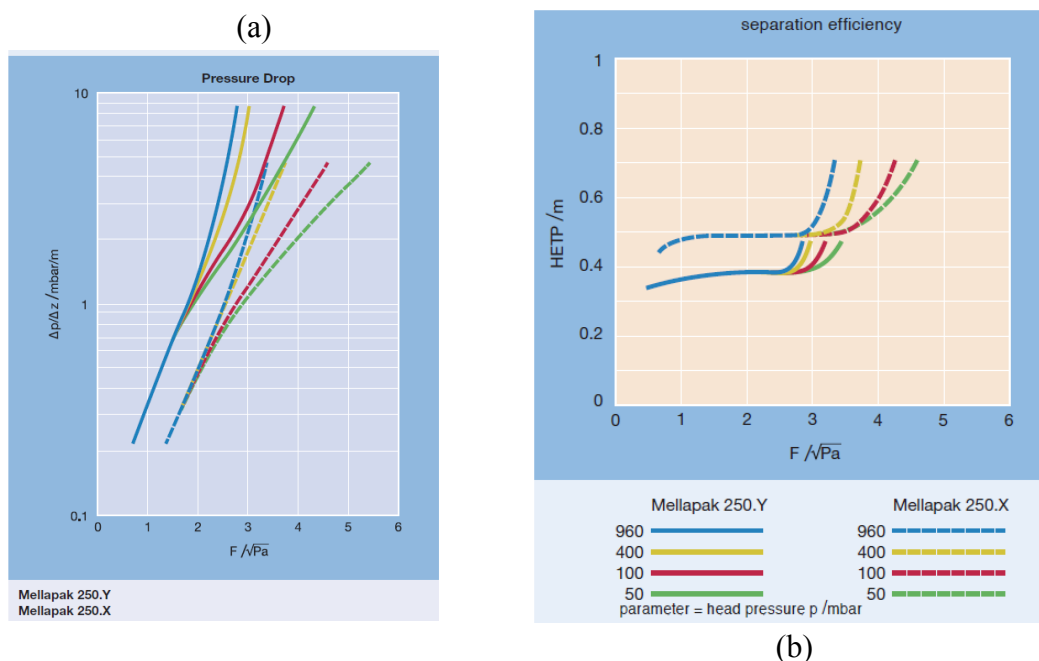


Figura 4.2 a- Gráfico comercial de relleno estructurado para cálculo de dP (caída de presión), b- Gráfico comercial de relleno estructurado para HETP

Haciendo una analogía con un sistema binario de compuestos, considerando una línea de equilibrio recta, la HETP se puede relacionar con $[H_{OL}]$ mediante la relación general indicada en ecuación 24 (Taylor & Krishna, 1993).

$$HETP = [H_{OL}] \cdot \frac{\ln[K] \left(\frac{V}{L}\right)}{[K] \left(\frac{V}{L}\right) - 1} \quad (24)$$

Finalmente, el cálculo de la altura de relleno total por este método es el indicado en la ecuación 25.

$$H_R = HETP \cdot [N_{OL}] \quad (25)$$

Por un lado, este método considera que las corrientes de entrada de líquido y salida de vapor están en equilibrio. Por otro lado, el comportamiento hidráulico en forma simultánea a los balances no es tenido en cuenta. Los cálculos hidráulicos (fundamentalmente la caída de presión de la corriente gaseosa) involucrados en el stripping son relevantes, dado que el stripping es llevado a cabo a una presión absoluta muy baja (vacío de 2 a 3 mbar a), y de este modo puede afectar significativamente el comportamiento de transferencia de masa. A estos efectos, no es lo mismo tener por ejemplo, 3 mbar a al fondo del relleno que tener 5 mbar a.

4.2 Otros métodos de cálculo aplicados en la industria

A continuación se presentan algunos de los métodos o ecuaciones que la industria emplea tanto para el diseño de procesos para las columnas de desodorización y refinación física, como para la optimización de procesos existentes.

4.2.1 Fórmula Bailey para el cálculo del caudal de vapor de stripping

Alton Bailey desarrolló una formula simple (Bailey, 1941) para el cálculo de la cantidad de vapor de stripping requerida para reducir una cantidad de ácidos grasos hasta un valor final dado en el aceite a desodorizar en un sistema discontinuo.

Esta ecuación resulta de considerar un balance de masa en estado no estacionario y la ley de Raoult, planteando la remoción diferencial de un compuesto volátil, en este caso solamente los ácidos grasos libres, y tomando como ácido graso de referencia el ácido oleico.

Luego esta misma ecuación, fue “adaptada”, para el cálculo del caudal de vapor de stripping, para columnas de desodorización y refinación física en régimen continuo.

Este método tiene implícitas simplificaciones, como por ejemplo que en el equilibrio de fases líquido vapor considera que solo los ácidos grasos libres son volatilizados, despreciando el cambio de fases de los restantes compuestos presentes.

Por otro lado, no se tiene en cuenta cómo el tipo de internos usados en la columna influyen en el contacto aceite-vapor de stripping.

De algún modo, un factor de eficiencia engloba las simplificaciones asumidas anteriormente, a los efectos de obtener el caudal de vapor de stripping requerido para obtener un cierto grado de remoción de ácidos grasos libres medidos por titulación (ecuación 26).

$$V_S = \frac{PM_S}{PM_A} \frac{P}{E \bar{P}_{vp}} \ln \left(\frac{A_I}{A_F} \right) 100 \quad (26)$$

PM_S = peso molecular del agua [kg/kmol]

PM_A = peso molecular del aceite considerado [kg/kmol]

E = factor de eficiencia (0 a 1, ajustado con valores de composición reales entrada salida) [adimensional]

\bar{P}_{vp} = presión de vapor de ácidos grasos ponderada según concentración molar referida a la sumatoria de ácidos grasos [mbar]

A_I = kmoles de ácidos grasos en la fase líquida del aceite de entrada

A_F = kmoles de ácidos grasos en la fase líquida del aceite de salida

$$V_S = \frac{\text{caudal másico de vapor de stripping}}{\text{caudal másico de aceite de entrada}} [\% \text{ masa}]$$

$P = \text{presión en el Desodorizador}$ [mbar a]

4.2.2 Correlación para el cálculo de concentración de tocoferoles en el aceite de soja desodorizado (De Greyt, 1998)

Wim De Greyt desarrolló un completo trabajo experimental en el marco de su tesis doctoral en donde analiza el efecto de las condiciones de stripping sobre compuestos minoritarios durante el proceso de refinación física de distintos aceites, utilizando equipos a escala laboratorio para distintas combinaciones de valores de caudal de vapor de stripping, de temperatura de stripping y de presión de stripping. A partir de los resultados experimentales construyó un conjunto de ecuaciones mediante el método estadístico ANOVA (Análisis de la varianza). Una de las ecuaciones construidas por este método es una ecuación de predicción de la fracción másica porcentual de tocoferoles en el aceite desodorizado. La ecuación 27 es la correlación resultante, expresada en función de la presión, temperatura y vapor de stripping relativo a la masa de aceite tratada.

$$\%_{ret\ toco} = -441.25 + 55.79VS + 6.33VD + 5.02TS - 0.012TS^2 - 0.29VS\ TS \quad (27)$$

$\%_{ret\ toco} = \text{retención de tocoferoles en aceite desodorizado}$ [% masa]

$$V_S = \frac{\text{caudal másico de vapor de stripping}}{\text{caudal másico de aceite de entrada}} [\% \text{ masa}]$$

$VD = \text{vacío en el Desodorizador}$ [mbar a]

$TS = \text{temperatura de stripping}$ [°C]

4.3 Modelo en no equilibrio. Modelo rate-based.

No es el propósito principal de esta sección describir como es el Modelo de No equilibrio (NEQ), no porque no sea relevante hacerlo, sino porque existen fuentes de información más amplias y completas sobre este modelo teórico de transferencia de masa en operaciones de separación (Taylor & Krishna, 1993), (Taylor & Kooijman, 1993) y (Krishna & Wesselingh, 1997).

De todos modos, se explican a continuación las características más relevantes de este modelo, que luego se aplica a un caso particular.

La principal diferencia entre los modelos en equilibrio (EQ) y NO Equilibrio (NEQ), es la manera en que son planteados el equilibrio líquido-vapor y los balances de masa y energía. En el modelo EQ se plantean etapas de equilibrio en las que se considera que las corrientes salientes (líquida y vapor) de cada etapa se encuentran en equilibrio termodinámico y térmico, considerando un factor de eficiencia para compensar estas suposiciones. En el modelo NEQ tanto el balance de masa como el de energía son planteados para cada fase; es decir por ejemplo en el caso de los balances de energía existe un flujo de energía para cada fase, calculado teniendo en cuenta el coeficiente de transferencia de calor de cada fase.

Para el equilibrio líquido-vapor los cálculos se efectúan de forma similar, todas las composiciones se determinan en la interface.

Por otro lado, en el modelo EQ, para la determinación de la altura requerida es necesario el cálculo del número de etapas de equilibrio y la altura de una etapa de equilibrio o de una HETP genérica. En el caso del modelo NEQ, se parte de las características del relleno, de una altura y diámetros iniciales, y usando modelos de transferencia de masa y caída de presión se calculan las características de las corrientes de salida.

Cabe mencionar, que este modelo es también muy apropiado para la evaluación de nuevas condiciones de stripping o nueva condiciones de concentración másica del aceite ingresante a una columna de desodorización existente.

Taylor y Krishna (Taylor & Krishna, 1993), luego de describir en detalle el modelo completo de NEQ, mencionan sus ventajas en relación al modelo convencional para simular columnas de destilación, mencionando también, algunos casos particulares en que el modelo es especialmente útil:

- Columnas con relleno estructurado
- Sistemas de compuestos fuertemente no ideales
- Columnas con eficiencias desconocidas, y que cambien de compuesto a compuesto.
- Sistemas que involucren trazas de compuestos

En esta tesis se utiliza el modelo de no equilibrio (NEQ) desarrollado por (Taylor & Krishna, 1993), y posteriores modificaciones (Taylor & Kooijman, 1993) para el modelado de los procesos de stripping (desodorización, refinación física) de aceites vegetales con relleno estructurado.

Los cálculos de este modelo no pueden ser llevados a cabo sin conocer las características de la columna, tales como las dimensiones geométricas y el tipo de relleno.

De este modo, los detalles del diseño del equipamiento son necesarios de antemano para poder aplicar todas las ecuaciones involucradas en el modelo esquematizado en la figura 4.3.

- a. Tipo y características del relleno estructurado
- b. Modelo de coeficientes de transferencia de masa
- c. Modelo de caída de presión
- d. Modelo de flujo para ambas fases

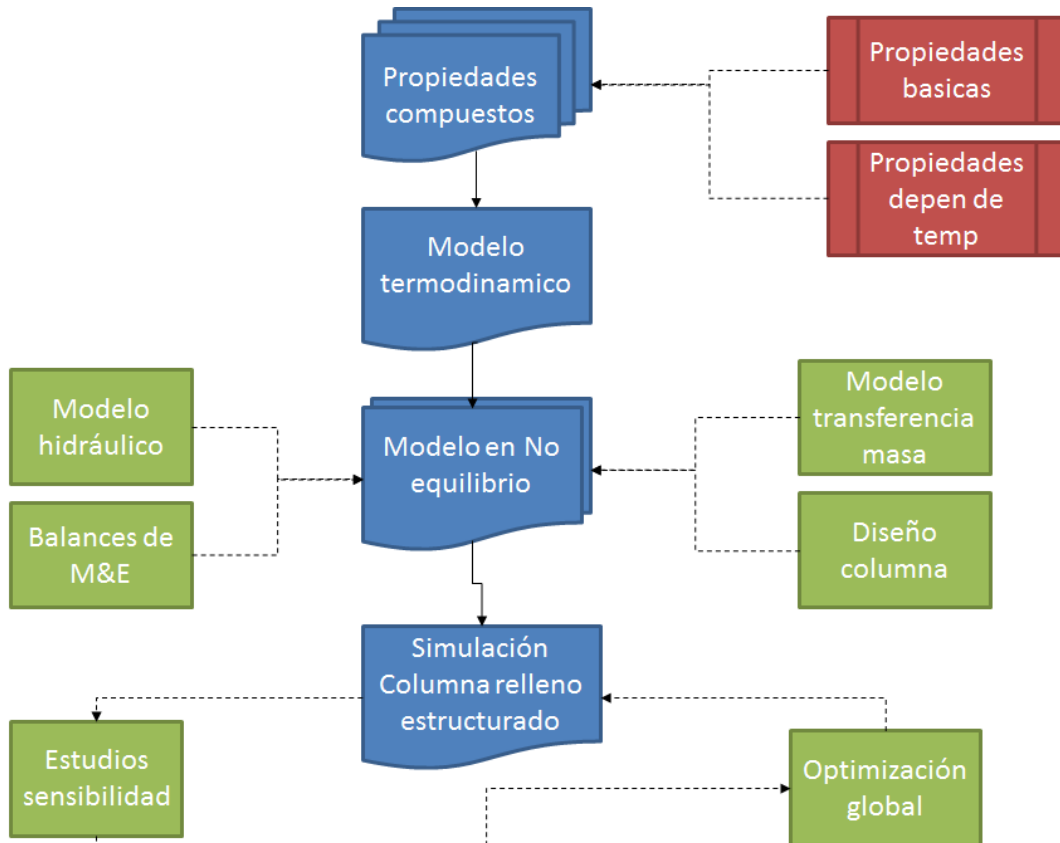


Figura 4.3 Bloques constructivos de un modelo en No equilibrio

4.3.1 Balances de materia y energía

En las ecuaciones de los balances de materia y energía del modelo, el subíndice j denota la etapa o diferencial de altura del relleno estructurado (pero aquí no entendida como etapa de equilibrio) e i refiere a un compuesto considerado en el balance individual.

- Ecuaciones del balance de materia para el compuesto i en las fases vapor y líquido

$$M_{ij}^V \equiv V_j y_{i,j} - V_{j+1} y_{i,j+1} + \mathcal{N}_{i,j}^V = 0 \quad (28)$$

$$M_{ij}^L \equiv L_j x_{i,j} - L_{j-1} x_{i,j-1} - \mathcal{N}_{i,j}^L = 0 \quad (29)$$

i = ácido oleico, tocoferol, sitoesterol, triacilglicerol, agua, etc

- Ecuaciones del balance de materia total en las fases vapor y líquido

$$M_{tj}^V \equiv V_j - V_{j+1} + \mathcal{N}_{t,j}^V = 0 \quad (30)$$

$$M_{tj}^L \equiv L_j - L_{j-1} - \mathcal{N}_{t,j}^L = 0 \quad (31)$$

N representa la velocidad de transferencia de masa en la fase liquido vapor.

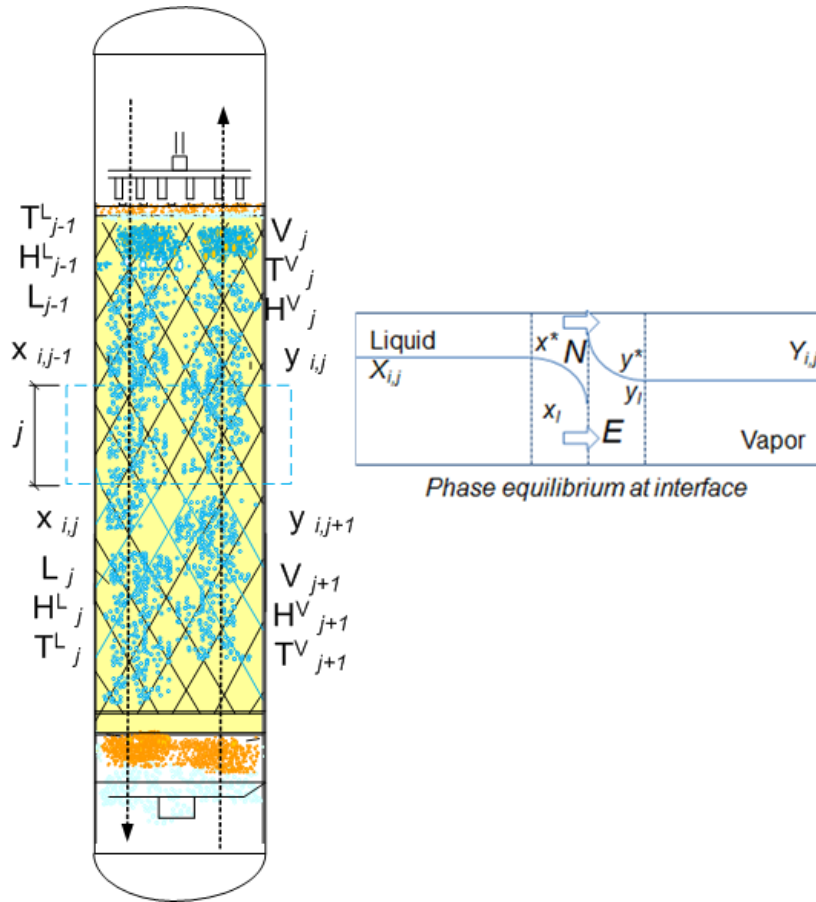


Figura 4.4 Representación esquemática de la interface liquido-vapor en un relleno estructurado del modelo en no equilibrio

Por convención el signo positivo indica la transferencia molar desde la fase líquida a la fase vapor.

El modelo en no equilibrio usa 2 grupos de ecuaciones de velocidad de transferencia para cada fase

$$R_t^V \equiv \mathcal{N}_{i,j} - \mathcal{N}_{i,j}^V = 0 \quad (32)$$

$$R_t^L \equiv \mathcal{N}_{i,j} - \mathcal{N}_{i,j}^L = 0 \quad (33)$$

Donde $\mathcal{N}_{i,j}$ es la velocidad de transferencia del compuesto i en la etapa j . La velocidad de transferencia de masa en cada fase contempla la contribución difusiva y convectiva:

$$\mathcal{N}_{i,j}^V = a_j^I J_{i,j}^V + y_{i,j} \mathcal{N}_{t,j} \quad (34)$$

$$\mathcal{N}_{i,j}^L = a_j^I J_{i,j}^L + x_{i,j} \mathcal{N}_{t,j} \quad (35)$$

Donde a_j^I es el área interfacial total para la etapa j y $\mathcal{N}_{t,j}$ es la velocidad de transferencia total en la etapa j .

$$\mathcal{N}_{t,j} = \sum_{i=1}^c \mathcal{N}_{i,j} \quad (36)$$

siendo c el número de componentes de la mezcla.

Los flujos difusivos $J_{i,j}$ se calculan con la siguiente forma matricial:

$$[J^V] = c_t^V [k^V] (\overline{y_{l,j} - y_{l,j}^I}) \quad (37)$$

$$[J^L] = c_t^L [k^L] (\overline{x_{l,j}^I - x_{l,j}}) \quad (38)$$

Donde $(\overline{y_{l,j} - y_{l,j}^I})$ y $(\overline{x_{l,j}^I - x_{l,j}})$ son las diferencias de fracción molar promedio entre las fracciones molares de la fase global de cada fase (líquido y vapor) y la interface.

El área interfacial, a_j^I , se calcula por:

$$a_j^I = a_e H_R A_C \quad (39)$$

Donde a_e es el área interfacial por unidad de volumen, H_R es la altura del relleno estructurado y A_C es el área seccional de la columna.

$[k^V]$ es la matriz de coeficientes de transferencia de masa para la fase vapor
 $[k^L]$ es la matriz de coeficientes de transferencia de masa para la fase líquida

La matriz de coeficientes de transferencia de masa para cada fase se calcula como sigue:

Para la fase vapor,

$$[k^V] = \frac{[T^V]}{[S^V]} \quad (40)$$

Para la fase líquida,

$$[k^L] = \frac{[T^L]}{[S^L]} \quad (41)$$

La matriz $[S^V]$ es la matriz de resistencias de transferencia de masa para la fase vapor calculada a partir de la siguiente fórmula:

$$[S_{i,i}^V] = \frac{y_i}{k_{i,c}^V} + \sum_{k=1 \neq i}^c \frac{y_k}{k_{i,k}^V} \quad (42)$$

$$[S_{i,j}^V] = -y_i \left(\frac{1}{k_{i,j}^V} + \frac{1}{k_{i,c}^V} \right) \quad (43)$$

La matriz $[S^L]$ es la matriz de resistencias de transferencia de masa para la fase líquida calculada a partir de la siguiente fórmula:

$$[S_{i,i}^L] = \frac{x_i}{k_{i,c}^L} + \sum_{k=1 \neq i}^c \frac{x_k}{k_{i,k}^L} \quad (44)$$

$$[S_{i,j}^L] = -x_i \left(\frac{1}{k_{i,j}^L} + \frac{1}{k_{i,c}^L} \right) \quad (45)$$

Las ecuaciones (42), (43) (44) y (45) son las ecuaciones de Maxwell-Stefan que describen la transferencia de masa en sistemas de multicompuestos (Krishna R. , 1990), (Taylor & Krishna, 1993) .

Los coeficientes de transferencia de masa binarios de cada fase, $k_{i,j}$, se estiman a partir del modelo de transferencia de masa elegido, el cual es dependiente del tipo de relleno estructurado, del diseño de columna, de parámetros operacionales y de las propiedades físico químicas incluyendo los coeficientes de difusión binario de Maxwell-Stefan para transferencia de masa en flujo difusivo (Krishna & Wesselingh, 1997) en lugar de los coeficientes de difusión binario según la ley de Fick, dado que la mezcla de compuestos en fase líquida se considera con comportamiento no ideal.

$[T]$ es la matriz de factores termodinámicos. La matriz de factores termodinámicos para cada fase está definida por,

$$[T^V] = \delta_{i,j} + y_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial y_j} \right)_{T,P,y_k, k \neq 1 \dots c-1} \quad (46)$$

Dado que consideramos la fase vapor como ideal, $[T^V] = 1$

$$[T^L] = \delta_{i,j} + x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_k, k \neq 1 \dots c-1} \quad (47)$$

La matriz de factores termodinámicos aparece dado que la fuerza impulsora fundamental para la transferencia de masa es el gradiente de potencial químico y no la fracción molar. Esta matriz se calcula a partir del modelo termodinámico descrito anteriormente.

El modelo de cálculo de coeficientes de transferencia de masa seleccionado se explicará más adelante.

- Balance de energía para las fases líquido y vapor

$$O_j^V \equiv V_j H_j^V - V_{j+1} H_{j+1}^V + E_j^V = 0 \quad (48)$$

$$O_j^L \equiv L_j H_j^L - L_{j-1} H_{j-1}^L - E_j^L = 0 \quad (49)$$

El flujo de energía, E_j , representa el intercambio de energía que se verifica en la interfase.

En la interfase se cumple que,

$$O_j^L \equiv E_j^V - E_j^L = 0 \quad (50)$$

Las velocidades de transferencia de energía en las fases vapor y líquido son:

$$E_j^V = h_j^V a_j (T_j^V - T_j^L) + \sum_{i=1}^C \mathcal{N}_{i,j} \bar{H}_{i,j}^V \quad (51)$$

$$E_j^L = h_j^L a_j (T_j^L - T_j^V) + \sum_{i=1}^C \mathcal{N}_{i,j} \bar{H}_{i,j}^L \quad (52)$$

donde h_j^V y h_j^L son los coeficientes de transferencia de calor para las fases vapor y líquido respectivamente.

Para el cálculo de h_j^V se usará la analogía de Chilton-Colburn:

$$h_j^V = k \rho_L C_{pL} Le^{2/3} \quad (53)$$

$$Le = \frac{Sc}{Pr} \quad (54)$$

Para el caso de la fase líquida se empleará el Modelo de penetración, en donde haciendo una analogía entre transferencia de masa y transferencia de energía, el coeficiente de transferencia de calor para el líquido h_j^L se calcula como:

$$h_j^L = k_L \rho_L C_{pL} \sqrt{\frac{\alpha}{D^L}} \quad (55)$$

Donde α es la difusividad térmica, dada por:

$$\alpha = \frac{k_L}{\rho_L C_{pL}} \quad (56)$$

- Cálculo hidráulico

Respecto a la ecuación hidráulica, con el objeto de considerar la caída de presión a través del relleno, la ecuación es:

$$H \equiv P_{TP} - P_{BP} - \Delta p = 0 \quad (57)$$

En donde P_{TP} es la presión en el tope del relleno y P_{BP} es la presión en el fondo del relleno, con lo cual esta última se calcula determinando la diferencia de presión Δp usando un modelo teórico de cálculo de caída de presión para relleno estructurado.

Este método va a ser desarrollado en el próximo capítulo, pero básicamente la caída de presión estará en función de las características geométricas del relleno, las condiciones de proceso y las propiedades físicas de los fluidos.

- Equilibrio Vapor-Líquido. Modelo de interfase.

El modelo considera que el equilibrio de fase existe solo en la interface, relacionando las fracciones molares de las fases vapor y líquido por:

$$Q_{ij}^I \equiv K_{ij} x_{ij}^I - y_{ij}^I = 0 \quad (58)$$

Para el cálculo de K_{ij} , referirse al capítulo 2: *Equilibrio de fase y termodinámica*.

Por otro lado como sabemos, la suma de fracciones molares en cada fase es igual a 1:

$$S_j^{VI} \equiv \sum_{i=1}^C y_{ij}^I - 1 = 0 \quad (59)$$

$$S_j^{LI} \equiv \sum_{i=1}^C x_{ij}^I - 1 = 0 \quad (60)$$

4.3.2 Transferencia de masa. Coeficientes de transferencia de masa y área interfacial

- *Correlación de transferencia de masa de base teórica para columnas de relleno estructurado*

Para la elección del modelo de transferencia de masa para rellenos estructurados se analizaron las siguientes correlaciones:

a. Modelo de Bravo-Rocha-Fair (1993, 1996)

Los autores de este modelo de transferencia de masa (Rocha, Bravo, & Fair, 1993), (Rocha, Bravo, & Fair, 1996) desarrollaron el modelo para su uso en particular para rellenos estructurados, involucrando las ecuaciones para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa en cada fase, líquida y vapor, y el cálculo de área de contacto interfacial.

Para ello consideran las características geométricas (canal del relleno, área específica volumétrica y fracción hueca) del relleno estructurado usado con el fin de calcular los 3 parámetros de transferencia de masa (los 2 coeficientes de transferencia de masa y el área interfacial).

Las velocidades de las corrientes de cada fase son afectadas también por las características del relleno, calculando de este modo velocidades efectivas que luego son usadas también para calcular los coeficientes de transferencia de masa.

Con el diámetro equivalente definido, calculan el número de Sherwood utilizando la correlación de Johnstone y Pigford, y luego con el número de Sherwood obtenido, se procede al cálculo del coeficiente de transferencia de masa de la fase vapor.

Finalmente el cálculo del coeficiente de transferencia de masa para la fase líquida es calculado mediante el modelo de penetración de Higbie.

El hecho del cálculo de las velocidades efectivas según las características geométricas del relleno estructurado en cuestión y los ensayos experimentales para corroborar el modelo, le dan una muy buena robustez al modelo.

b. Modelo Billet-Schultes (1992)

Los autores (Billet & Schultes, September 1999) desarrollaron un modelo teórico/empírico el cual emplea parámetros de proceso y características geométricas, el modelo fue desarrollado para su aplicación tanto en rellenos aleatorios como rellenos estructurados.

Los parámetros característicos de cada relleno están tabulados en su modelo, lo cual limita la aplicación de uso de este modelo a los tipos de relleno listados.

Las velocidades efectivas de cada fase son calculadas de forma distinta al modelo de Rocha-Bravo-Fair. Para el caso de la fase líquida, se lo afecta por un factor proporcional a la fracción volumétrica de la residencia de líquido volumétrica (liquid hold-up) en la columna, calculando este valor de “liquid hold-up” mediante una fórmula en función del escenario de operación de la columna (punto de carga, punto de inundación).

De estas correlaciones analizadas se optó por la correlación de Bravo-Rocha-Fair dado que los parámetros de correlación no están ligados a los rellenos testados por los autores. Por otro lado, el modelo de Billet-Schultes no incluye los parámetros de correlación para el

relleno Mellapack 250.X, considerado en esta tesis para los estudios de caso en donde se implementa el modelado planteado.

Desarrollo del modelo Bravo, Rocha y Fair

Bravo, Rocha y Fair obtuvieron una correlación de transferencia de masa teórica para rellenos estructurados (Rocha, Bravo, & Fair, 1993), (Rocha, Bravo, & Fair, 1996) considerando la geometría de la figura 4.6.

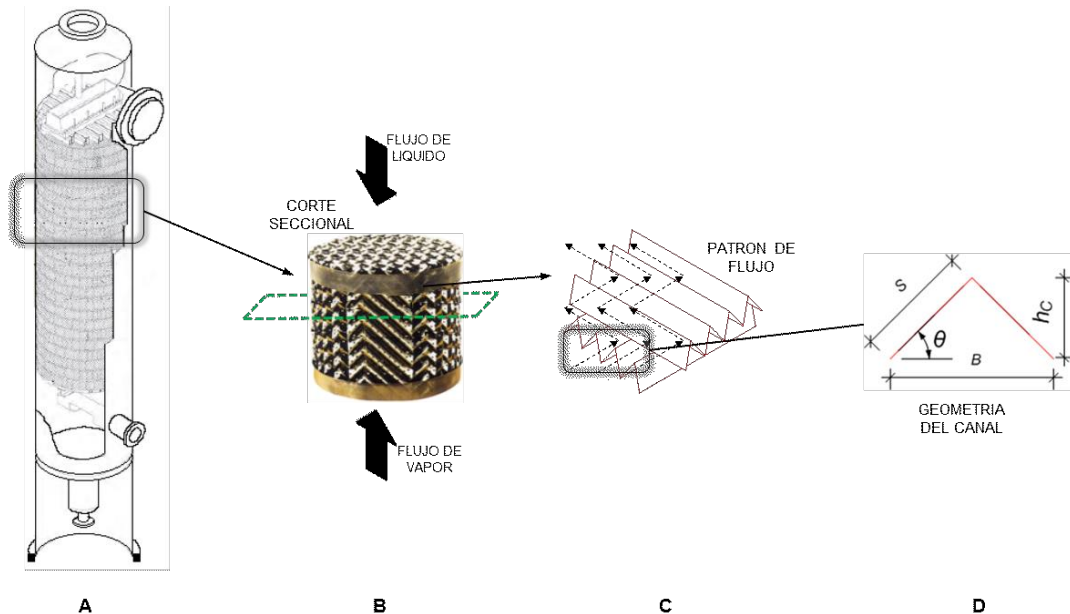


Figura 4.5 A- Columna, B- Típico relleno estructurado, C- Patrón de flujo, D- Geometría del canal para el modelo

El modelo considera que el área interfacial efectiva, a_e , está dado por la ecuación 61.

$$a_e = \frac{29.12(We_L Fr_L)^{0.15} S^{0.359}}{Re_L^{0.2} \epsilon^{0.6} (\sin \Omega)^{0.3} 0.163} F_{se} a_p \quad (61)$$

donde

a_p = área específica del relleno

F_{se} = factor por la mejora de superficie (para el caso de Mellapack 250, el valor es 0.35)

- *Fase vapor*

El coeficiente de transferencia de masa de la fase vapor se obtiene a partir del número de Sherwood en donde se considera como dimensión geométrica el lado del canal S .

$$k^V = \frac{D^V Sh_V}{s} \quad (62)$$

Los autores usan una correlación modificada de Johnstone & Pigford para estimar el número de Sherwood para la fase vapor

$$Sh_V = 0.054 Re_V^{0.8} Sc_V^{1/3} \quad (63)$$

Dado que consideramos un sistema de multicompuestos, para calcular el k^V , es necesario calcular el coeficiente de transferencia de masa del vapor para cada par de compuestos:

$$k_{ik}^V = \frac{D_{ik}^V Sh_{ik}^V}{s} \quad (64)$$

Donde D_{ik}^V es el coeficiente de difusión de Maxwell Stefan para el par de compuestos i y k calculado por la correlación de (Wilke & Lee 1955).

El número de Sherwood es ahora calculado como:

$$Sh_{ik}^V = 0.054 Re_V^{0.8} Sc_{Vik}^{1/3} \quad (65)$$

El número de Schmidt, para el mismo caso, está dado por:

$$Sc_{Vik} = \frac{\mu^V}{\rho^V D_{ik}^V} \quad (66)$$

El número de Reynolds para la fase vapor se define como:

$$Re_V = \frac{s \rho^V (\bar{u}_V + \bar{u}_L)}{\mu^V} \quad (67)$$

La velocidad efectiva del vapor a través del canal es

$$\bar{u}_V = \frac{u_V}{\epsilon(1-h_t) \sin \Omega} \quad (68)$$

Donde la velocidad superficial del vapor es:

$$u_V = \frac{VM^V}{A_t \rho_t^V} \quad (69)$$

y A_t es el área seccional del relleno, dada por la fórmula:

$$A_t = \frac{\pi d_C^2}{4} \quad (70)$$

- *Fase líquida*

El modelo de penetración desarrollado por Higbie se usa para calcular los coeficientes de transferencia de masa de la fase líquida.

La variación del coeficiente de transferencia de masa líquida en función de la raíz cuadrada del coeficiente de difusión del líquido ha sido verificada experimentalmente para columnas rellenas, cuando la velocidad del líquido es aproximadamente constante a lo largo de la región de difusión.

$$k_{ik}^L = 2 \sqrt{\frac{D_{ik}^L \bar{u}_L}{\pi t_L S}} \quad (71)$$

En este caso, el tiempo de exposición t_L se asume como el tiempo requerido por el líquido en fluir entre el corrugado del relleno y se calcula usando un valor fijo para la corrección de renovación superficial, C_e , normalmente igual a 0,9. D_{ik}^L es el coeficiente de difusión de Maxwell Stefan calculado con la correlación (Wilke & Chang, 1955) para coeficientes de difusión binaria a dilución infinita y para la mezcla de multicomponentes calculado según (Wesselingh & Krishna, 1990).

$$t_L = C_e S / \bar{u}_L \quad (72)$$

La velocidad del líquido efectiva a través del relleno se calcula según la ecuación 73.

$$\bar{u}_L = \frac{u_L}{\epsilon h_t \sin \Omega} \quad (73)$$

donde h_t es la retención del líquido calculado por la ecuación 74:

$$h_t = \left(\frac{4F_t}{S}\right)^{2/3} \left(\frac{3\eta^L u_L}{\rho^L \sin \Omega \epsilon g}\right) \quad (74)$$

Mientras que la velocidad de líquido superficial es:

$$u_L = \frac{LM^L}{At \rho_t^L} \quad (75)$$

4.3.3 Hidrodinámica. Modelo de caída de presión

El tema hidráulico implícito en los flujos a lo largo de la columna y a través del relleno estructurado, en particular la caída de presión en la fase vapor, es de suma importancia, fundamentalmente para el proceso de stripping. En el caso particular de los procesos de separación que se llevan a cabo bajo alto valor de presión de vacío (2-3 mbar a), la caída de presión de la fase vapor relativa al vacío en el tope del relleno, impacta notoriamente en las volatilidades relativas y equilibrios líquido vapor de los compuestos a ser removidos del aceite.

De este modo, desde un punto de vista del diseño de la columna, se desea minimizar la caída de presión de la fase vapor a lo largo de la columna de stripping (fundamentalmente a través del relleno estructurado), o al menos mantenerla bajo un valor máximo dado.

La caída de presión de la fase gaseosa no es solo función de las condiciones de proceso (caudales, temperaturas, presiones), de los tipos de compuestos y sus propiedades fisicoquímicas, sino también del tipo de relleno estructurado usado en la columna (características geométricas, altura y diámetro).

Por otro lado, en el diseño de una columna rellena, hay otra variable de diseño importante a ser calculada, el llamado punto de inundación, el cual es la velocidad del vapor a un valor de carga de líquido dado a partir del cual la caída de presión se incrementa exponencialmente.

Hay otros efectos relacionados, que de alguna manera también afectan a la operación normal de una columna rellena, mayormente en términos de comportamiento hidráulico normal y fenómeno de transferencia de masa, los cuales son el efecto de mala distribución (canalizaciones) a lo largo de la columna entre las fases líquido vapor y la formación de gotas por sobre el relleno, pero no serán tratados en esta tesis.

Considerando lo anteriormente mencionado, es necesario y útil usar un modelo teórico para calcular la caída de presión del relleno considerado según las condiciones de proceso establecidas, las características geométricas del relleno y las dimensiones de la columna (diámetro).

Por otro lado, el hecho de utilizar un modelo hidráulico de la columna, permite evaluar para una columna existente diferentes escenarios de procesamiento, y ver su impacto en la caída de presión y en la calidad de la corriente de salida durante el proceso de separación.

En el siguiente punto, se describe el modelo de cálculo seleccionado, haciendo foco en sus características (ecuaciones involucradas) y la razón de su elección.

- Correlación hidráulica de base teórica para columnas con relleno estructurado para el cálculo de caída de presión a lo largo del relleno

Siguiendo lo dicho anteriormente, es sumamente útil contar con un modelo de cálculo de caída de presión del relleno bajo las determinadas condiciones de proceso seleccionadas y a partir de allí seleccionar las características de diseño de la columna y en definitiva del relleno, en cuanto a diámetro, altura y características geométricas del relleno. Por otro lado, permite evaluar sobre una columna existente o un diseño dado diferentes escenarios de procesamiento, y ver su impacto en las condiciones de proceso y en la calidad de las corrientes de salida obtenidas durante el proceso de separación.

Se analizaron los siguientes modelos de cálculo de caída de presión:

a. Correlación Billet-Schultes

En un artículo técnico publicado en (Billet & Schultes, 1999), y como complemento del modelo de transferencia de masa ya publicado, los autores presentan un modelo de cálculo de caída de presión para rellenos desordenados y estructurados sobre la base de considerar el espacio vacío del relleno como canales verticales en donde las fases se ponen en contacto a contracorriente, y afectan el modelo de canales verticales por las características geométricas del relleno considerado y por una constante específica de forma del relleno. El modelo fue validado para un gran espectro de condiciones, pero no se observa que haya sido testado para condiciones de vacío.

b. Correlación Stichlmair-Bravo-Fair (1989)

Los autores (Stichlmair, Bravo, & Rocha, 1989) presentan una correlación teórica/empírica para el cálculo de la caída de presión en columnas rellenas, sobre la base de 2 parámetros geométricos del relleno en cuestión y 3 parámetros empíricos de correlación. Considera como base teórica una analogía de los desarrollos teóricos de la fricción de un fluido a través de un lecho de partículas sólidas. El modelo fue validado para el sistema aire-agua en un espectro de diferentes rellenos aleatorios y estructurados.

c. Correlación Bravo-Rocha-Fair

El modelo de cálculo de caída de presión desarrollado por (Rocha, Bravo, & Fair, 1993) para rellenos estructurados engloba parámetros de proceso como retención de líquido, caída de presión, inundación, considerando las propiedades de los fluidos de cada fase (líquido y vapor) puestos en contacto en contracorriente, y considerando las características geométrica del relleno estructurado, tales como el ángulo del canal del relleno, área específica y fracción hueca. Como puntos interesantes se puede mencionar que realizan el cálculo de velocidades efectivas, considerando la velocidad superficial para cada fase y afectando cada velocidad con la retención de líquido, la fracción hueca del relleno y el ángulo del canal.

Si bien el modelo tiene una base teórica muy interesante, según se entiende en el artículo, solo fue validado para 6 rellenos estructurados.

d. Correlación de Ma'ckowiak

Jerzy Ma'ckowiak publicó un extenso y completo libro (Ma'ckowiak, 2010) para el estudio de los fenómenos hidrodinámicos referidos al cálculo de caída de presión en rellenos tanto estructurados como desordenados, para un amplio espectro de ambos tipos de rellenos y de condiciones de validación experimental.

De todos los modelos analizados en los párrafos anteriores, se optó por el modelo de cálculo de caída de presión de (Ma'ckowiak, 2010) por las siguientes razones:

Las corridas experimentales consideran un escenario de presión de vacío similares a los rangos definidos para el uso del método desarrollado por Ma'ckowiak, no indicado en los otros modelos

Por otro lado, este modelo fue aplicado por el autor a los rellenos considerados en esta tesis en los estudios de caso, por ejemplo el relleno M250. Y que no se encuentra validado en los otros modelos analizados.

Además, las propiedades físicas del sistema usado, los parámetros operativos y los datos geométricos del relleno, con el objeto de usar la correlación de Ma'ckowiak, están dentro de los límites establecidos por el mismo:

$$\begin{aligned}
 0.15 &\leq \text{número de Reynolds (líquido) } Re_L \leq 200 \\
 0.15 &\leq \text{Presión del sistema (kPa), } P_T \leq 200 \\
 14 &< \text{Tensión superficial, (N m}^{-1}\text{)} < 74.6 \\
 0.03 &< \text{Densidad del vapor, (kg m}^{-3}\text{)} < 3.6 \\
 660 &< \text{Densidad líquida, (kg m}^{-3}\text{)} < 1260 \\
 6.5 &< 1.E06 \text{ Viscosidad del vapor, (kg m}^{-1} \text{s}^{-1}\text{)} < 18.2
 \end{aligned}$$

A continuación se describen las ecuaciones más importantes de este método.

Ma'ckowiak desarrolló una ecuación teórica hidráulica para columnas rellenas irrigadas (figura 4.6) basada en la ley de resistencia al flujo en fase simple (gas) a través del relleno.

Considerando el trabajo fundacional hecho en materia de flujo de fluidos a través de cañerías por Darcy y por Weisbach para un gas fluyendo a través de un tubo vacío, en el que el coeficiente de resistencia depende del número de Reynolds del flujo de gas, según la ecuación

$$\frac{\Delta P_0}{H} = \lambda \cdot \frac{\bar{u}_V^2 \cdot \rho_V}{2 \cdot d_H} \quad (76)$$

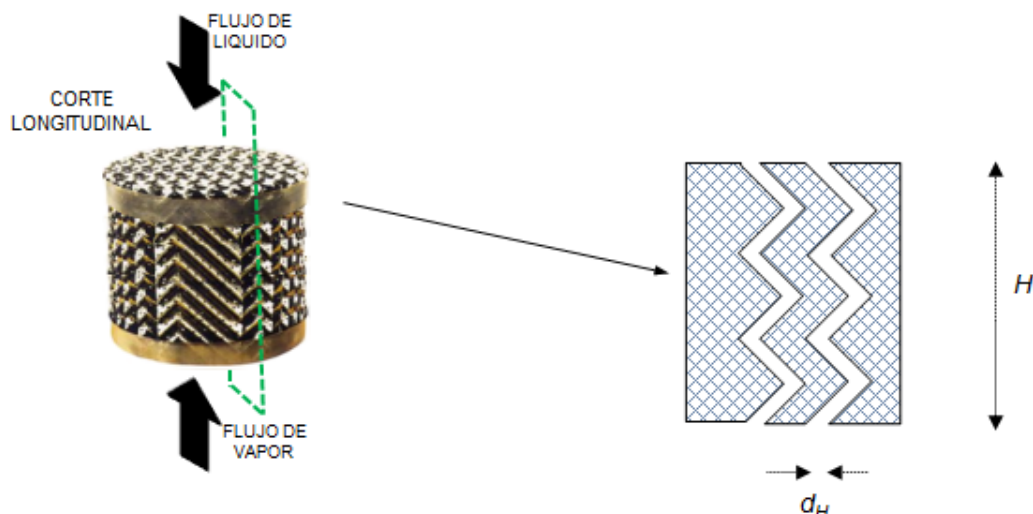


Figura 4.6 Corte longitudinal del relleno para el modelo hidráulico

λ = factor de resistencia

Ma'ckowiak derivó la ecuación 77:

$$\frac{\Delta P_0}{H_R} = \frac{3.\lambda}{4} \cdot \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \cdot \frac{u_V^2 \cdot \rho_V}{d_p \cdot K} \quad (77)$$

En donde el coeficiente de resistencia y el factor de capacidad del gas F_V , se calculan según las ecuaciones 78y 79,

$$\Psi = \frac{3}{4} \cdot \lambda \quad (78)$$

$$F_V = u_V \cdot \sqrt{\rho_V} \quad (79)$$

La velocidad superficial del vapor u_V , se calcula como:

$$u_V = \frac{VM^V}{A_t \rho_t^V} \quad (80)$$

Luego, considerando el relleno estructurado, en este modelo la velocidad de vapor efectiva \bar{u}_V está dada por la ecuación 81.

$$\bar{u}_V = \frac{u_V}{\epsilon} \quad (81)$$

La ecuación anterior considera la fracción hueca del relleno estructurado, con el objeto de tener en cuenta los espacios reales por donde la corriente de vapor atraviesa el relleno.

Sin embargo, cabe señalar, que dado que con esta velocidad se desea calcular la caída de presión del vapor a lo largo del relleno, probablemente una ecuación de velocidad de vapor más realista (ecuación 69) sería la desarrollada en el modelo de transferencia de masa (Rocha, Bravo, & Fair, 1996), en el que se consideran tanto el ángulo del canal del relleno y el volumen retenido de líquido para el cálculo de esta velocidad.

$$\bar{u}_V = \frac{u_V}{\epsilon(1-h_t) \sin \Omega} \quad (82)$$

La ecuación 77 da:

$$\boxed{\frac{\Delta P}{H_R} = \Psi \cdot \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \cdot \frac{F_V^2}{d_p K} \cdot \left(1 - C_B \cdot \frac{a^{1/3}}{\epsilon} \cdot u_L^{2/3}\right)^{-5}} \quad (83)$$

la cual desde el punto de vista experimental es válida para $Re_L \geq 2$ y $F_V/F_{V,FL} \leq 0.65$

F_V = factor de capacidad del vapor

$F_{V,FL}$ = factor de capacidad del vapor en el punto de inundación

En la ecuación 83 que da la caída de presión a lo largo del relleno estructurado, se usan dos parámetros determinados experimentalmente: el coeficiente de resistencia para la fase simple (vapor) Ψ , y la constante para el flujo de dos fases C_B , la cual relaciona la caída de presión tanto para el caso del relleno seco como para relleno irrigado, y también considera los parámetros geométricos del relleno.

De esta manera, por ejemplo, el C_B , para el caso del relleno comercial Mellapak 250.Y es:

$$C_B \approx 0.4 \pm 12\%$$

Para columnas de gran diámetro, $K = 1$.

Este valor C_B se determina sustituyendo en la siguiente ecuación

$$C_B = \left[\frac{1 - \left(\frac{\Delta p_0}{H} \right) \cdot \left(\frac{H}{\Delta p} \right)^{1/5}}{u_L^{2/3}} \right] \cdot \frac{\epsilon}{a^{1/3}} \quad (84)$$

los datos de caída de presión experimental en flujo de fase simple $\frac{\Delta p_0}{H}$ y aquellos correspondientes al del relleno irrigado $\frac{\Delta p}{H}$ para el relleno estructurado usado, conociendo la fracción hueca ϵ , el área superficial del relleno a , y las condiciones operativas u_L and F_V .

El coeficiente Ψ se calcula con la siguiente ecuación:

$$\Psi = \frac{\epsilon^3}{a} \cdot \frac{\left[\frac{\Delta p_0}{H} \right]}{F_V^2} \quad (85)$$

Basado en la caída de presión experimental $\frac{\Delta p_0}{H}$ para el relleno seco en la columna con diámetro d_C , es posible determinar el coeficiente de resistencia Ψ para diferentes factores de capacidad de vapor F_V .

Ma'ckowiak desarrolló una correlación empírica para este coeficiente de resistencia para diferentes tipos de rellenos, bajo la forma de la ecuación 86:

$$\Psi = K_1 \cdot Re_V^{K_2} \quad (86)$$

donde,

$$Re_V = \frac{u_V \cdot 6}{a \cdot \nu_V} \quad (87)$$

Para el caso particular de Mellapak 250Y, $K_1 = 8.19$ $K_2 = -0.321$, cuando $Re_V < 2100$

4.3.4 Modelo de flujo

Tal como se vio en el cálculo de los flujos difusivos (ecuaciones 37 y 38) en los balances de masa, es necesario determinar la fracción molar promedio entre las fracciones molares en el seno de la fase (líquida y vapor) y la fracción molar en la interfase.

En este caso, se asume que las fases líquido y vapor están perfectamente mezcladas y uniformemente distribuidas a lo largo del relleno.

Entonces, bajo esta asunción, la fracción molar promedio se calcula como:

$$\overline{(y_{i,j} - y_{i,j}^I)} = (y_{i,j} - y_{i,j}^I) \quad (88)$$

$$\overline{(x_{i,j}^I - x_{i,j})} = (x_{i,j}^I - x_{i,j}) \quad (89)$$

Cabe señalar que los efectos tales como mala distribución, canalización y /o formación de remolinos no son tenidos en cuenta en el presente modelo.

4.3.5 Reacciones

Tal como se discutía en los capítulos anteriores, es bien sabido que, durante los procesos de desodorización y/o refinación física, tienen lugar diferentes reacciones no deseadas.

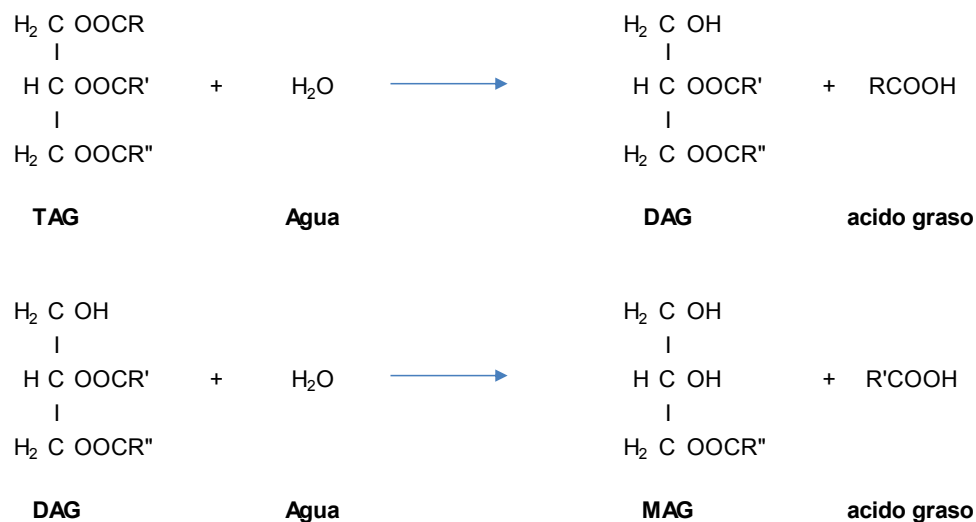
Solo para mencionar algunas de éstas, y con el fin de describir aquellas que impactan de algún modo en los destilados obtenidos en términos de composición cantidad obtenida, podemos mencionar las siguientes reacciones:

- Hidrólisis de glicéridos (TAG y DAG)
- Degradación térmica de tocoferoles

En la presente tesis, estas reacciones no son estudiadas en detalle, se considerarán solo bajo las siguientes suposiciones, dada la importancia de los compuestos involucrados en la calidad de los destilados producidos.

- *Hidrólisis de TAG y DAG*

Los compuestos involucrados en estas reacciones son:



En el trabajo publicado por (Petrauskaitė, De Greyt, & Kellens, 2000) se llevan a cabo una serie de redesodorizaciones de aceite de coco y aceite de soja a escala laboratorio con el fin de determinar las pérdidas de aceite hacia los destilados, diferenciando estas pérdidas entre las causadas por el arrastre mecánico de aceite y las relacionadas a la destilación de los compuestos más volátiles (monoglicéridos y diglicéridos). A mayor temperatura de desodorización (230 °C), tanto en el aceite de coco como en el aceite de soja, además de pérdidas por arrastre mecánico se producen pérdidas de mono y diglicéridos tanto por destilación como por hidrólisis (evidenciada por la presencia de una cantidad mayor de AGL en el destilado que la que ingresa en el aceite crudo). A 190 °C ninguno de estos dos últimos efectos son evidentes.

- *Pérdidas de tocoferoles por oxidación*

Existen varios artículos técnicos publicados (Verleyen, y otros, 2001), (Verhé, Verleyen, Van Hoed, & De Greyt, 2006) y (Sampaio, y otros, 2013) en los que se indica la degradación de los tocoferoles y tocotrienoles a productos de oxidación (tocoferolquinonas y epoxitocoferolquinonas) debido a efectos térmicos y de oxidación, relacionado a esto último el hecho de poseer mayor velocidad de oxidación que los glicéridos presentes en el aceite (triglicéridos y diglicéridos) estos compuestos se constituyen como especies químicas naturales presentes en el aceite, cumpliendo un rol de protección de oxidación y degradación de los triglicéridos, este hecho es importante dado que éstos (triglicéridos) son los compuestos principales en el aceite que sea desea preservar.

En general, los datos experimentales publicados en la bibliografía consultada indican que para una temperatura de stripping de 190 a 230 °C y con un tiempo de exposición de 0 a 1 hora, se degrada entre 10 a 15 % respecto al valor inicial de tocoferoles o tocotrienoles presentes en el aceite. Esta degradación térmica de tocoferoles será tenida en cuenta en el modelo.

Separata III

Implementación del modelo de simulación

Separata III Implementación del modelo de simulación

En las primeras dos separatas de la tesis, se desarrollaron tanto los antecedentes de mercado de aceites vegetales como la descripción técnica de los procesos de desodorización y refinación física. Luego, se hizo énfasis en el desarrollo del marco teórico del modelado teórico en no equilibrio del proceso de stripping usando columnas de relleno estructurado.

En la presente separata se va a implementar el modelo teórico usando una plataforma de simulación adecuada, que permita establecer cada parte del mismo.

Todos los cálculos y resultados se mostrarán a través de dos estudios de caso de plantas reales, tanto para aceite de soja como para aceite de palma, con el objeto de evaluar el modelo teórico de simulación propuesto para diferentes escenarios de procesamiento.

5 Implementación del modelo teórico en una plataforma de simulación

No todos los simuladores de procesos son apropiados para implementar el modelo propuesto en esta tesis, ya que deben tener tanto las operaciones unitarias en no equilibrio y el modelo termodinámico como las correlaciones de transferencia de masa e hidrodinámica descritas en la separata 2 de esta tesis.

Según la bibliografía consultada, y con el propósito de nombrar aquellos simuladores de proceso actuales, a continuación se presenta la tabla 5.1.

Tablas 5.1 Programas de simulación comerciales con modelos en no equilibrio

Simulador de procesos	Modulo en no equilibrio
Aspen Plus	Aspen Rate-based Distillation
gProms	AML: GLC
COFE	ChemSep
ChemCAD	(modulo incluido en la biblioteca de Operaciones Unitarias)
Pro II	(modulo incluido en la biblioteca de Operaciones Unitarias)
ProSim	(modulo incluido en la biblioteca de Operaciones Unitarias)

Cualquiera de los simuladores de procesos mencionados en la tabla 5.1, es apropiado para la implementación del modelo teórico propuesto, siempre y cuando se le incorporen el modelo termodinámico, la biblioteca de compuestos y sus propiedades (básicas y dependientes de la temperatura), el modelo de transferencia de masa, el modelo hidráulico de caída de presión y las operaciones unitarias clave.

Se ha elegido ChemCAD como plataforma de simulación para la implementación del presente modelado y posterior construcción de los modelos de simulación de los estudios de caso elegidos

Las razones son que en la biblioteca de rellenos estructurados posee aquellos requeridos en los estudios de caso presentados (por ejemplo PRO II solo posee los rellenos estructurados de Koch-Glistch), y por otro lado, posee los modelos de transferencia de masa y caída de presión seleccionados en el modelo teórico.

Dado que la mayoría de los compuestos necesarios para representar los aceites de palma y de soja no están incluidos en la biblioteca del ChemCAD, se han tenido que incorporarlos, e introducir las ecuaciones de propiedades y datos básicos que los representan.

Asimismo se debieron incorporar aquellas operaciones unitarias o equipos que no se encontraban definidos en la plataforma de simulación.

Respecto al cálculo de los coeficientes de difusión de Maxwell Stefan al igual que la utilización de las correlaciones mencionadas de transferencia de masa, el programa realiza internamente estos cálculos una vez seleccionada la operación unitaria para el cálculo de balances en no equilibrio.

5.1 Implementación de compuestos en ChemCAD

A continuación se describe la incorporación de nuevos compuestos a la biblioteca del ChemCAD.

A modo de ejemplo se describen solo algunos compuestos seleccionados para mostrar el procedimiento el que se repitió para la caracterización de cada uno de los compuestos encontrados tanto en el aceite de palma como en el aceite de soja.

5.1.1 Ingreso de compuestos en la biblioteca de ChemCAD

5.1.1.1 Selección de grupos funcionales según método UNIFAC modificado

Una de las primeras acciones al ingresar un nuevo compuesto en la biblioteca del ChemCAD es determinar los grupos funcionales para el cómputo de contribución de grupos requerido por el método UNIFAC modificado (Weidlich & Gmehling, 1987) para el cálculo de los coeficientes de actividad de cada compuesto en la fase líquida.

Para la incorporación de los glicéridos a tenidos en cuenta en la composición de cada aceite, se caracterizaron los triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos característicos de cada aceite en función de los ácidos grasos más representativos.

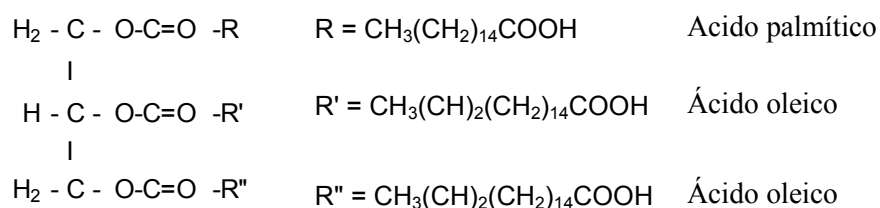
Tablas 5.2 Caracterización de glicéridos para el aceite de palma y el aceite de soja

Aceite de palma				
Compuesto	Nombre en ChemCAD	R	R'	R''
Triglicérido característico	TAG sat	palmítico	oleico	oleico
Diglicérido característico	Dipalmeateglycer	OH	palmítico	oleico
Monoglicérido 1	Monopalmeateglycer	OH	OH	palmítico
Monoglicérido 2	Monoglyceride	OH	OH	oleico

Aceite de soja				
Compuesto	Nombre en ChemCAD	R	R'	R''
Triglicérido característico	TAG unsat	esteárico	oleico	oleico
Diglicérido característico	DAG unsat	OH	esteárico	oleico
Monoglicérido 2	Monoglyceride	OH	OH	oleico

Ejemplo de compuesto: triglicérido característico de aceite de palma

Para el caso del aceite de palma, se identifica al conjunto de triglicéridos por un triglicérido característico compuesto con dos ácidos oleicos (el segundo ácido oleico representa la suma de poliinsaturados) y un ácido palmítico, esterificados con el glicerol según:



Grupos considerados para el método UNIFAC Dortmund

Tabla 5.3 Contribución de grupos según método UNIFAC modificado para triglicérido característico (TAG sat) de aceite de palma

Triglicérido (aceite de palma)						
Grupo principal	Subgrupo	Número subgrupo	PM	Contribución	PM grupo	PM molécula
CH2	CH3	1	15	3	45	856
	CH2	2	14	44	588	
	CH	3	13	1	13	
	CH=CH	6	26	2	78	
COO	COO	77	44	3	132	

En figura 5.1 se muestra la pantalla de carga de la contribución de grupos en el ChemCAD para la molécula construida detallada en la tabla 5.3.

UNIFAC Data -

TAG sat ID: 8001

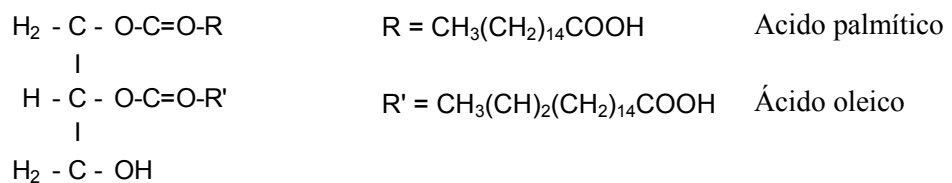
Component UNIFAC Group Contributions

Sub-Group ID	Contribution
1	3
2	44
3	1
6	2
77	3

Help Cancel OK

Figura 5.1 Ventana de ingreso de contribución de grupos UNIFAC para el triglicérido característico del aceite de palma

Para el caso de diglicérido saturado característico de la palma, compuesto con un ácido oleico y un ácido palmítico, esterificados con glicerol según:



La contribución de grupos de este compuesto se detalla en la tabla 5.4 y la figura 5.2.

Tabla 5.4 Contribución de grupo método UNIFAC modificado para diglicérido (DAG sat) de aceite de palma

Diglicérido (aceite de palma)						
Grupo principal	Subgrupo	Número subgrupo	PM	Contribución	PM grupo	PM molécula
CH2	CH3	1	15	2	30	594
	CH2	2	14	30	420	
	CH	3	13	1	13	
	CH=CH	6	26	1	26	
OH	OH	15	17	1	17	
COO	COO	77	44	2	88	

Dipalmeateglycer ID: 8001

Component UNIFAC Group Contributions

Sub-Group ID	Contribution
1	2
2	30
3	1
6	1
15	1
77	2

Buttons: Help, Cancel, OK

Figura 5.2 Ventana de ingreso de contribución de grupos UNIFAC para diglicérido de palma

Para el caso de monoglicérido saturado (unión éster del ácido palmítico en posición 3) característico del aceite de palma, la contribución de grupos se detalla en la tabla 5.5 y en la figura 5.3.

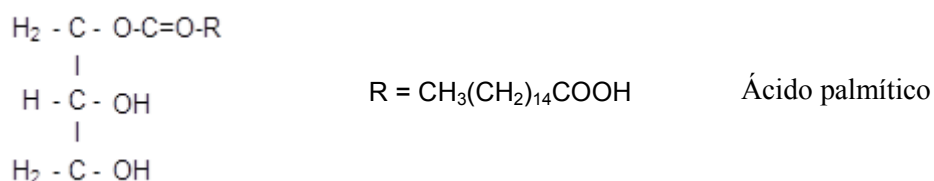


Tabla 5.5 Contribución de grupo método UNIFAC modificado para monoglicérido (palmitin) característico de aceite de palma

Monoglicérido (palmitin)						
Grupo principal	Subgrupo	Número subgrupo	PM	Contribución	PM grupo	PM molécula
CH2	CH3	1	15	1	15	330
	CH2	2	14	16	224	
	CH	3	13	1	13	
	CH=CH	6	26	0	0	
OH	OH	15	17	2	34	
COO	COO	77	44	1	44	

Monopalmeateglyc ID: 8001

Component UNIFAC Group Contributions

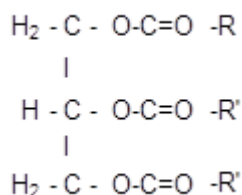
Sub-Group ID	Contribution
1	1
2	16
3	1
6	0
15	2
77	1

Buttons: Help, Cancel, OK

Figura 5.3 Ventana de ingreso de contribución de grupos UNIFAC para monoglicérido (palmitin)

Triglicérido característico de aceite de soja

Se consideró un triglicérido típico del aceite de soja compuesto por dos uniones éster de ácido oleico y una unión éster de un ácido esteárico.



R = CH₃(CH₂)₁₆COOH Acido esteárico

R' = CH₃(CH)₂(CH₂)₁₄COOH Ácido oleico

Grupos considerados para el metodo UNIFAC Dortmund

Tabla 5.6 Contribución de grupo método UNIFAC modificado para triglicérido característico (TAG unsat) de aceite de soja

Triglicérido (aceite de soja)						
Grupo principal	Subgrupo	Número subgrupo	PM	Contribución	PM grupo	PM molécula
CH2	CH3	1	15	3	45	886
	CH2	2	14	46	644	
	CH	3	13	1	13	
	CH=CH	6	26	2	78	
COO	COO	77	44	3	132	

En figura 5.4 se muestra la pantalla de carga de la contribución de grupos en el ChemCAD para la molécula construida detallada en la tabla 5.6.

UNIFAC Data -

TAG unsat ID: 8001

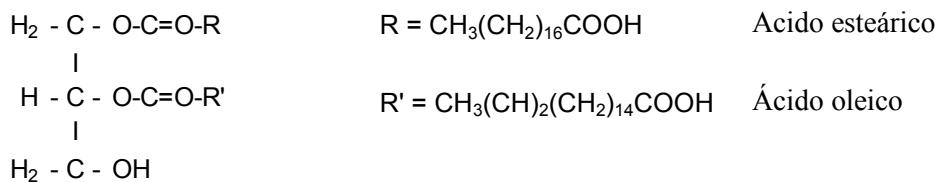
Component UNIFAC Group Contributions

Sub-Group ID	Contribution
1	3
2	46
3	1
6	2
77	3

Buttons: Help, Cancel, OK

Figura 5.4 Ventana de ingreso de contribución de grupos UNIFAC para el triglicérido característico del aceite de soja

Para el caso de diglicérido insaturado característico del aceite de soja, se considera compuesto por una unión éster a un ácido oleico y una unión éster unida a un ácido esteárico, según:



La contribución de grupos de este compuesto se detalla en la tabla 5.7 y la figura 5.5.

Tabla 5.7 Contribución de grupo método UNIFAC modificado para diglicérido característico de aceite de soja

Diglicérido (aceite de soja)						
Grupo principal	Subgrupo	Número subgrupo	PM	Contribución	PM grupo	PM molécula
CH2	CH3	1	15	2	30	622
	CH2	2	14	32	448	
	CH	3	13	1	13	
	CH=CH	6	26	1	26	
OH	OH	15	17	1	17	
COO	COO	77	44	2	88	

Sub-Group ID	Contribution
11	2
2	32
3	1
6	1
15	1
77	2

Figura 5.5 Ventana de ingreso de contribución de grupos UNIFAC para diglicérido de soja

Para el caso de monoglicérido insaturado (unión éster del ácido oleico en posición 3) característico del aceite de soja, la contribución de grupos se detalla en la tabla 5.8 y la figura 5.6:

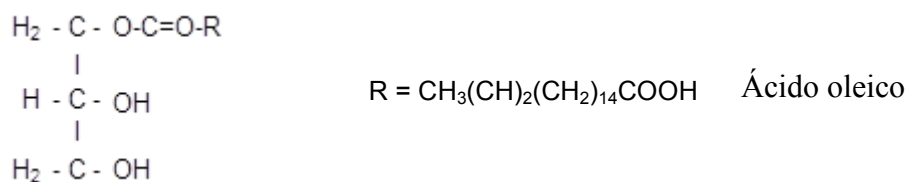


Tabla 5.8 Contribución de grupo método UNIFAC modificado para monoglicérido (oleico) característico de aceite de soja

Monoglicérido (oleico)						
Grupo principal	Subgrupo	Número subgrupo	PM	Contribución	PM grupo	PM molécula
CH2	CH3	1	15	1	15	356
	CH2	2	14	16	224	
	CH	3	13	1	13	
	CH=CH	6	26	1	26	
OH	OH	15	17	2	34	
COO	COO	77	44	1	44	

Monoglyceride ID: 8001

Component UNIFAC Group Contributions

Sub-Group ID	Contribution
1	1
2	16
3	1
6	1
15	2
77	1

Buttons: Help, Cancel, OK

Figura 5.6 Ventana de ingreso de contribución de grupos UNIFAC para monoglicérido (oleico)

Tocoferol

El detalle de la carga de contribución de grupos de tocoferoles se detalla en la tabla 5.9 y en la figura 5.7:

Tabla 5.9 Contribución de grupo método UNIFAC modificado para α -tocoferol

α -tocoferol						
Grupo principal	Subgrupo	Número subgrupo	PM	Contribución	PM grupo	PM molécula
CH2	CH3	1	15	7	105	430
	CH2	2	14	9	126	
	CH	3	13	3	39	
	c-CH2	3095	14	2	28	
ACH	AC	11	12	5	60	
ACOH	ACOH	18	29	1	29	
CH2CO	CH3CO	19	43	1	43	

Tocopherol ID: 8001

Component UNIFAC Group Contributions

Sub-Group ID	Contribution
1	7
2	9
3	3
11	1
18	1
19	1
3095	2

Buttons: Help, Cancel, OK

Figura 5.7 Ventana de ingreso de contribución de grupos UNIFAC para α -tocoferol

De igual forma se procede con el ingreso de los restantes compuestos no incluidos en la biblioteca del ChemCAD.

5.1.1.2 Construcción de ecuaciones dependientes de la temperatura cuando no se tiene la ecuación que la determina

Cuando la biblioteca de ecuaciones en donde se selecciona el número de ecuación a utilizar, como se vio en las distintas tablas de las propiedades dependientes de la temperatura, no posee la ecuación que representa a una propiedad dada, es posible a partir de una tabla de datos correlacionar la curva y obtener los coeficientes de la misma, ChemCAD posee una funcionalidad para llevar a cabo esta correlación de datos, en caso que no se la realiza con un programa externo.

Por ejemplo, éste fue el caso para la ecuación del método seleccionado para el cálculo de la viscosidad del líquido y para la presión de vapor de algunos de los compuestos (TAG sat, TAG unsat, DAG unsat, DAG sat, MAG (olein) y MAG (palmitin)).

Se muestra a continuación, el procedimiento empleado en ChemCAD para llevar a cabo esta correlación en una nueva ecuación.

Viscosidad del líquido

Compuesto: DAG (insaturado) diglicéridos de aceite de soja

Para el cálculo viscosidad del líquido de glicéridos tal como se indica en 5.1.2.2, se seleccionó el método desarrollado por (Rabelo, Batista, Cavaleri, & Meirelles, Viscosity Prediction for Fatty Systems, 2000). Empleando el método propuesto, se construyó la tabla 5.10 temperatura-viscosidad líquido.

Tabla 5.10 Tabla temperatura vs viscosidad del líquido del diglicérido insaturado

Temperatura	Viscosidad
°C	cP
20	38,93
30	26,59
40	18,91
50	13,92
60	10,55
70	8,20
80	6,52
90	5,28
100	4,35
110	3,64
120	3,08
130	2,64
140	2,29
150	2,00
160	1,77
170	1,57
180	1,41
190	1,27
200	1,15
210	1,05
220	0,96
230	0,89
240	0,82
250	0,76
260	0,71
270	0,66

Luego en ChemCAD, se selecciona el compuesto a ingresar la ecuación mediante correlación, y luego la propiedad a correlacionar.

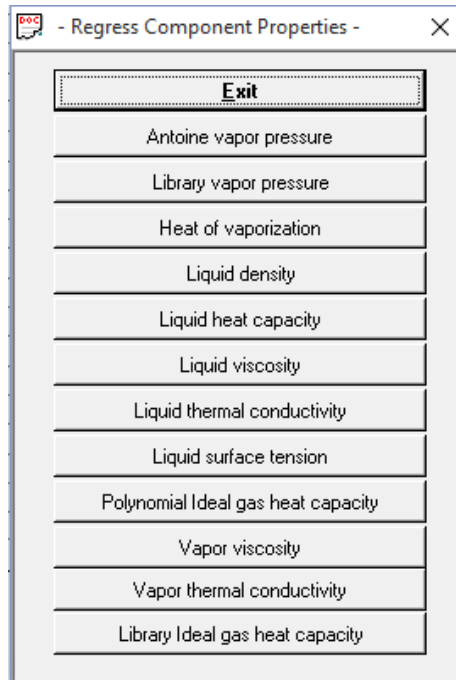


Figura 5.8 Regresión de propiedades dependientes de la temperatura

Por defecto, el programa elige la ecuación que mejor representa la propiedad elegida, permitiendo elegir los rangos para los coeficientes de la ecuación.

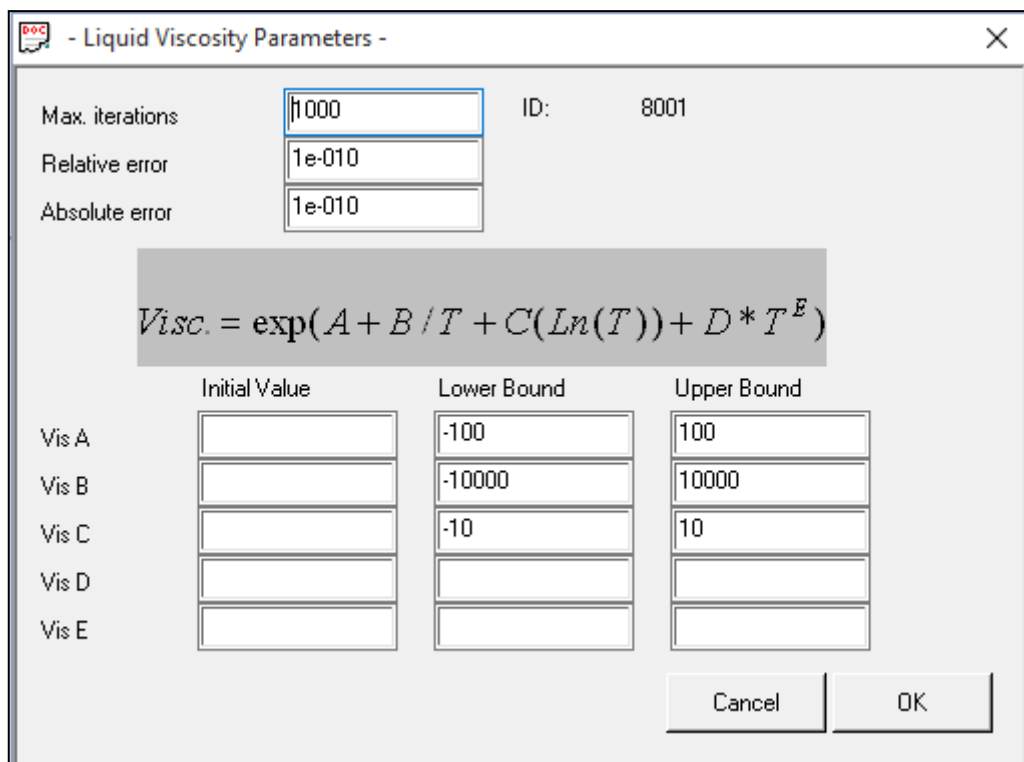


Figura 5.9 Regresión para ecuación de viscosidad del líquido

Luego se ingresan los datos de las variables a correlacionar (temperatura y viscosidad) a correlacionar, según se muestra en figura 5.10.

	Temp (C)	Viscosity (cP)	Weight_factor
1	20	38.93	1
2	30	26.59	1
3	40	18.91	1
4	50	13.92	1
5	60	10.55	1
6	70	8.20	1
7	80	6.52	1
8	90	5.28	1
9	100	4.35	1
10	110	3.64	1
11	120	3.08	1
12	130	2.64	1
13	140	2.29	1
14	150	2.00	1
15	160	1.77	1
16	170	1.57	1
17	180	1.41	1
18	190	1.27	1
19	200	1.15	1
20	210	1.05	1
21	220	0.96	1
22	230	0.89	1
23	240	0.82	1
24	250	0.76	1
25	260	0.71	1
26	270	0.66	1

Figura 5.10 Tabla de datos para regresión de viscosidad

Al realizar la corrida se obtiene un reporte y curva de correlación y se puede observar el error obtenido a fin de evaluar si la correlación es adecuada.

Job Name: SDSP2 800FS base case_3 Date: 11/24/2015 Time: 20:39:17

Initialized by Broyden method.

Regression has converged in 586 iterations.

Point	Temperature C	Input value cP	Calculated value cP	Error
1	20.0000	3.8930e+001	3.7908e+001	8.1966e-003
2	30.0000	2.6590e+001	2.6568e+001	2.2974e-004
3	40.0000	1.8910e+001	1.9177e+001	-3.5300e-003
4	50.0000	1.3920e+001	1.4214e+001	-4.8843e-003
5	60.0000	1.0550e+001	1.0790e+001	-4.9471e-003
6	70.0000	8.2000e+000	8.3708e+000	-4.2915e-003
7	80.0000	6.5200e+000	6.6228e+000	-3.1090e-003
8	90.0000	5.2800e+000	5.3345e+000	-1.9577e-003
9	100.0000	4.3500e+000	4.3675e+000	-7.3750e-004
10	110.0000	3.6400e+000	3.6295e+000	5.1300e-004
11	120.0000	3.0800e+000	3.0578e+000	1.2520e-003
12	130.0000	2.6400e+000	2.6086e+000	2.0138e-003
13	140.0000	2.2900e+000	2.2513e+000	2.8058e-003
14	150.0000	2.0000e+000	1.9636e+000	2.9530e-003
15	160.0000	1.7700e+000	1.7296e+000	3.6414e-003
16	170.0000	1.5700e+000	1.5374e+000	3.2519e-003
17	180.0000	1.4100e+000	1.3780e+000	3.4954e-003
18	190.0000	1.2700e+000	1.2448e+000	3.0030e-003
19	200.0000	1.1500e+000	1.1326e+000	2.2466e-003
20	210.0000	1.0500e+000	1.0375e+000	1.7429e-003
21	220.0000	9.6000e-001	9.5634e-001	5.4920e-004
22	230.0000	8.9000e-001	8.8666e-001	5.3486e-004
23	240.0000	8.2000e-001	8.2654e-001	-1.1170e-003
24	250.0000	7.6000e-001	7.7440e-001	-2.6139e-003
25	260.0000	7.1000e-001	7.2901e-001	-3.6437e-003
26	270.0000	6.6000e-001	6.8932e-001	-5.9361e-003

Average (Error)**2 = 1.12809e-005

Regressed Parameters:

VisA = -5.6966e+001
 VisB = 5.0691e+003
 VisC = 6.4079e+000
 VisD = 0.0000e+000
 VisE = 0.0000e+000

Figura 5.11 Resultados de regresión de ecuación de viscosidad

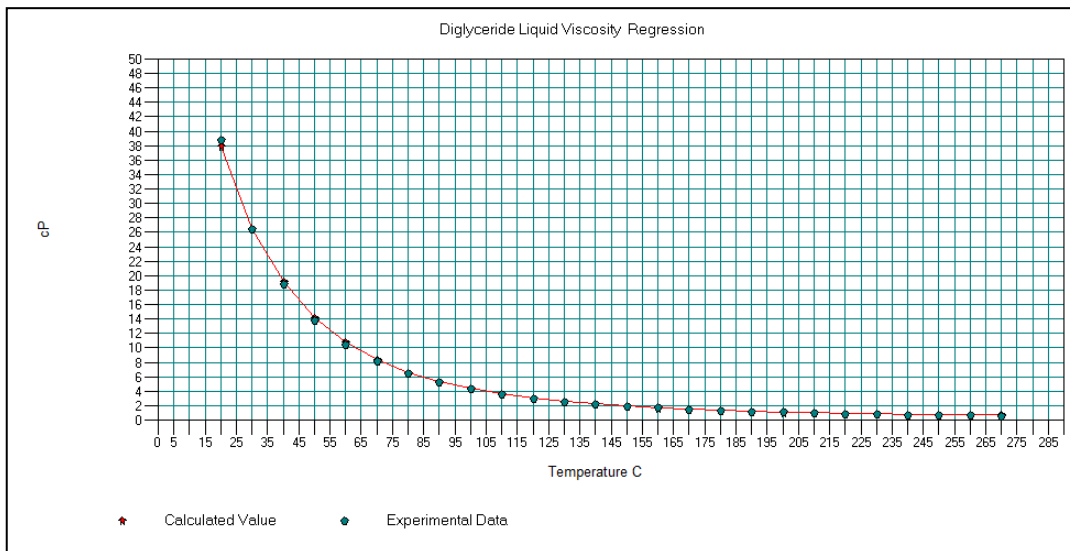


Figura 5.12 Representación gráfica de datos y regresión

Finalmente, al aceptar los resultados de correlación, la ecuación y sus coeficientes quedan incorporados en la biblioteca del compuesto en cuestión.

Liquid Viscosity (Pascal-sec)		Equation No.	101	Coefficients:	
Low T (K)	293.15	Low value	0.0379079	A	-56.9658
High T (K)	543.15	High value	0.000689324	B	5069.06
				C	6.40794
				D	
				E	
Help			Cancel OK		

Figura 5.13 Ingreso de coeficientes obtenidos de regresión

Presión de vapor

Compuesto: MAG (palmitin) de aceite de palma

Para el cálculo de la presión de vapor de los glicéridos, se seleccionó el método desarrollado por (Ceriani & Meirelles 2004). Empleando el método propuesto, se construyó la tabla 5.11 temperatura-presión de vapor.

Tabla 5.11 Tabla temperatura vs presión de vapor del triglicérido insaturado con ecuación de (Ceriani & Meirelles 2004)

Temperatura	Presión de vapor
°C	mbar
80	0,0001
90	0,0002
100	0,0004
110	0,0011
120	0,0025
130	0,0054
140	0,0114
150	0,0228
160	0,044
170	0,082
180	0,1484
190	0,2621
200	0,4533
210	0,7704
220	1,2904
230	2,1358
240	3,5013
250	5,6966
260	9,2158
270	14,8489
280	23,8633
290	38,3011
300	61,4667

Y correlacionando los datos para la ecuación 101 del programa, se obtienen los coeficientes de correlación.

Library VP and HoV Data -

Monopalmeateglyc ID: 8001

Vapor Pressure (Pascals) Equation No. 101

Low T (K) 363.15 Low value 0.0794732

High T (K) 573.15 High value 23750.6

Coefficients: A 31
B -12055.5
C -0.0624143
D 1.42622e-017
E 6

Heat of Vaporization (J/kmol) Equation No. 100

Low T (K) 293.15 Low value 89.8858

High T (K) 573.15 High value 75.1433

Coefficients: A 98.6
B -0.018
C -4e-005
D
E

Help Cancel OK

Figura 5.14 Coeficientes de correlación presión de vapor MAG (palmitin)

De igual forma se procedió para el resto de los compuestos y ecuaciones a ser correlacionadas.

5.1.1.3 Construcción de ecuaciones dependientes de la temperatura para cada compuesto nuevo incorporado

Una vez incorporados los grupos funcionales de compuesto que se está ingresando y sus propiedades básicas, se comienza con la incorporación de cada una de las ecuaciones de las propiedades dependientes de la temperatura.

Los pasos a seguir son: 1. elegir la propiedad (por ejemplo la presión de vapor y el calor de vaporización), 2. seleccionar el número de ecuación según la codificación que la identifica, 3. ingresar los límites de temperatura válidos para la ecuación, y 4. ingresar los coeficientes de la ecuación.

Por ejemplo, para el caso del triglicérido característico (TAG unsat) del aceite de soja, la ventana de ingreso se muestra en la figura 5.15.

Library VP and HoV Data

TAG unsat ID: 8001

Vapor Pressure (Pascals) Equation No. 1101

Low T (K) 293.15 Low value 9.75564e-015

High T (K) 573.15 High value 3.04513

Heat of Vaporization (J/kmol) Equation No. 3

Low T (K) 293.15 Low value

High T (K) 573.15 High value

Coefficients: A 35.8668
 B -19979.7
 C -4.6812e-005
 D 3.24433e-007
 E 2

Coefficients: A 202.8
 B -0.054
 C -4e-005
 D
 E

Help Cancel OK

Figura 5.15 Ventana de construcción de ecuaciones para presión de vapor y calor de vaporización triglicérido característico aceite de soja

En la figura 5.16 se muestra la ventana para el ingreso de la ecuación que representa la densidad del triglicérido característico del aceite de soja en estado líquido.

Library Density Data

TAG unsat ID: 8001

Liquid Density (kmol/m3) Equation No. 1100

Low T (K) 293.15 Low value 1.05233

High T (K) 573.15 High value 0.87221

Solid Density (kmol/m3) Equation No.

Low T (K)

High T (K)

Low value

High value

Coefficients: A 1.2409
 B -0.00064327
 C
 D
 E

Coefficients: A
 B
 C
 D
 E

Help Cancel OK

Figura 5.16 Ventana de construcción de la ecuación para la densidad del triglicérido característico aceite de soja en estado líquido

En la figura 5.17 se muestra la ventana para el ingreso de las ecuaciones que representan la viscosidad del triglicérido característico del aceite de soja tanto en estado líquido como vapor.

Property	Equation No.	Low T (K)	High T (K)	Low value	High value	Coefficient A	Coefficient B	Coefficient C	Coefficient D	Coefficient E
Vapor Viscosity (Pascal-sec)	2	800	1100			-6.43718e-006	-5.16113e-009			
Liquid Viscosity (Pascal-sec)	101	293.15	543.15	0.080928	0.000913315	-73.2201	6266.7	8.6836		

Figura 5.17 Ventana de construcción de la ecuación para la densidad del líquido del triglicérido característico aceite de soja en estado líquido y vapor

Del mismo modo se procede para el resto de las ecuaciones para las propiedades dependientes de la temperatura y para cada compuesto ingresado, de acuerdo a las tablas descriptas en el ítem 5.1.1

5.1.2 Cálculo de propiedades básicas y propiedades dependientes de la temperatura

Con el fin de ejecutar todos los cálculos de las ecuaciones empleadas en el modelo de simulación, se requieren las propiedades físicas y químicas de los diferentes compuestos que están presentes en el aceite vegetal.

Algunas de estas propiedades básicas permiten predecir otras propiedades que no están disponibles fácilmente en la bibliografía abierta o no fueron medidas por medio de un método directo.

La numeración de ecuaciones indicada y la ecuación seleccionada siguen la codificación utilizada por los softwares de simulación de procesos.

En general, para el cálculo rápido de las propiedades críticas por método de contribución de grupo y en algunos casos de ecuaciones dependientes de la temperatura se utilizó en software PCD ChemSep PCDmanager, para luego trasladar a la biblioteca del ChemCAD estos valores y/o coeficientes de las ecuaciones.

Para la de caracterización de los triglicéridos y diglicéridos del aceite de soja y del aceite de palma se determinará un único compuesto característico en función a los ácidos carboxílicos grasos representativos de cada aceite tal como se indicó anteriormente.

La tabla 5.12 es un resumen de las propiedades que son necesarias para caracterizar cada compuesto en la mezcla considerada (aceite vegetal). Estas propiedades son usadas a lo largo del modelo con el objeto de calcular los principales tópicos del enfoque de separación de fases en no equilibrio. Las unidades de las propiedades básicas no quedan expresadas según el sistema internacional, sino que ChemCAD consigna en este caso las mismas unidades usadas luego para la implementación del modelo.

Tabla 5.12 Propiedades requeridas de los compuestos

Propiedades básicas	
Propiedad	Unidad
Peso molecular	kg mol ⁻¹
Temperatura critica	°C
Presión critica	°C
Volumen critico	m ³ kgmol ⁻¹
Factor acéntrico	
Punto de ebullición normal	°C
Punto de fusión	°C
Calor de formación del gas ideal	kcal kmol ⁻¹
Energía de formación de Gibbs del gas ideal	kcal kmol ⁻¹

Propiedades dependientes de la temperatura	
Propiedades	Unidades
Capacidad calorífica liquido	J kmol K ⁻¹
Densidad liquido	kmol m ⁻³
Capacidad calorífica gas ideal	J kmol K ⁻¹
Viscosidad liquido	Pa-s
Viscosidad vapor	Pa-s
Tensión superficial	N m ⁻¹
Conductividad térmica liquido	W m ⁻¹ K ⁻¹
Conductividad térmica vapor	W m ⁻¹ K ⁻¹
Presión de vapor	Pa
Calor de vaporización	J kmol ⁻¹

5.1.2.1 Información básica y propiedades críticas

Para el cálculo de las constantes críticas que se presentan en la tabla 5.13 se utilizó el método de contribución de grupo desarrollado por (Constantinou & Gani, 1994).

Tabla 5.13 Propiedades básicas de compuestos considerados

Compuesto	PM	Tc	Pc	Vc	Factor acéntrico	Punto ebullición normal	Punto fusión	Calor de formación del gas ideal	Energía de Formación de Gibbs del gas ideal
		°C	mbar	m ³ kmol ⁻¹		°C	°C	kcal kmol ⁻¹	kcal kmol ⁻¹
TAG sat (aceite palma)	856	761,42	7363,6	3,17219	1,93742	437,21	35,00	-458192	-82688,9
TAG insat (aceite soja)	886	762,64	7371,6	3,16059	1,5993	430,1	-4,99	-430486	-64269,13
DAG sat (aceite palma)	594	602,89	8739,7	2,17606	0,2635	39,85	119,08	-341473,20	-83725,04
DAG unsat (aceite soja)	622	610,85	8547,74	2,26626	0,1356	38,85	128,65	-296000	-42500
MAG (monopalmitin)	330,5	535,45	1435,71	1,17645	0,8219	362,45	81,3	-239734,40	-97490,44
MAG (monoolein)	356,5	548,18	1327,97	1,27825	0,5997	358,2	90,73	-221964,26	-74694,99
Acido palmítico	256,4	502,85	15100,5	0,917	1,0611	351	62,8	-173163	-62577,
Acido esteárico	284,4	530,85	13600	1,02	1,036	375,2	69,6	-182478	-58230,5
Ácido oleico	282,4	507,85	13898,7	1,00	1,1872	359,85	13,38	-160456	-45306,5
Ácido linoleico	280,4	501,85	14099,4	0,99	1,1762	354,85	-4,99	-128976	-22523,1
Ácido linolénico	278,4	506,85	14400	1,07	1,1855	358,85	-11,1	-96732,3	-892,326
Sitoesterol	414,7	600	12516	1,20756	1,04068	447,63	129,8	-117265	4299,46
Estigmasterol	412,7	679,85	11200	1,46	1,05429	504,85	129,3	-117265	4299,46
Tocoferol/tocotrienol	430	584,25	10700	1,467	0,776902	433,34	129,49	-174357	46980,6

5.1.2.2 Propiedades dependientes de la temperatura

Capacidad calorífica del líquido

Respecto al cálculo de la capacidad calorífica del líquido de los compuestos grasos, se utiliza el método desarrollado por (Morad, Kamal, Panau, & Yew, 2000).

Nro. de ecuación utilizada = 100, ajustada con 4 términos

Tipo de ecuación = $A + B.T + C.T^2 + D.T^3$

Tabla 5.14 Coeficientes de la ecuación de Capacidad calorífica del líquido

Compuesto	A	B	C	D	Rango temperatura
TAG sat	200000	5000	-2,33588	0	293,15-543,15
TAG unsat	199998	5000	-2,41641	0	293,15-543,15
DAG sat	59956,6	10525,2	-23,7727	0	293,15-543,15
DAG unsat	182216,7	5130,529	-2,399837	0	293,15-543,15
MAG (palmitin)	955540	-1703,1	4,1768	0	293,15-543,15
MAG (olein)	955540	-1703,1	4,1768	0	293,15-543,15
Acido palmítico	-484150	4275,5	-3,4568	0	293,15-543,15
Acido esteárico	431710	648,37	0	0	293,15-543,15
Ácido oleico	459000	-866	3,74	0	293,15-543,15
Ácido linoleico	291000	882	0	0	293,15-543,15
Ácido linolénico	167800	1073,7	0	0	293,15-543,15
Sitoesterol	-632010	6028,8	-6,8648	0,0030798	293,15-543,15
Estigmasterol	-632010	6028,8	-6,8648	0,0030798	293,15-543,15
Tocoferol/tocotrienol	132339	2844,92	-1,50597	0	293,15-543,15

Densidad del líquido

Para el cálculo de la densidad del líquido de los compuestos se utiliza el método desarrollado por (Halvorsen, Mammel, & Clements, 1993)

Nro. de ecuación utilizada = 100, ajustada con 4 términos

Tipo de ecuación = $A + B.T + C.T^2 + D.T^3$

Tabla 5.15 Coeficientes de la ecuación de densidad del líquido

Compuesto	A	B	C	D	Rango temperatura
TAG sat	1,2409	-0,00064327	0	0	293,15-573,15
TAG unsat	1,2409	-0,00064327	0	0	293,15-573,15
DAG sat	1,5409	-0,00064327	0	0	293,15-573,15
DAG unsat	1,5409	-0,00064327	0	0	293,15-573,15
MAG (palmitin)	2,8	-0,00064327	0	0	293,15-573,15
Acido palmítico	0,29241	0,26805	776	0,2947	293,15-573,15
Acido esteárico	0,26257	0,26778	804	0,3105	293,15-573,15
Acido oleico	0,2681	0,26812	781	0,2897	293,15-573,15
Acido linoleico	0,2188	0,23756	775	0,286	293,15-573,15
Acido linolénico	0,22204	0,23731	780	0,2857	293,15-573,15

Para los compuestos indicados en la tabla 5.16 se utiliza la ecuación indicada por encima de esta tabla.

Nro. de ecuación utilizada = 105

Tipo de ecuación = $A/B \left(1 + \left(1 - \frac{T}{C}\right)^D\right)$

Tablas 5.16 Coeficientes de ecuaciones de densidad del líquido

Compuesto	A	B	C	D	Rango temperatura
MAG (olein)	0,2226	0,26934	885	0,28571	293,15 - 573,15
Sitoesterol	0,14135	0,206	953	0,28571	293,15 - 573,15
Tocoferol/tocotrienol	14669,3	0,17714	900,731	0,285714	293,15 - 573,15
Estigmasterol	0,14135	0,206	953	0,28571	293,15 - 573,15

Capacidad calorífica del gas ideal

Nro. de ecuación utilizada = 100, ajustada con 6 términos

Tipo de ecuación = $A + B.T + C.T^2 + D.T^3 + E.T^4 + F.T^5$

Tablas 5.17 Coeficientes de ecuaciones Capacidad calorífica del gas ideal

Compuesto	A	B	C	D	E	F	Rango temperatura
TAG sat	-4,05393	1,2716	-0,000728694	1,52366 E-7	0	0	300 – 1500
TAG unsat	-4,04541	1,2716	-0,000728729	1,52366 E-7	0	0	300 - 1500
DAG sat	-8,98447	0,957013	-0,0005837	1,37022 E-7	0	0	300 - 1500
DAG unsat	-8,98447	0,957013	-0,0005837	1,37022 E-7	0	0	300 - 1500
MAG (palmitin)	-2,88576	0,537266	-0,000326291	7,63145 E-8	0	0	300 - 1500
MAG (olein)	-2,88576	0,537266	-0,000326291	7,63145 E-8	0	0	300 - 1500
Acido palmítico	-13.0307	0.471271	-0.000353588	1.32288 E-7	-1.08057 E-11	-4.54209 E-15	300 – 1500
Acido esteárico	-6.54611	0.456061	-0.000321527	1.20131 E-7	-1.87003 E-11	-2.64239 E-16	300 – 1500
Acido oleico	3.12248	0.292517	-0.000172775	-5.94019 E-7	4.46247 E-10	-1.0991 E-13	298 - 1500

Ácido linoleico	3.12248	0.292517	-0.000172775	-5.94019 E-7	4.46247 E-10	-1.0991 E-13	298 - 1500
Ácido linolénico	-13.5139	0.403851	-0.000162202	-1.64057 E-7	2.07526 E-10	-6.56255 E-14	300 -1200
Sitoesterol	-5.73481	0.47029	-0.000181346	-2.89202 E-9	0	0	300 - 1500
Estigmasterol	-5.73481	0.47029	-0.000181346	-2.89202 E-9	0	0	300 - 1500
Tocoferol/tocotrienol	-5.73481	0.47029	-0.000181346	-2.89202 E-9	0	0	298 - 1500

Viscosidad del líquido

Se utilizó el método propuesto por (Rabelo, Batista, Cavaleri, & Meirelles, 2000) para la estimación de viscosidades de cada compuesto.

Dado que la ecuación propuesta no se incluye en la biblioteca de ecuaciones del ChemCAD, se correlacionaron los resultados a partir de tabla temperatura vs viscosidad para la ecuación 101. En el capítulo 5.1.1.2 se muestra el procedimiento.

Nro. de ecuación utilizada = 101

Tipo de ecuación = $exp\left(A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T^E\right)$

Tablas 5.18 Coeficientes de ecuaciones viscosidad del liquido

Compuesto	A	B	C	D	E	Rango temperatura
TAG sat	-81,1219	6834,59	9,78357	0	0	293,15-543,15
TAG unsat	-73,2201	6266,7	8,6836	0	0	293,15-543,15
DAG sat	-63,0909	5517,98	7,25284	0	0	293,15-543,15
DAG unsat	-56,9658	5069,06	6,40794	0	0	293,15-543,15
MAG (palmitin)	-18,8651	5191,619	0	0	0	293,15-573,15
MAG (olein)	-21,621	6246,9	-0,00012469	0	0	293,15-573,15
Ácido palmítico	-22,747	3128,1	1,4996	0	0	293,15-573,15
Ácido esteárico	-23,331	3274,3	1,565	0	0	293,15-573,15
Ácido oleico	-40,782	4211,3	4,0554	0	0	293,15-573,15
Ácido linoleico	-13,713	3120,9	-0,0011751	0	0	293,15-573,15
Ácido linolénico	-43,986	3941,2	4,6663	0	0	293,15-573,15
Sitoesterol	-20,44453	5787,019	0	0	0	293,15-573,15
Estigmasterol	-20,44453	5787,019	0	0	0	293,15-573,15
Tocoferol/tocotrienol	35,4869	-1228,49	-6,38169	4,62242 E15	-6,02101	293,15-543,15

Viscosidad del vapor

Se utilizó el método API 6ta edición (1997), algunos compuestos se ajustaron con una ecuación y los restantes con otra.

Nro. de ecuación utilizada = 100, ajustada a 2 términos

Tipo de ecuación = $A + B \cdot T$

Tablas 5.19 Coeficientes de ecuaciones Viscosidad del vapor

Compuesto	A	B	Rango temperatura
TAG sat	-4,9749 E-6	-6,24503 E-9	493,15-1100
TAG unsat	-6,437 E-6	-5,16127 E-9	493,15-1100
DAG sat	-3,5891 E-6	-1,32731 E-9	493,15-1100
DAG unsat	-4,0414 E-6	-2,56598 E-9	493,15-1100
MAG (palmitin)	-1,5769 E-6	5,544389E-9	493,15-1100
MAG (olein)	-5,1775 E-6	-6,40611 E-9	493,15-1100

Nro. de ecuación utilizada = 102

Tipo de ecuación = $A \cdot T^B / (1 + C/T)$

Tablas 5.19 Coeficientes de ecuaciones Viscosidad del vapor (continuación)

Compuesto	A	B	C	Rango temperatura
Acido palmítico	4,701 E-8	0,8296	92,132	335 - 1000
Acido esteárico	5,195 E-8	0,8103	110,9	342 - 1000
Ácido oleico	3,9239 E-8	0,8539	72,261	286 - 1000
Ácido linoleico	4,526 E-8	0,8427	79	268 - 1000
Ácido linolénico	3,643 E-8	0,8608	67,1	262 - 1000
Sitoesterol	2,9958 E-8	0,88456	67,208	413 - 1000
Estigmasterol	2,9958 E-8	0,88456	67,208	413 - 1000
Tocoferol/tocotrienol	1,29592 E-8	0,981441	0	493,15 - 1100

Tensión superficial

Para el cálculo de la tensión superficial de los compuestos se utilizó el método propuesto por (Sastri & Rao, 1995), y luego los resultados correlacionados por regresión lineal, para el caso de los ácidos carboxílicos el método de correlación basado en (API Procedure 10A32).

Nro. de ecuación utilizada = 100

Tipo de ecuación = $A + B \cdot T$

Tablas 5.20 Coeficientes de las ecuaciones de tensión superficial

Compuesto	A	B	Rango temperatura
TAG sat	0,03482	-3,7 E-5	293,15-543,15
TAG unsat	0,03434	-3,7 E-5	293,15-543,15
DAG sat	0,04115	-5,1 E-5	293,15-543,15
DAG unsat	0,04017	-5,0 E-5	293,15-543,15
MAG (palmitin)	0,05593	-7,5 E-5	293,15-543,15
MAG (olein)	0,04006	-5,3 E-5	293,15-543,15

Nro. de ecuación utilizada = 106

Tipo de ecuación = $A \cdot (1 - T_r)^{(B)}$, siendo $T_r = T/T_c$ la temperatura reducida

Tablas 5.20 Coeficientes de las ecuaciones de tensión superficial (continuación)

Compuesto	A	B	Rango temperatura
Acido palmítico	0,0564	1,1865	335 - 776
Acido esteárico	0,056765	1,2419	342 - 804
Ácido oleico	0,05329	1,0386	286 - 633
Ácido linoleico	0,059492	1,2225	286 - 628
Ácido linolénico	0,057153	1,2235	262 - 780
Tocoferol/tocotrienol	0,0611794	1,33655	293,15-543,15
Sitoesterol	0,12811	1,3907	413 - 953
Estigmasterol	0,12811	1,3907	413 - 953

Conductividad térmica del líquido

Para el cálculo de la conductividad térmica del líquido y del vapor de cada compuesto se siguió el método propuesto por (Riazi & Faghri, 1985).

Nro. de ecuación utilizada = 100

Tipo de ecuación = $A + B \cdot T + C \cdot T^2$

Tablas 5.21 Coeficientes de ecuaciones conductividad térmica del líquido

Compuesto	A	B	C	Rango temperatura
TAG sat	0,224644	-0,000232324	2,04747 E-7	293,15-573,15
TAG unsat	0,224644	-0,000232324	2,04747 E-7	293,15-573,15
DAG sat	0,0795617	0,000703069	-1,416053 E-6	293,15-573,15
DAG unsat	0,135616	0,000440017	-1,327048 E-6	293,15-573,15
MAG (palmitin)	0,0997235	0,000588504	-1,369073 E-6	293,15-573,15
MAG (olein)	0,22919	-0,00019061	0	293,15-573,15
Acido palmítico	0,229	-0,000204	0	293,15-573,15
Acido esteárico	0,23277	-0,00018498	0	293,15-573,15
Ácido oleico	0,366	-0,00056	0	293,15-573,15
Ácido linoleico	0,1942	-0,00018169	0	293,15-573,15

Ácido linolénico	0,212	-0,0001761	0	293,15-573,15
Sitoesterol	0,15385	-0,00012117	0	293,15-573,15
Estigmasterol	0,15385	-0,00012117	0	293,15-573,15
Tocoferol/tocotrienol	0,161902	-9,43002 E-5	0	293,15-573,15

Nro. de ecuación utilizada = 102

Tipo de ecuación = $A.T^B / (1 + C/T)$

Tablas 5.22 Coeficientes de ecuaciones conductividad térmica del vapor

Compuesto	A	B	C	Rango temperatura
MAG (olein)	0,00013813	0,9284	854,1	633 - 1000
Acido palmítico	0,0001375	0,9442	800,6	335 - 483
Acido esteárico	0,0001535	0,9233	816	648 - 1000
Ácido oleico	0,00013476	0,9433	802,7	633 - 1000
Ácido linoleico	0,00015771	0,9228	778,35	628 - 1000
Ácido linolénico	0,00012426	0,9459	804,37	632 - 1000
Sitoesterol	0,00012329	0,96012	886,51	778 - 1000
Estigmasterol	0,00012329	0,96012	886,51	778 - 1000
Tocoferol/tocotrienol	1,95603 E-6	1,44854	0	493,15-573,15

Nro. de ecuación utilizada = 100

Tipo de ecuación = $A + B.T + C.T^2$

Tablas 5.22 Coeficientes de ecuaciones Conductividad térmica del vapor (continuación)

Compuesto	A	B	C	Rango temperatura
TAG sat	-0,0434257	0,00014373	-5,30232 E-8	493,15-573,15
TAG unsat	-0,043419	-0,000141322	-5,737627 E-8	493,15-573,15
DAG sat	-0,0560284	0,000209658	-1,304157 E-7	493,15-573,15
DAG unsat	0,0359058	0,000106826	-1,403589 E-8	493,15-573,15
MAG (palmitin)	-0,0509534	0,000185566	-9,840983 E-8	335 - 483

Presión de vapor

Para el cálculo de la presión de vapor de los compuestos grasos se utiliza el método de contribución de grupo propuesto por (Ceriani & Meirelles, 2004). La ecuación original de este trabajo fue correlacionada para la ecuación 101, tal como se indica en el ítem 5.1.1.3.

Para el caso de los esteroides y tocoferoles se aplicó el método de contribución de grupo desarrollado por (Bokis, Chen, & H., 1999).

Nro. de ecuación utilizada = 101

Tipo de ecuación = $\exp\left(A + \frac{B}{T} + C.\ln T + D.T^E\right)$

Tablas 5.23 Coeficientes de ecuaciones presión de vapor

Compuesto	A	B	C	D	E	Rango temperatura
Acido palmítico	635,03	-45621	-87,646	3,5199 E-5	2	335 - 776
Acido esteárico	233,03	-24932	-28,343	6,2621 E-18	6	342 - 804
Ácido oleico	143,63	-18347	-16	3,0041 E-18	6	286 - 633
Ácido linoleico	143,63	-18347	-16	3,0041 E-18	6	268 - 628
Ácido linolénico	149,49	-18892	-16,791	3,2413 E-18	6	262 - 780
TAG sat	35,8668	-19979,7	-4,6812 E ⁻⁵	3,24433 E ⁻⁷	2	453,15 -573,15
TAG unsat	35,6293	-19952,9	-2,23644 E ⁻⁵	5,29497 E ⁻⁷	2	453,15 -573,15
DAG sat	36,2939	-17637,1	-0,00049321	2,23175 E ⁻⁷	2	453,15 -573,15
DAG unsat	36,2949	-17637,1	-0,000493214	2,23175 E ⁻⁷	2	423,15 -573,15
MAG (olein)	29,8618	-12137,1	-0,0804075	7,59632 E ⁻⁷	2	353,15 - 573,15
Sitoesterol/Estigmasterol	134,8	-20847	-14,520	8,1157 E ⁻¹⁷	6	413,15 - 953
MAG (palmitin)	31	-12055,55	-0,624143	1,42622 E ⁻¹⁷	6	363,15 - 573,15
Tocoferol/tocotrienol	21,4419	0	0	-191754	-1,5	373,15-573,15

Calor de vaporización

Se utiliza la correlación de Pitzer para el cálculo del calor de vaporización, para luego correlacionar los resultados según una ecuación polinómica de segundo grado.

Nro. de ecuación utilizada = 100, ajustada a 3 términos

Tipo de ecuación = $A + B \cdot T + C \cdot T^2$

Tablas 5.24 Coeficientes de ecuaciones calor de vaporización

Compuesto	A	B	C	Rango temperatura
TAG sat/TAG unsat	202,8	-0,054	-4 E ⁻⁵	453,15-573,15
DAG sat/TAG unsat	69,32	-0,008	-1 E ⁻⁵	453,15-573,15
MAG (palmitin)	98,6	-0,018	-4 E ⁻⁵	293,15 - 573,15
Tocoferol/tocotrienol	-0,03	89	0	350-550
MAG (olein)	84,503	-0,0142	-3 E ⁻⁵	293,15 - 573,15

Para los siguientes compuestos se emplea la ecuación de Watson modificada.

Nro. de ecuación utilizada = 106

Tipo de ecuación = $A \cdot (1 - T_r)^{(B)}$, siendo $T_r = T/T_c$ la temperatura reducida

Tablas 5.24 Coeficientes de ecuaciones calor de vaporización (continuación)

Compuesto	A	B	Rango temperatura
Sitoesterol/Estigmasterol	5,36603	0,38	413,15 - 953
Acido palmítico	1,2647 E ⁸	0,4176	335 - 776

Ácido esteárico	1,741 E ⁸	0,63436	342 – 804
Ácido oleico	1,347 E8	0,3943	286 – 633
Ácido linoleico	1,3387 E ⁸	0,3987	268 – 628
Ácido linolénico	1,368 E ⁸	0,4054	262 - 780

5.2 Incorporación de operaciones unitarias

Al igual que con los compuestos requeridos para la simulación, en el caso de las operaciones unitarias se debe proceder de similar forma, ya que algunas de ellas no existen como tal en la biblioteca de operaciones unitarias de origen del simulador de procesos.

En el caso particular de la columna de desodorización (columna de stripping) dado que tampoco hay un equipo en la biblioteca del software con las etapas involucradas, se construyó cada una de estas etapas interconectando luego cada una de las corrientes de entrada y salida de las fases líquida y vapor.

El programa ChemCAD posee un subprograma para la creación de operaciones unitarias en donde es factible hacer a medida la simbología de la operación deseada, las conexiones de las corrientes de entrada y salida que la misma tendrá y el tipo de operación que la representa (intercambio de calor, contacto de corrientes con distintas fases, intercambio de calor con cambio y separación de fases, destilación, condensación, reacciones, etc.).

Se describe a continuación el ejemplo de una etapa de calentamiento por medio de vapor de alta presión con cambio de fase del lado aceite.

5.2.1 Etapa de calentamiento final en la columna mediante vapor de alta presión

En la construcción de la etapa de calentamiento final se definen las conexiones de entrada: una conexión para el vapor saturado de calentamiento de alta presión (2), una conexión para la entrada del aceite proveniente de la etapa de recuperación de calor (1), una entrada para el vapor de agitación (3) y las conexiones de salida: una salida para el condensado de vapor de calentamiento (2), una salida para el vapor de agitación y los volátiles vaporizados (3), una salida para el aceite (1) según se indica en la figura 5.18.

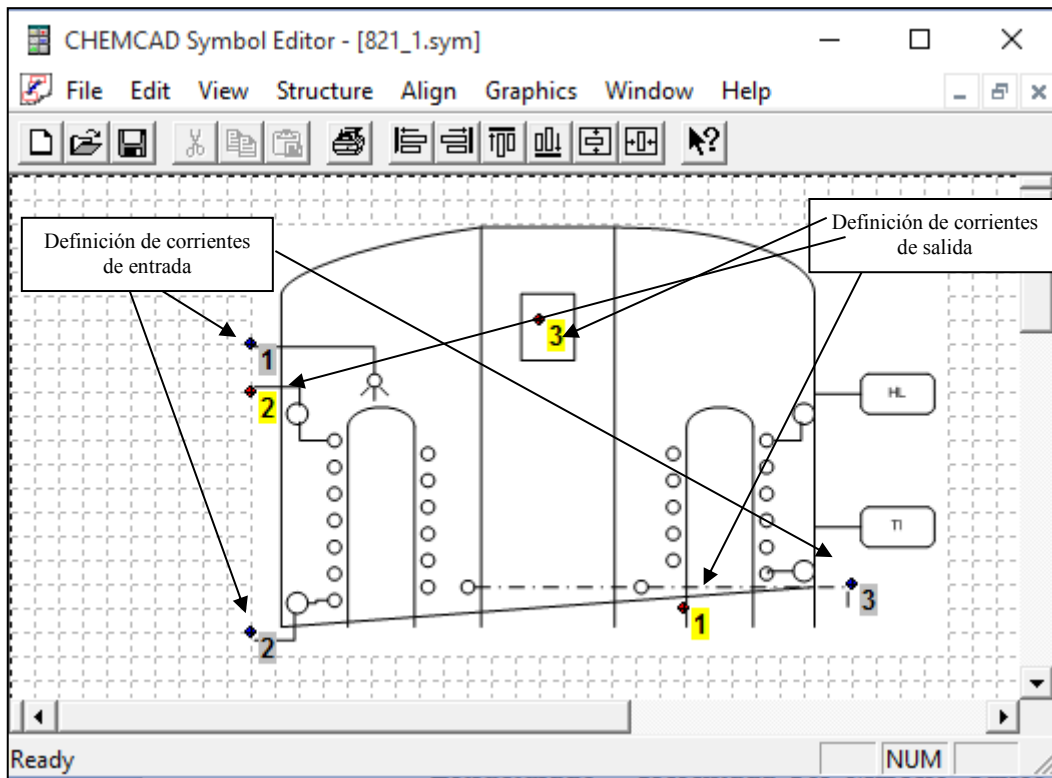


Figura 5.18 Creación de etapa de calentamiento final. Conexiones para corrientes entrada y salida

Luego se define el tipo de operación unitaria, que en este caso se selecciona como una etapa de calentamiento con separación de fases liquido vapor del lado del fluido frio, tal como se muestra en la figura 5.19.

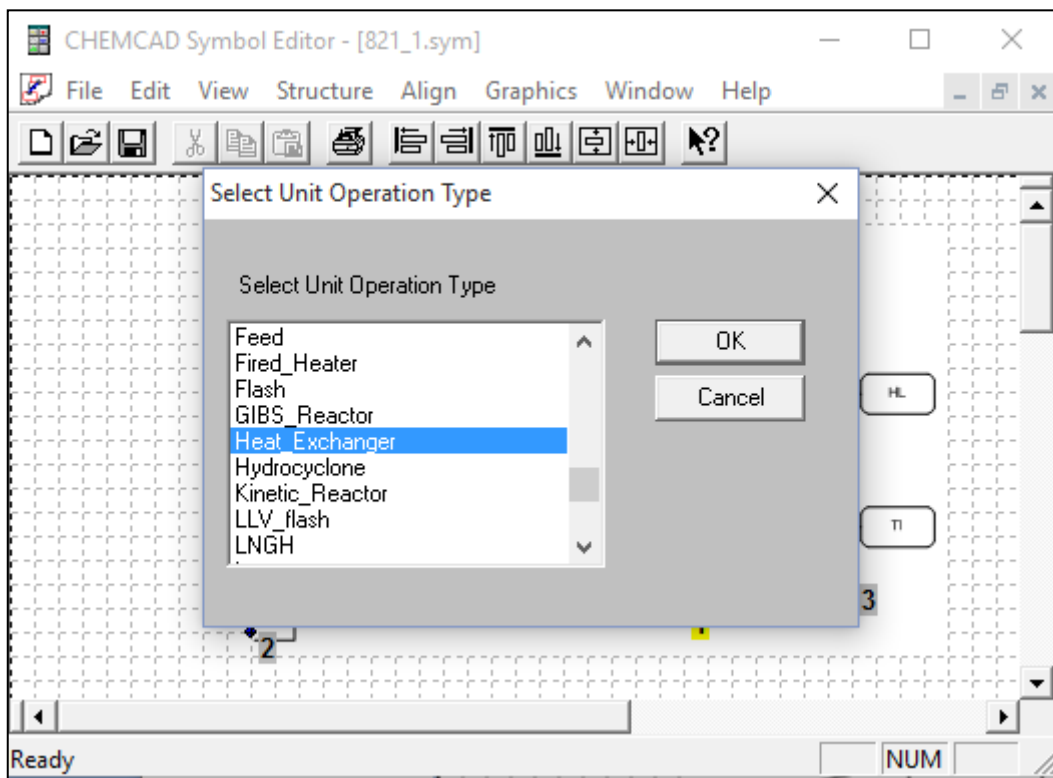


Figura 5.19 Selección del tipo de operación unitaria

5.2.2 Etapa de inyección de vapor de stripping

Al igual que en la construcción de la etapa de calentamiento final, para la construcción de la bandeja de inyección de vapor de stripping, se definen las conexiones de entrada (una conexión para la inyección de vapor de stripping (1), una conexión para la entrada del aceite proveniente del relleno estructurado (2)) y las conexiones de salida (una salida para la inyección de vapor y los volátiles vaporizados (1), una salida para el aceite (2)) según se indica en la figura 5.20.

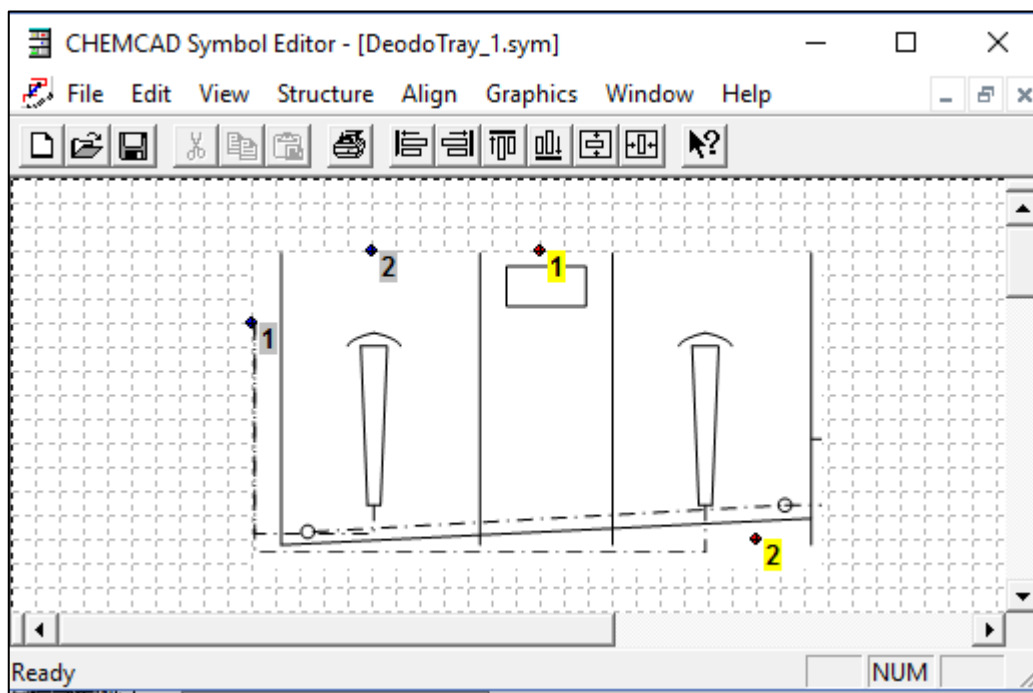


Figura 5.20 Creación de bandeja de inyección de vapor de stripping. Conexiones para corrientes entrada y salida

Luego se define el tipo de operación unitaria, que en este caso se selecciona como una etapa flash de equilibrio liquido-vapor, tal como se muestra en la figura 5.21.

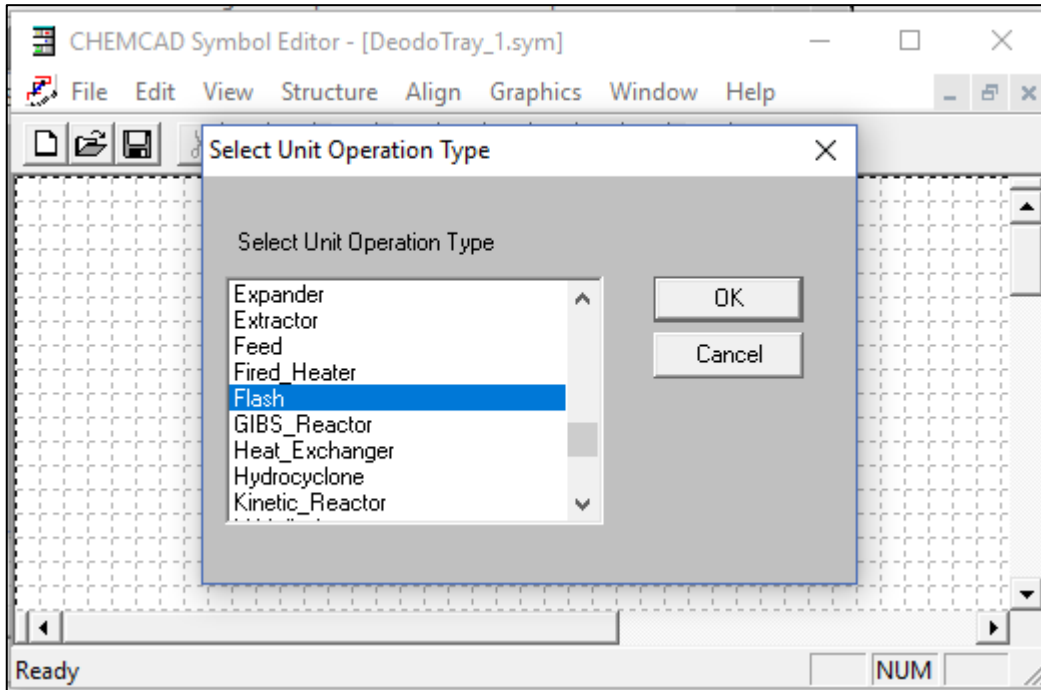


Figura 5.21 Selección del tipo de operación unitaria

5.2.3 Construcción de la columna de desodorización

La columna de desodorización como un equipo completo en donde se llevan a cabo las distintas operaciones no existe como tal en la biblioteca de operaciones unitarias del ChemCAD, es por ello que se construyó como parte de la implementación del modelo en el ChemCAD la columna completa considerando cada una de las etapas e interconectando cada corriente (ya sea una corriente real, es decir una cañería) o ficticia (en términos de que en la realidad no corresponde a una cañería), ya sea una líquida o gaseosa, entre cada una de las etapas que constituyen la columna.

A continuación se describe la construcción de la columna utilizada para el estudio de caso 2 que se verá en el capítulo 6.2.

Tal como se muestra en la figura 5.22, a la izquierda se esquematiza una columna de stripping (desodorización) con cada una de sus etapas y a la derecha la operación unitaria análoga representada en la construcción de la misma columna en el ChemCAD. Estas etapas, modeladas individualmente, están unidas entre sí por líneas que representan las corrientes de líquido y vapor intervinientes en cada operación (etapa), indicando también las operaciones para modelar las reacciones que ocurren en fase vapor mencionadas en el ítem 4.3.5.

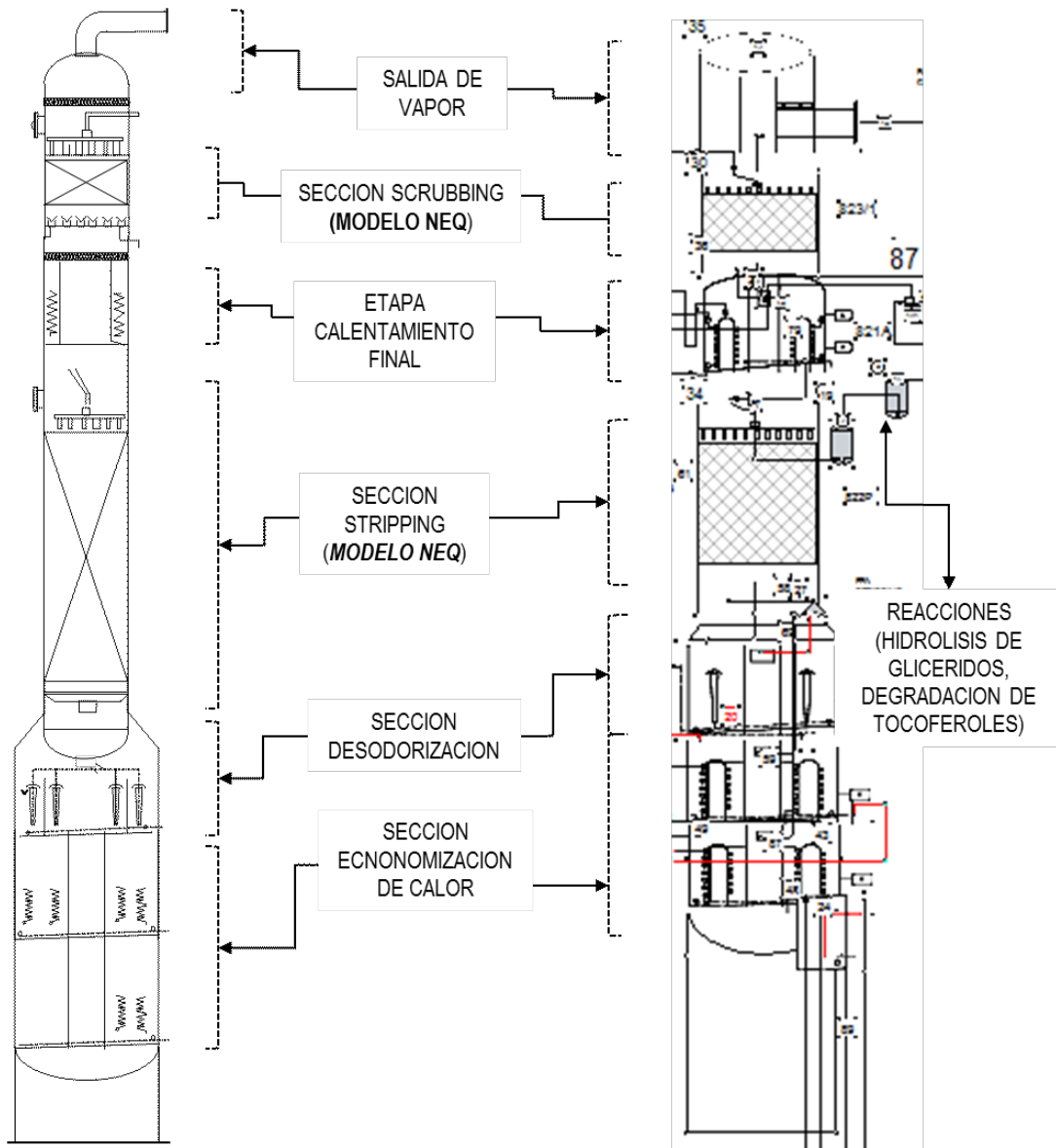


Figura 5.22 Construcción de la columna de desodorización en ChemCAD

Por ejemplo, en la figura 5.23 se muestran las corrientes de interconexión de la sección de stripping con la etapa final de calentamiento en donde la línea ingresante representa el aceite que rebalsa hacia el distribuidor de líquido ubicado al tope del relleno estructurado y la corriente saliente representa la corriente gaseosa que sale del tope del relleno. Lo mismo sucede con las conexiones con la etapa de inyección de vapor de stripping.

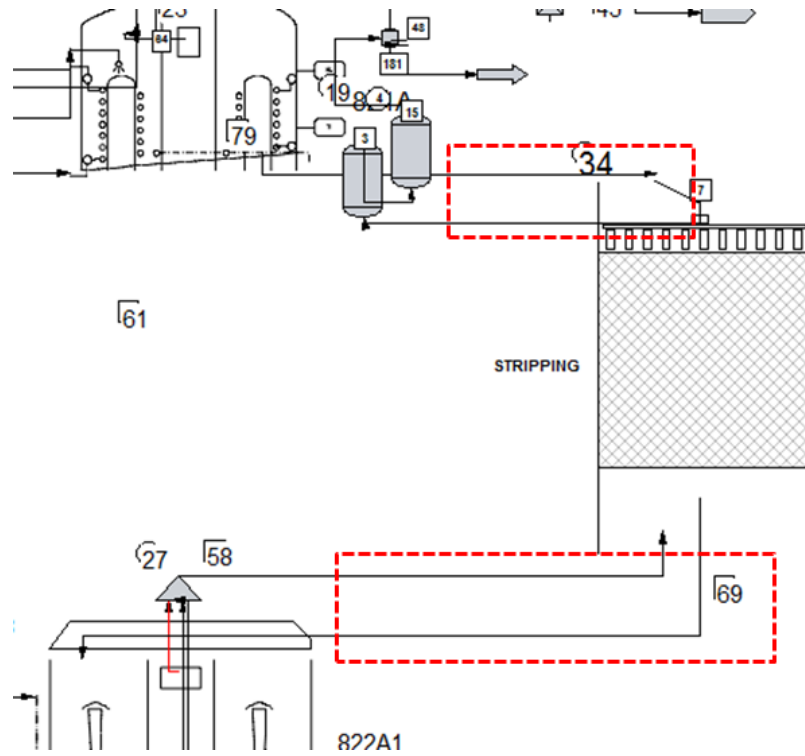


Figura 5.23 Ejemplo de interconexión de etapas de la columna de desodorización

Para el caso particular de las secciones de stripping y scrubbing en donde se emplea el modelo en no equilibrio, se deben seleccionar los modelos a emplear para la transferencia de masa y caída de presión junto con las características del relleno estructurado (tipo, altura y diámetro). Figuras 5.24 y 5.25., al seleccionar el método de cálculo por transferencia de masa (en el simulador “packed column mass transfer”) por defecto el método utiliza el cálculo de coeficientes de difusión de Maxwell Stefan y las correlación empíricas según (Wilke & Chang, 1955) y (Wilke & Lee, 1955), para calcular los pares de coeficientes de difusión usados en la matriz de los coeficientes globales de transferencia de masa (Figuras 5.24 y 5.25).

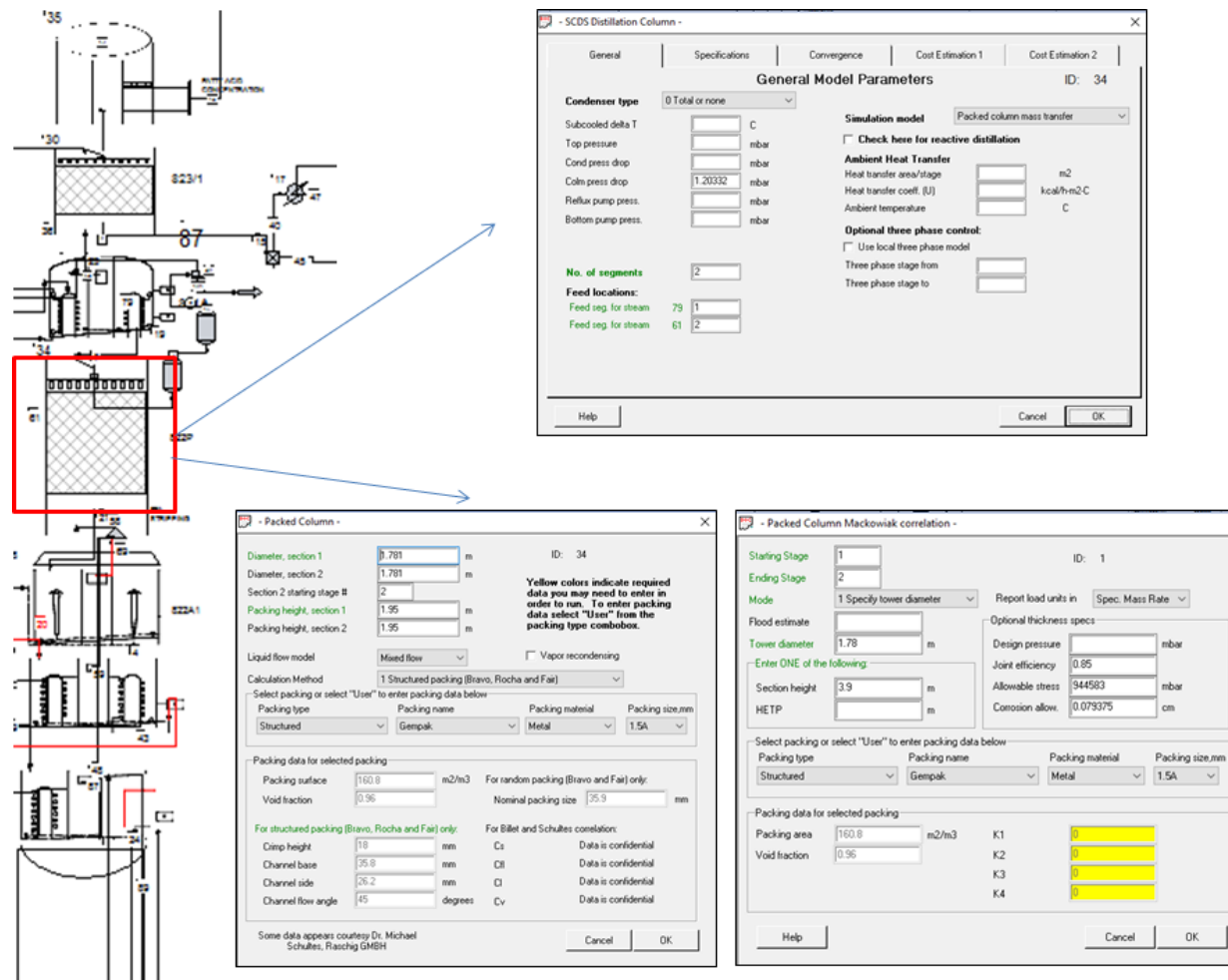
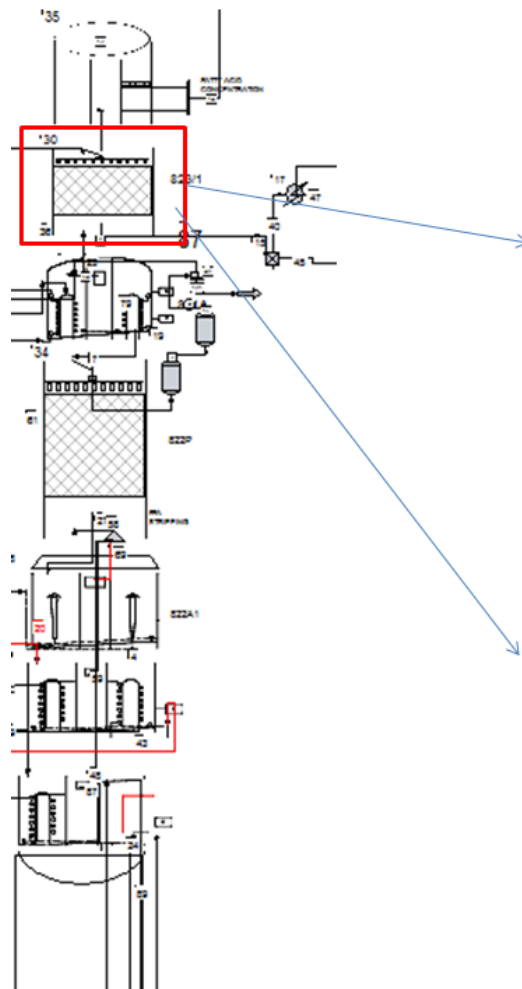


Figura 5.24 Ingreso de modelos de transferencia y caída de presión para stripping



- Packed Column - ID: 30

Diameter, section 1: 1.8 m
 Diameter, section 2: 1.8 m
 Section 2 starting stage #: 2
 Packing height, section 1: 0.65 m
 Packing height, section 2: 0.65 m

Liquid flow model: Mixed flow Vapor recondensing

Calculation Method: 1 Structured packing (Bravo, Rocha and Fai)

Select packing or select "User" to enter packing data below

Packing type	Packing name	Packing material	Packing size,mm
Structured	Gempak	Metal	1.5A

Packing data for selected packing

Packing surface	Void fraction	For random packing (Bravo and Fai) only:
160.8 m ² /m ³	0.96	Nominal packing size: 35.9 mm

For structured packing (Bravo, Rocha and Fai) only:

Channel height	Channel base	Channel side	Channel flow angle
18 mm	35.8 mm	26.2 mm	45 degrees

For Billet and Schultes correlation:

Cs	Cil	Ci	Cv
Data is confidential	Data is confidential	Data is confidential	Data is confidential

Some data appears courtesy Dr. Michael Schultes, Raschig GMBH

Cancel OK

- Packed Column Mackowiak correlation - ID: 1

Starting Stage: 1
 Ending Stage: 2
 Mode: 1 Specify tower diameter

Flood estimate: Tower diameter: 1.8 m

Enter ONE of the following:

Section height	HETP
1.3 m	m

Optional thickness specs:

Design pressure	Joint efficiency	Allowable stress	Corrosion allow.
mbar	0.85	944583 mbar	0.079375 cm

Select packing or select "User" to enter packing data below

Packing type	Packing name	Packing material	Packing size,mm
Structured	Gempak	Metal	1.5A

Packing data for selected packing

Packing area	Void fraction	K1	K2	K3	K4
160.8 m ² /m ³	0.96	0	0	0	0

Help Cancel OK

Figura 5.25 Ingreso de modelos de transferencia y caída de presión para scrubbing

6 Simulación de procesos. Estudios de caso

A continuación se implementa el modelo propuesto en la tesis a través de dos estudios de caso (un proceso de desodorización y stripping de aceite de palma, y un proceso de desodorización de aceite de soja).

A los efectos de utilizar unidades de medida usuales para la industria, se usa en lugar de las unidades del sistema internacional a aquellas típicas para referirse a cada una de las variables de proceso y parámetros de calidad del aceite, según describe en la tabla 6.1

Tabla 6.1 Unidades típicamente usadas en la industria para las variables de proceso

Temperatura	°C
Presión	mbar
Flujo entálpico	kcal h ⁻¹
Fracción molar vapor	-
Caudal molar total	kmol h ⁻¹
Caudal másico total	kg h ⁻¹
Caudal total volumétrico del líquido	m ³ h ⁻¹
Caudal total volumétrico del vapor	m ³ h ⁻¹
Composición másica	% masa

6.1 Estudio de caso 1: Refinación física y desodorización de aceite de palma blanqueado

En este caso, vamos a ver la implementación de la simulación de procesos aplicando el modelo teórico de la presente tesis de una planta real de refinación física y desodorización de aceite de palma blanqueado, para lo cual se presentarán los análisis de laboratorio de la composición del aceite de entrada, del aceite de salida y del destilado, en conjunto con las condiciones de proceso contemporáneas a esas muestras.

Los objetivos principales de este caso de estudio serán:

- ✓ Construir el modelo de simulación de proceso (PSM)
- ✓ Ejecutar la simulación considerando la composición real del aceite de palma blanqueado de ingreso a la columna de stripping y las condiciones reales de stripping de la columna.
- ✓ Validar el modelo de simulación, comparando los resultados obtenidos para las corrientes de salida (aceite desodorizado y destilado) de la simulación contra los análisis de laboratorio de las mismas corrientes de proceso.
- ✓ Identificar las variables de decisión del proceso.
- ✓ Ejecutar estudios de sensibilidad para observar el impacto de estas variables (variables independientes) sobre parámetros de calidad clave (variables dependientes).
- ✓ Mostrar los resultados en distintos formatos para posterior análisis.

6.1.1 Breve descripción del proceso

El aceite de palma blanqueado ingresa al compartimiento de deshumidificado (tanque flash) del fondo de la columna a 100 °C con el objeto de remover compuestos incondensables (principalmente aire) y humedad.

Luego el aceite ya desaireado es bombeado a la columna de stripping. Previamente es enviado a una etapa de recuperación de energía con el objeto de intercambiar calor con el aceite desodorizado de salida de la columna. Posteriormente, el aceite blanqueado ingresa a la etapa de calentamiento final, para alcanzar la temperatura de stripping (255-260 °C) previo a ingresar a la columna.

Luego de alcanzar la temperatura de stripping, el aceite es alimentado a la sección de stripping de la columna la cual opera bajo una presión de vacío reducida (2-3 mbar), donde los ácidos grasos libres son removidos del aceite usando vapor de stripping, en contra corriente a lo largo del relleno estructurado.

El destilado de la corriente de vapor de salida de la sección de stripping es condensado y colectado en la sección de scrubbing, mientras que el aceite de salida del stripping es transferido por gravedad a las bandejas de inyección de vapor de stripping. En esta sección, el aceite fluye por gravedad a través de una serie de bandejas, donde el vapor de stripping es inyectado tanto a través de bombas mammoth como mediante anillos de burbujeo.

Superada la etapa de desodorización, el aceite cede calor en las bandejas de recuperación de energía y finalmente es enfriado mediante agua de enfriamiento hasta una temperatura adecuada de almacenaje.

En la figura 6.1, se muestra el diagrama de flujo del proceso (PFD), indicando las operaciones unitarias del mismo y sus corrientes principales.

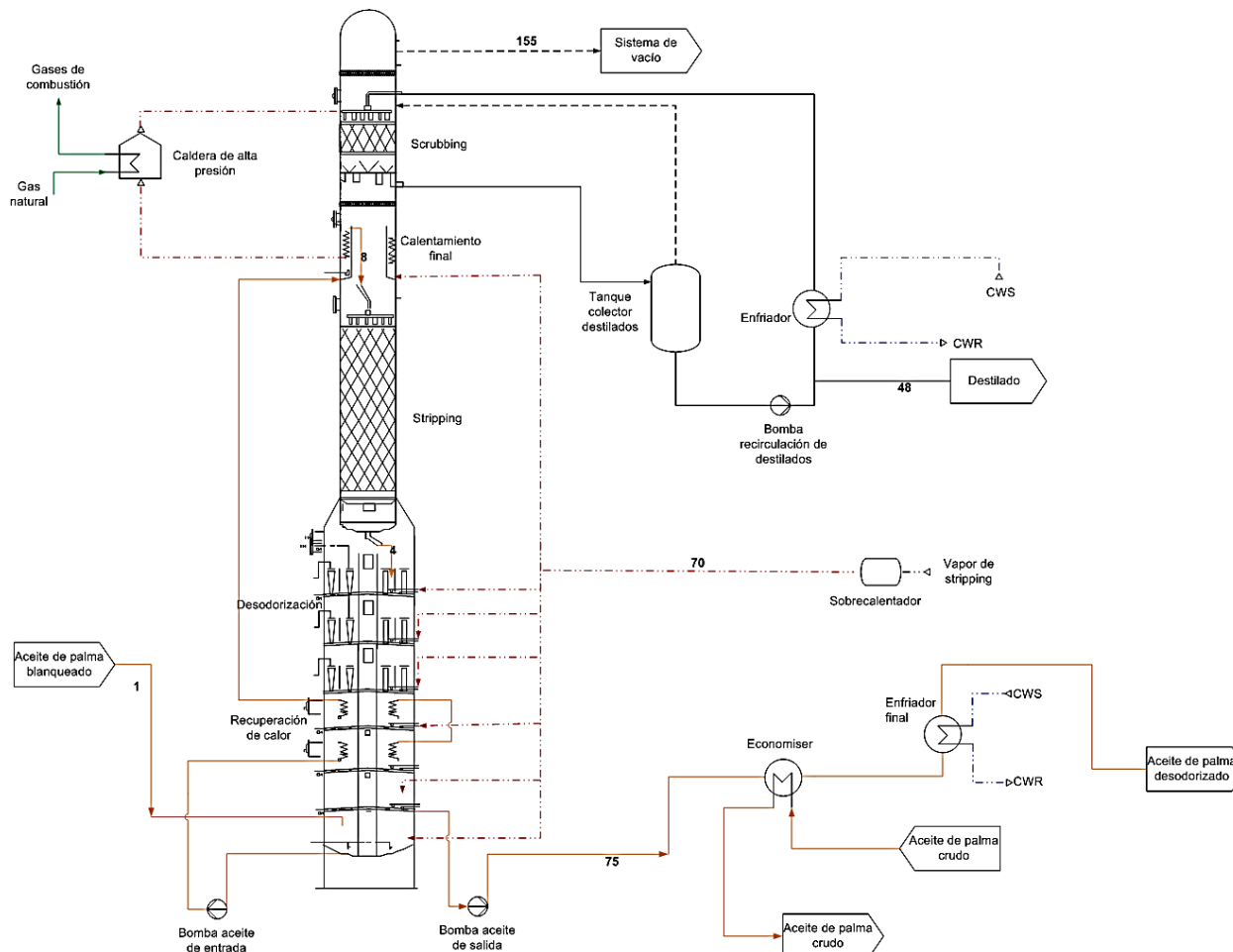


Figura 6.1 Diagrama de Flujo de Proceso (PFD). Estudio de caso 1

6.1.2 Condiciones de proceso. Simulación de procesos. Resultados

El objetivo de una planta de desodorización de aceite es lograr una concentración residual de ácidos grasos libres menor a un valor determinado. Para el aceite de palma, este valor se expresa en términos de ácido palmítico y es de 0,05 % expresado en fracción másica obtenido por titulación.

Para la simulación, cuyo esquema se presenta en la figura 6.2, se consideran las siguientes condiciones de procesos:

Tabla 6.2 Condiciones de proceso. Estudio de caso 1

Variable de proceso	Valor	Unidad
Caudal másico aceite de entrada	61000	kg h ⁻¹
Temperatura aceite de entrada	103	°C
Temperatura de stripping	262,8	°C
Vacío de stripping (en la salida de gases)	2,0	mbar a
Caudal másico total de vapor de stripping	244	kg h ⁻¹
Temperatura de vapor de calentamiento	275	°C
Temperatura de entrada condensación destilado	50	°C

En la tabla 6.3 se describen las características del relleno de las secciones de stripping y scrubbing.

Tablas 6.3 Características de rellenos estructurados. Estudio de caso 1

Parámetro geométrico	Unidad	Relleno estructurado de la sección de stripping	Relleno estructurado de la sección de scrubbing
Modelo de relleno		Mellapack Plus 250.Y	Mellapack Plus 250.X
Diámetro	mm	3100	3100
Altura	mm	3888	1334
Fracción hueca	m ³ m ⁻³	0,988	0,988
Área específica	m ² m ⁻³	252	250

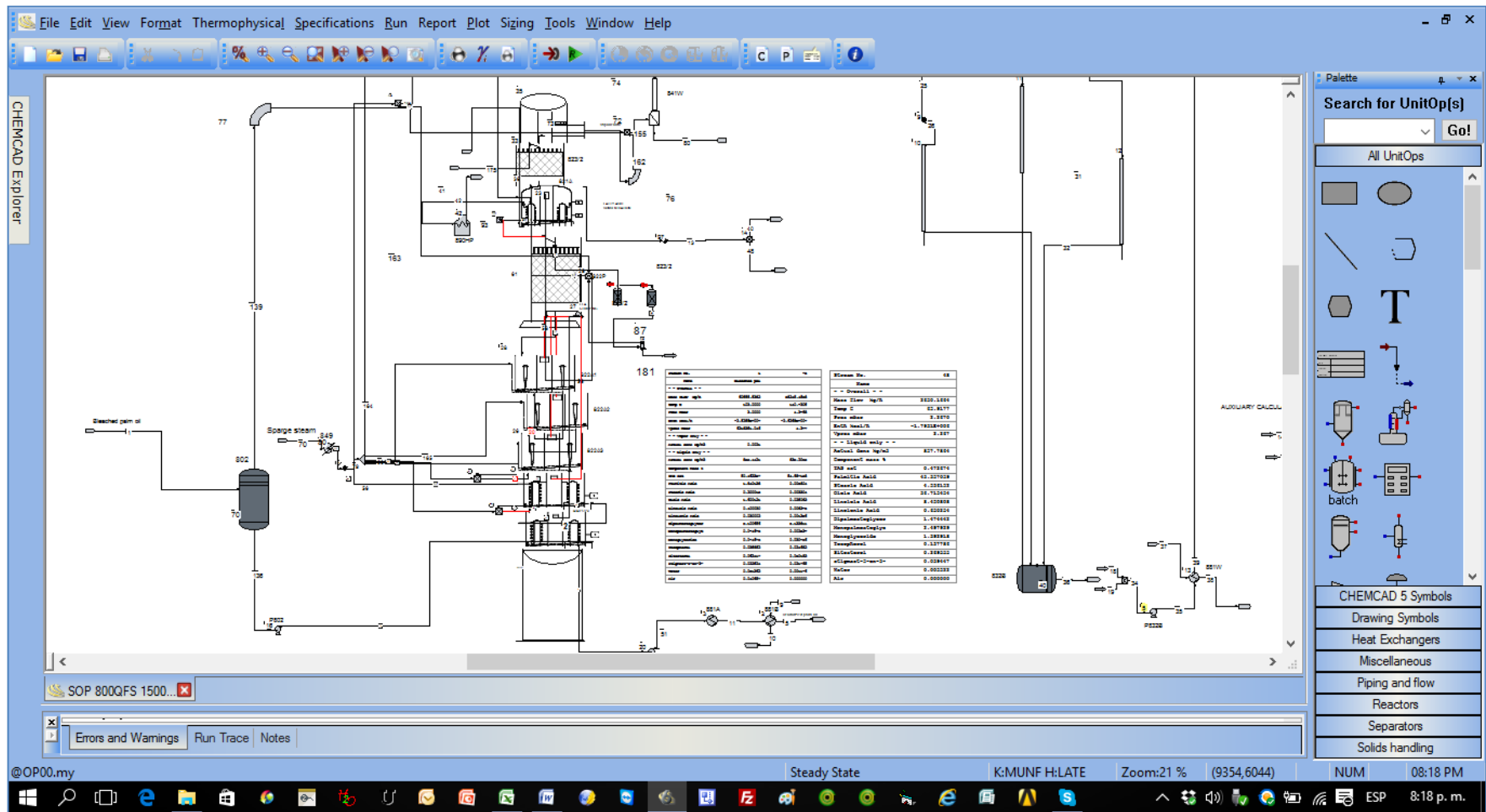


Figura 6.2 Modelo de Simulación de Procesos. Estudio de caso 1

Una vez modelado el proceso, se ejecutarán distintos estudios de sensibilidad con el objeto de estudiar el impacto de las condiciones de proceso (vacío, temperatura de stripping y caudal másico de vapor de stripping) sobre los parámetros de calidad de las corrientes de salida.

Tabla 6.4 Análisis de laboratorio, estudio de caso 1

Compuesto	Aceite de palma blanqueado	Aceite de palma desodorizado	Destilado
AGL (% como palmítico)	3,87	0,04	87,00
AGL por CG (% masa)	4,08	-	93,77
Monoglicéridos (% masa)	0,15	0,02	3,86
Diglicéridos (% masa)	5,11	5,27	1,65
Triglicéridos (% masa)	90,44	94,53	0,19
Tocoferoles /tocotrienoles (% masa)	0,04	0,03	0,14
Esteroles (% masa)	0,08	0,07	0,34
Suma (% masa)	100,00	100	100,00

CG: cromatografía gaseosa

Dado que la determinación de ácidos grasos libres por titulación expresa el resultado como ácido palmítico, a los efectos de considerar una composición más real, en la simulación se considerarán los cinco (5) ácidos grasos principales encontrados en el triglicérido del aceite de palma, los cuales son: ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico.

De este modo, y teniendo en cuenta la relación de peso molecular de cada ácido graso respecto a palmítico, se puede calcular la composición individual de estos ácidos grasos individuales. El proceso inverso de cálculo también es válido.

En la tabla 6.5 se muestra como ejemplo, la composición de los ácidos grasos libres en el aceite de entrada según los ácidos grasos individuales y su expresión como ácido palmítico.

Tablas 6.5 Cálculo teórico de ácidos grasos estudio de caso 2

Ácido graso	Composición ácida en aceite	Peso molecular	Composición AGL individual en aceite	Composición AGL en aceite como palmítico
	% masa		% masa	% masa
Ácido palmítico	42,6	256,0	1,84	1,84
Ácido esteárico	5,4	282,5	0,21	0,18
Ácido oleico	40,7	284,5	1,60	1,45
Ácido linoleico	10,4	280,5	0,40	0,37
Ácido linolénico	0,9	278,5	0,03	0,03
Total	100		4,08	3,87

En el siguiente Diagrama de Flujo Simplificado (SFD) (figura 6.3), se muestran los resultados de la corrida de simulación del modelo de proceso construido, en donde se consideran las corrientes principales de entrada y salida, detallando los valores de procesos principales y la composición másica.

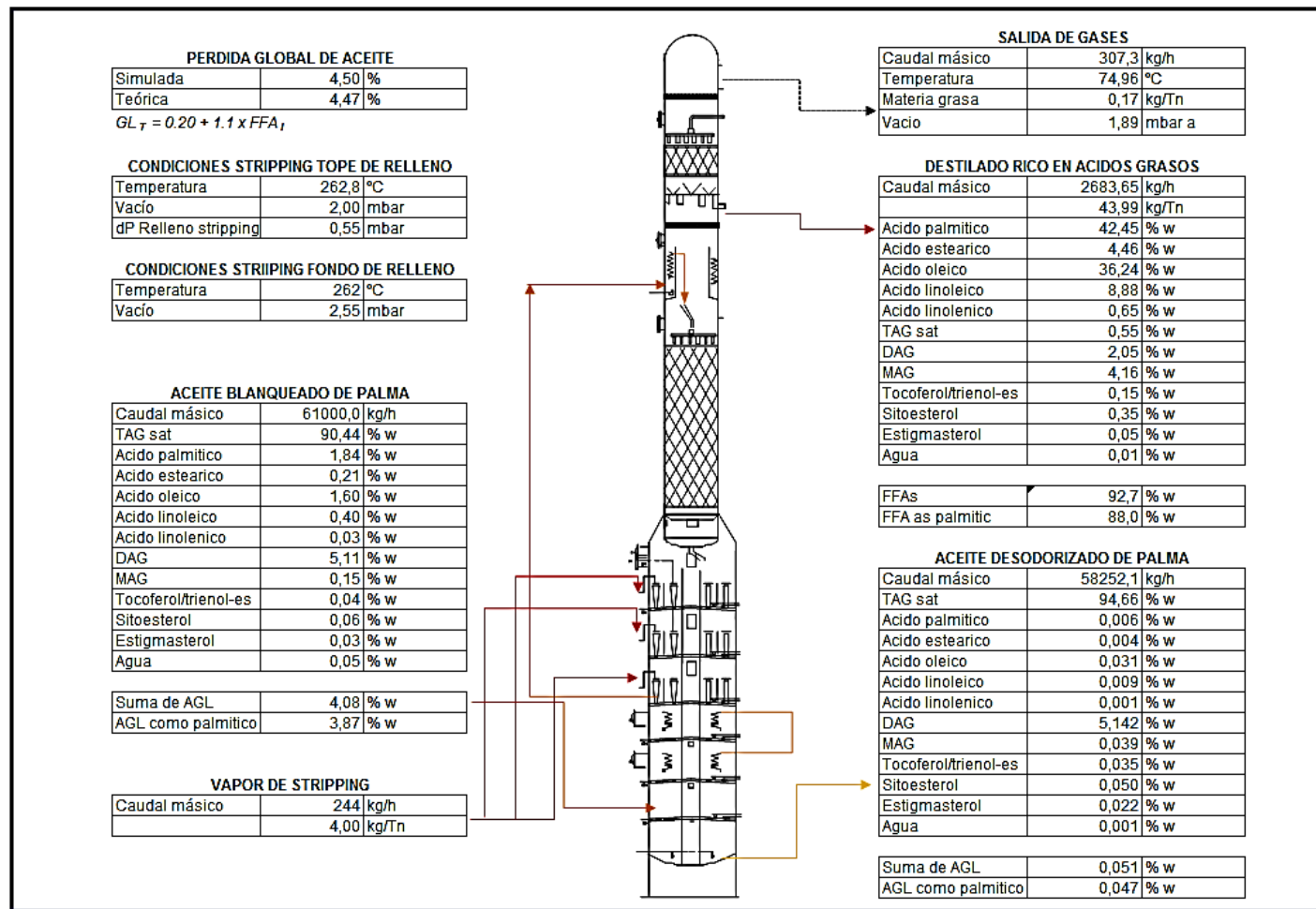


Figura 6.3 Diagrama Simplificado de Procesos. Estudio de caso 1

En la tabla 6.6, se detallan los resultados de los balances de masa y energía más completa.

Tabla 6.6 Datos de proceso simulación. Estudio de caso 1

Variables		1	70	75	48	155
		Aceite de palma entrada	Vapor de stripping	Aceite de palma desodorizado	Destilado	Vapor de salida
Temperatura	°C	103,0	111,38	139,59	50,85	74,95
Presión	mbar	3,00	1500	3,33	2,06	1,89
Flujo entálpico	kcal h ⁻¹	-29294598	-772861	-28000000	-1841118	-874326
Fracción molar vapor		0,031	1	0	0	0,99
Caudal molar total	kmol h ⁻¹	81,70	15,54	69,65	9,71	16,00
Caudal másico total	kg h ⁻¹	61000,0	244,0	58252,1	2683,65	307,33
Caudal total volumétrico del líquido	m ³ h ⁻¹	68,32	-	65,22	3,02	-
Caudal total volumétrico del vapor	m ³ h ⁻¹	-	303,57	-	-	358,81
Composición másica						
TAG	% masa	90,44	0,00	94,664	0,54	0,12
DAG	% masa	5,11	0,00	5,142	2,05	0,24
MAG (monopalmitin)	% masa	0,07	0,00	0,003	2,65	0,12
MAG (monoolein)	% masa	0,08	0,00	0,036	1,60	0,08
Acido palmítico	% masa	1,84	0,00	0,006	42,41	1,05
Acido esteárico	% masa	0,21	0,00	0,004	4,46	0,16
Ácido oleico	% masa	1,60	0,00	0,031	36,21	1,18
Ácido linoleico	% masa	0,40	0,00	0,009	8,88	0,29
Ácido linolénico	% masa	0,03	0,00	0,001	0,65	0,02
Sitoesterol	% masa	0,06	0,00	0,050	0,35	0,03
Estigmasterol	% masa	0,03	0,00	0,022	0,05	0,00
Tocoferol/tocotrienol	% masa	0,04	0,00	0,035	0,14	0,00
Agua	% masa	0,05	100,00	0,001	0,01	88,60
Aire	% masa	0,04	0,00	0,000	0,00	8,83

Tabla 6.7 Composición de corrientes principales de simulación. Estudio de caso 1

Compuesto		Aceite de palma blanqueado	Aceite de palma desodorizado	Destilado
AGL por CG	% masa	4,08	0,051	92,7
Monoglicéridos	% masa	0,15	0,039	4,16
Diglicéridos	% masa	5,11	5,14	2,05
Triglicéridos	% masa	90,44	94,66	0,55
Tocoferoles /tocotrienoles	% masa	0,04	0,03	0,15
Esteroles	% masa	0,09	0,07	0,40

Se puede comparar y observar en la tabla 6.8 que los resultados obtenidos en la simulación de validación con las condiciones de procesos y la composición de la corriente de aceite de palma ingresante, poseen una mínima diferencia frente a los valores reales de análisis de laboratorio consignados en la Tabla 6.4.

Tabla 6.8 Comparativa de resultados. Planta real vs. Simulación

Compuesto	Aceite de palma blanqueado	Aceite de palma desodorizado		Destilado	
		Real/Simulado	Real	Sim	Real
AGL por titulación como palmítico(% masa)	3,87	0,04	0,047	87,0	88,0
AGL por CG (% masa)	4,08	-	0,051	93,77	92,7
Monoglicéridos (% masa)	0,15	0,02	0,039	3,86	4,16
Diglicéridos (% masa)	5,11	5,27	5,142	1,65	2,05
Triglicéridos (% masa)	90,44	94,53	94,66	0,19	0,55
Tocoferoles /tocotrienoles (% masa)	0,04	0,03	0,035	0,14	0,15
Esteroles (% masa)	0,09	0,07	0,072	0,34	0,40

Vale la pena mencionar aquí una primera observación de estos resultados.

Generalmente, una fórmula práctica/empírica dada por los proveedores de plantas de desodorización es expresar las pérdidas globales de aceite (PGA) del aceite ingresante según la siguiente fórmula:

$$PGA \leq 0,20 + 1,1 \times (AGL_{In}) \quad (90)$$

PGA = Pérdida global de aceite (%)

AGL_{in} = concentración de ácidos grasos libres en aceite de entrada (% masa)

En este estudio de caso, la concentración de ácidos grasos libres en el aceite de entrada, expresado como ácido palmítico, es 3,87 % en peso, el cual, aplicando la fórmula empírica da un valor de pérdida global de 4,46 % como se detalla a continuación.

Haciendo un balance de masa global entre las corrientes másicas de entrada y salida, basado en los resultados de la simulación, vemos que el valor de la pérdida global de aceite es, para este caso, 4,50 % masa (ver resultados en el diagrama de flujo simplificado de la figura 6.3), valor que es muy cercano al de la fórmula empírica (ecuación 90) utilizada en planta industrial (4,46 %) para el aceite procesado en este caso.

$$PGA_{SIM} = \frac{61000,0 - 58252,1}{61000,0} * 100 = 4,50 \%$$

$$PGA_{EXP} = 0,20 \% + 1,1 * (3,87 \%) = 4,46 \%$$

Por otro lado, haciendo un balance de masa global para la sumatoria de los ácidos grasos libres en base a los resultados detallados en la tabla 6.6, se puede observar el efecto de hidrólisis evidenciado por la mayor cantidad de ácidos grasos presentes en el destilado, según se muestra a continuación.

Balance de ácidos grasos libres

Aceite de entrada = 2482,7 kg h⁻¹

Aceite de salida = 29,12 kg h⁻¹

Destilado = 2485,32 kg h⁻¹

Gases de salida de columna = 8,29 kg h⁻¹

Balance (aumento de AGL por hidrólisis de glicéridos) =

= AGL en corrientes de salida – AGL en corrientes de entrada = + 40,05 kg h⁻¹

Este valor representa un 0,065 % del caudal másico de caudal de aceite de entrada.

6.1.3 Análisis de sensibilidad

Ahora que el Modelo de Simulación de Proceso (PSM) ya fue validado, se explorará el impacto de las variables de proceso (vacío de stripping, temperatura de stripping y caudal másico de vapor de stripping) sobre el valor residual de ácidos grasos libres del aceite de palma desodorizado.

6.1.3.1 Análisis de Sensibilidad 1 (AS1)

En este primer Análisis de Sensibilidad, se explora cómo es el impacto del caudal másico de vapor de stripping y la temperatura de stripping, manteniendo la misma calidad de entrada de aceite. La configuración del proceso y de la columna son las mismas, al igual que el vacío en la columna que se mantiene el mismo valor que en la corrida de simulación inicial.

Tabla 6.9 Selección de variables. Sensibilidad 1 del estudio de caso 1

Variables independientes	Temperatura de stripping	°C
	Caudal de vapor de stripping	kg h ⁻¹
Variables dependientes	Concentración de AGL en aceite desodorizado	% masa

En la práctica es preferible operar a temperaturas lo más bajas posibles, con el fin de minimizar la pérdida de carotenoides por craqueo térmico u otras pérdidas que derivan de las altas temperaturas de desodorización. En consecuencia, se considerará en este análisis de sensibilidad, un rango de temperatura de stripping menor al de la simulación de validación.

Dado que se desea por otro lado, mantener una concentración residual máxima (% masa) total de AGL en el aceite desodorizado de 0,05 %, se considerará un rango de caudal de vapor de stripping mayor al correspondiente a la simulación de validación, para contrarrestar el efecto que implica una menor temperatura de stripping en la remoción de compuestos volátiles.

Rango de valores considerado para las variables independientes:

Rango de temperatura de stripping = 252 – 260 °C (con 4 saltos iguales tomando 3 valores intermedios)

Rango de caudal másico de vapor de stripping = 305 – 488 kg h⁻¹ (con 3 saltos iguales tomando 2 valores intermedios).

El procedimiento es cambiar una variable a la vez, y luego correr el modelo de simulación y obtener nuevamente todos los resultados para cada valor de input de las variables, poniendo foco, en este caso, en la concentración residual de ácidos grasos del aceite de palma de salida. Este procedimiento es hecho en forma automática por el programa.

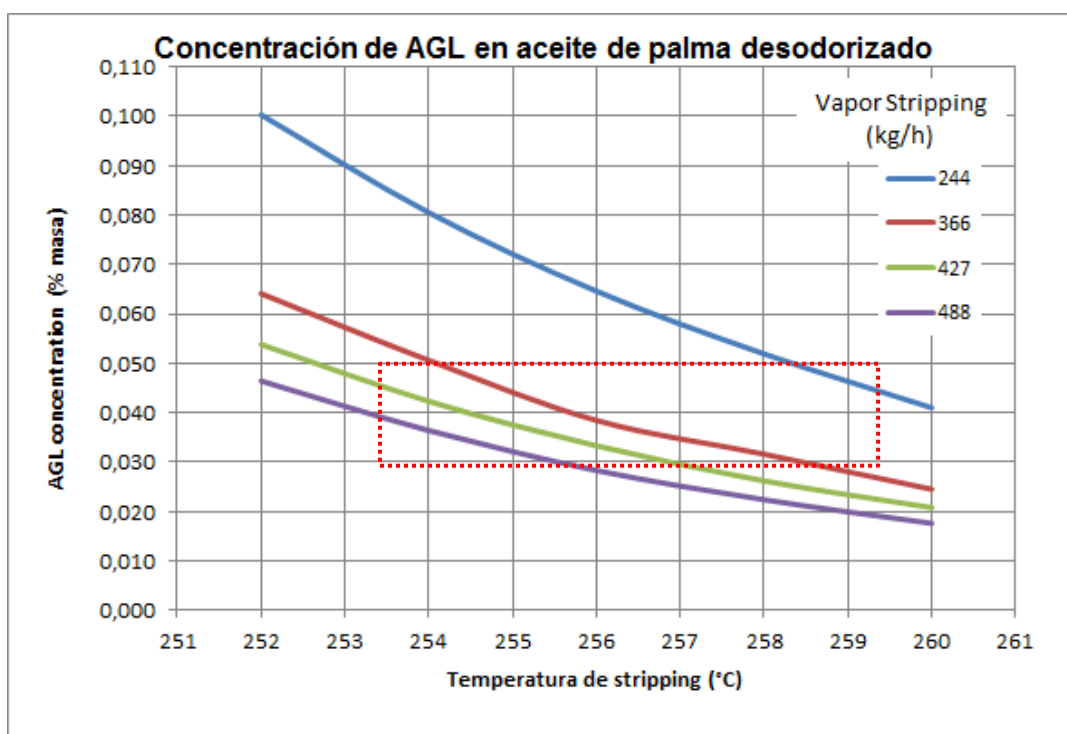
La siguiente tabla muestra los resultados de la composición de ácidos grasos totales (ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico) en el aceite de palma desodorizado (aceite de salida):

Tablas 6.10 Resultados de Sensibilidad 1 estudio de caso 1

Temperatura (°C)	Caudal de vapor de Stripping (kg h ⁻¹)			
	305	366	427	488
252	0,100	0,064	0,054	0,046
254	0,081	0,051	0,042	0,036
256	0,065	0,038	0,033	0,028
258	0,052	0,032	0,026	0,022
260	0,041	0,025	0,021	0,018

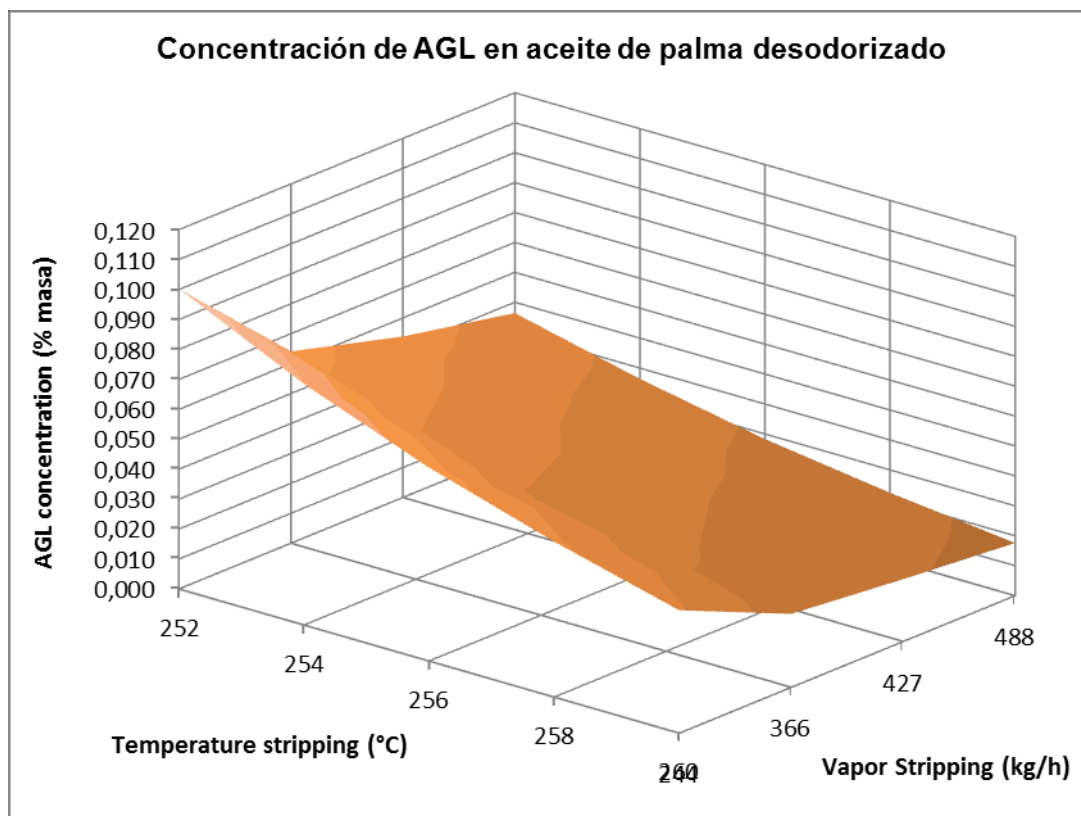
Para una mejor visualización de los resultados, también se representan los resultados de la tabla en gráficos 2D y 3D.

Gráfico 2D



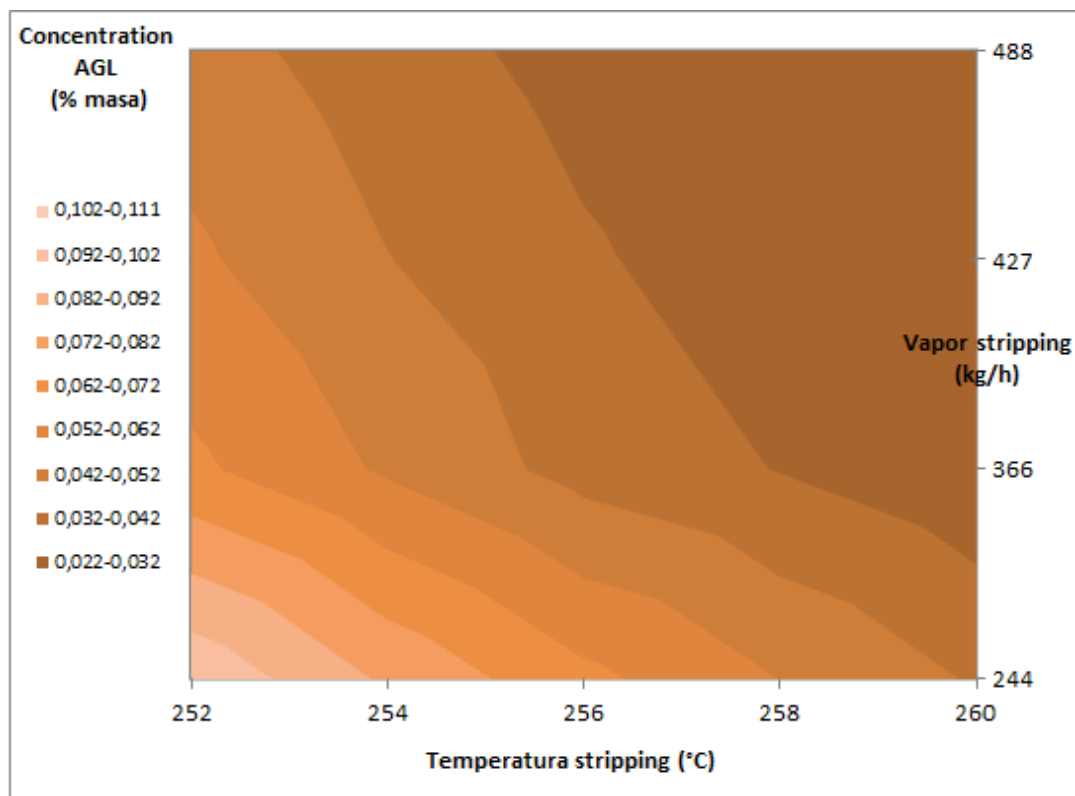
**Figura 6.4 Gráfico 2D de concentración AGL en aceite de palma desodorizado
Análisis de sensibilidad, estudio de caso 1**

Gráfico 3D



**Figura 6.5 Gráfico 3D de concentración AGL en aceite de palma desodorizado
Análisis de sensibilidad, estudio de caso 1**

Curvas de nivel



**Figura 6.6 Curvas de nivel de concentración AGL en aceite de palma desodorizado
Análisis de sensibilidad 1 estudio de caso 1**

Este análisis es muy útil, por ejemplo para determinar el caudal de vapor de stripping necesario a una dada temperatura de stripping, que depende de requerimientos de calidad en el aceite desodorizado, manteniendo el mismo objetivo de valor de concentración máxima residual de ácidos grasos libres en el aceite. Se puede ver, frente a las condiciones de la validación del modelo, que una reducción de aproximadamente 10 °C (252 °C) en la temperatura de stripping requiere un aumento de casi el 100 % (488 kg h⁻¹) del caudal de vapor de stripping, respecto del valor de caudal de vapor de stripping del caso base, para conseguir el mismo valor de concentración másica de ácidos grasos libres en el aceite de palma desodorizado (0,051 %).

6.1.3.2 Análisis de Sensibilidad 2 (AS2)

Ahora, en este segundo Análisis de Sensibilidad, vamos a estudiar el impacto de caudal de vapor de stripping y la presión de stripping, manteniendo la misma calidad del aceite de entrada y la misma temperatura de stripping de la corrida de simulación original (262,8 °C). Tanto el proceso como la configuración de la columna son las mismas.

Se considera un rango de vacío de 1,5 a 3,0 mbar a para observar la variación de concentración másica total de AGL en el aceite desodorizado. Valores menores a 1,5 mbar a en el tope de la columna requeriría un alto consumo de vapor motriz en el sistema de vacío, por eso se considera ese valor mínimo, y un máximo de 3,0 mbar a dado que por

encima de este valor se requeriría un alto consumo de vapor de stripping, lo que implicaría también un alto consumo nuevamente de vapor motriz en el sistema de vacío.

Tablas 6.11 Selección de variables Sensibilidad 2 (AS2) estudio de caso 1

Variables independientes	Presión de stripping	mbar
	Caudal másico de vapor de stripping	kg h ⁻¹
Variable dependiente	Concentración de AGL en el aceite desodorizado	% masa

Rango de valores considerado para las variables independientes:

Rango de presión de stripping= 1,5 – 3,0 mbar (con 3 saltos iguales tomando 2 valores intermedios)

Rango de caudal vapor stripping= 244 – 427 kg/h (con 3 saltos iguales tomando 2 valores intermedios)

El procedimiento, como antes, es cambiar una variable a la vez, y luego correr el modelo de simulación y obtener nuevamente todos los resultados para cada valor de input de las variables.

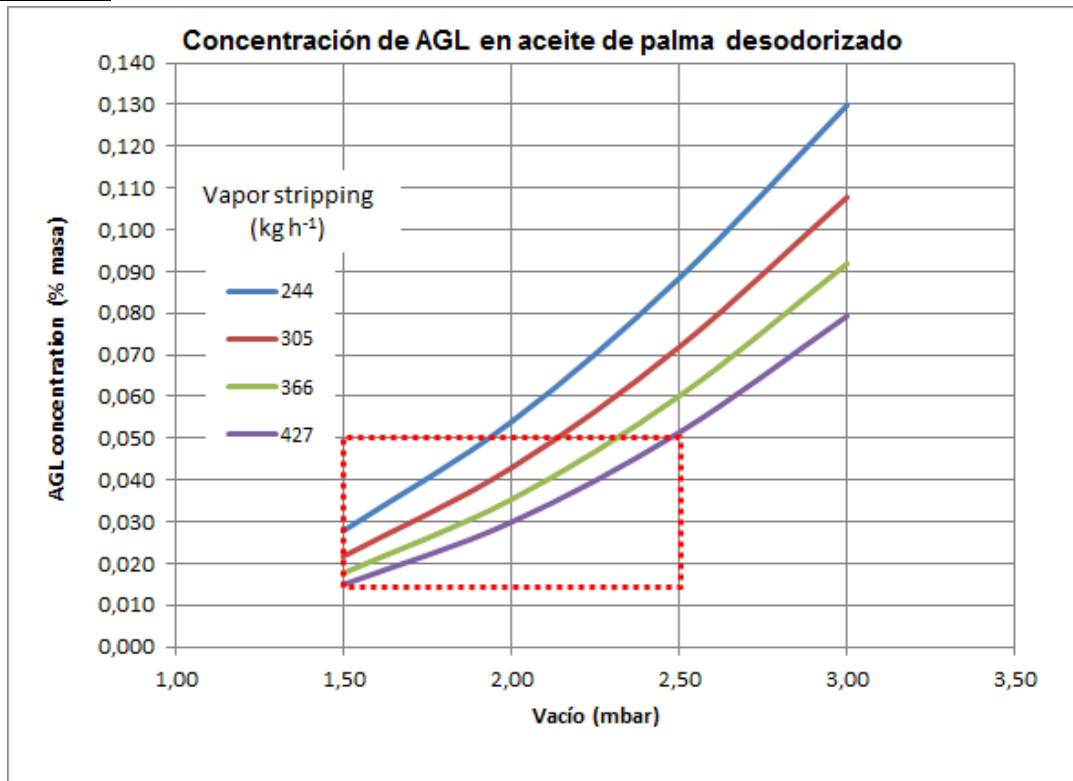
La tabla 6.12 muestra los resultados de la composición de ácidos grasos totales (ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico) en el aceite de palma desodorizado (aceite de salida):

Tabla 6.12 Resultados de Sensibilidad 2 estudio de caso 1

Presión (mbar)	Caudal másico de vapor de stripping (kg h ⁻¹)			
	244	305	366	427
1,5	0,028	0,022	0,018	0,015
2,0	0,054	0,043	0,035	0,030
2,5	0,088	0,072	0,060	0,051
3,0	0,130	0,108	0,092	0,079

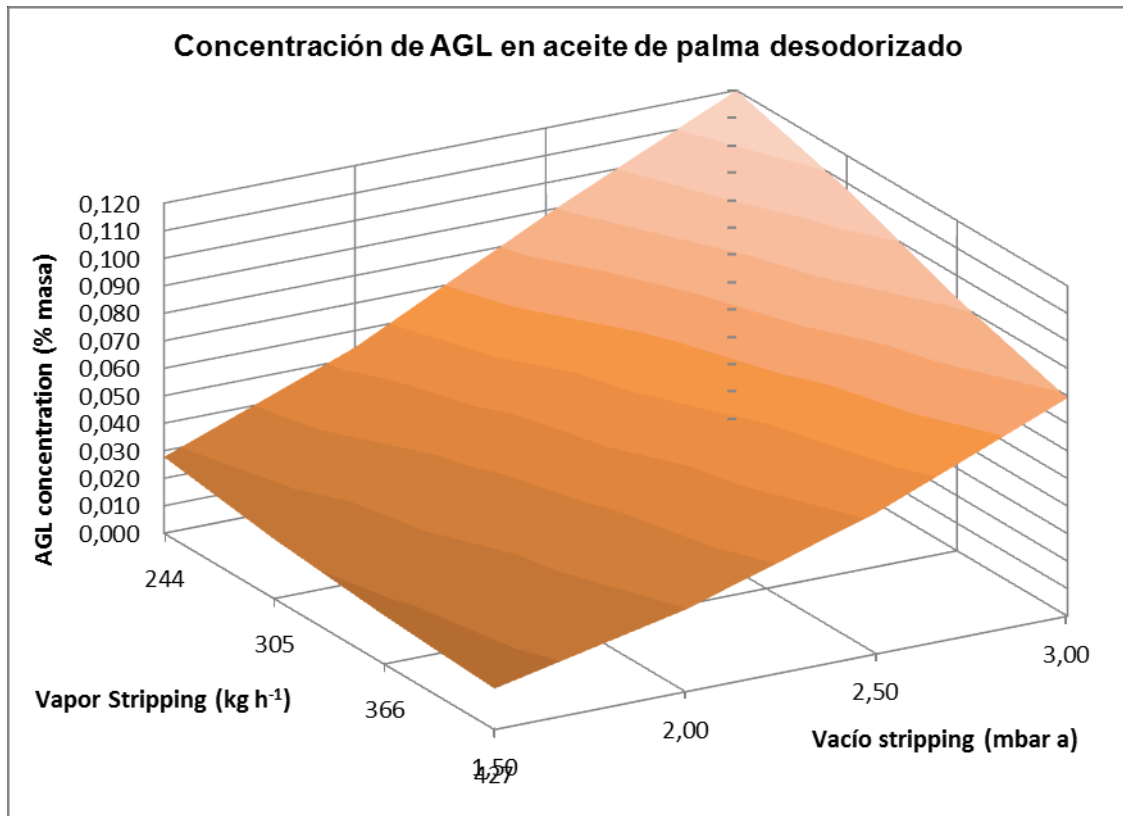
Para una mejor visualización de los resultados, nuevamente se representan los resultados de la tabla en gráficos 2D y 3D.

Gráfico 2D



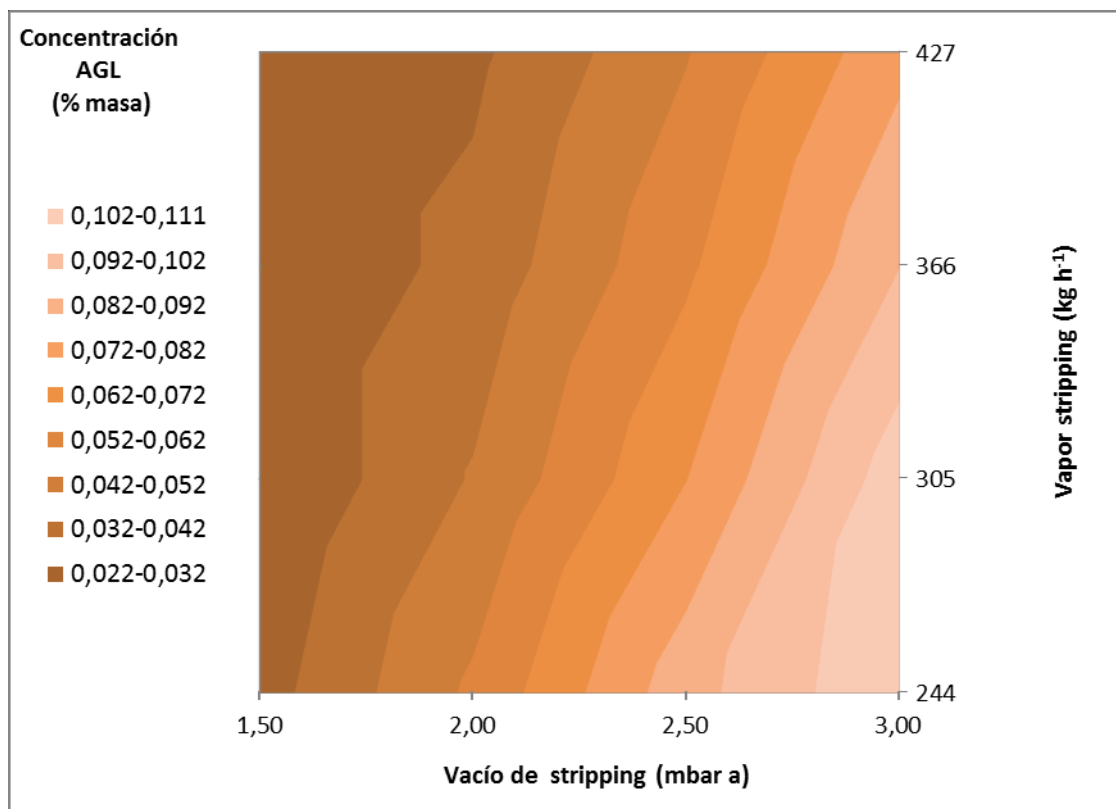
**Figura 6.7 Gráfico 2D de concentración AGL en aceite de palma desodorizado
Análisis de sensibilidad 2 estudio de caso 1**

Gráfico 3D



**Figura 6.8 Gráfico 3D de concentración AGL en aceite de palma desodorizado
Análisis de sensibilidad 2 estudio de caso 1**

Curvas de nivel



**Figura 6.9 Curvas de nivel de concentración AGL en aceite de palma desodorizado
Análisis de sensibilidad 2 estudio de caso 1**

Como se puede observar en la tabla 6.12, la concentración másica (% masa) total de AGL es más sensible a las condiciones de vacío en el tope de la columna que al caudal de vapor de stripping. Por ejemplo considerando como punto de partida una presión de 2,5 mbar a y un caudal de stripping de 244 kg h^{-1} se obtiene una fracción másica porcentual de AGL de 0,088 %. Para alcanzar el objetivo de aproximadamente 0,05 de concentración másica (% masa) de AGL en el aceite desodorizado, se debería reducir la presión de tope en un 25% (2,5 a 2 mbar a) manteniendo el caudal de vapor de stripping. Mientras que manteniendo la presión en 2,5 mbar a, el caudal de vapor de stripping debe aumentarse en un 75% (de 244 a 427 kg h^{-1})

Este tipo de análisis permite establecer valores óptimos de las variables que gobiernan el proceso, en este caso temperatura, presión y caudal de vapor de stripping, a fin de obtener un valor especificado de un parámetro de calidad dado de las corrientes de salida, por ejemplo, determinar la región que permite mantener un máximo valor de 0,05 % masa de concentración de AGL en el aceite desodorizado (rectángulo de puntos en las figuras 6.4 y figura 6.7 y celdas sombreadas en las tablas 6.10 y 6.12).

6.2 Estudio de caso 2: Stripping de tocoferoles y desodorización de aceite de soja

En este segundo caso se presentarán los resultados del modelo de simulación aplicado a un caso de desodorización de aceite de soja de una planta real, de la cual se conocen los datos de proceso y los resultados analíticos de laboratorio.

Los objetivos principales de este caso de estudio son:

- ✓ Construir el modelo de simulación de proceso (PSM)
- ✓ Ejecutar la primera simulación considerando la composición real del aceite de soja de ingreso a la columna de stripping y las condiciones reales de stripping de la columna.
- ✓ Validar el modelo de simulación, comparando los resultados de las corrientes de salida (aceite desodorizado y destilado) de la simulación contra los análisis de laboratorio de las mismas corrientes de proceso.
- ✓ Ejecutar una optimización global mediante estudios de sensibilidad para observar el impacto de estas variables (variables independientes) sobre parámetros de calidad clave (variables dependientes).
- ✓ Mostrar los resultados en distintos formatos para posterior análisis.

Posteriormente para este estudio de caso, se analizará el efecto de las siguientes variantes:

- ✓ Considerar la fase vapor como real (no ideal)
- ✓ Considerar el modelo con etapas de equilibrio

6.2.1 Breve descripción del proceso

El aceite de soja neutralizado y blanqueado ingresa al tanque desaireador (tanque flash) a 100 °C con el objeto de remover compuestos incondensables (principalmente aire) y humedad.

Luego es bombeado a la columna de stripping; ingresando primeramente a una etapa de recuperación de calor a fin de intercambiar calor con el aceite desodorizado de salida de la columna. Luego ingresa a la etapa de calentamiento final, en donde alcanza la temperatura de stripping (240-250 °C) antes de ingresar a la columna, mediante el uso de vapor saturado de alta presión (40-50 bar g). Este aceite ingresa al tope de la sección de stripping (relleno estructurado), en donde los ácidos grasos libres y demás compuestos volátiles son removidos mediante el uso de vapor de stripping, que circula a contracorriente a través de un relleno estructurado.

Los destilados de la corriente gaseosa de salida del tope de la sección de stripping son condensados y colectados en la sección de scrubbing mediante una corriente líquida de destilados en recirculación continua mientras que el aceite tratado que abandona la sección de stripping ingresa a la bandeja de inyección de vapor por gravedad. Luego que el aceite desodorizado transfiere calor al aceite ingresante en las bandejas de recuperación de calor,

es finalmente enfriado con agua de enfriamiento a una temperatura apropiada de almacenaje.

En la figura 6.10, se muestra el diagrama de flujo de proceso, indicando los equipos clave y las corrientes principales.

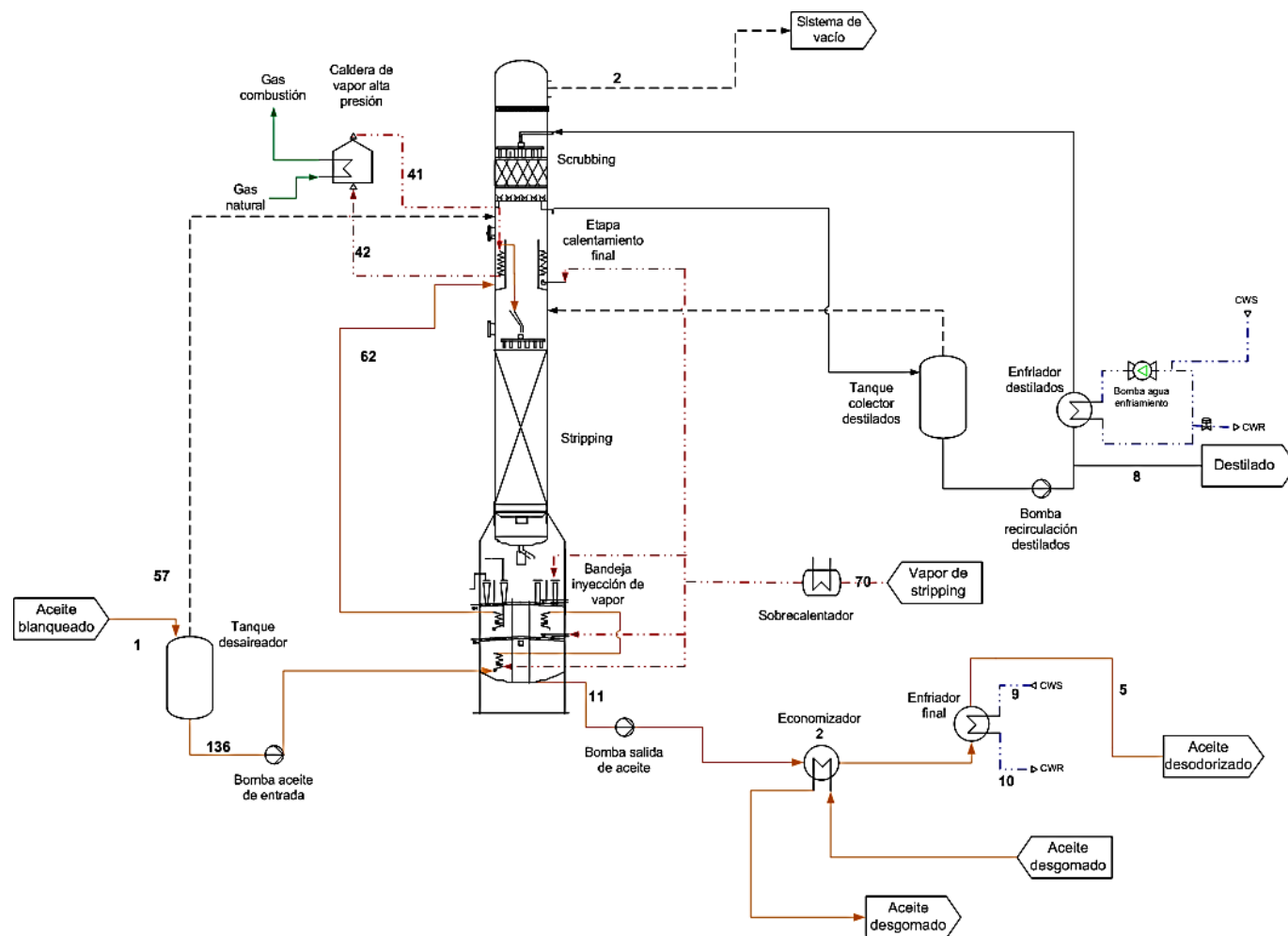


Figura 6.10 Diagrama de Flujo de proceso. Estudio de caso 2

6.2.2 Condiciones de proceso. Simulación de proceso. Resultados

Para la corrida de validación, se consideraron las siguientes condiciones de proceso, a las cuales se dispone de datos de los análisis de laboratorio de las distintas de las corrientes.

Tablas 6.13 Condiciones de proceso. Estudio de caso 2

Condiciones de proceso	Valor	Unidad
Caudal másico entrada de aceite soja blanqueado	17666	kg h ⁻¹
Temperatura entrada de aceite soja blanqueado	100	°C
Temperatura de stripping	249	°C
Presión de desodorización	2,0	mbar a
Caudal másico total de vapor de stripping	115	kg h ⁻¹
Presión de vapor de calentamiento de alta presión	60	bar g
Temperatura de entrada de condensación scrubber	44	°C

Respecto de los rellenos estructurados de las secciones de stripping y scrubbing, en la tabla 6.14 se detallan sus características.

Tablas 6.14 Características de rellenos estructurados. Estudio de caso 2

Parámetro geométrico	Unidad	Relleno estructurado de la sección de stripping	Relleno estructurado de la sección de scrubbing
Modelo de relleno		Rombopack 4M	Rombopack 4M
Diámetro	mm	1781	1781
Altura	mm	3900	1300
Fracción hueca	m ³ m ⁻³	0,96	0,96
Área específica	m ² m ⁻³	160,8	160,8

La caída de presión a través del relleno de la sección de stripping, para las condiciones de procesamiento indicadas, fue de 1.1 mbar.

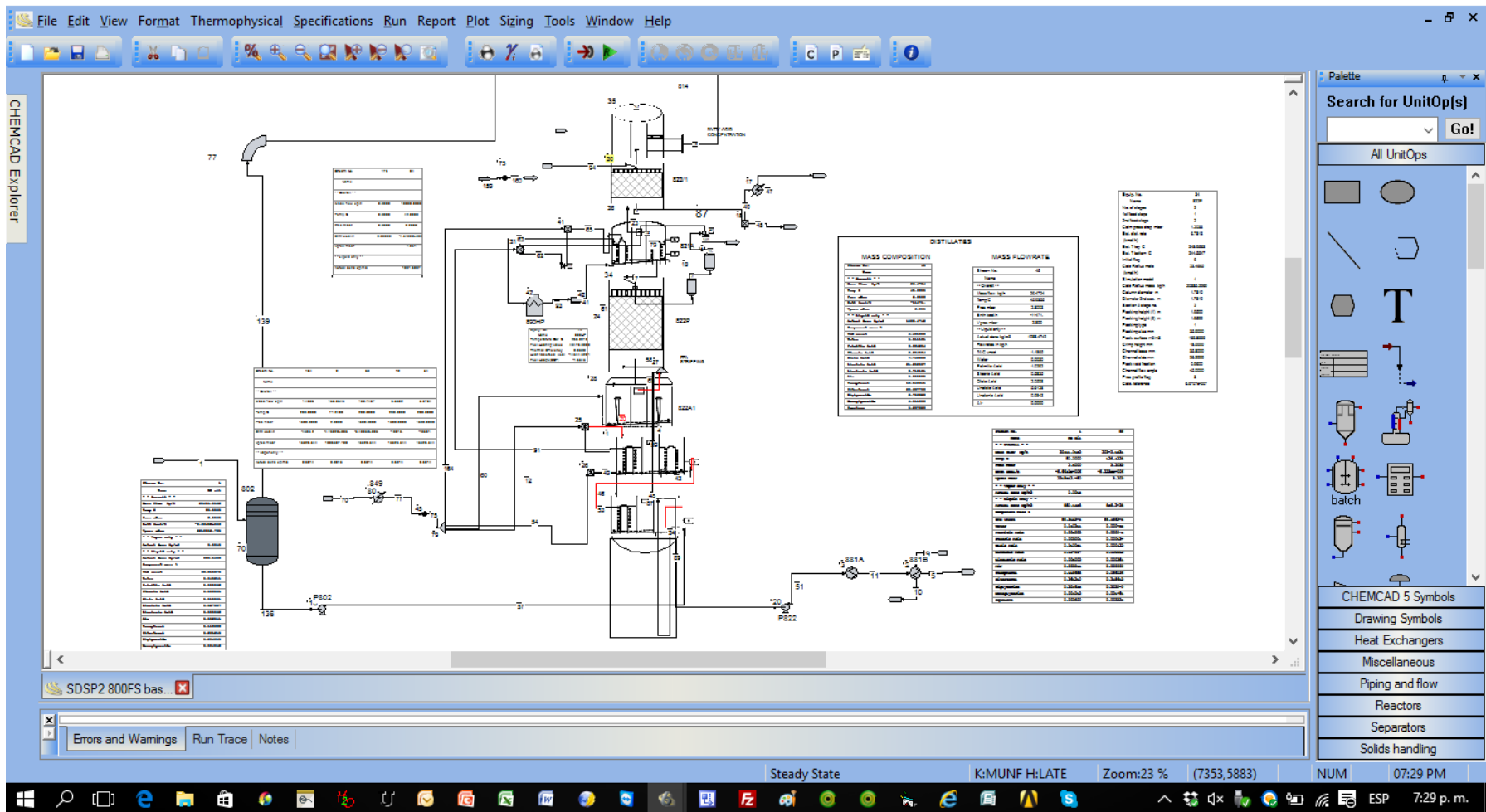


Figura 6.11 Modelo de Simulación de procesos. Estudio de caso 2

En la tabla 6.15 se presenta la composición del aceite de soja de entrada, el aceite de salida desodorizado y la corriente de destilado obtenidos mediante análisis de laboratorio.

Tablas 6.15 Análisis de laboratorio estudio de caso 2

Compuesto	Aceite blanqueado (entrada)	Aceite desodorizado (salida)	Destilado
AGL (% masa)	0,049	0,016	40,66
Monoglicéridos (% masa)	0,004	0,004	3,19
Diglicéridos (% masa)	0,20	0,22	1,89
Triglicéridos (% masa)	99,33	99,44	4,02
Escualeno (% masa)	0,0026	0,0026	3,54
Tocoferoles (% masa)	0,1187	0,0884	20,401
Esteroles (% masa)	0,2600	0,2277	20,30
Suma	100,0	100,0	94,00 (*)

(*) Resto de la suma (6%) puede deberse a glicéridos no detectados

A diferencia de lo que sucede en el aceite de palma ingresante a la columna de stripping respecto a la concentración de ácidos grasos libres, en el aceite de soja la concentración de estos ácidos es mucho menor, lo que impacta en el requerimiento de un menor caudal de vapor de stripping y una menor temperatura para una dada presión de desodorización.

A los efectos de tener en cuenta una composición de ácidos grasos libres representativa, se considerarán los ácidos grasos libres característicos del aceite de soja: ácido palmítico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido linolénico y ácido linoleico.

En figura 6.12 se muestra un Diagrama de Flujo Simplificado mostrando la columna de desodorización con las corrientes de entrada (aceite neutralizado blanqueado de soja, vapor de stripping) y salida principales (aceite desodorizado de soja, destilados, vapores de salida)

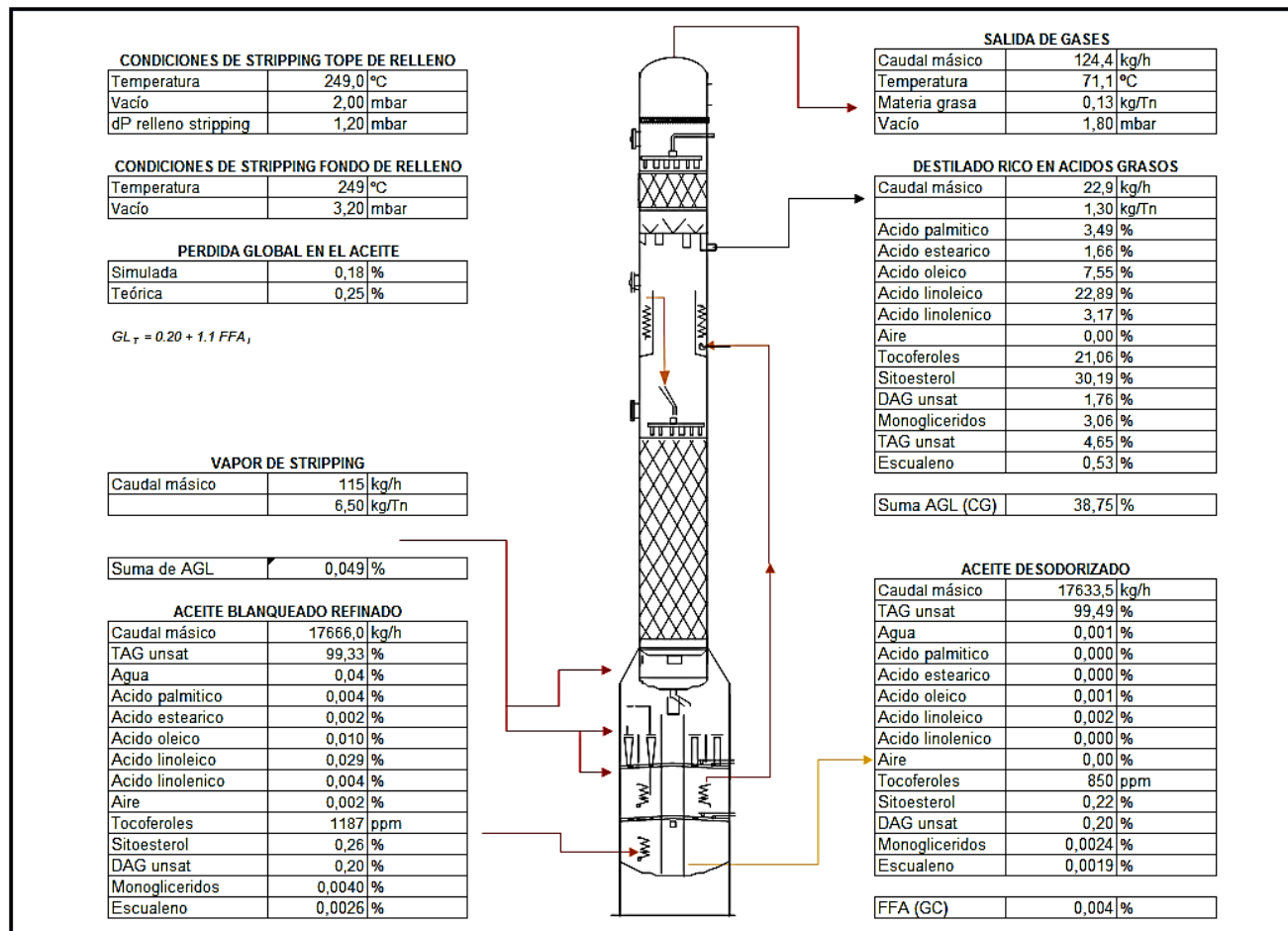


Figura 6.12 Diagrama Simplificado de proceso. Estudio de caso 2

Balances de masa y energía de las corrientes principales de proceso

En tabla 6.16 se muestra la información de proceso relevante, comparando los resultados de la corrida de simulación frente a los datos de laboratorio (según Tabla 6.15).

Tablas 6.16 Resultados de simulación corrientes principales estudio de caso 2

Variable	Unidad	1 Aceite de soja refinado	5 Aceite de soja desodorizado	8 Destilado	70 Vapor de stripping	2 Gas de salida
Temperatura	°C	90,0	40	45,6	111,3884	71,12
Presión	mbar	2,5	3000	2,4	1500	2,0
Entalpía	kcal h ⁻¹	-8318743	-8453134	10040	-364300	-388500
Fracción molar de vapor		0,019014	0	0	1	0,99
Caudal molar total	kmol h ⁻¹	20,54	19,99	0,062	6,384	6,761
Caudal másico total	kg h ⁻¹	17666,0	17633,5	22,9	115,0	124,429
Caudal volumétrico fase líquida	m ³ h ⁻¹	19,75	19,71	2	0	0,149
Caudal volumétrico fase vapor	m ³ h ⁻¹	8,62	0	0	134,47	151,529
Composición						
TAG	% masa	99,33	99,49	4,6502	0,00	0,2298
Agua	% masa	0,034964	0,0011	0,0104	100,00	97,6012
Ácido palmítico	% masa	0,0040	0,0001	3,4855	0,00	0,0688
Ácido esteárico	% masa	0,0020	0,0001	1,6568	0,00	0,0367
Ácido oleico	% masa	0,010	0,0006	7,5499	0,00	0,1616
Ácido linoleico	% masa	0,029	0,0022	22,8933	0,00	0,4947
Ácido linolénico	% masa	0,004	0,0005	3,1683	0,00	0,0670
Aire	% masa	0,0020	0,0000	0,0000	0,00	0,2809
Tocoferol	% masa	0,1187	0,085	21,0550	0,00	0,0000
Sitoesterol	% masa	0,26	0,2156	30,1880	0,00	0,9229
DAG	% masa	0,20	0,1980	1,7572	0,00	0,0418
MAG	% masa	0,0040	0,0024	3,0576	0,00	0,0764
Escualeno	% masa	0,0026	0,0019	0,5278	0,00	0,0764
Total	% masa	100	100	100	100	100

Tablas 6.17 Resultados de Composición de simulación corrientes principales estudio de caso 2

Compuesto	Aceite blanqueado (entrada)	Aceite desodorizado (salida)	Destilado
AGL totales (% masa)	0,049	0,0035	38,75
Monoglicéridos (% masa)	0,004	0,0024	3,06
Diglicéridos (% masa)	0,20	0,20	1,76
Triglicéridos (% masa)	99,33	99,49	4,65
Escualeno (% masa)	0,0026	0,0019	0,53
Tocoferoles (% masa)	0,1187	0,0850	21,06
Esteroles (% masa)	0,26	0,22	30,19
Agua (% masa)	0,034	0,001	0,00
Total	100,0	100,0	100,0

Tablas 6.18 Comparativa de resultados de composición Planta real vs Simulación estudio de caso 2

Compuesto	Aceite blanqueado (entrada)	Aceite desodorizado (salida)		Destilado	
		Real/Sim	Real	Sim	Real
AGL (% masa)	0,049	0,016	0,004	40,66	38,75
Monoglicéridos (% masa)	0,004	0,004	0,0024	3,19	3,06
Diglicéridos (% masa)	0,20	0,22	0,20	1,89	1,76
Triglicéridos (% masa)	99,33	99,44	99,49	4,02	4,65
Escualeno (% masa)	0,0026	0,0026	0,0019	3,54	0,53
Tocoferoles (% masa)	0,1187	0,0884	0,0849	20,401	21,06
Esteroles (% masa)	0,26	0,2277	0,22	20,30	30,19
Suma	100,0	100,0	100,0	94,0	100,0

Como observación, se puede mencionar que una muy baja cantidad de aceite líquido es arrastrado hacia la corriente vapor y finalmente condensado en el destilado, esto puede estar relacionado a la baja fracción vapor (fundamentalmente ácidos grasos libres) de la corriente de aceite ingresante a la columna, que al momento de vaporizar en el ingreso de la columna, genera un bajo arrastre mecánico de gotas.

Nuevamente la composición de las corrientes de salida es muy similar a los valores reales obtenidos mediante análisis de laboratorio. En el caso particular de la composición del destilado, se puede observar en la tabla de análisis de laboratorio que existe una diferencia de 6% en el balance de compuestos, esta diferencia se podría asignar a diferentes glicéridos

presentes en el destilado y que no han podido ser caracterizados como tales en la determinación analítica (cromatografía).

Respecto al efecto de hidrólisis en fase de vapor de los glicéridos presentes modelado mediante reacciones estequiométricas con un grado de conversión dado para cada glicérido, haciendo un balance de masa global para la sumatoria de los ácidos grasos libres, se puede observar este efecto en función de la mayor cantidad de ácidos grasos presentes en el destilado, según se detalla a continuación:

Balance de ácidos grasos libres

Aceite de entrada = $8,64 \text{ kg h}^{-1}$

Aceite de salida = $0,62 \text{ kg h}^{-1}$

Destilado = $8,89 \text{ kg h}^{-1}$

Gases de salida de columna = $1,05 \text{ kg h}^{-1}$

Balance (aumento de AGL por hidrólisis de glicéridos) =

= AGL en corrientes de salida – AGL en corrientes de entrada = $+ 1,92 \text{ kg h}^{-1}$

que representa un 0,01 % del caudal másico de aceite de entrada.

Este efecto de hidrólisis es menos notorio en este caso respecto al caso del aceite de palma dado que la temperatura es menor, por ende el efecto de aumento de ácidos grasos libres en el destilado por efecto de hidrólisis es menor, pero guarda relación con los valores experimentales encontrados por (Petrauskaité, De Greyt, & Kellens, 2000).

Balance de tocoferoles

Aceite de entrada = $20,97 \text{ kg h}^{-1}$

Aceite de salida = $14,99 \text{ kg h}^{-1}$

Destilado = $4,83 \text{ kg h}^{-1}$

Gases de salida de columna = $0,0 \text{ kg h}^{-1}$

Balance (perdida de tocoferoles) = $-1,16 \text{ kg h}^{-1}$

Que representa una degradación térmica del 19,4 % masa respecto de la diferencia de tocoferoles en el aceite de entrada y el aceite de salida, hacia otros productos de degradación que no se miden como tocoferoles y que no poseen las propiedades antioxidantes de los éstos últimos.

Por otro lado, en la tabla 6.19 se muestra la comparación de los valores de caída de presión a través del relleno estructurado de la sección de Stripping.

Tabla 6.19 Comparativa de caída de presión en relleno de planta real vs simulación estudio de caso 2

Caída de presión relleno estructurado sección de stripping (mbar)	
Valor de planta medido	Valor de calculado
1,1	1,2

Tal como se ve, el desvío entre ambos valores es mínimo, considerando la unidad de medida considerada.

6.2.3 Optimización de procesos a través de estudios de sensibilidad

Tal como se realizó en el estudio de caso 1, en el marco de los estudios de optimización posteriores a la implementación y validación del modelo de simulación, en este caso se realizará un estudio de optimización mediante estudios de sensibilidad, con el fin de maximizar los ingresos por venta de destilados en función de la concentración másica de tocoferoles y el destilado obtenido. El precio de los destilados aumenta con el aumento de la concentración de tocoferoles. Se tomarán como variables críticas de proceso el valor de presión en el tope del relleno estructurado y el caudal de vapor de stripping, para una temperatura de desodorización fija.

Para las variables independientes:

- Temperatura de stripping: no podrá ser mayor a 245 °C, debido a que a valores mayores de temperatura, la isomerización cis-trans de los dobles enlaces de las cadenas carbonadas de los triglicéridos se eleva por encima del valor máximo permitido. Operación unitaria en el modelo equipo 36
- Presión de stripping: se tomarán valores de 2,0 a 3,0 mbar a incrementando en 0,2 mbar a
- Caudal másico de vapor de stripping: se tomarán valores de 100 a 130 kg h⁻¹, incrementado en 5 kg h⁻¹.

En las tablas 6.20 y 6.21 se muestran los valores resultantes de los estudios de sensibilidad

Tabla 6.20 Valores de cantidad de destilado obtenido (kg h⁻¹)

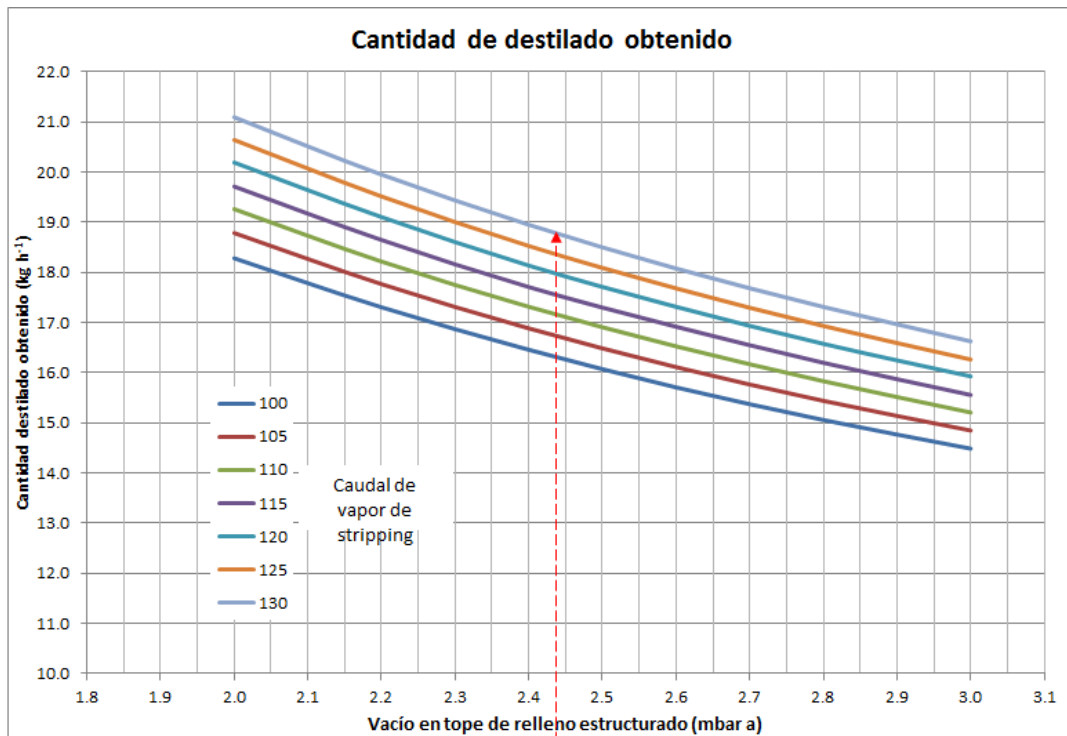
Presión (mbar a)	Caudal de vapor de Stripping (kg h ⁻¹)						
	Caudal de destilado obtenido (kg h ⁻¹)						
	100	105	110	115	120	125	130
2,0	18,28	18,79	19,26	19,71	20,19	20,64	21,09
2,2	17,31	17,77	18,22	18,65	19,11	19,52	19,95
2,4	16,46	16,89	17,31	17,71	18,14	18,53	18,95
2,6	15,71	16,11	16,53	16,92	17,31	17,68	18,08
2,8	15,06	15,44	15,83	16,20	16,58	16,93	17,31
3,0	14,49	14,85	15,21	15,56	15,93	16,26	16,63

Tabla 6.21 Valores de porcentaje peso en peso (%) de tocoferoles en destilado

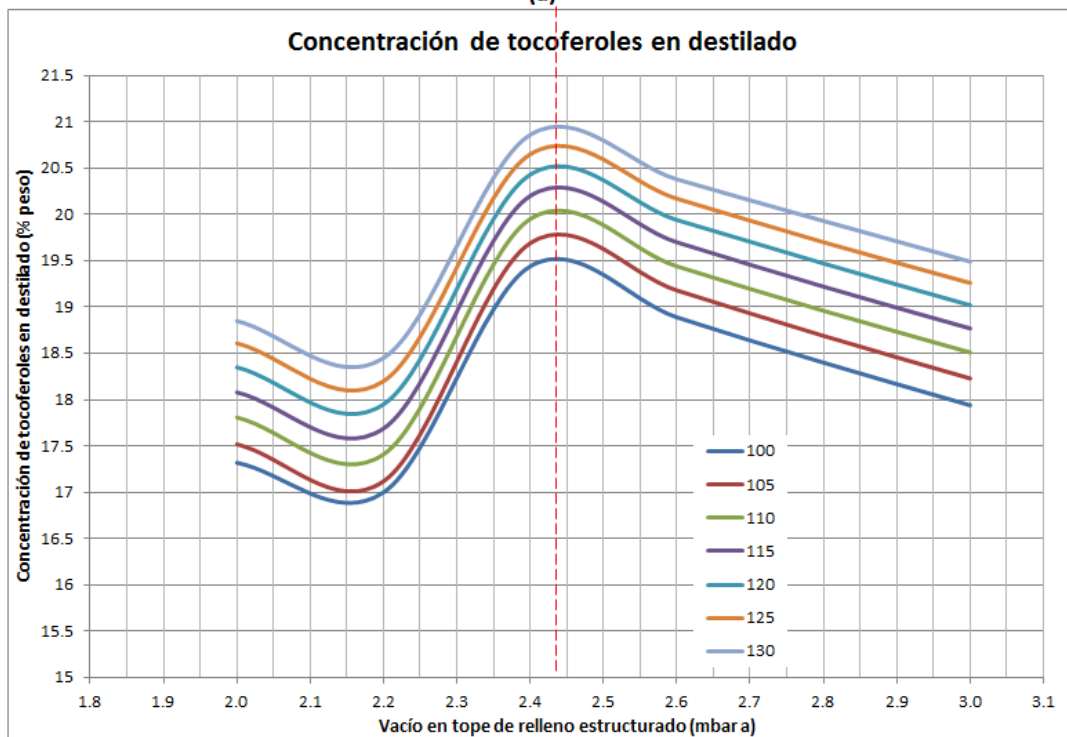
Presión (mbar a)	Caudal de vapor de Stripping (kg h ⁻¹)						
	Concentración de tocoferoles en destilado (% peso)						
	100	105	110	115	120	125	130
2,0	17,32	17,52	17,81	18,08	18,35	18,61	18,85
2,2	17,00	17,12	17,41	17,69	17,95	18,20	18,45
2,4	19,44	19,69	19,95	20,20	20,43	20,65	20,86
2,6	18,89	19,18	19,44	19,70	19,94	20,17	20,38
2,8	18,40	18,69	18,96	19,22	19,47	19,70	19,93
3,0	17,94	18,23	18,51	18,77	19,02	19,26	19,49

Con el propósito de maximizar los ingresos por venta de destilado, si la decisión fuera por el máximo precio de mercado de destilado ligado a la concentración de tocoferoles, las condiciones seleccionadas serían operar a una presión de 2,4 mbar a y un caudal de vapor de stripping de 130 kg h⁻¹, dando una fracción másica de tocoferoles de 20,86 % masa en el destilado.

Pero en términos de la cantidad obtenida, se maximiza la cantidad obtenida operando a 2,0 mbar de presión en el tope de la sección de stripping y un caudal de stripping de 130 kg h⁻¹, produciendo 21,09 kg h⁻¹ de destilado.



(a)



(b)

Figura 6.13 Gráficos de resultados estudio de sensibilidad. a) Caudal de destilado obtenido, b) Concentración de tocoferoles en destilado

Con lo que la decisión estará dada por considerar una base de ingresos por venta mensual para cada condición de presión a 130 kg h^{-1} del caudal de vapor de stripping dado que es la curva que maximiza tanto la fracción de tocoferoles como la cantidad obtenida de destilado.

Considerando un precio de mercado referencial creciente de destilados ricos en tocoferoles como en el indicado en tabla 6.22, y luego considerando la cantidad obtenida y una base mensual de 30 días de producción, se puede ver en tabla 6.23 que el ingreso por venta mensual máximo se logra maximizando el contenido de tocoferoles del destilado y no la cantidad de destilado obtenida, operando a una presión de 2,4 mbar a y a un caudal de vapor de stripping de 130 kg h⁻¹.

Tabla 6.22 Precio de destilado según concentración de tocoferoles

Concentración tocoferoles	Precio destilado
(% m)	(US\$/Tn)
18%	8000
19%	8500
20%	9000

Tabla 6.23 Ingreso mensual a caudal de vapor de stripping de 130 kg h⁻¹ a distintos valores de vacío en tope de relleno sección stripping

Presión	Concentración tocoferoles	Precio destilado	Caudal destilado	Ingreso mensual
(mbar a)	(% peso)	(US\$/Tn)	(kg h ⁻¹)	US\$/mes
2,0	18,85	8.000	21,09	121.500
2,2	18,45	8.000	19,95	114.919
2,4	20,86	9.000	18,95	122.801
2,6	20,38	9.000	18,08	117.144
2,8	19,93	8.500	17,31	105.958
3,0	19,49	8.500	16,63	101.756

Si bien las diferencias son marginales y los precios de mercado fluctúan de acuerdo a la demanda y oferta, el estudio muestra la necesidad de considerar la fracción de tocoferoles, la cantidad obtenida de destilado y el precio de mercado en la toma de decisión económica para la selección de las condiciones de proceso a los fines de maximizar el ingreso por ventas de destilado.

6.2.4 Comparativa de modelos de simulación considerando fase gaseosa no ideal

Entre las hipótesis planteadas durante el desarrollo del marco teórico, se propuso para el equilibrio L-V considerar la fase líquida como real calculando los coeficientes de actividad a partir del método UNIFAC modificado, y la fase gaseosa como fase ideal dado que los procesos de stripping aquí considerados operan a una presión reducida (presión absoluta en el orden de los 2-3 mbar).

Para validar esta suposición, se realizó una corrida considerando a la fase gaseosa como no ideal, incluyendo tanto el cálculo de factor de Poynting como la posibilidad de formación de dímeros para el caso de los ácidos grasos (familia de ácidos carboxílicos). Se comparan los resultados de composición másica y caudal másico de las corrientes de salida calculadas para las mismas condiciones de proceso y las mismas características de la corriente de entrada de aceite de soja.

Asimismo, se compararán los diagramas de equilibrio x,y para la fase gaseosa, ideal y no ideal, para la mezcla ácido palmítico-ácido linoleico, dos de los compuestos que son separados durante el proceso de stripping del aceite.

Para esto, se selecciona dentro de las consignas del equilibrio termodinámico del modelo, el cálculo de fugacidad y el factor de Poynting para la fase gaseosa.

A continuación se muestra una captura de pantalla del entorno gráfico del software en donde se establece el cálculo para el equilibrio de fase gaseosa como no ideal (figura 6.14).

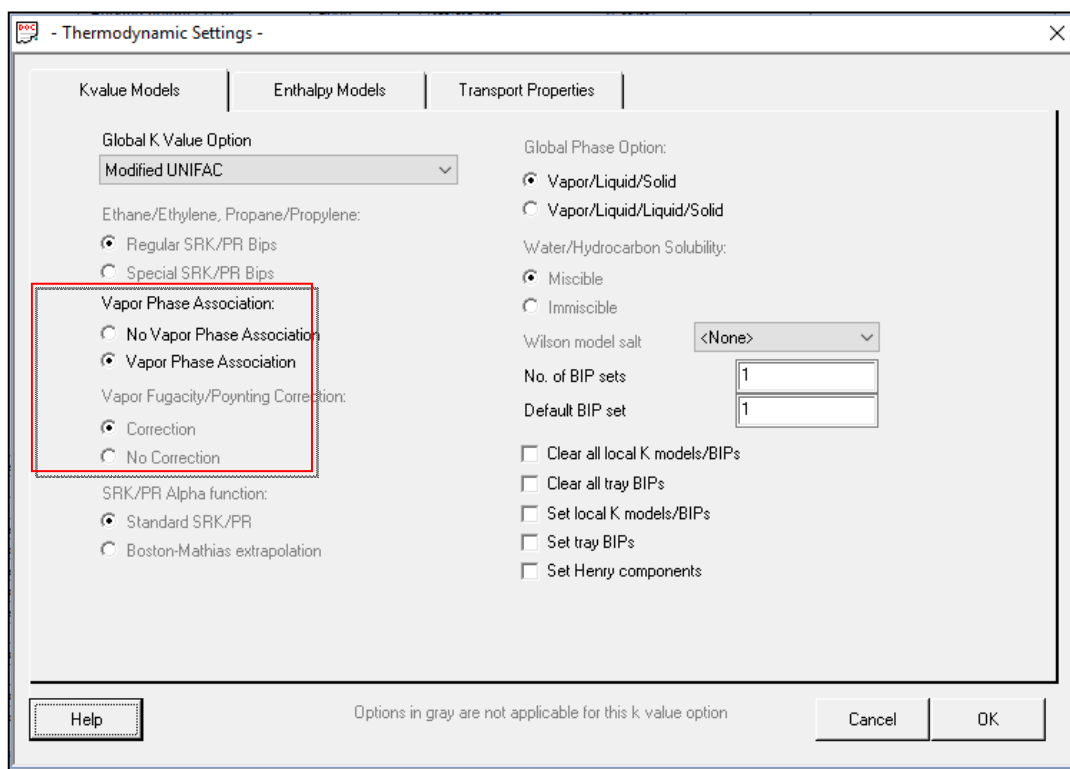


Figura 6.14 Selección de equilibrio L-V

En la figura 6.15 se muestran a través del mismo esquema de diagrama de flujo simplificado, los resultados de composición másica y caudal másico de las corrientes de salida (corriente de aceite desodorizado y corriente de destilados).

Tal como se puede ver frente a los valores obtenidos previamente, los resultados no muestran diferencias.

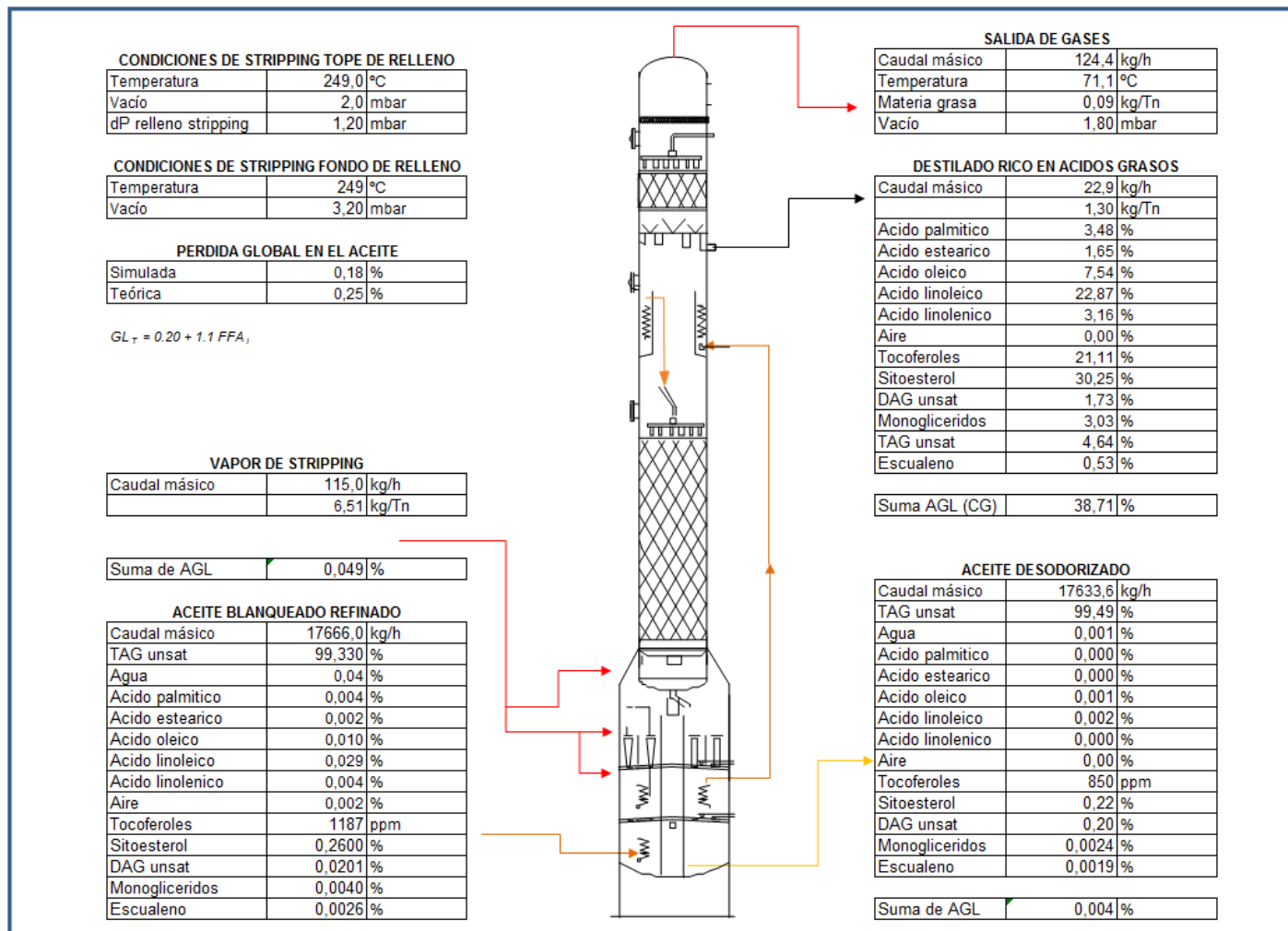


Figura 6.15 Simulación con ELV fase vapor como gas no ideal

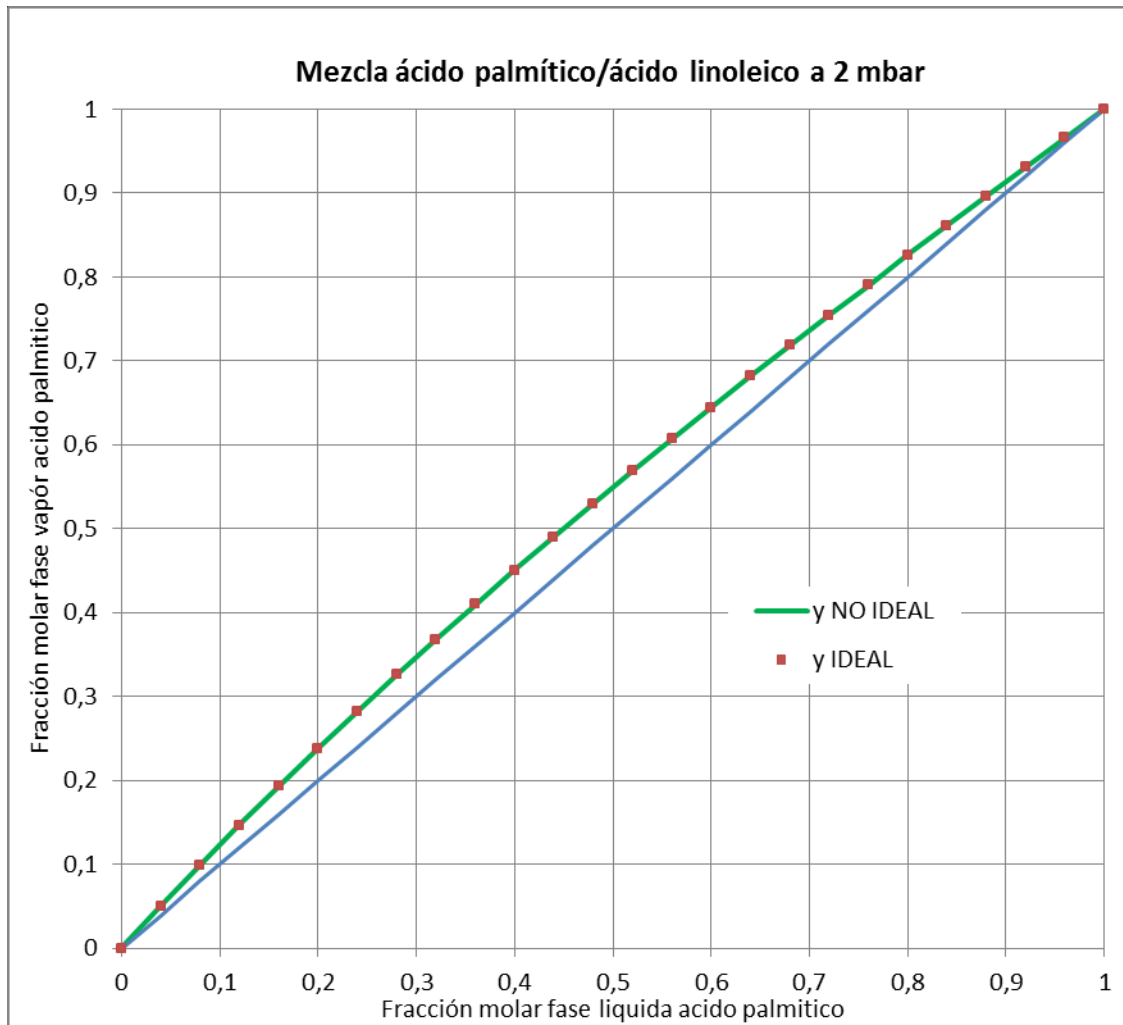


Figura 6.16 Equilíbrio de fases ácido palmítico-ácido linoleico como gas no ideal y gas ideal

Tabla 6.24 Tabla de fracciones molares en las fases líquido y vapor para la mezcla ácido palmítico-ácido linoleico a 2 mbar

Mezcla ácido palmítico-ácido linoleico a 2 mbar		
x	y NO IDEAL	y IDEAL
0	0	0
0,04	0,05019	0,05019
0,08	0,09901	0,09902
0,12	0,14657	0,14658
0,16	0,19294	0,19296
0,2	0,23821	0,23823
0,24	0,28245	0,28247
0,28	0,32573	0,32575
0,32	0,36812	0,36814
0,36	0,40967	0,40969
0,4	0,45044	0,45046
0,44	0,49048	0,4905

0,48	0,52985	0,52987
0,52	0,5686	0,56862
0,56	0,60677	0,60678
0,6	0,6444	0,6442
0,64	0,68154	0,68156
0,68	0,71823	0,71825
0,72	0,75451	0,75452
0,76	0,79041	0,79042
0,8	0,82598	0,82599
0,84	0,86125	0,86125
0,88	0,89625	0,89625
0,92	0,93102	0,93102
0,96	0,96559	0,96559
1	1	1

Adicionalmente se muestra en la figura 6.16 y en la tabla 6.24 como ejemplo el equilibrio de fase para ácido palmítico-ácido linoleico para el caso de fase vapor ideal y fase vapor no ideal a una presión de 2 mbar. Se observa que prácticamente no hay diferencias en las fracciones molares de equilibrio en ambos casos. Es válido entonces, para los escenarios de procesamiento de los procesos de stripping de aceites vegetales, la hipótesis considerada de la fase vapor como gas ideal tal como se indicó en el ítem 3.1.

6.2.5 Comparativa del Estudio de caso simulando con el enfoque de etapas en equilibrio

A continuación se presenta una comparación del estudio de caso realizando el modelado de simulación en etapas de equilibrio.

Se tomarán las mismas condiciones anteriormente descriptas tanto de composición de entrada del aceite ingresante a la columna como de las condiciones de proceso, considerando las secciones de la columna con relleno estructurado como etapas de equilibrio: cinco etapas de equilibrio (De Greyt & Kellens, 2005) y una HETP igual a 0,78 para la sección de stripping, y dos etapas de equilibrio y una HETP igual a 0,55 para la sección de scrubbing. En figuras 6.17 y 6.18 se muestran las ventanas de ingreso de estos parámetros en la operación unitaria correspondiente a la sección de stripping.

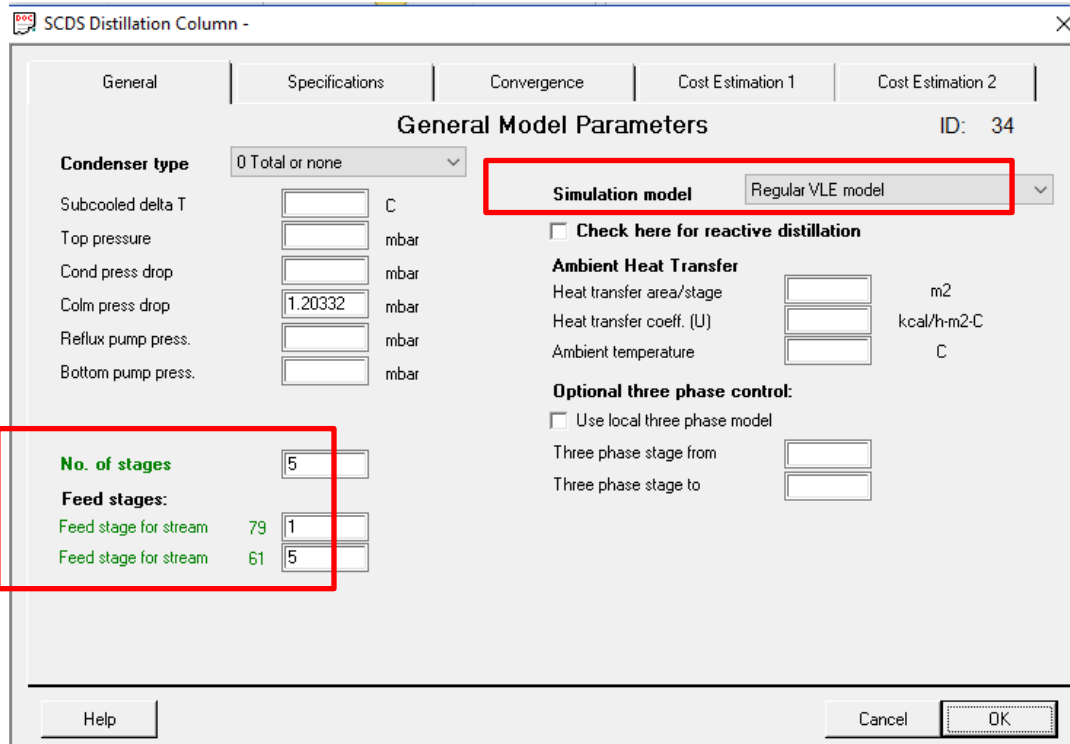


Figura 6.17 Selección de etapas de equilibrio ChemCAD

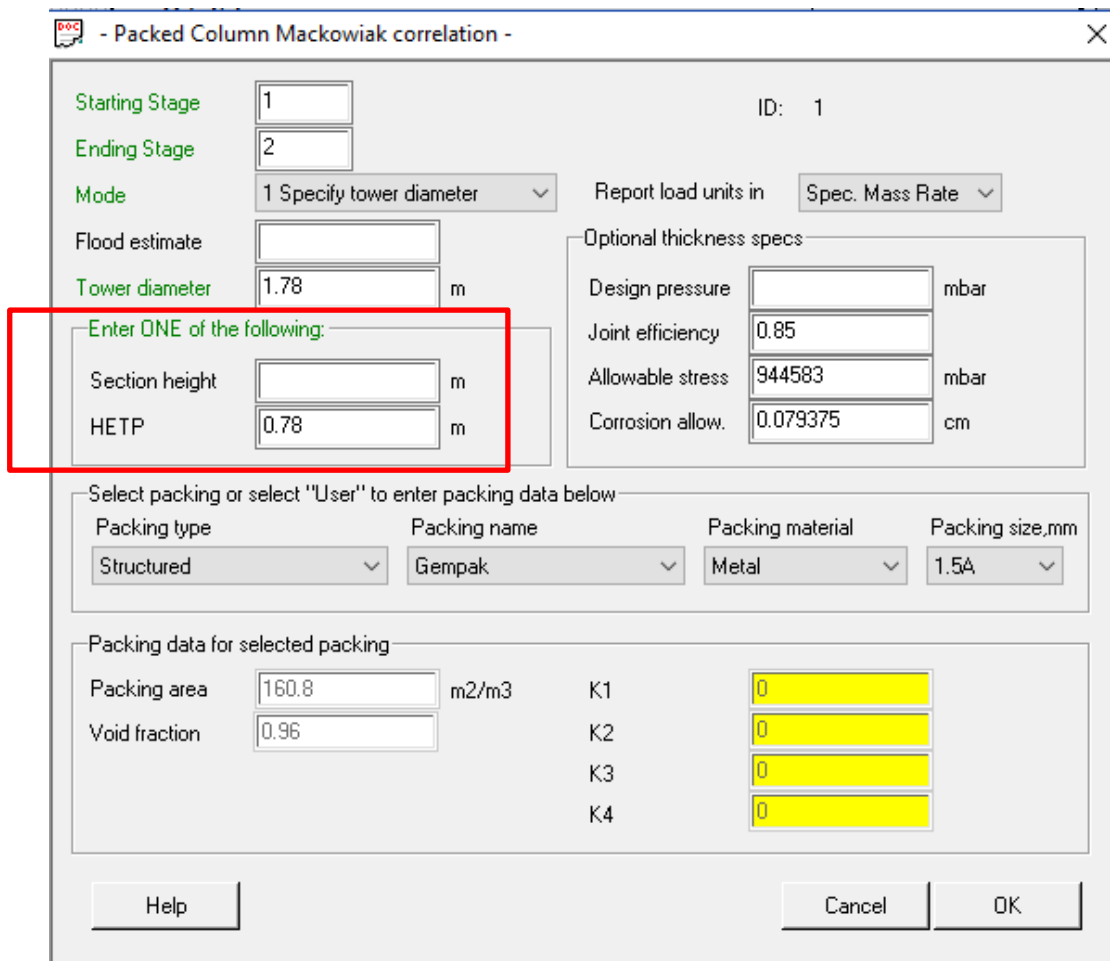


Figura 6.18 Selección de HETP en la operación unitaria del ChemCAD

En la figura 6.19 se muestra el diagrama de flujo simplificado con los resultados de la simulación modelando las secciones de stripping y scrubbing como etapas de equilibrio.

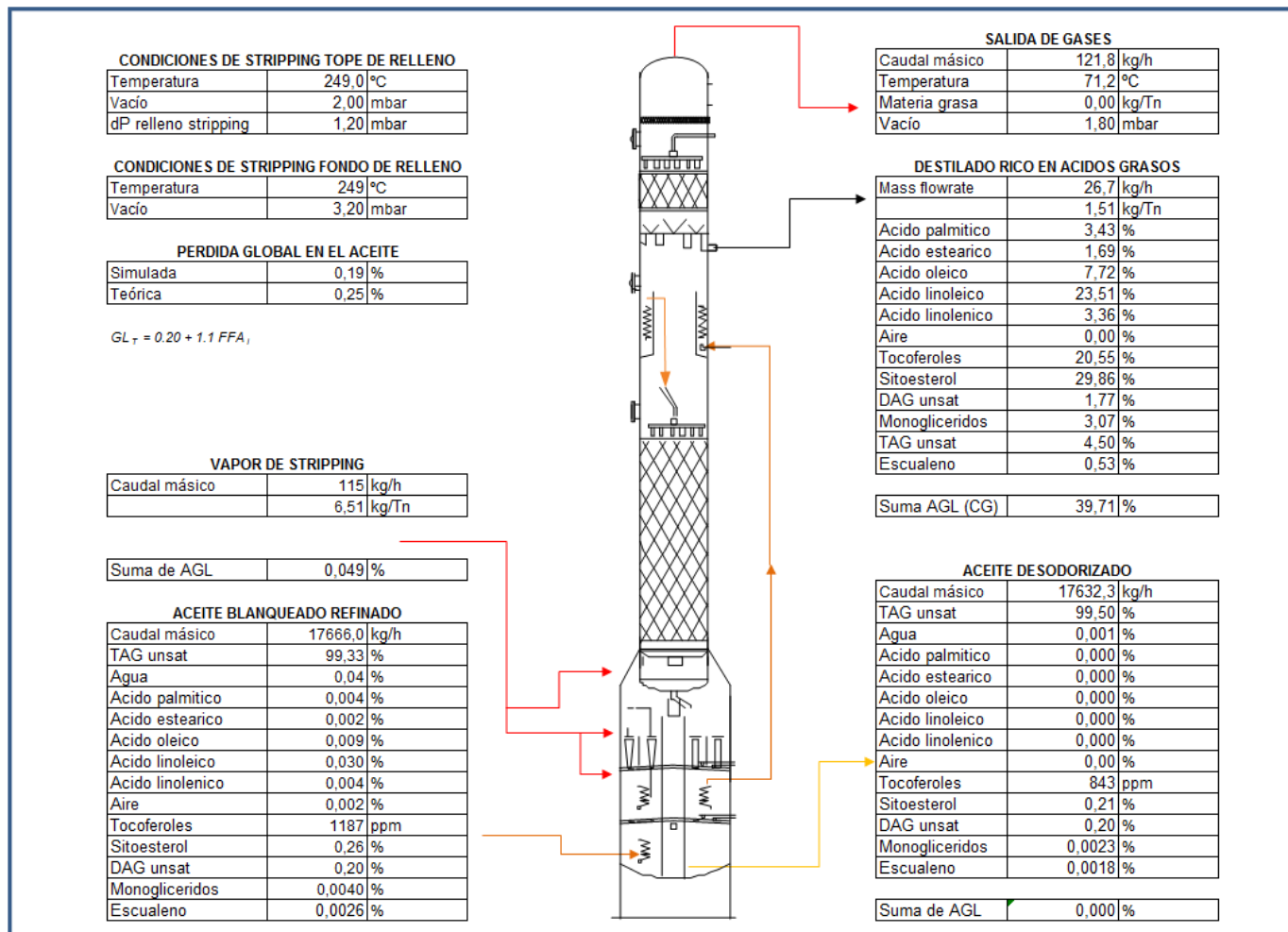


Figura 6.19 Diagrama de flujo simplificado estudio de caso 2. Caso etapas de equilibrio

Tablas 6.25 Comparativa composición corrientes Planta real vs Simulación en equilibrio y en no equilibrio

	Aceite blanqueado (entrada)	Aceite desodorizado (salida)			Destilado		
	Real/Sim	Real	Sim en Eq	Sim en No Eq	Real	Sim en Eq	Sim en No Eq
AGL (% masa)	0,049	0,016	0,0001	0,004	40,66	39,71	38,75
Monoglicéridos (% masa)	0,004	0,004	0,0023	0,0024	3,19	3,07	3,06
Diglicéridos (% masa)	0,20	0,22	0,20	0,20	1,89	1,77	1,76
Triglicéridos (% masa)	99,33	99,44	99,50	99,49	4,02	4,50	4,65
Escualeno (% masa)	0,0028	0,0026	0,0018	0,0019	3,54	0,53	0,53
Tocoferoles (% masa)	0,1187	0,0884	0,0843	0,0849	20,401	20,55	21,06
Esteroles (% masa)	0,26	0,2277	0,21	0,22	20,30	29,86	30,19

Si bien no existen diferencias notorias en los resultados de las corrientes de salida de la columna, existe un mejor acercamiento de los resultados de estas corrientes para el escenario de simulación en no equilibrio frente a los resultados reales, por ejemplo en el caso de la concentración total de ácidos grasos libres y concentración de tocoferoles en el aceite desodorizado. Aunque la concentración de ácidos grasos libres en el destilado es más cercana al valor real medido para el caso de etapas de equilibrio, se puede inferir que es debido a que el cálculo muestra una mayor remoción de los ácidos grasos libres presentes en el aceite ingresante a la columna, hecho que no se evidencia en el análisis de laboratorio de la corriente de aceite desodorizado. Una conclusión admisible, es que si se modelara mediante etapas de equilibrio y HETP con los valores considerados, en función al resultado obtenido de ácidos grasos libres en el aceite desodorizado y desconociendo el valor real, se podría tomar la decisión incorrecta de reducir el caudal de vapor de stripping o la altura del relleno para lograr un objetivo de concentración de AGL residual de 0,05 % másico.

Por otro lado, en la simulación en etapas de equilibrio la corriente de salida de gases de la columna prácticamente no posee materia grasa, mientras que como se indica en la tabla 6.26, según la simulación en NEQ presenta una cantidad de materia de grasa igual 2,949 kg h⁻¹ asociada al vapor de agua. Este valor concuerda con la presencia de materia grasa que siempre es separada en la corriente de gases de salida una vez condensada en el sistema de vacío asociado.

Tablas 6.26 Resultados de salida de gases de columna simulación en no equilibrio y en etapas de equilibrio

		NEQ	Etapas equilibrio
Variable	Unidad	Gas de salida	Gas de salida
Temperatura	°C	71,12	71,18
Presión	mbar a	2,0	2,0
Caudal másico	kg h ⁻¹	124,43	121,79
Caudal másico de materia grasa	kg h ⁻¹	2,949	0,006
Composición			
TAG	% masa	0,2298	0,0000
Agua	% masa	97,6012	99,7077
Ácido palmítico	% masa	0,0688	0,0000
Ácido esteárico	% masa	0,0367	0,0000
Ácido oleico	% masa	0,1616	0,0009
Ácido linoleico	% masa	0,4947	0,0037
Ácido linolénico	% masa	0,0670	0,0003
Aire	% masa	0,2809	0,2870
Tocoferol	% masa	0,0000	0,0000
Sitoesterol	% masa	0,9229	0,0000
DAG	% masa	0,0418	0,0000
MAG	% masa	0,0764	0,0000
Escualeno	% masa	0,0764	0,0000

Conclusiones

En la presente tesis se ha desarrollado un modelo de simulación avanzado para los procesos de desodorización y refinación física (procesos de stripping con vapor) de aceites vegetales, utilizando columnas con relleno estructurado. El modelo desarrollado propone el uso del enfoque de cálculos en No Equilibrio (NEQ), también llamado Rate-based stage modelling, tendiente a verificar las columnas del proceso. En este caso se evita el uso de valores HETP, método más apropiado probablemente para mezclas binarias, pero no para mezclas de multicompuestos y de características fisicoquímicas complejas, tal como las que constituyen el aceite vegetal.

Se ha demostrado que el uso del modelo en NEQ, en conjunto con la selección del equilibrio de fases (fase líquida real y fase gas ideal), el método de contribución de grupo para los coeficientes de actividad (UNIFAC modificado), la correlación de transferencia de masa de (Rocha, Bravo, & Fair, 1996), la correlación hidráulica de (Ma'ckowiak, 2010) y su implementación en un simulador adecuado para este modelo (ChemCAD) permite representar adecuadamente los procesos de desodorización y refinación física con columnas de relleno estructurado, considerando distintas condiciones de proceso (vacío, temperatura de stripping, caudal de vapor de stripping) y distintos tipos de aceites (aceite de soja y aceite de palma), que se caracterizan por tener diferente composición de las sustancias involucradas.

La validación de este modelo se realizó a través de dos estudios de caso. Los resultados obtenidos en estos estudios, comparados con a los valores de plantas reales, mostraron un alto grado de concordancia, con un bajo grado de error en términos de la concentración de los compuestos de las corrientes de salida de la columna, que en muchos casos (tocoferoles, diglicéridos, etc.) se encontraban en concentraciones muy bajas (del orden de las ppm).

En virtud de los resultados obtenidos en las corrientes salientes de la columna, se verifica que la selección de los compuestos modelo (triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y ácidos grasos libres) utilizados para representar cada tipo de aceite, fue la adecuada.

La suposición de comportamiento de la fase gas como ideal, dado la baja presión de stripping (2 – 3 mbar a), fue verificada. En particular, la desodorización de aceite de soja fue resuelta también considerando la fase gas como no ideal, encontrando resultados similares de las corrientes de salida.

El modelo validado permitió establecer el impacto de las condiciones de proceso en los resultados. En particular, en la desodorización del aceite de palma (estudio de caso 1), se observó que existe una notoria sensibilidad de la concentración residual de ácidos grasos libres en el aceite desodorizado ante cambios de la presión de cabeza de la columna de stripping. También se evidencia que en caso de disminuirse la temperatura del proceso, es necesario un incremento significativo del caudal de vapor de stripping.

En el estudio de caso 2, el análisis de sensibilidad, enfocado a la optimización de los ingresos por venta del destilado, permitió establecer la existencia de condiciones de proceso que determinan un máximo ingreso dependiente de la cantidad de destilado y la concentración de tocoferoles en el mismo teniendo que el precio de mercado depende fuertemente de esta última variable.

Si bien los resultados de estos estudios de sensibilidad con nuevas condiciones de desodorización no pudieron ser respaldados con datos de planta, tratándose de un modelo construido a través de la aplicación de los fundamentos y fenómenos involucrados en los procesos de stripping, y no a través de un modelo estadístico de resultados basado en la experimentación, es lícito concluir que los resultados de estos estudios encontrarán un alto grado de similitud con aquellos de una planta industrial.

La comparación entre el modelo de etapas de equilibrio y el modelo de no equilibrio no mostró diferencias significativas en los caudales totales de las corrientes de salida. Sin embargo se observaron diferencias notorias en la concentración másica residual de ácidos grasos libres en el aceite desodorizado y en la fracción grasa contenida en la corriente de vapor de salida del scrubber, mostrando que el modelo de no equilibrio representa más fielmente los resultados de una planta industrial para las sustancias minoritarias.

Como conclusión general de los resultados de esta tesis, se desprende que el modelado propuesto para los procesos de desodorización y refinación física de aceites vegetales con columnas con relleno estructurado es apropiado y ofrece un alto grado de certeza en la predicción de la composición de las corrientes de salida de la columna. Así, su implementación en una plataforma de simulación que posea las características detalladas, se constituye en una herramienta sumamente útil para el diagnóstico y optimización de plantas existentes, como así también para el diseño de nuevos procesos de desodorización y refinación física.

Propuesta de trabajo futuro

Como se ha visto en la introducción, el otro tipo de dispositivo interno para poner en contacto el aceite y el vapor de stripping usado en las columnas de desodorización son las bombas de elevación de vapor de stripping (llamadas en la industria bombas mammoth); sería un gran aporte para la industria de refinación de aceites el desarrollo de modelos de transferencia de masa y cálculos hidráulicos (caída de presión) para estos dispositivos de contacto, para su posterior uso en el modelo de no equilibrio aquí desarrollado, con el fin de analizar el desempeño de estos internos durante el proceso de desodorización y en términos de la composición de las corrientes de salida y los distintos valores objetivos a ser planteados.

Por el lado de los compuestos, la caracterización de los compuestos de oxidación (peróxidos, aldehídos y cetonas), dioxinas y compuestos clorados asociados a glicéridos (por ej. 3-monocloropropanodiol) como producto de reacciones no deseadas, para su incorporación a la biblioteca de compuestos presentes en el aceite, permitiría determinar cómo impactan las condiciones de desodorización en la remoción de estos compuestos, siendo esto último de gran utilidad en las plantas industriales, dado que en particular para estos últimos dos tipos de compuestos, se los desea remover tanto del aceite desodorizado como del destilado.

Referencias y bibliografía consultada

- API Procedure 10A32. (s.f.). En *API Technical Data Book, Petroleum Refining, 4TH edition*. API.
- Bailey, A. (1941). Steam Deodorization of Edible Fats and Oils. *Industrial and Engineering Chemistry*, 33 (3), 404-408.
- Billet, R., & Schultes, M. (September 1999). Prediction of mass transfer columns with dumped and arranged packings. *Trans IChemE*, Vol 77, Part A, 498-504.
- Bokis, Chen, C., & H., O. (1999). A Segment Contribution Method for the Vapor Pressure of Tall-Oil Chemicals. *Fluid Phase Equilibrium*, 155: pp 193-203.
- Bravo, J., & Fair, J. (1982). Generalized Correlation for Mass Transfer in Packed Distillation Columns. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 21 pp 162-170.
- Brunazzi, E., Paglianti, A., Spiegel, L., & Tolaini, F. (1995). Hydrodynamics of a gas-liquid column equipped with Mellapakplus packing.
- Carlson, K. (14 de Noviembre de 2014). Recent developments. *Short Course: Fundamentals of Edible Oil Processing and Refining*, (pág. 22). San Antonio, Texas.
- Ceriani, R., & Meirelles, A. (2004). Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems. *Fluid Phase Equilibria*, 215, pp 227-236.
- Ceriani, R., Gani, R., & Antonio, M. (2008). Prediction of heat capacities and heats of vaporization of organic liquids by group contribution methods. *Fluid Phase Equilibria*, 1-26.
- ChemCAD, User manual*. (s.f.).
- Chemstations. (16 de Abril de 2013). *Simultaneous heat transfer and mass transfer model in column*. Obtenido de <http://www.chemstations.com/InspireUs/>

- Constantinou, L., & Gani, R. (1994). New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 40, (10) 1697-1710.
- De Greyt, W. (1998). PhD Thesis, Effect of Physical Refining on Selected Components in Vegetable Oils.
- De Greyt, W., & Kellens, M. (2005). Deodorization. En *Bailey's Industrial Oil and Fats Products, 6th ed* (pág. Vol 5 Chapter 8). John Wiley & Sons, Inc.
- Dijkstra, A. (2007). Vacuum Stripping of oils and fats. En A. Dijkstra, & J. Segers, *The Lipid Handbook, 4th ed* (pág. Chapter 3.9). Taylor & Francis Group, LLC.
- Fiers, V. (2014 de Mayo de 2014). Technological update on edible oil refining processes. Estandul, Turquía.
- Firestone, D. (2006). *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes*. Washington: AOCS Press.
- Gmehling, J., Li, J., & Schiller, M. (1993). A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, pp 178-193.
- Gunstone, F. (05 de Mayo de 2016). *AOCS Lipid Library*. Obtenido de <http://lipidlibrary.aocs.org/OilsFats/content.cfm?ItemNumber=39451&navItemNumber=19213>
- Halvorsen, J., Mammel, W. J., & Clements, L. (1993). Density Estimation for fatty Acids and Vegetable Oils Based on Their Fatty Acid Composition. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 70, 875-880.
- Khoury, F. (2005). *Multistage Separation Processes, 3rd ed*. New York: CRC Press.
- Kooijman, H. (1995). *Dynamic Non Equilibrium Columns, PhD Thesis*. Clarkson University.

- Krishna, R. (1990). Multicomponent surface diffusion of adsorbed species: a description based on the generalized Maxwell-Stefan equations. *Chemical Engineering Science*, Vol 45 (7), 1779-1791.
- Krishna, R., & Wesselingh, J. (1997). The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*, Vol 52, No 6, pp 861-911.
- Luyben, W. (1996). *Process Modelling, Simulation and Control for Chemical Engineers*, 2nd ed. New York: The McGraw-Hill Companies.
- Ma'ckowiak, J. (2010). *Fluid Dynamics of Packed Columns, 1 st ed in english*. Berlin: Springer-Verlag.
- Mateos, L. (2009). *Tesis de doctorado en ingeniería de alimentos, Modelado y Simulación de la Desodorización de aceites por destilación con vapor*. Bahia Blanca: Universidad del Sur.
- Morad, N., Kamal, M., Panau, F., & Yew, T. (2000). Liquid Specific Heat Capacity Estimation for Fatty Acids, Triacylglycerols, and Vegetable Oils Based on Their Fatty Acid Composition. *American Oil Chemistry Society*, 77 (9), 1001-1005.
- Paling, B., Prausnitz, J., & O'Connell, J. (1996). *The properties of gases and liquids*, 5th ed. New York: The McGraw-Hill Companies.
- Petrauskaitė, V., De Greyt, W., & Kellens, M. (2000). Physical Refining of Coconut oil: Effect of Crude Oil Quality and Deodorization Conditions on Neutral Oil Loss. *Journal of American Oil Chemist's Society*, Vol 77 (6), 581-586.
- Rabelo, J., Batista, E., Cavaleri, F., & Meirelles, A. (2000). Viscosity Prediction for Fatty Systems. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 77, (12) 1255-1262.
- Rabelo, J., Batista, E., Cavaleri, F., & Meirelles, A. (2000). Viscosity Prediction for Fatty Systems. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 77, (12) 1255-1262.
- Riazi, M., & Faghri, A. (1985). Thermal Conductivity of Liquid and Vapor Hydrocarbon Systems: Pentanes and Heavier at Low Pressures. *Ind. Eng. Chem. Des. Dev.*, 24, 398-401.

- Rocha, J., Bravo, J., & Fair, J. (1993). Distillation Columns Containing Structured Packings: A Comprehensive Model for the Performance of Columns Containing Structured Packings I. Hydraulic Models. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 641-651.
- Rocha, J., Bravo, J., & Fair, J. (1993). Distillation Columns Containing Structured Packings: A Comprehensive Model for Their Performance. 1. Hydraulic Models. *Ind. Eng. Chem Res.*, 32, 641-651.
- Rocha, J., Bravo, J., & Fair, J. (1996). Distillation Columns Containing Structured Packings: A comprehensive Model for Their Performance. 2. Mass-Transfer Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (5), pp 1660–1667.
- Sampaio, K., Ayala, J., Silva, S., Ceriani, R., Verhé, R., & Meirelles, A. (2013). Thermal Degradation Kinetics of Carotenoids in Palm Oil. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 90:191-198.
- Sastri, S., & Rao, K. (1995). A simple method to predict surface tension of oranic liquids. *The Chemical Engineering Journal*, 59, 181-186.
- Scenna, N., Aguirre, P., Benz, S., Chiotti, O., Espinosa, J., Ferrero, M., . . . Vega, J. (1999). *Modelado, Simulación y Optimizacion de Procesos Químicos, 1ra ed.* Rosario: UTN-FRRo.
- Sherwood, T., Wilke, C., & Pigford, R. (1979). *Transferencia de Masa, ed al castellano.* Buenos Aires: Editorial Geminis.
- Shevchenko, A. (2013). Micronutrient Recovery from Deodorizer Vapors/Distillate. *Globoil*, (pág. 19). India.
- Smith, J., & Van Ness, H. (1988). *Introducción a la Termodinámica en ingeniería química, 2da ed al castellano.* New York: The McGraw-Hill Companies.
- Stichlmair, J., Bravo, J., & Rocha, J. (March 1989). General model for prediction of pressure drop and capacity of countercurrent gas/liquid packed columns. *Gas Separation & Purification*, Volumen 3 19-28.

- Taylor, R., & Kooijman, H. (1993). A second generation of non equilibrium model for computer simulation of multicomponent separation processes. *Computers & Chemical engineering*, 18 (3), 205-217.
- Taylor, R., & Krishna, R. (1993). *Multicomponent Separation Processes, 1st ed.* New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Verhé, R., Verleyen, T., Van Hoed, V., & De Greyt, W. (2006). Influence of refining of vegetable oils on minor components. *Journal of Palm Research*, 168-179.
- Verleyen, T., Kamal-Eldin, A., Dobarganes, C., Verhe, R., Dewettinck, K., & Huyghebaert, A. (2001). Modeling of alfa-Tocopherol Loss and Oxidation Products Formed During Thermoxidation in Triolein and Tripalmitin Mixtures. *Lipids*, Vol. 36 no 7, 719-726.
- Weidlich, U., & Gmehling, J. (1987). A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, he, and T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, pp 1372-1381.
- Wesselingh, J., & Krishna, R. (1990). *Mass transfer*. Chichester, England: 1990.
- Wilke, C., & Chang, P. (1955). Correlation of Difussion Coefficients in Dilute Solutions. *AICHE Journal*, 1, 264-270.
- Wilke, C., & Lee, C. (1955). Estimation of Diffusion Coeficients for Gases and Vapors. *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1253-1257.