

# **Título de la Tesis: “Modelado y simulación de la desodorización de aceites por destilación con vapor”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Mateos Lorena Elisabet**

**Director: Crapiste, Guillermo Héctor**

## **Resumen**

La mayoría de las impurezas y material insaponificable presente en los aceites crudos de origen vegetal es eliminada en los procesos de refinado, durante la elaboración de los aceites comestibles. La desodorización constituye la última etapa del proceso de refinado y tiene como objetivo la eliminación de los ácidos grasos libres y de sabores y olores que le confieren características indeseables al producto desde el punto de vista organoléptico (como cetonas, aldehídos, compuestos oxidados e hidrocarburos no saturados) mediante un proceso de destilación y arrastre con vapor a alto vacío y altas temperaturas. Durante esta etapa, también se eliminan parcialmente otros componentes importantes de los aceites, como tocoferoles, tocotrienoles, esteroides y ésteres grasos. Además, pueden formarse isómeros trans de los ácidos grasos y originarse pérdidas de triglicéridos por arrastre o degradación térmica e hidrolítica. Para poder analizar los procesos de desodorizado, optimizar sus condiciones operativas y/o aumentar la calidad y valor agregado de sus productos y subproductos, es necesario contar con información completa de las corrientes y con modelos adecuados de simulación para las unidades de proceso. Actualmente no existen modelos operativos completos que permitan caracterizar y evaluar el rendimiento de los sistemas de desodorización, limitándose las herramientas disponibles a algunas ecuaciones simplificadas. El objetivo general de este trabajo es el estudio teórico y experimental del proceso de desodorización de aceites vegetales por arrastre con vapor. Los objetivos específicos son: a) El desarrollo y resolución de modelos para la simulación del proceso en sus formas batch y continua; y b) El estudio del efecto de las características del material y las variables operativas sobre el deterioro del aceite y la recuperación del destilado, como fuente de tocoferoles y de otros productos de alto valor agregado. A continuación se detalla la organización del trabajo realizado. En cada uno de los capítulos se describen resultados, conclusiones y bibliografía consultada. En el Capítulo 1 se realiza una descripción de la naturaleza del proceso de desodorización y de los tipos de operación de los distintos desodorizadores, como así también de algunos equipos utilizados en la industria. En forma genérica se describe el modelado del proceso presentado en bibliografía, basado en las ecuaciones elementales de equilibrio y balances de masa. En el Capítulo 2 se describe la composición de los principales compuestos presentes en los distintos aceites vegetales así como también sus propiedades junto con las del vapor de agua. Se detallan los principales cambios ocurridos en el aceite durante el proceso. Finalmente se realiza la descripción del modelo UNIFAC utilizado para determinar coeficientes de actividad de los ácidos grasos libres, mono- y diglicéridos. En el Capítulo 3 se presenta el trabajo experimental realizado para determinar coeficientes de actividad del  $\alpha$ -tocoferol a dilución infinita por cromatografía gaslíquido (de distintos solventes y distintos solutos). Luego a partir de los valores experimentalmente obtenidos se modela la dependencia con la temperatura del coeficiente de actividad del  $\alpha$ -tocoferol infinitamente diluido en el aceite, utilizando el modelo UNIFAC (ampliando la base de datos con los nuevos parámetros determinados para este compuesto). En el Capítulo 4 se describe la metodología experimental utilizada para determinar la formación de isómeros trans del ácido linoleico en función de la temperatura y tiempo de exposición del aceite. También se estudió el cambio de acidez durante el proceso de desodorización, debido al efecto de la temperatura, el tiempo de operación y el vapor de agua utilizado como arrastre en el proceso. Se discuten los resultados obtenidos y se modelan las cinéticas determinando el orden y las constantes para ambos modelos. Luego se comparan los resultados con cinéticas encontradas en la bibliografía para la generación de trans isómeros. En el Capítulo 5 se detalla el modelo matemático desarrollado para la

**Título de la Tesis: “Modelado y simulación de la desodorización de aceites por destilación con vapor”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Mateos Lorena Elisabet**

**Director: Crapiste, Guillermo Héctor**

desodorización batch, en el que se considera un proceso de arrastre con reacción química. El aceite es representado por los triglicéridos, considerado no volátil y como compuestos volátiles los cinco ácidos grasos libres principales (palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico), un mono- y un diglicérido representativos, y el  $\alpha$ -tocoferol. A partir de la simulación se analiza el efecto de la composición del aceite y de las distintas variables del proceso. En el Capítulo 6 se expone el modelo matemático para la desodorización continua, el que consiste principalmente en un conjunto de ecuaciones algebraicas que representan la eliminación por destilación o arrastre con vapor de los distintos componentes del aceite. Para determinar la eficiencia del proceso se utiliza el método AIChE, el cual predice la eficiencia de Murphree para platos con campanas de burbujeo. La simulación permite evaluar la influencia de las variables operativas en la calidad y composición final del aceite y del destilado. Finalmente, en el Capítulo 7 se resumen las conclusiones generales de la tesis y se proponen trabajos a futuro sobre el tema de investigación.

# **Título de la Tesis: “Modelado y simulación de la desodorización de aceites por destilación con vapor”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Mateos Lorena Elisabet**

**Director: Crapiste, Guillermo Héctor**

## **Abstract**

The reaction of hydrogenation of vegetable oils is of great industrial interest, not only for the extensively developed applications in the food industry, but also for its potential use in various applications such as bio-lubricants, paints, etc. In recent years, the search for more intensified and environmentally friendly processes has spawned an endless number of studies. The configuration of a monolithic stirred reactor meets those demands due to its operating advantages, ie. the ability to reuse the catalyst and the fact that no filtration step is required once the reaction is completed. Various types of monolithic substrates such as FeCrAlloy, cordierite and anodized aluminum have been previously studied, of which the latter stands out because of its mechanical and chemical stability. In this context, this thesis presents studies conducted in order to understand the behavior of the catalyst in the reaction of interest under the monolithic stirred reactor configuration. Initially the catalyst was obtained by a process of electrochemical anodization of aluminum monoliths, which were impregnated with palladium. The catalysts, named Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al, were tested for consecutive reactions, showing a progressive deactivation after each re-use. In order to determine the potential causes of the loss of activity, a systematic study was performed, looking for the rebuttal or validation of the proposed hypothesis. By subjecting the catalyst to solvent cleaning and subsequent calcination, it was confirmed that the morphological characteristics of the catalytic substrate regained their original condition, while the amount of noble metal deposited also remained unchanged. On the other hand, the amount of exposed metal decreased considerably, although the average size of the metal particles remained constant. Analyses performed by FTIR spectroscopy showed that even after solvent cleaning and subsequent calcination, remaining signals associated with carbon interactions were obtained. These results indicated that the cause of deactivation is the formation of carbonaceous compounds strongly adsorbed on the surface of the active metal that are very difficult to remove even under severe recovery conditions. In conjunction with the study described above, a mathematical modeling of the reactor was performed under the monolithic stirred reactor configuration. External and internal mass transfer limitations as well as the deactivation phenomenon were considered. Experimental studies were conducted on a wide range of temperatures, pressures and catalyst loadings. The good fit of the kinetic parameters showed the goodness of the mathematical model and the adequate determination of the mass transport coefficients. The mathematical models developed are presented as a useful and versatile tool to generate operating policies for the reactor in order to obtain a certain product (determined by the final composition) and predict the operating costs of the system (associated with temperature and reaction time of each batch for a given catalyst loading). A preliminary technical-economic analysis determined the cost required for the recovery of the noble metal and catalyst substrate in order to compare them with the costs of the conventional process. The value found is promising, making the proposed technology one meriting further study.