

Título de la Tesis: "Equilibrio vapor-líquido en mezclas de aceites vegetales y solventes"

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Fornari, Tiziana

Directores: Dr Susana Bottini

### Resumen

Los principales componentes de los aceites vegetales naturales, son triglicéridos de ácidos grasos superiores, saturados y no saturados. Los solventes tradicionalmente usados en la industria oleagífera para la extracción del aceite de las semillas oleaginosas, son fracciones de hexano (hexano comercial). La separación del solvente de la mezcla líquida aceite - solvente, se lleva a cabo por evaporación y arrastre con vapor de agua, hasta que el residuo solvente en el aceite es de unas pocas ppm. Por lo tanto, la información sobre las condiciones de equilibrio líquido - vapor (ELV) en mezclas de aceites vegetales y solventes, es importante para el diseño y operación del tren de evaporadores.

En este trabajo de Tesis se estudia el modelado termodinámico del ELV en mezclas de aceites vegetales y solventes parafínicos. Se discute el desempeño del modelo UNIFAC de contribuciones grupales para coeficientes de actividad, en base a datos experimentales de la literatura. La composición de los aceites vegetales se describe a través de dos propiedades típicas de los aceites: índice de iodo y valor de saponificación. Se analiza el efecto de las diferencias de tamaño y forma molecular entre los componentes de la mezcla, sobre el término combinatorio del modelo UNIFAC y sus modificaciones (Oishi y Prausnitz, 1978; Kikic et al., 1980; Elbro et al., 1988). En el término residual (contribución debida a interacciones energéticas) se analiza la definición de un nuevo grupo funcional, característico del núcleo triglicérido de los aceites vegetales.

También se aplican modelos basados en ecuaciones de estado (cúbicas y derivadas de la Teoría de la Cadena Blanda Perturbada), para el análisis del ELV tanto a bajas como a altas presiones. Los resultados de la aplicación de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong demuestran la necesidad de incluir un parámetro de interacción binaria en la regla de combinación para el co-volumen, para tener en cuenta los efectos de las diferencias de tamaño molecular.

Título de la Tesis: "Equilibrio vapor-líquido en mezclas de aceites vegetales y solventes"

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Fornari, Tiziana

Directores: Dr Susana Bottini

#### Abstract

Triglycerids of saturated and unsaturated fatty acids are the main components of vegetable oils. The solvent traditionally used in industry for the recovery of oils from oil-seeds is commercial hexane. The separation of the solvent from the oil - solvent mixture is carried out by evaporation and steam - stripping, giving an oil product with a solvent residue of a few ppm. The knowledge of the vapor - liquid equilibrium (VLE) conditions in vegetable oil - solvent mixtures is of importance for the design and operation of the separation units.

In this Thesis, the thermodynamic modelling of VLE in mixtures of vegetable oils with paraffins, is studied. The performance of the UNIFAC group contribution model for activity coefficients is discussed, on the basis of experimental data from the literature. The composition of the vegetable oils is described in terms of two typical properties: iodine number and saponification value. The effect of the molecular size and shape differences on the combinatorial term of UNIFAC and related models (Oishi y Prausnitz, 1978; Kikic et al., 1980; Elbro et al., 1988) is analyzed. In the residual term (i.e. the term which accounts for the intermolecular energy interactions) the definition of a new functional group, characteristic of the triglycerids, is studied.

Thermodynamic models based on equations of state (cubic and derived from the Perturbed Soft Chain Theory) are also applied for the predictions of VLE at low and high pressures. The results for the Soave-Redlich-Kwong equation show that it is necessary to include a binary interaction parameter in the combinatorial rule for the co-volume, in order to take into account the molecular size differences.