



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS
NATURAIS DA AMAZÔNIA**

ELINÉIA CASTRO COSTA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO FRACIONAMENTO DE ÓLEOS
VEGETAIS E DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO DO PROCESSO DE
CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA EM
COLUNAS MULTISTÁGIOS EM CONTRACORRENTE.**

Belém/Pa
2016



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO FRACIONAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS E
DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO
TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA EM COLUNAS MULTISTÁGIOS
EM CONTRACORRENTE.**

Elinéia Castro Costa

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia.

Orientadores: Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado
Prof. Dr. Marilena Emmi Araújo

Belém – Pa
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Costa, Elinéa Castro

Modelagem e simulação do fracionamento de óleos vegetais e do produto líquido orgânico do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma em colunas multiestágios em contracorrente/Elinéa Castro Costa.- 2016.

Orientadora: Nélcio Teixeira Machado

Coorientador: Marilena Emmi Araújo

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, 2016

1.Extração por solventes 2. Equilíbrio líquido-líquido 3.Extração com fluido supercrítico 4. Óleos vegetais 5. Métodos de simulação I. Título

CDD 22.ed.660.284248

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO FRACIONAMENTO DE ÓLEOS
VEGETAIS E DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO DO PROCESSO DE
CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA EM
COLUNAS MULTISTÁGIOS EM CONTRACORRENTE.**

Elinéia Castro Costa

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Banca Examinadora:

Prof. Dr.-Ing. Nélio Teixeira Machado
(FEQ/UFPA – Orientador)

Prof^a. Dra. Marilena Emmi Araújo
(FEQ/UFPA – Co- Orientador)

Prof^a. Dra. Maria Angela de A. Meireles
(FEA/UNICAMP – Membro Externo)

Prof. Dr. Emanuel Negrão Macedo
(PRODERNA/UFPA – Membro Interno)

Prof^a. Dr^a. Luiza Helena Meller da Silva
(PPGCTA/UFPA – Membro Externo)

Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior
(PRODERNA/UFPA – Membro Interno)

Belém – Pa
2016

Àqueles que a mim dedicam todo amor e estão sempre prontos a me apoiar. Meus pais (Néia e Luiz) e minhas amadas irmãs.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, meus pais Odinéia Costa e Luiz Costa, minhas irmãs Edinéia, Elidiane e Eliane, e sobrinhos, Luiz Marcos e Davi Luiz, e a minha querida Nilcia Sousa, por todo apoio, dedicação e paciência, sem os quais não teria sido possível a realização deste trabalho.

Meus agradecimentos especiais a minha orientadora, Prof^a. Dra. Marilena Emmi Araújo, pela confiança que depositou em mim, pela paciência e por toda a dedicação sem a qual não seria possível a realização deste trabalho. Seu trabalho e sua postura são mais que exemplo, são uma inspiração.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado pela orientação, apoio, conhecimentos transmitidos e pela amizade ao longo de tantos anos de orientação. Seu trabalho é um exemplo de dedicação, profissionalismo e respeito para mim.

Aos meus colegas e amigos do TERM@, Marcilene Paiva, Alberto Takakura, Eduardo Ortiz e João Vitor Monteiro, por toda a ajuda durante a execução deste trabalho, e Aline Lobato, Camila Santana, Vânia Cunha e Michele Duarte pelo apoio e troca de experiência que são sempre muito importantes.

Aos meus amigos Camila Batista, Fabíola Silva, Marcelo Santos e Julio Rosas, pelo apoio, meu “muito obrigada”.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D. Eng.)

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO FRACIONAMENTO DE ÓLEOS
VEGETAIS E DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO DO PROCESSO DE
CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA EM
COLUNAS MULTISTÁGIOS EM CONTRACORRENTE.**

Elinéia Castro Costa

Orientadores: Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado

Prof. Dr. Marilena Emmi Araújo

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia empregando o simulador de processos comercial Aspen Hysys utilizando colunas de multistágios em contracorrente para o fracionamento/desacidificação de óleos vegetais aplicando os processos de extração líquido-líquido, com o etanol como solvente, e de fracionamento supercrítico, com o CO₂ como solvente. O óleo de palma e o óleo de oliva foram aplicados nos estudos de caso. Dados experimentais de equilíbrio dos sistemas multicomponentes publicados na literatura foram correlacionados tanto pelo modelo NRTL quanto pelo modelo RK-Aspen e os parâmetros de interação obtidos foram utilizados nas simulações. Foi aplicada a mesma metodologia para o processo de fracionamento/desacidificação do produto líquido orgânico (PLO) do craqueamento térmico catalítico do óleo de palma empregando o CO₂ supercrítico como solvente. A correlação de dados de equilíbrio líquido-líquido dos diferentes sistemas mostrou que o modelo NRTL foi capaz de descrever os dados experimentais para todos os sistemas estudados com RMSD entre 0,15 a 1,72%. Para todas as razões S/F estudadas, os resultados das simulações, em coluna de 10 estágios, demonstraram que somente usando uma mistura etanol+água (12,41%) como solvente, o limite máximo aceitável para a perda de óleo neutro para o refino físico industrial (5 wt%) foi alcançado. A correlação de dados experimentais de equilíbrio a altas pressões mostrou que o modelo RK-Aspen foi capaz de descrever os dados de equilíbrio para todos os sistemas estudados com RMSD de 3.0E-05% a 0,58% para a fase líquida e de 2.0E-06% a 0,02% para a fase vapor, para cada porcentagem de ácido graxo livre na alimentação. Os desvios absolutos médios entre o processo de fracionamento supercrítico simulado com 10 estágios empregando a mistura modelo óleo de oliva e os resultados experimentais de fracionamento supercrítico de óleo de oliva em coluna piloto a 313K, S/F=20, diferentes pressões e diferentes porcentagens de ácido graxo livre na alimentação, foram de 2,25% para o rendimento da corrente de refinado e 0,15% para a concentração de ácido graxo na corrente de refinado.

As simulações para o fracionamento supercrítico do PLO, empregando colunas com 10 estágios, demonstraram que o CO₂ é capaz de desacidificar as frações produzidas. Para ambos os fluxogramas propostos com uma primeira coluna utilizando S/F=17 ou 19, as simulações para uma segunda coluna, para todos os S/F estudados, apresentaram correntes de topo (extrato), com composições características da composição de querosene de petróleo, com menores teores de olefinas e oxigenados em relação a fração destilada obtida experimentalmente para a faixa de temperatura de querosene de petróleo publicadas na literatura.

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

**MODELING AND SIMULATION OF FRACTIONING OF VEGETABLE OILS
AND OF THE LIQUID ORGANIC PRODUCT FROM THE THERMAL-
CATALYTIC CRACKING OF PALM OIL IN COUNTERCURRENT
MULTISTAGE COLUMNS**

Elinéia Castro Costa

Advisor: Prof. Dr. Ing. Nélío Teixeira Machado

Prof. Dr. Marilena Emmi Araújo

Research Area: Transformation of Natural Resources

In this work, a method was developed employing the commercial process simulator Aspen Hysys using a countercurrent multistage column to the fractioning/deacidification of vegetable oils applying processes such as liquid-liquid extraction, using ethanol as solvent, and supercritical fractioning, with CO₂ as solvent. Palm and olive oil were used in the case study. Experimental equilibrium data of multicomponent systems published in the literature were correlated with both NRTL model and RK-Aspen models, the binary interaction parameters obtained from these correlations were used in the simulations. The same procedure was applied to the fractioning/deacidification process of the organic liquid products (OLP) from the thermal-catalytic cracking of palm oil, using supercritical CO₂ as solvent. The correlation of liquid-liquid equilibrium data of the systems showed that the NRTL model was able to suitably fit the experimental data for all the studied systems with RMSD between 0.15 to 1.72%. For all the S/F ratios analyzed, simulation results demonstrated, on the 10 stage column, that only when a mixture water+ethanol (12.41%) was used as solvent, the maximum acceptable level of neutral oil loss for industrial physical refining (5%wt) was attained. Correlation of experimental equilibrium data at high pressures indicated that the RK-Aspen model was able to properly fit the equilibrium data for all studied systems, with RMSD from 3.0E-05% to 0.58% for the liquid phase and between 2.0E-06% to 0,02% for vapor phase, for each composition of free fatty acid in the feed. The absolute mean deviations between the supercritical fractioning process simulated with 10 stages using the olive oil model mixture and the experimental results of supercritical fractioning of olive oil in a pilot scale column at 313K, S/F=20, with varying pressure and different fatty acid composition in the feed, were 2.25% for the yield of raffinate stream and 0.15% for the fatty acid concentration in the raffinate stream.

The simulations of supercritical fractioning of OLP, with 10-staged columns, showed that the CO₂ was able to deacidificate the produced fractions. For both proposed process diagrams with the column 1 using S/F=17 or 19, column 2 for all the studied

S/F ratios, presented top streams (extract) containing compositions characteristic of kerosene from petroleum, with lower olefin and oxygenated content compared to the experimental fraction distilled within the same temperature range of petroleum kerosene published in the literature.

SUMÁRIO

Introdução.....	23
Capítulo 1 – <i>Revisão de Literatura / Métodos e Procedimentos</i>	27
1.1 Revisão da Literatura.....	28
1.1.1 Óleos vegetais	28
1.1.2 PLO (produto líquido orgânico).....	29
1.1.3 Processos de Separação/Desacidificação.....	30
1.1.3.1 Destilação	32
1.1.3.2 Extração Líquido-Líquido	33
1.1.3.3 Extração/Fracionamento de Líquidos por fluido supercrítico.....	34
1.1.4 Equilíbrio de Fases	39
1.1.4.1 Equilíbrio Líquido-líquido (ELL)	40
1.1.4.2 Equilíbrio Líquido-vapor (ELV).....	46
1.1.5 Simulação de Processos.....	59
1.1.5.1 Heurística para a solução de métodos rigorosos de balanço de massa e energia em colunas de multiestágios em contracorrente de sistemas multicomponentes.	62
1.1.6 Propriedades Termofísicas das Substâncias Puras	69
1.2 Métodos e Procedimentos.....	73
1.2.1 Base de dados experimentais	73
1.2.1.1 Sistemas binários envolvendo ELV a altas pressões.....	73
1.2.1.2 Sistemas binários envolvendo ELL.....	75
1.2.2 Correlação de Dados de Equilíbrio	76
1.2.3 Simulação de Processos utilizando o Aspen Hysys	78
1.3 Referências.....	80
Capítulo 2 – <i>Simulation of Liquid-Liquid Extraction of Free Fatty Acid from Vegetable Oil using Ethanol</i>	94
2.1 Introduction.....	95
2.2 Liquid-Liquid Equilibrium Correlation.....	97
2.3 Simulations	99

2.4	Results and Discussions.....	101
2.5	Conclusion	113
2.6	References.....	115
	<i>Capítulo 3 – Simulation of Supercritical Multistage Countercurrent Deacidification of Vegetable Oil Model Mixture using Carbon Dioxide</i>	<i>117</i>
3.1	Introduction.....	118
3.2	Phase Equilibrium Modeling	122
3.3	Process simulations	125
3.4	Results and discussions	127
3.4.1	Thermodynamic modeling.....	127
3.4.2	Deacidification of olive oil model mixtures	133
3.5	Conclusion	144
3.6	References.....	146
	<i>Capítulo 4 – Predicted Hydrocarbons Thermophysical Properties of Organic Liquid Products from Thermal Catalytic Cracking of Vegetables Oils.....</i>	<i>148</i>
4.1	Introduction	149
4.2	Methods	150
4.2.1	Methodologies for estimation of thermophysical properties of the main hydrocarbons presents in the OLP.	150
4.2.2	Methods Selected to Predict Tb, Tc, Pc, Vc.	151
4.2.3	Methods Selected to Estimate the Acentric Factor	152
4.2.4	Analysis Parameters	153
4.3	Results and Discussions.....	153
4.3.1	Acentric factor.....	158
4.3.2	Assessment for homologous series: effect of molecular weight on the physical properties of compounds.	160
4.3.3	Estimation of Thermophysical Properties of Hydrocarbons Present in OLP by the Selected Methods.	162
4.4	Conclusions.....	165

4.5	References.....	166
	Capítulo 5 – <i>Supercritical Fractionation of Organic Liquid Product from Thermal Catalytic Cracking of Palm Oil using Aspen Hysys</i>	169
5.1	Introduction.....	170
5.2	Phase Equilibrium Modeling	173
5.3	Process Simulation	177
5.4	Results and Discussions.....	180
5.5	Conclusions.....	204
5.6	References.....	207
	Conclusões Gerais.....	214
	Anexos A	220

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1 – Revisão de Literatura / Métodos e Procedimentos

Figura 1.1 – Classificação dos Processos de Separação.	31
Figura 1.2 – Diagrama PT de uma substância pura e o estado termodinâmico usado como agente de separação.	35
Figura 1.3 – Representação esquemática de uma unidade experimental de extração/fracionamento de mistura líquida com solvente supercrítico.	36
Figura 1.4 – Sistema ternário em (a) coordenadas triangulares e (b) coordenadas retangulares.	42
Figura 1.5 – Cascata em contracorrente de N estágios e estágio de equilíbrio, genéricos.	63
Figura 1.6 - Incorporação de correlações de propriedades termodinâmicas em ciclos iterativos (método inside-out).	66
Figura 1.7 – Ajuste de parâmetros no Aspen Properties®.	77
Figura 1.8 – Etapas de implementação de Simulações no Aspen Hysys.	79

Capítulo 2 – Simulation of Liquid-Liquid Extraction of Free Fatty Acid from Vegetable Oil using Ethanol

Figure 2.1 – Liquid-liquid equilibrium of the system rice bran oil+oleic acid+ethanol+water (10.59 wt.%) at 298.2 K.	103
Figure 2.2 – Liquid-liquid equilibrium of the system Palm oil+palmitic acid+ethanol+water (12.41wt%) at 318.2 K.	103
Figure 2.3 – Liquid-liquid equilibrium of the system Palm oil+palmitic acid+ethanol+water (6.10 wt.%) at 318.2 K.	104
Figure 2.4 – Liquid-liquid equilibrium of the system Palm oil+palmitic acid+anhydrous ethanol at 318.2 K.	104
Figure 2.5 – The deacidification process flowsheet	105
Figure 2.6 – Palm oil composition profile in the LL extractor simulated with NRTL interaction parameters from Table 2.5 (anhydrous ethanol).	106
Figure 2.7 – Palm oil composition profile in the LL extractor simulated with NRTL interaction parameters from Table 2.6 (ethanol+water 6.10 wt%).	106
Figure 2.8 – Palm oil composition profile in the LL extractor simulated with NRTL interaction parameters from Table 2.6 (ethanol+water 12.41 wt%).	107

Figure 2.9 – Palm oil composition profile in the LL extractor simulated using UNIFAC (anhydrous ethanol).	107
Figure 2.10 – Palm oil composition profile in the LL extractor simulated using UNIFAC (ethanol+water 2 wt%).	108
Figure 2.11 – Influence of S/F on recovery for LL extraction simulated with NRTL interaction parameters from table 2.5 (anhydrous ethanol).	109
Figure 2.12 – Influence of S/F on recovery for LL extraction simulated with NRTL interaction parameters from table 6 (ethanol +water).	110
Figure 2.13 – Influence of S/F on recovery for LL extraction simulated with NRTL interaction parameters predicted using UNIFAC (anhydrous ethanol).	110
Figure 2.14 – Influence of S/F on recovery for LL extraction simulated with NRTL interaction parameters predicted using UNIFAC (ethanol + water 2 wt%).	111
Figure 2.15 – Influence of number of theoretical stages and S/F on recovery for LL extraction simulated with NRTL interaction parameters for ethanol + water (12.41 wt%) mixture.	112
Figure 2.16 – Residual of free fatty acid (palmitic acid) in flash unit liquid stream. ...	113

Capítulo 3 – Simulation of Supercritical Multistage Countercurrent Deacidification of Vegetable Oil Model Mixture using Carbon Dioxide

Figure 3.1 – Deacidification process flowsheet.....	126
Figure 3.2 – Experimental and predicted phase equilibrium for the system oleic acid/carbon dioxide (Bharath et al., 1992).	128
Figure 3.3 – Experimental and predicted phase equilibrium for the system squalene/carbon dioxide (Brunner et al.,2009).	128
Figure 3.4 – Experimental and predicted phase equilibrium for the system triolein/carbón dioxide (Weber et al.,1999).	128
Figure 3.5 – Experimental and estimated distribution coefficients in carbon dioxide free basis at 313 K with 2.9 and 7.6 wt% of FFA.	132
Figure 3.6 – Experimental and estimated distribution coefficients in carbon dioxide free basis at 323 K with 2.9 wt% of FFA.	132
Figure 3.7 – Experimental and estimated distribution coefficients in carbon dioxide free basis at 328 and 353 K with 5.2 wt% of FFA.	133

Figure 3.8 – Olive oil model mixture composition profile through SFF column at 234 bar, 313 K, S/F=20 and 3%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.	137
Figure 3.9 – Olive oil model mixture composition profile (without plot triolein) through SFF column at 234 bar, 313 K, S/F=20 and 3%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.	137
Figure 3.10 – Olive oil model mixture composition profile through SFF column at 250 bar, 313 K, S/F=20 and 3%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.	138
Figure 3.11 – Olive oil model mixture composition profile (without plot triolein) through SFF column at 250 bar, 313 K, S/F=20 and 3%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.....	138
Figure 3.12 – Olive oil model mixture composition profile through SFF column at 250 bar, 313 K, S/F=20 and 4%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.	139
Figure 3.13 – Olive oil model mixture composition profile (without plot triolein) through SFF column at 250bar, 313 K, S/F=20 and 4%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.....	139
Figure 3.14 – Olive oil model mixture composition profile through SFF column at 260 bar, 333 K, S/F=20.64, 4%wt of FFA and 0.5 wt% of squalene in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.....	141
Figure 3.15 – Olive oil model mixture composition profile through SFF column at 260 bar, 333 K, S/F=28.34, 4%wt of FFA and 0.5 wt% of squalene in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.....	141
Figure 3.16 – Olive oil model mixture composition profile through SFF column at 260 bar, 333 K , S/F=32.38, 4%wt of FFA and 0.5 wt% of squalene in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.....	142

Figure 3.17 – Olive oil model mixture composition profile (without plot triolein) through SFF column at 260 bar, 333 K, S/F=20.64 and 4%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.....	142
Figure 3.18 – Olive oil model mixture composition profile (without plot triolein) through SFF column at 260 bar, 333 K, S/F=28.34 and 4%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.....	143
Figure 3.19 – Olive oil model mixture composition profile (without plot triolein) through SFF column at 260 bar, 333 K, S/F=32.38 and 4%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.....	143

Capítulo 4 – Predicted Hydrocarbons Thermophysical Properties of Organic Liquid Products from Thermal Catalytic Cracking of Vegetables Oils

Figure 4.1 – Relative Deviation on the predicted normal boiling temperature for n-alkanes.....	154
Figure 4.2 – Relative Deviation on the predicted critical temperature for n-alkanes...	155
Figure 4.3 – Deviation on the predicted critical temperature for alkenes.....	156
Figure 4.4 – Relative Deviation on the predicted critical volume for alkenes.....	158
Figure 4.5 – Relative Deviation on the predicted ω for n-alkanes.	159
Figure 4.6 – Consistency test for the normal boiling temperature of alkenes.	160
Figure 4.7 – Consistency test for the estimated critical temperature of alkenes.	161
Figure 4.8 – Consistency test for the estimated critical pressure of alkenes.....	161
Figure 4.9 – Consistency test for the estimated critical volume of alkenes.....	162
Figure 4.10 – Consistency test for the estimated acentric factor of alkenes.	162

Capítulo 5 – Supercritical Fractionation of Organic Liquid Product from Thermal Catalytic Cracking of Palm Oil using Aspen Hysys

Figure 5.1 – Flowsheet 1 for OLP SFF.....	178
Figure 5.2 – Flowsheet 2 for OLP SFF (RAF1+ CO ₂ as feed top stream and CO ₂ make up as feed bottom stream),	179
Figure 5.3 – Flowsheet 3 for OLP SFF (RAF1, in CO ₂ free basis, as feed top stream and CO ₂ as feed bottom stream).....	179

Figure 5.4 – Hydrocarbons composition (in CO ₂ free basis) for OLP SFF simulation (column 1-top stream) at different pressures and S/F ratios.	182
Figure 5.5 – Oxygenates composition (in CO ₂ free basis) for OLP SFF simulation (column 1-top stream) at different pressures and S/F ratios.	182
Figure 5.6 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the top of column 1 (flowsheet 1).....	184
Figure 5.7 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the bottom of column 1 (flowsheet 1).....	185
Figure 5. 8 – Top stream composition of OLP fractions from column 2 (Flowsheet 2- column 1, S/F=17 ratio).....	187
Figure 5.9 – Top stream composition of OLP fractions from column 2 (Flowsheet 2- column 1, S/F=19 ratio).	187
Figure 5.10 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the top of column 2 (Flowsheet 2- column 1, S/F=17 ratio).	189
Figure 5.11 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the bottom of column 2 (Flowsheet 2- column 1, S/F=17 ratio).	190
Figure 5.12 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the top of column 2 (Flowsheet 2- column 1, S/F=19 ratio).	191
Figure 5.13 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the bottom of column 2 (Flowsheet 2 – column 1, S/F=19 ratio).....	191
Figure 5. 14 – Top stream composition of OLP fractions in column 2 (Flowsheet 3— RAF1 in CO ₂ free basis as feed top stream and CO ₂ as feed bottom stream) at 140 bar, 333 K and S/F=17 ratio in column 1.....	192
Figure 5.15 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the top of column 2 (Flowsheet 3- column 1, S/F=17 ratio).	195
Figure 5.16 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the bottom of column 2 (Flowsheet 3- column 1, S/F=17 ratio).	195
Figure 5.17 – Top stream composition of OLP fractions in column 2 for different S/F ratio (Flowsheet 3- column 1, S/F=19 ratio).	196
Figure 5.18 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the top of column 2 (Flowsheet 3- column 1, S/F=19 ratio).	197
Figure 5.19 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the bottom of column 2 (Flowsheet 3- column 1, S/F=19 ratio).	197

Figure 5.20 – OLP composition profile simulated in the SFF column 1 at 333 K and 140 bar for S/F=17 ratio (Flowsheet 1).	199
Figure 5.21 – OLP composition profile simulated in the SFF column 1, for S/F=19 ratio at 140 bar and 333 K (Flowsheet 1).....	199
Figure 5.22 – OLP composition profile simulated in the SFF column 2 for S/F=30 ratio (Flowsheet 2- RAF1 with CO ₂ as feed top stream and CO ₂ make up as feed bottom stream for S/F=17 in column 1) at 140 bar and 333 K.	200
Figure 5.23 – OLP composition profile simulated in the SFF column 2 for S/F=33 ratio (Flowsheet 2- RAF1 with CO ₂ as feed top stream and CO ₂ make up as feed bottom stream for S/F=17 in column 1) at 140 bar and 333 K.	200
Figure 5.24 – OLP composition profile simulated in the SFF column 2 for S/F=33 ratio (Flowsheet 2- RAF1 with CO ₂ as feed top stream and CO ₂ make up as feed bottom stream, for S/F=19 column 1) at 140 bar and 333 K.	201
Figure 5.25 – OLP composition profile simulated in the SFF column 2 for S/F=39 ratio (Flowsheet 2- RAF1 with CO ₂ as feed top stream and CO ₂ make up as feed bottom stream, for S/F=19 column 1) at 140 bar and 333 K.	201
Figure 5.26 – OLP composition profile simulated in the SFF column 2 for S/F=30 ratio (Flowsheet 3—RAF1 in CO ₂ free basis as feed top stream and CO ₂ as feed bottom stream, for S/F=17 in column 1) at 140 bar and 333 K.	202
Figure 5.27 – OLP composition profile simulated in the SFF column 2 for S/F=33 ratio (Flowsheet 3—RAF1 in CO ₂ free basis as feed top stream and CO ₂ as feed bottom stream, for S/F=17 in column 1) at 140 bar and 333 K.	202
Figure 5.28 – OLP composition profile simulated in the SFF column 2 for S/F=33 ratio (Flowsheet 3 – RAF1 in CO ₂ free basis as feed top stream and CO ₂ as feed bottom stream, for S/F=19 in column 1) at 140 bar and 333 K.	203
Figure 5.29 – OLP composition profile simulated in the SFF column 2 for S/F=39 ratio (Flowsheet 3—RAF1 in CO ₂ free basis as feed top stream and CO ₂ as feed bottom stream, for S/F=19 in column 1) at 140 bar and 333 K.	203

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1 – Revisão de Literatura/Métodos e Procedimentos

Tabela 1.1 – Panorama das aplicações da tecnologia de extração/fracionamento com CO ₂ supercrítico.....	37
Tabela 1.2 – Medida e/ou Correlação do equilíbrio de fases Líquido-líquido (Continua).	44
Tabela 1.3 – Equações de Estado cúbicas e seus respectivos parâmetros para as substâncias puras.....	49
Tabela 1.4 – Regras de mistura e regras combinadas usadas em equações de estado cúbicas (Continua).	51
Tabela 1.5 – Modelo e descrição das Equações de Estado do Aspen-Properties®.....	55
Tabela 1.6 – Codificação dos parâmetros de interação binária das regras de mistura correspondente a cada programa computacional.	56
Tabela 1.7 – Correlação do equilíbrio de fases com equações de estado (Continua).	57
Tabela 1.8 – Panorama das aplicações do processo de fracionamento em coluna em contracorrente com CO ₂ supercrítico (continua).	60
Tabela 1.9 – Métodos usados para estimar as propriedades termofísicas de componentes puros.....	71
Tabela 1.10 – Referência dos dados experimentais dos sistemas correlacionados formados por CO ₂ e: ésteres de ácidos graxos, ácidos graxos, triacilgliceróis e esqualeno.....	74
Tabela 1.11 – Referência dos dados experimentais dos sistemas binários formados por hidrocarbonetos e CO ₂ , correlacionados.	74
Tabela 1.12 – Referências dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido.....	75

Capítulo 2 – Simulation of Liquid-Liquid Extraction of Free Fatty Acid from Vegetable Oil using Ethanol

Table 2.1 – References of the experimental liquid-liquid equilibrium data.....	97
Table 2.2 – Physical properties of vegetable oils.	99
Table 2.3 – Liquid-liquid extraction process.....	99
Table 2.4 – Physical properties of triglycerides.	100
Table 2.5 – Binary interaction parameters for systems with anhydrous ethanol.....	101
Table 2.6 – Binary interaction parameters for systems with ethanol and water.....	102

Table 2.7 – Recovery of palm oil in the raffinate stream.....	109
Table 2.8 – Recovery of palm oil in raffinate stream and of palmitic acid in extract stream.....	111

Capítulo 3 – Simulation of Supercritical Multistage Countercurrent Deacidification of Vegetable Oil Model Mixture using Carbon Dioxide

Table 3.1 - Source of binary experimental vapour-liquid equilibrium data.....	124
Table 3.2– Source of olive oil experimental multicomponent vapour-liquid equilibrium data.....	124
Table 3.3 – Physical properties of pure compounds.....	124
Table 3.4 – Supercritical fluid fractionation process.....	126
Table 3.5 – Estimated RK-Aspen-EOS binary interaction parameters for binary systems.....	127
Table 3.6 – Estimated RK-Aspen-EOS binary interaction parameters for multicomponent olive oil model system FFA (oleic acid) (1)/Triglyceride (triolein) (2)/Squalene (3)/CO ₂ (4).....	129
Table 3.7 – Average absolute deviation (AAD) between the experimental data for each compounds of olive oil model mixture and the calculated results.....	130
Table 3.8 – Estimated RK-Aspen-EOS binary interaction parameters for multicomponent system FFA (oleic acid) (1)/Triglyceride (triolein) (2)/Squalene (3)/CO ₂ (4).....	130
Table 3.9 – Average absolute deviation (AAD) between the experimental data for each compounds of olive oil model mixture and the calculated results.....	131
Table 3.10 – Distribution coefficients of FFA (1), triglyceride (2), and squalene (3) on a weight fraction basis.....	131
Table 3.11– SFF of olive oil model mixture at 313 K and S/F=20 ratio simulated with interaction parameters from table 3.5.....	134
Table 3.12 – SFF of olive oil model mixture at 313 K and S/F=20 ratio simulated with interaction parameters from table 3.8.....	135
Table 3.13 – SFF of olive oil model mixture at 60 °C simulated with interaction parameters from table 3.8.....	140

Capítulo 4 – Predicted Hydrocarbons Thermophysical Properties of Organic Liquid Products from Thermal Catalytic Cracking of Vegetables Oils.

Table 4.1 – Equations used by the group contribution methods.	151
Table 4.2 – Selected methods for boiling temperature prediction.	154
Table 4.3 – Selected methods for critical temperature prediction.	156
Table 4.4 – Selected methods for critical pressure prediction.	157
Table 4.5 – Selected methods for critical volume prediction.	158
Table 4.6 – Selected methods for acentric factor prediction.	160
Table 4.7 – Experimental and predicted physical properties of compounds present in the OLP.	163

Capítulo 5 – Supercritical Fractionation of Organic Liquid Product from Thermal Catalytic Cracking of Palm Oil using Aspen Hysys

Table 5.1– Composition of organic liquid product (OLP) used in this work (Mancio et al., 2016).	175
Table 5.2 – Source of phase equilibrium experimental data.	176
Table 5.3– Supercritical fluid fractionation process.	177
Table 5.4 – Optimized parameters for the RK-Aspen-EOS for systems CO ₂ /Hydrocarbons.	180
Table 5.5 – Simulation results of OLP SFF (Flowsheet 1-column 1) at 140bar and 333K, in CO ₂ free basis, from flash V-103 stream 15(top) and flash V-101 stream 9 (bottom).	181
Table 5.6 – Recovery of OLP fractions for SFF simulation in column 1 (flowsheet 1) for S/F=17 ratio.	183
Table 5.7 – Recovery of OLP fractions for SFF simulation in column 1 (flowsheet 1) for S/F=19 ratio.	184
Table 5.8 – Simulation results of OLP SFF (Flowsheet 2- RAF1 with CO ₂ as feed top stream and CO ₂ make up as feed bottom stream) at 140 bar and 333 K.	186
Table 5.9 – Simulation results of OLP SFF (Flowsheet 2- RAF1 with CO ₂ as feed top stream and CO ₂ make up as feed bottom stream) at 140 bar and 333 K.	186
Table 5.10 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in column 2 (Flowsheet 2-column 1, S/F=17 ratio).	188
Table 5.11 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in column 2 (Flowsheet 2-column 1, S/F=19 ratio).	189

Table 5.12 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in column 2 (Flowsheet 3— RAF1 in CO ₂ free basis as feed top stream and CO ₂ as feed bottom stream) at S/F=17 ratio in column 1.	194
Table 5.13 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in column 2 (Flowsheet 3— RAF1 in CO ₂ free basis as feed top stream and CO ₂ as feed bottom stream) at S/F=17 ratio in column 1.	194
Table 5.14 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in column 2 (Flowsheet 3 – RAF1 in CO ₂ free basis as feed top stream and CO ₂ as feed bottom stream) at S/F=19 ratio in column 1.	196

Introdução

Estudos sobre modelagem e simulação de processos de separação se configuram como ferramentas de extrema importância para o projeto e otimização de diversas aplicações industriais, dentre as quais podemos destacar a desacidificação e o fracionamento de óleos vegetais e seus derivados e, a purificação de biocombustíveis.

Óleos vegetais brutos são constituídos por uma mistura primária de triacilgliceróis e ácidos graxos, com mono- e diacilgliceróis em menor escala. A remoção dos ácidos graxos livres (AGL) presentes na mistura se constitui como a principal etapa do processo de refino, uma vez que o rendimento do óleo neutro possui um efeito muito significativo nos custos do processo (Hamm, 1983). Existem dois tipos principais de processamento de óleos e gorduras comestíveis, o refino químico e o físico.

O refino químico envolve uma sequência de estágios, que incluem a utilização de um álcali para a remoção dos ácidos graxos livres por neutralização, enquanto o refino físico inclui uma etapa de refino com vapor para a remoção dos AGLs presentes no óleo (Greyt e Kellens, 2005). Na etapa de refino com álcali pode ocorrer perda excessiva de óleo neutro devido à formação de sabão, principalmente se o óleo contiver alto teor de AGL (Hartman, 1971; Rodrigues et al., 2014). Quando um óleo com 5% em massa de AGL é processado, a perda de óleo pode variar entre 12% a 40% (Orthofer, 2005). Além da perda de óleo neutro a formação de sabão também pode contribuir para a poluição ambiental.

O refino físico é praticado em diversas refinarias do mundo e combina desacidificação com desodorização, sendo realizado a altas temperaturas e baixas pressões (o que pode resultar em formação de produtos como polímeros e isômeros trans, além de promover a perda de compostos nutracêuticos como tocoferóis e esqualeno), e requerendo muita energia e maquinário oneroso (Sengupta e Bhattacharyya, 1992; Cvengros, 2005; Ceriane and Meirelles, 2006; Rodrigues et al., 2014).

A extração líquido-líquido tem se apresentado como rota alternativa na obtenção de óleos vegetais com teores aceitáveis de ácidos graxos livres. Este tipo de processo pode ser realizado a pressão atmosférica e temperatura ambiente, o que reduz o consumo de energia e minimiza a perda de compostos nutracêuticos, além de não formar sabão o que minimiza as perdas de óleo neutro, observadas no refino químico.

No processo de produção de biocombustíveis a extração líquido-líquido é comumente utilizada, nas etapas de purificação dos produtos. Na purificação de biodiesel produzido via transesterificação, por exemplo, é geralmente realizada extração líquido-líquido para retirada de tri, di e monoglicerídeos não reagidos e glicerol da mistura de ésteres que forma o biocombustível. Alguns autores têm estudado processos de desacidificação de PLO (produto líquido orgânico) resultante de craqueamento termocatalítico de óleo vegetal (Lhamas, 2013; Mancio, 2015) por extração líquido-líquido utilizando solvente orgânico. A acidez no PLO é devida a presença de compostos oxigenados, principalmente, ácidos graxos livres que não sofreram desoxigenação na etapa de craqueamento secundário (Quirino, 2006; Prado e Antoniosi Filho, 2009; Chew e Bhatia, 2009).

Processos de separação que utilizam fluido supercrítico são outra alternativa que pode ser aplicada visando a desacidificação. A extração com fluido em estado supercrítico, em particular com o dióxido de carbono, proporciona a obtenção de produtos isentos de resíduos tóxicos e que geralmente possuem uma qualidade elevada quando comparadas aos produtos obtidos por técnicas convencionais, podendo ter diversas aplicações. Destacamos algumas aplicações experimentais publicadas em literatura, tais como, a desacidificação e desodorização de óleos vegetais, fracionamento de destilado da desodorização de óleos vegetais para a obtenção de concentrados de tocoferóis e esqualeno; desterpenação de óleos cítricos, obtenção de frações enriquecidas com substâncias bioativas associadas a outros processos como a hidrólise, a transesterificação e a fermentação (Machado e Brunner, 2012; Wang et al., 2004; Gast et al., 2005; Fang et al., 2007; Chuang e Brunner, 2006).

O sucesso do processo de separação para as mais diversas aplicações depende do conhecimento da tecnologia aplicada sob o enfoque de diferentes áreas, incluindo os aspectos fundamentais sobre a transferência de massa e a termodinâmica do equilíbrio de fases, uma vez que, o equilíbrio de fases determina os limites para a transferência de massa entre diferentes fases.

O grupo de Processos de Separação e Termodinâmica Aplicada da UFPA nos últimos seis anos, vêm realizando estudos experimentais de processo de separação aplicados ao produto líquido orgânico (PLO) do processo de craqueamento térmico catalítico de óleos vegetais brutos, seus subprodutos e resíduos graxos, com objetivo de produção de biocombustíveis, que se enquadrem nas normas para querosene, gasolina e diesel, os quais são obtidos através do fracionamento do petróleo. Nestes trabalhos foram aplicados os processos

de destilação, extração líquido-líquido utilizando como solvente álcool de cadeia curta, anidro ou não e, a adsorção dentre outros, a fim de enquadrar o PLO aos níveis mínimos aceitáveis de acidez e olefinas totais requeridos para o padrão de um combustível líquido. Os resultados experimentais demonstram que o PLO obtido apresenta altos níveis de olefinas e em alguns casos também altos níveis de ácidos graxos. Em relação aos experimentos de extração líquido-líquido foram realizados em nível de laboratório em um único estágio e os resultados indicam a desacidificação, mas nada é conclusivo em relação ao teor de olefinas (Lhamas, 2013; Mota, 2013; Mota et al., 2014; Almeida et al., 2016a; Almeida et al., 2016b, Almeida et al., 2016c; Mâncio, 2015; Mâncio et al., 2016; Ferreira, 2016).

Diante destes desafios surgiu uma demanda para a aplicação de simuladores de processos comerciais com a finalidade de avaliar a aplicação de colunas de multiestágios em contracorrente para separar e/ou fracionar o Produto Líquido Orgânico (PLO) obtido através do processo térmico catalítico de matérias-primas graxas, visto que são bastante utilizadas na área de petróleo e gás natural, devido a uma ampla opção teórica de operações unitárias da indústria química.

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia empregando o simulador de processos comercial Aspen Hysys utilizando colunas de multiestágios em contracorrente para o fracionamento/desacidificação de óleos vegetais aplicando os processos de extração líquido-líquido, com o etanol como solvente, e fracionamento supercrítico, com o CO₂ como solvente. O óleo de palma e o óleo de oliva foram aplicados nos estudos de caso. Dados experimentais de equilíbrio dos sistemas multicomponentes publicados na literatura foram correlacionados tanto pelo modelo NRTL quanto pelo modelo RK-Aspen e os parâmetros de interação obtidos foram utilizados nas simulações. Foi aplicada a mesma metodologia para o processo de fracionamento/desacidificação do produto líquido orgânico (PLO) do craqueamento térmico catalítico do óleo de palma empregando o CO₂ supercrítico como solvente.

Para tal nesta Tese foram desenvolvidos os seguintes trabalhos dispostos em capítulos:

Capítulo 1: Este capítulo apresenta revisão da literatura acerca dos principais assuntos relacionados aos diferentes temas que compõe este trabalho, e de forma concisa os métodos e procedimentos adotados para a realização das etapas do trabalho.

Capítulo 2: Neste capítulo, dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por óleo vegetal, ácido graxo e etanol (anidro e em solução aquosa) foram correlacionados

utilizando a equação NRTL. Os parâmetros de interação obtidos foram utilizados em simulações do processo de desacidificação de óleo vegetal por extração líquido-líquido utilizando o simulador de processos Aspen Hysys.

Capítulo 3 – Neste capítulo, dados de equilíbrio a altas pressões de sistemas compostos por trioleína, ácido graxo e CO₂ foram correlacionados pelo modelo RK-Aspen. Os parâmetros de interação obtidos foram utilizados em simulações do processo de desacidificação de óleo vegetal por fracionamento supercrítico utilizando o simulador de processos Aspen Hysys

Capítulo 4 – Este capítulo apresenta a avaliação de diferentes métodos para a predição de propriedades termofísicas, bem como, a formulação de uma base de dados para as principais substâncias presentes no produto líquido obtido a partir do craqueamento catalítico de óleo vegetal.

Capítulo 5 – Neste capítulo, dados de equilíbrio a altas pressões de sistemas binários compostos por hidrocarbonetos e ácidos graxos com CO₂ foram correlacionados pelo modelo RK-Aspen. Os parâmetros de interação obtidos foram utilizados em simulações do processo de fracionamento/desacidificação do produto líquido orgânico (PLO) do craqueamento térmico catalítico do óleo de palma empregando o CO₂ supercrítico como solvente.

Capítulo 1

Revisão de Literatura

Métodos e Procedimentos

1.1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1.1 Óleos vegetais

Basicamente os óleos e gorduras apresentam duas grandes classes de componentes: os glicerídeos e os não glicerídeos. Os não glicerídeos, encontrados em pequenas quantidades nos óleos vegetais, são representados pelos fosfatídeos, esteróis, ceras, tocoferóis, entre outros. Os componentes majoritários de óleos vegetais e gorduras animais são os triacilgliceróis, podendo chegar a valores superiores a 95% em massa (Lawson, 1985). Quimicamente, triacilgliceróis são ésteres de ácidos graxos com glicerol. Os triacilgliceróis de óleos e gorduras contêm tipicamente diferentes tipos de ácidos graxos (Gunstone, 2004). Assim, dependendo da composição em ácidos graxos do triacilglicerol, o óleo ou gordura apresenta características peculiares.

As propriedades físico-químicas de óleos e gorduras são função da composição em ácidos graxos e suas respectivas posições na molécula do triglicerol, ou seja, se estão esterificados ao carbono 1, 2 ou 3 da molécula de glicerol. Os ácidos graxos se diferenciam pelo tamanho da cadeia carbônica, pelo número e pela posição das insaturações (Marangoni e Narine, 2002; Walstra, 2003; Timms, 1995). Desta forma, os óleos vegetais são classificados segundo a composição em termos dos principais ácidos graxos.

Os três principais ácidos graxos presentes no reino vegetal são o palmítico, o oleico e o linoleico, acompanhados algumas vezes do ácido esteárico e linolênico (Gunstone, 2005). Os ácidos graxos livres são responsáveis pela acidez dos óleos e podem ser neutralizados durante o refino com a adição de soluções aquosas de álcalis (neutralização), ou retirados por processos de separação (desacidificação).

As impurezas nos óleos vegetais consistem de fosfolipídios, complexos metálicos (nomeadamente ferro, cálcio e magnésio), ácidos graxos livres, peróxidos. Essas impurezas estão presentes em solução pura e como suspensão coloidal, e sua remoção é necessária para atingir os padrões de qualidade do óleo acabado para o flavor, aparência, consistência e estabilidade requerida até o fim da utilização e as aplicações do produto. Os padrões de qualidade do óleo refinado são estabelecidos de acordo com a fonte do óleo e a destinação deste.

1.1.2 PLO (produto líquido orgânico)

O produto líquido orgânico pode ser resumido como um combustível líquido produzido pela conversão térmica e/ou catalítica de biomassa, sendo sua composição e principais características dependentes das condições de operação e da fonte de biomassa utilizadas na produção (Wiggers et al., 2013; Wang, 2013).

Quando o PLO é proveniente apenas do craqueamento térmico (sem presença de catalisador) apresenta um elevado índice de acidez em decorrência da grande quantidade de ácidos graxos livres que não sofreram desoxigenação na etapa de craqueamento secundário (Quirino, 2006; Prado e Antoniosi Filho, 2009). A temperatura e o tipo de catalisador contribuem para alterar a composição do PLO quando o craqueamento é realizado na presença de um catalisador. Outro fator que influencia a composição da fração líquida orgânica é a composição da matéria prima a ser craqueada. Óleos e gorduras com elevada quantidade de ácidos graxos insaturados e com cadeias carbônicas relativamente pequenas favorecem a obtenção da fração gasolina com elevado teor de aromáticos (Idem et al., 1996). As insaturações facilitam o craqueamento da cadeia carbônica e as reações de ciclização e posterior aromatização (Idem et al., 1996). Já aqueles com elevado teor de ácidos graxos saturados e com cadeias carbônicas grandes favorecem a obtenção da fração diesel com menor quantidade de aromáticos (Mota et al., 2014; Mancio, et al., 2016).

O PLO obtido a partir do craqueamento de triacilgliceróis tem baixo teor de água e elevado valor de aquecimento, além de não conter enxofre e metais contaminantes. Os hidrocarbonetos presentes podem ter distribuição nas faixas de temperatura de destilação da gasolina, querosene e do diesel derivados do petróleo (Lima et al., 2004; Twaiq et al., 1999; Twaiq et al., 2003a; Twaiq et al., 2003b; Adebajo et al., 2005; Ooi et al., 2004a; Twaiq et al., 2004; Prado e Antoniosi Filho, 2009; Lhamas, 2013; Mota, 2013). As desvantagens do PLO de triacilgliceróis são o elevado índice de acidez e a elevada concentração de olefinas, tornando-o um combustível corrosivo e instável, respectivamente (Wiggers et al., 2013).

A presença de compostos orgânicos altamente reativos, como compostos olefínicos (suspeitos de estarem ativos para repolimerização na presença de ar), cetonas, aldeídos e ácidos orgânicos (que podem reagir para formar éter, acetais e hemiacetais, respectivamente) tende a causar problemas de instabilidade durante o armazenamento. Os tipos de reações, mencionadas acima, aumentam a massa molecular média, a viscosidade e o teor de água do

PLO. Uma diminuição global da qualidade do PLO é, por conseguinte, considerada como uma função do tempo de armazenamento, em última análise, resultando em separação de fases. No geral, as características desfavoráveis do PLO são associadas com os compostos oxigenados. Ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos constituem alguns dos compostos mais desfavoráveis, mas a utilização do combustível requer uma diminuição geral no teor de oxigênio, a fim de separar o produto orgânico da água, aumentar o valor de aquecimento e aumentar a estabilidade (Mortensen et al., 2011).

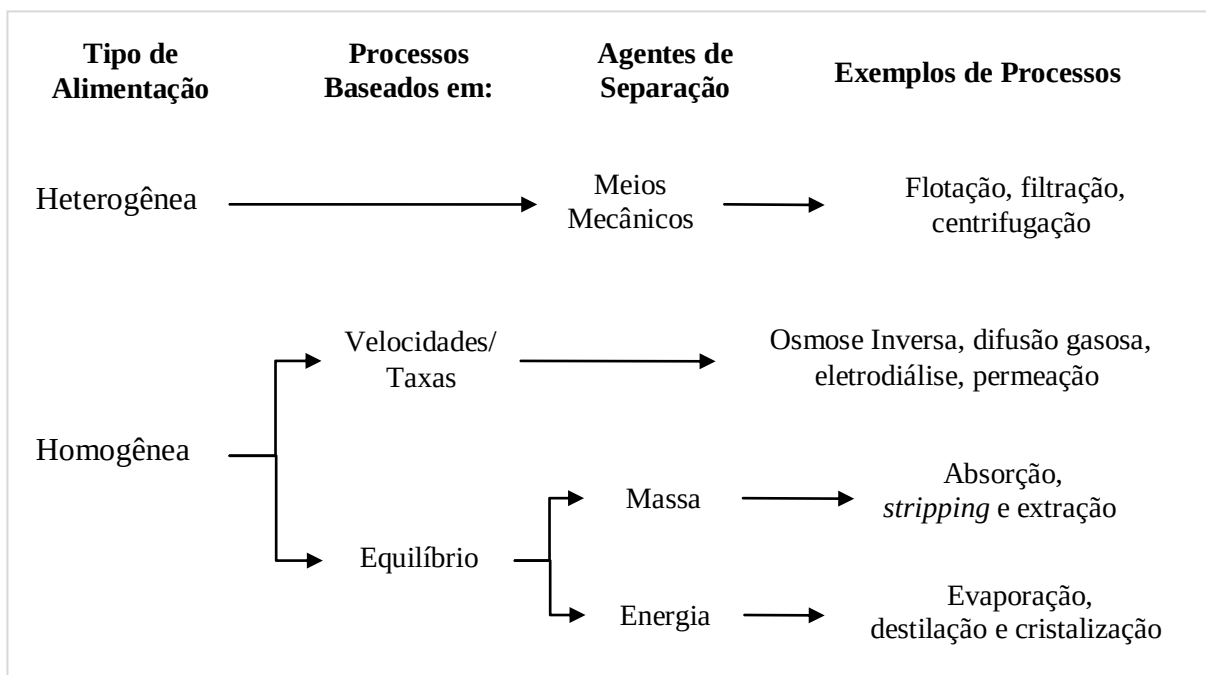
A acidez de um PLO é a soma da acidez de seus compostos, sendo, os ácidos carboxílicos o grupo de compostos mais ácidos nos PLOs (Oasmaa et al., 2010), portanto a aplicação de processos de separação que diminuam e/ou eliminem tais compostos, tende a diminuir a acidez do PLO.

1.1.3 Processos de Separação/Desacidificação

A separação de componentes presentes em uma mistura homogênea, pode se apresentar como algo, de extrema complexidade. Para contornar tais dificuldades devem-se utilizar as diferenças de propriedades dos constituintes dessa mistura, o que é possível através do exame das propriedades químicas e físicas e determinação de qual delas possibilitará a separação de forma mais facilitada. Obviamente, outros fatores devem ser considerados na escolha do processo separativo, como as exigências de energia, custos e disponibilidade de materiais de processo e de construção, integração das etapas no processo químico global, dentre outros fatores que contribuem para determinar o processo de separação.

Os diferentes processos de separação existentes podem ser catalogados segundo o tipo de alimentação a separar, processo subjacente à separação e agentes usados (Florindo, 2012). A Figura 1.1 apresenta um fluxograma simplificado com exemplos de processos de separação.

Figura 1.1 – Classificação dos Processos de Separação.



Fonte: Adaptado de Florindo, 2012.

As características dos processos de separação são tais que seus produtos, quando misturados, reconstituem a carga original, uma vez que a natureza das moléculas não é alterada. São exemplos de processos de separação: destilação atmosférica, destilação a vácuo, extração líquido-líquido (Bohórquez, 2008), extração por fluido supercrítico.

No caso dos óleos vegetais os processos de separação são empregados nas etapas de purificação (onde se emprega o refino físico) com o intuito de remover substâncias indesejáveis. A remoção dos ácidos graxos livres é o passo mais importante do processo de refino, principalmente porque o rendimento do óleo neutro nesta etapa tem um efeito significativo no custo do processo (Rodrigues, 2004).

Salienta-se que predominantemente a remoção dos ácidos graxos livres de óleos vegetais tem sido realizada por refino químico, através da neutralização destes ácidos com hidróxidos, convertendo-os em sabões (Rodrigues, 2004), no entanto, este tipo de processo resulta (dependendo da qualidade do óleo) em alta perda de óleo neutro devido à saponificação e alta emulsibilidade do óleo no sabão formado (Antoniassi et. al., 1998). Diante disto, processos como extração líquido-líquido (que consome menor quantidade de energia e não gera sabões) e por fluido supercrítico (que costuma empregar dióxido de carbono como solvente, por ser atóxico, não inflamável, barato e, por apresentar condições

críticas amenas, evitando a degradação de substâncias termosensíveis durante o processamento) são citadas como métodos eficazes de purificação/desacidificação de óleos vegetais.

No caso dos produtos do craqueamento térmico e termocatalítico de óleos vegetais e gorduras animais, os processos de separação têm por objetivo desmembrar o produto obtido pelo processo de craqueamento, em frações (comumente semelhantes às frações obtidas a partir do petróleo) ou processar uma fração previamente produzida a fim de retirar desta um grupo específico de componentes. O agente de separação é físico e opera sob a ação de energia, na forma de temperatura, pressão ou massa, ou na forma de relações de solubilidade com solventes (Bohórquez, 2008).

1.1.3.1 Destilação

Embora seja um processo muito intensivo do ponto de vista energético a destilação é um dos processos de separação mais amplamente usado na indústria química. O agente de separação para a destilação é energia (de aquecimento da mistura) e a temperatura do processo de destilação é definida pela região de duas fases líquido-vapor da mistura de alimentação (Brunner, 1994; Wankat, 2012). As aplicações da destilação têm a mais ampla diversidade.

Na indústria de óleos vegetais é empregada quando se opta pelo refino físico, a fim de eliminar a formação de sabões e a consequente perda excessiva de óleo neutro, comum no refino químico.

Na indústria de petroquímica, o petróleo cru é separado inicialmente em diversas frações (como os gases leves, a nafta, a gasolina, o querosene, os óleos combustíveis, os óleos lubrificantes e o asfalto) em grandes colunas de destilação. Estas frações são processadas posteriormente em produtos acabados e a destilação é frequentemente utilizada nas etapas intermediárias da obtenção destes produtos finais.

Apesar de a destilação ser energeticamente muito intensiva, esta, continua a ser o processo preferencial de separação, apresentando vantagens de ordem cinética bem como termodinâmica: a separação ocorre sem adição de material inerte e a transferência de massa por unidade de volume é limitada apenas por resistências à difusão, pelo que a destilação tem

o potencial para elevadas velocidades de transferência de massa e proporcionalmente envolve baixo custo capital (Florindo, 2012).

O processo de destilação pode ser conduzido através de destilação diferencial (de vaporização e condensação de forma descontínua), destilação de equilíbrio (também chamada de destilação flash, onde a carga é separada em vapor e líquido que estão em equilíbrio termodinâmico), destilação por arraste (variação da destilação simples que consiste em injetar vapor vivo no refeedor ao invés de realizar o aquecimento através de um trocador de calor), ou destilação fracionada (que ocorre com vários estágios, operando-se com vaporizações e condensações sucessivas em um único equipamento, a coluna de destilação).

Atualmente, quase todas as torres de separação vapor-líquido, multiestágios, multicomponente, são habitualmente projetadas através de simuladores. Os cálculos subjacentes são normalmente baseados em andares de equilíbrio, mas modelos de transferência de massa mais realísticos estão também disponíveis. Os cálculos de estágios de equilíbrio aplicam balanços molares de componentes, balanços entálpicos e equilíbrio da fase líquido-vapor em cada prato, e utiliza um número razoável de correlações termodinâmicas baseadas em equações de estado ou em coeficientes de atividade de fase líquida para estimar os valores de K (K -value) e as entalpias. O conjunto de equações resultante é não linear e é resolvido de forma iterativa através de um método *inside-out* ou de *Newton* para determinação de perfis de caudais de vapor e líquido e respectiva composição e de perfis de temperatura, a partir de um conjunto de pressuposições iniciais (Towler e Sinnott, 2008).

1.1.3.2 Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido, também conhecida por extração líquida ou extração por solvente, é a separação dos constituintes de uma solução líquida, denominada alimentação, por contato íntimo com outro líquido apropriado, imiscível ou parcialmente miscível, denominado solvente, o qual deve ter a capacidade de extrair preferencialmente um ou mais componentes desejados. Originam-se deste contato duas novas correntes, o refinado, que é a solução residual da alimentação, pobre em solvente, com um ou mais de um dos solutos removidos pela extração, e o extrato, rico em solvente, contendo o soluto extraído (Rodrigues, 2004).

A separação ocorre devido ao fato de certas substâncias serem mais solúveis no solvente utilizado do que na solução onde estavam previamente contidas (alimentação),

havendo uma dissolução preferencial destes compostos da solução inicial para o solvente (Trindade et al, 2005).

No processo de extração líquido-líquido, as duas fases, alimentação e solvente, devem ser colocadas em contato íntimo com um alto grau de turbulência, garantindo altas taxas de transferência de massa. Desta forma, um equipamento de extração deve apresentar as funções de colocar os líquidos em contato, criar gotas da fase dispersa, a fim de fornecer área interfacial para a transferência de massa, e separar os líquidos ao final da extração (Rodrigues, 2004).

No caso da desacidificação de óleos vegetais, a extração líquido-líquido apresenta-se como rota alternativa na obtenção de óleos vegetais com teores aceitáveis de ácidos graxos livres, uma vez que, consome menos energia, pois é realizada a temperatura amena e pressão atmosférica. Estas condições brandas de operação são, também, muito favoráveis para óleos que não aceitam as temperaturas altas do refino físico (Hamm, 1983). Em relação ao refino químico, o emprego de extração líquido-líquido apresenta vantagem de não gerar sabões e minimizar a perda de óleo neutro.

Na produção de biocombustíveis a extração líquido-líquido é comumente utilizada nas etapas de purificação dos produtos formados nas etapas de reação. Na produção de biodiesel via transesterificação é comum a utilização desta técnica para separar os co-produtos (glicerol, sabões e glicerídeos não reagidos) da mistura de ésteres. No processo de produção de biocombustíveis via craqueamento, alguns trabalhos utilizam a extração líquido-líquido para diminuição da acidez dos produtos obtidos no processo (Lhamas, 2013; Mancio, 2015).

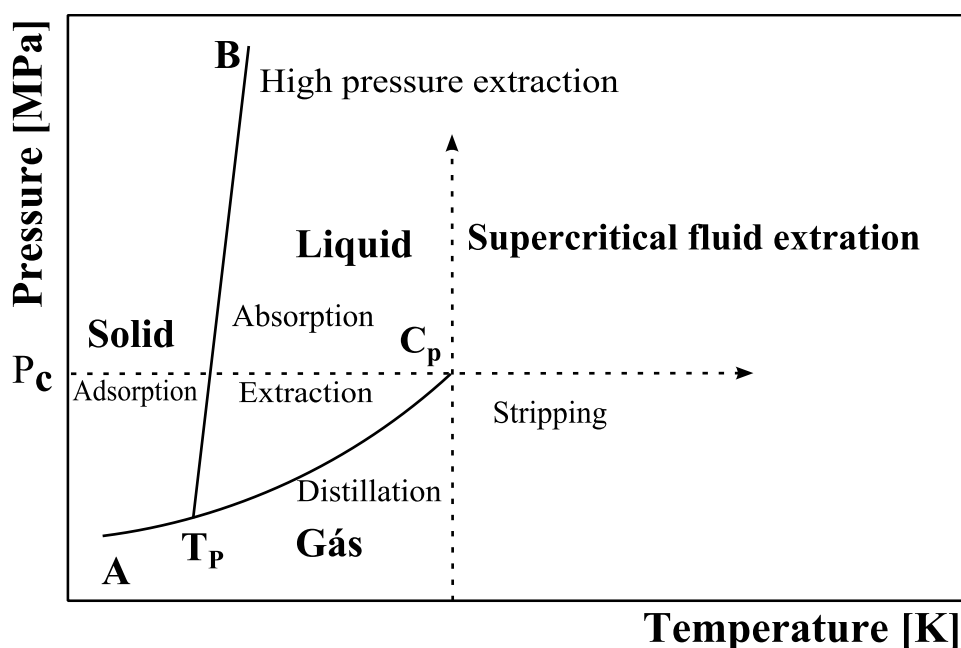
1.1.3.3 Extração/Fracionamento de Líquidos por fluido supercrítico

A extração/fracionamento de misturas líquidas é uma das aplicações relevantes da tecnologia supercrítica. A extração/fracionamento supercrítica é controlada pela solubilidade relativa dos vários compostos que formam a mistura com o solvente (agente de separação) e representam as limitações termodinâmicas da separação (Brunner, 1998).

Os processos supercríticos aplicados para a extração/fracionamento de misturas líquidas são similares aos processos de separação convencionais como a destilação, a extração líquido-líquido, a absorção e o *stripping* (desabsorção). O diferencial mais importante está relacionado ao estado físico do agente de separação – sólido, líquido, vapor, gás, fluido

supercrítico (Silva, 2015). A Figura 1.2 mostra a representação esquemática do diagrama PT de uma substância pura (agente de separação) relacionada aos diferentes processos de separação.

Figura 1.2 – Diagrama PT de uma substância pura e o estado termodinâmico usado como agente de separação.



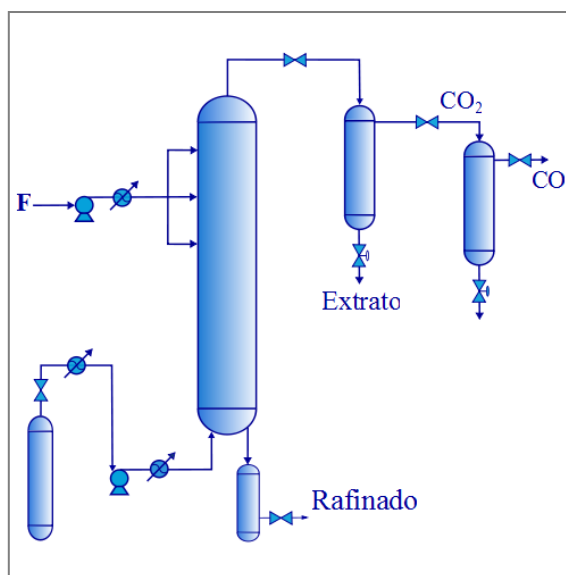
Fonte: Machado, 1998.

O processo de extração/fracionamento supercrítico pertence a um grupo de processos de separação onde o agente de separação (solvente) está na fase supercrítica e a mistura de alimentação está na fase líquida (Silva, 2015). A grande vantagem do processo de extração/fracionamento supercrítico reside na temperatura de operação do processo, que é definida pela temperatura crítica do solvente e não como é o caso da destilação pela transição das fases líquido-vapor da mistura de alimentação. Se o dióxido de carbono for o solvente supercrítico utilizado, temperaturas pouco acima de 31°C são ideais para as aplicações a produtos naturais, evitando a degradação dos compostos termossensíveis (Brunner, 2009).

Ao comparar-se a extração/fracionamento supercrítico com a extração líquido-líquido se pode dar destaque a dificuldade de separação do solvente do(s) soluto(s) da corrente de extrato, simultaneamente, com a recuperação do solvente que ocorre na maioria das aplicações por destilação. No processo com fluido supercrítico a separação do solvente é realizada pela despressurização da mistura, mantendo temperaturas de operação amenas.

No processo de extração/fracionamento com fluido supercrítico em coluna de multiestágios em contracorrente, o(s) composto(s) de interesse da mistura líquida e o solvente se distribuem entre a fase extrato e a fase refinado, onde flui em contracorrente através do equipamento de separação. O extrato é rico no(s) componente(s) mais solúvel, também chamado de componentes leves e o refinado é rico no(s) componente(s) menos solúveis, ou componentes pesados (Silva, 2015). Dentre as vantagens da operação em contracorrente para uma separação, em comparação com o processo em um único estágio, estão a redução da quantidade de solvente necessária e a possibilidade da obtenção de altas concentrações de extrato no solvente e baixa concentração residual no refinado (Brunner, 2009; Brunner e Machado, 2012). Porém como a resistência a transferência de massa é governada pela fase líquida, a relação solvente/alimentação líquida tende a ser alta (Egerss, 2012). A Figura 1.3 ilustra uma unidade experimental de extração/fracionamento de mistura líquida com solvente supercrítico.

Figura 1.3 – Representação esquemática de uma unidade experimental de extração/fracionamento de mistura líquida com solvente supercrítico.



Fonte. Adaptado de Fornari et al., 2007.

Silva (2015) cita algumas das diversas aplicações do processo de extração/fracionamento com dióxido de carbono supercrítico para a recuperação de produtos de alto valor agregado, reportadas na literatura. Algumas destas aplicações são o fracionamento de misturas de ácidos graxos e de rejeitos da indústria de óleos vegetais, extração seletiva de icosapentae de óleos vegetais, separação de tocoferóis do destilado da desodorização do óleo de palma, fracionamento de misturas de ésteres etílicos de ácidos graxos; extração de tococromanóis e tocoferóis do óleo de palma bruto; concentração de

tocoferóis, tocotrienóis e esqualeno de destilados da desodorização associada a transesterificação em meio básico; recuperação de esqualeno de resíduos do processo de desodorização do óleo de oliva, fracionamento do destilado da desodorização do óleo de oliva esterificado, separação do esqualeno do destilado da desodorização do óleo de oliva transesterificado, separação de ésteres de fitosterol do destilado da desodorização do óleo de soja modificado enzimaticamente, desacidificação do óleo de oliva bruto (Stoldt e Brunner, 1998; Gast et al., 2004; Gast et al., 2005; Chuang e Brunner, 2006; Vázquez et al., 2007; Fornari et al., 2007; Fornari et al., 2008; Vázquez et al., 2009; Machado e Brunner, 2012).

A Tabela 1.1 correlaciona alguns trabalhos disponíveis em literatura que tratam da aplicação de processos de separação com utilização de tecnologia supercrítica, especialmente voltados para componentes e derivados de óleos vegetais.

Tabela 1.1 – Panorama das aplicações da tecnologia de extração/fracionamento com CO₂ supercrítico.

Referência	Tecnologia/equipamento	Objetivo
Brunner et al. (1991)	Coluna empacotada em contracorrente	Enriquecimento de tocoferóis a partir de destilados desodorização de óleos; avaliação das condições favoráveis para a separação; medição do equilíbrio de fases e observação do comportamento da separação.
Langmaack et al. (1996)	Coluna empacotada em contracorrente	Refino óleos vegetais; descrição e previsão da fluidodinâmica e transferência de massa; obtenção de elevada concentração de tocoferóis e esteróis no extrato.
Ooi et al. (1996)	Coluna empacotada em contracorrente	Fracionar óleo de palma bruto e refinado por CC-SFF com SC-CO ₂ ; avaliar o efeito da pressão, temperatura, e cosolvente sobre os ácidos graxos livres e teor de carotenóides no extrato e refinado.
Sahle-Demessie (1997)	Coluna empacotada em contracorrente	Fracionar misturas de glicerídeos; investigar os efeitos dos parâmetros de processo na eficiência de separação e rendimento de mono-, di- e triacilgliceróis.
Simões et al. (1998)	Coluna empacotada em contracorrente	Desacidificar azeite de oliva; estudar a viabilidade técnica da desacidificação de azeite.
Dunford e King (2001)	Coluna empacotada em contracorrente	Desacidificar óleo de farelo de arroz cru; estudar o efeito das isotérmicas e gradiente de temperatura de operação da coluna sobre a composição do óleo de farelo de arroz.
Chen et al. (2008)	Unidade <i>screening</i> semi-batelada	Desacidificar óleo de farelo de arroz; estudar a pressão e consumo de CO ₂ sobre a remoção de ácidos graxos livres, e retenção de triglicérides.
Ruivo et al. (2001)	Coluna empacotada em contracorrente	Fracionar misturas de óleo comestível; separação de esqualeno e metil oleato a partir de destilados de desodorização; avaliar o comportamento hidrodinâmico e de transferência de massa.

Tabela 1.1 – Panorama das aplicações da tecnologia de extração/fracionamento com CO₂ supercrítico (Continuação).

Gast et al. (2005)	Coluna empacotada em contracorrente	Purificação de tocochromanol de óleo comestível; enriquecimento de vitamina E a partir de óleo de palma bruto e de destilado de desodorização de óleo de soja; medições de equilíbrio de fases e descrição teórica da separação.
Vázquez et al. (2006)	Coluna empacotada em contracorrente	Fracionamento de destilados desodorização de óleo girassol; avaliação da influência da composição da alimentação no processo de extração; analisar os rendimentos de tocoferol e de fitoesterol e fatores de enriquecimento obtidos.
Vázquez et al. (2007)	Coluna empacotada em contracorrente	Recuperação de esqualeno de destilado de desodorização de óleo de oliva; simulação do processo de separação e avaliação das condições ótimas de processo com GC EoS.
Compton et al. (2008)	Coluna empacotada em contracorrente	Purificação de 1,2-diacilgliceróis de óleos vegetais; comparação entre destilação molecular e CC-SFF em termos da remoção éster propílico do ácido graxo, além de reduzir a migração dos 1,2-diacilgliceróis a 1,3-diacilgliceróis.
Fornari et al. (2008)	Coluna empacotada em contracorrente	Recuperação de esqualeno, tocoferóis e fitoesteróis de destilados desodorização de óleo. Uso de EoS GC para simular o processo de separação, equilíbrio de fases, e encontrar condições ótimas de processo.
Ruivo et al. (2008)	Aparato com membrana modular (pequena célula de teste)	Fracionar esqualeno de ácido oleico; comparar o desempenho da membrana para separar esqualeno a partir de uma mistura modelo. Viabilidade de separação por membrana acoplada com a extração SC-CO ₂ .
Vázquez et al. (2009)	Coluna empacotada em contracorrente	Desacidificar azeite de oliva; utilização de EoS GC para simular o processo de separação, representando o óleo como um pseudo-binário simples de ácido oleico + mistura de trioléina.
Eller et al. (2009)	Coluna empacotada em contracorrente	Fracionar óleo de girassol parcialmente desacetilado; remoção de éster propílico de ácido graxo com CO ₂ líquido e estudo da razão S/F para a otimização da separação.
Fleck et al. (1998)	Coluna empacotada em contracorrente	Fracionamento de ésteres etílicos de ácidos graxos de óleo de peixe; estudo da influência do tamanho da coluna de separação na eficiência e rendimento.
Riha e Brunner (2000)	Coluna empacotada em contracorrente	Fracionamento de ésteres etílicos de ácidos graxos de óleo de peixe; separação de componentes de baixa massa molecular entre (C14-C18) e (C20-C22).
Brunner e Machado (2012)	Coluna empacotada em contracorrente	Fracionamento de destilados de desodorização de óleo de palma; análise do equilíbrio de fases, hidrodinâmica, técnicas de separação, otimização de processos e desempenho de transferência de massa.

Fonte: Adaptado de Bejarano et al. (2016).

1.1.4 Equilíbrio de Fases

Segundo Smith et al. (2007) é chamado de estado de equilíbrio uma condição estática na qual não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema, isolado de sua vizinhança, num determinado intervalo de tempo.

O equilíbrio de fases termodinâmico determina os limites para a transferência de massa entre as diferentes fases de um sistema, o qual revela o conhecimento das composições das fases no equilíbrio, a distribuição dos componentes individuais entre as fases e as quantidades delas em equilíbrio, assim como suas variações com a temperatura e pressão e a concentração dos vários componentes (Brunner, 1994).

Termodinamicamente, para que duas ou mais fases estejam em equilíbrio, é necessário que elas estejam na mesma temperatura e pressão e possuam a mesma Energia Livre de Gibbs molar, para um sistema isotérmico, isobárico e fechado (Sandler, 2006). A partir de deduções para a energia livre de Gibbs, em relação à energia interna e à entropia, é definido o critério fundamental para o equilíbrio de fases fornecido pela igualdade dos potenciais químicos de cada espécie em todas as fases a uma dada T e P, que através da aplicação de alguns critérios da termodinâmica chega-se à introdução da fugacidade, f . Como todas as fases em equilíbrio estão na mesma temperatura, um critério alternativo e igualmente geral é dado com a igualdade das fugacidades de cada componente. Assim, múltiplas fases nas mesmas T e P estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie pura i é a mesma em todas as fases (Smith et al., 2007). Desta forma temos:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (1)$$

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (2)$$

Com $i = 1, 2 \dots n$,

onde α , β e π são fases quaisquer.

A diferença nos vários casos a ser considerada é como a fugacidade de cada espécie é calculada, e esta difere para o equilíbrio vapor-líquido (ELV), a solubilidade do gás, e para equilíbrio líquido-líquido (ELL) (Sandler, 2006).

1.1.4.1 Equilíbrio Líquido-líquido (ELL)

A baixas pressões os gases são mutuamente solúveis em todas as proporções. No entanto, o equilíbrio de muitas misturas líquidas binárias é duas fases líquidas estáveis de diferentes composições, e não uma única fase líquida, pelo menos ao longo de certa gama de T, P e composição. Como, em misturas líquidas, a influência da pressão sobre a energia livre de Gibbs tem efeito relativamente baixo sobre o volume do sistema (exceto na região crítica), em variadas aplicações, o interesse principal é concentrado na dependência da composição e da temperatura (Sandler, 2006).

Como visto anteriormente, o requisito termodinâmico para qualquer tipo de equilíbrio de fases é que a composição de cada espécie em cada fase, na qual ela aparece satisfaça o critério de equilíbrio de igualdade das fugacidades, apresentado na equação (2).

Introduzindo a definição coeficiente de atividade na equação da fugacidade juntamente com as restrições $\sum_i x_i^\alpha = 1$ e $\sum_i x_i^\beta = 1$ temos, por definição para o ELL:

$$(\gamma_i x_i)^\alpha = (\gamma_i x_i)^\beta \quad (3)$$

com $i = 1, 2, \dots, N$

Dados de equilíbrio experimentais e a equação 3 podem ser utilizados para calcular o coeficiente de atividade de uma dada espécie em uma fase com valores conhecidos na segunda fase, ou com as restrições para a composição e dados de coeficiente de atividade ou modelos apropriados de solução, podem-se calcular as composições de ambas as fases líquidas coexistentes.

Segundo Sandler (2006) a descrição quantitativa termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido (ELL) é mais complexa que a descrição para o equilíbrio líquido-vapor (ELV), pois para o ELL a pressão de vapor do componente puro não se mostra dominante como no caso do ELV. Desta forma a estimativa do coeficiente de atividade no equilíbrio líquido-líquido, requer a seleção de uma expressão analítica termodinamicamente consistente, que relacione o coeficiente de atividade à fração molar.

Muitas equações foram propostas de forma a permitir a obtenção do coeficiente de atividade. Dentre elas podemos citar os modelos empíricos de Margules (1895) e Redlich-Kister (1952) e o semiteórico de van Laar (1906), que é a primeira tentativa histórica de

representação de soluções líquidas binárias, com significado físico, constituindo-se como um dos modelos mais simples para comportamentos não ideais de misturas e soluções líquidas (Terron, 2009). No entanto, estas equações se postulavam em mistura randômica. A equação de Wilson (1964), para soluções binárias, foi a primeira a basear-se no conceito de composição local (que estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de certa molécula pode divergir bastante da composição média ou global).

A equação NRTL (non random, two liquids) foi desenvolvida por Renon e Prausnitz em 1975, e é baseada nas teorias dos dois fluidos juntamente com conceitos de composição local. Esta equação é generalizada e pode ser aplicada em sistemas líquidos total ou parcialmente miscíveis, tanto para a estimativa de equilíbrio líquido-líquido quanto líquido-vapor. O modelo NRTL contém três parâmetros e pode ser adaptado para sistemas altamente não ideais e multicomponentes. A equação UNIQUAC desenvolvida por Abrams e Prausnitz em 1975, divide-se em dois termos, a contribuição combinatorial e a contribuição residual, sendo o método UNIQUAC baseado na teoria dos dois fluidos e composição local e, também uma extensão da teoria *quase-química*. Este método pode ser adaptado para sistemas multicomponentes e representa bem sistemas não ideais, mas falha quando o coeficiente de atividade limite é igual ou maior que 10 (Terron, 2009).

As equações de Wilson, NRTL e UNIQUAC são muito utilizadas na engenharia química, sendo empiricamente aplicadas para misturas líquidas não eletrolíticas, tendo mais sucesso na representação de propriedades de misturas fortemente não ideais que as equações clássicas, usando o mesmo número de parâmetros ajustáveis, como citado por Sandler (2006).

A equação 4 traz a representação do modelo NRTL.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \cdot \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right] \quad (4)$$

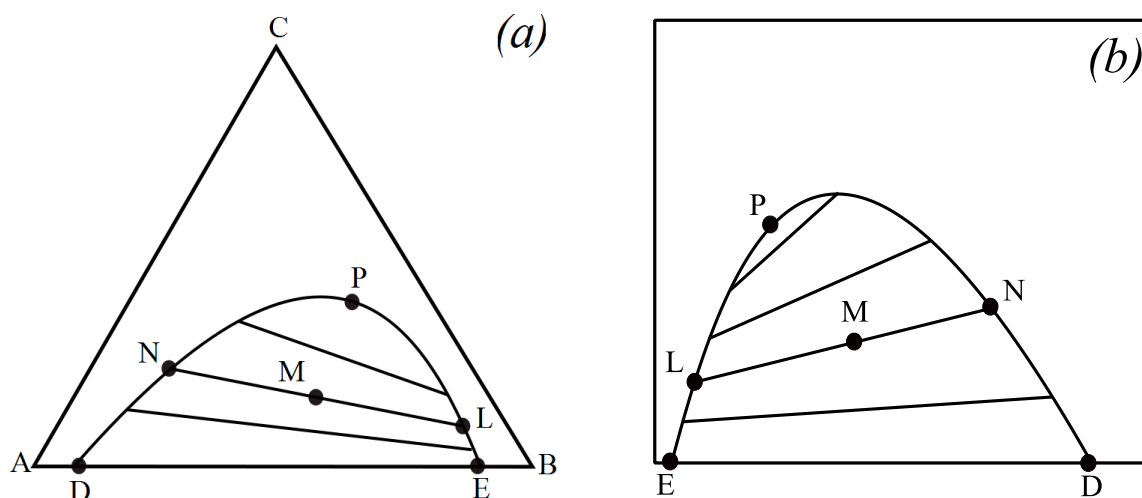
onde $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$ e $\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T$.

Os dados das composições de equilíbrio em sistemas binários, ternários ou multicomponentes podem ser plotados em forma de diagramas de fases. No que se refere especificamente aos sistemas multicomponentes as figuras podem ser desenhadas para um sistema ternário na forma triangular ou na forma retangular, para dois dos componentes, com a composição da terceira espécie obtida por diferença. Esses diagramas permitem a

visualização da região onde as duas fases líquidas coexistem em equilíbrio, e geralmente são apresentados a temperatura constante. Estes diagramas e outras formas de apresentação dos dados de equilíbrio líquido-líquido podem ser usados para controlar processos como o de extração líquido-líquido.

A Figura 1.4(a) apresenta um exemplo de diagrama de equilíbrio ternário e a 1.4(b) o diagrama em coordenadas retangulares.

Figura 1.4 – Sistema ternário em (a) coordenadas triangulares e (b) coordenadas retangulares.



No sistema representado na figura 1.4(a) os seguimentos AC e BC são miscíveis em todas as proporções na temperatura determinada, enquanto AB é parcialmente miscível; os pontos D e E representam a solução saturada no sistema. Os pontos localizados à direita (curva DP) representam as concentrações obtidas experimentalmente para os componentes da fase α , enquanto que os pontos localizados à esquerda (curva PE) representam as concentrações na fase β .

A curva DNPLE é a curva binodal e apresenta a mudança de solubilidade das fases α e β com a adição de dado componente. Qualquer mistura fora desta curva será uma solução homogênea de uma fase, enquanto que qualquer mistura dentro da curva, por exemplo, a mistura M, formará duas fases líquidas imiscíveis com as composições indicadas em N (rica no componente i) e L (rica nos componentes j e k). A linha NL é a linha de amarração ou “tie-line”, que deverá passar necessariamente pelo ponto M. O ponto P, é o ponto crítico, representa a última linha de amarração e o ponto onde as curvas de solubilidade das fases ricas nos componentes i e j+k se encontram.

A composição das duas fases que estão em equilíbrio é de fundamental importância para os processos de purificação e separação. Quando componentes parcialmente miscíveis são reunidos, duas (ou mais) fases líquidas de composição muito diferente se formam, e outros componentes adicionados a esta mistura de duas fases irão se distribuir de forma diferente entre as fases. Este fenômeno é o fundamento básico da extração líquido-líquido (Sandler, 2006).

A razão entre as concentrações (fração mássica – w_i) do componente i na fase α e na fase β representa o coeficiente de distribuição do componente i o qual, também, pode ser visualizado pela inclinação das linhas de amarração no diagrama de equilíbrio (Figura 4). Matematicamente o coeficiente de distribuição (k) é representado pela equação 5 a seguir:

$$k_i = \frac{w_i^\beta}{w_i^\alpha} \quad (5)$$

Em processos de extração o coeficiente de distribuição é um dos principais parâmetros utilizados no estabelecimento da razão mínima solvente/alimentação a ser utilizada de forma a permite a efetividade do processo. Geralmente é desejável que os valores de k_i para dado soluto sejam grandes de modo que possa ser utilizadas uma baixa razão solvente/alimentação, e um número pequeno de estágios seja suficiente para se obter a separação desejada (Perry & Green, 1984).

Outro conceito geralmente utilizado em processos de extração e separação com utilização de solvente é a seletividade (S_{ij}). A seletividade mostra como o solvente diferencia os componentes da mistura, em um processo de extração. Para a separação do componente i da mistura com o uso de dado solvente, S_{ij} deve ser maior que 1. Quanto maior o valor da seletividade, mais efetiva será a operação de extração (Cusack et al., 1991). A representação matemática da seletividade é dada pela equação 6:

$$S_{i/j} = k_i/k_j \quad (6)$$

Na desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido é desejável a utilização de solvente que possibilite k_i maior que a unidade e alta seletividade (S) aos ácidos graxos livres (Rodrigues, 2004).

— Modelagem do Equilíbrio Líquido – líquido

Dados de equilíbrio de fase são informações de extrema importância para descrever, por exemplo, processos de extração líquido-líquido. Dados experimentais de equilíbrio LL de diferentes substâncias tem sido publicados na literatura científica, como por exemplo, sistemas formados por óleos vegetais, ácidos graxos e alcoóis. Os coeficientes de distribuição obtidos com os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais podem ser usados para análises de termodinâmicas de separação e indicação da capacidade de extração do solvente. Os modelos NRTL e UNIQUAC são os mais utilizados para correlacionar dados de ELL experimentais (Rodrigues et al., 2003; Gonçalves and Meirelles, 2004; Rodrigues et al., 2005; Rodrigues et al., 2007; Mohsen-Nia et al., 2008, Cuevas et al., 2009, Chiyoda et al., 2010).

A Tabela 1.2 apresenta alguns trabalhos reportados em literatura (que correlacionam) dados de equilíbrio líquido-líquido com os modelos UNIQUAC e NRTL.

Tabela 1.2 – Medida e/ou Correlação do equilíbrio de fases Líquido-líquido (Continua).

Referência	Sistema	Modelo/parâmetro	Aplicativo/ Simulador
Gonçalves et al. (2002)	Óleo de milho + ácido oleico + etanol + água	NRTL: A_{ij}/K e α_{ij} UNIQUAC: A_{ij}/K	Programa computacional acadêmico
Rodrigues et al. (2003)	Óleo de farelo de arroz + ácidos graxos + etanol + água	NRTL: A_{ij}/K e α_{ij} UNIQUAC: A_{ij}/K	Programa computacional acadêmico
Gonçalves e Meirelles (2004)	Óleo de palma + ácidos graxos + etanol + água	NRTL: A_{ij}/K e α_{ij} UNIQUAC: A_{ij}/K	Programa computacional acadêmico
Rodrigues et al. (2005)	Óleo de semente de algodão + ácido linoleico + etanol + água + tocoferóis	NRTL: A_{ij}/K e α_{ij} UNIQUAC: A_{ij}/K	Programa computacional acadêmico
Gonçalves et al. (2007)	Óleo de palma + ácidos graxos + etanol + água + carotenoides/tocoferol	UNIQUAC: A_{ij}/K	Programa computacional acadêmico
Rodrigues et al. (2007)	Óleo de soja refinado + ácido linoleico + etanol + água	NRTL: $A_{ij}(K)$ e α_{ij}	Programa computacional acadêmico
Mohsen-Nia e Dargahi (2007)	Óleo de milho + ácido oleico + metanol ou etanol	UNIQUAC: A_{ij}/J mol^{-1}	Programa computacional acadêmico

Tabela 1.2 – Medida e/ou correlação do equilíbrio de fases líquido-líquido (Continuação).

Mohsen-Nia et al. (2008)	Óleo de soja + ácido oleico + etanol + água	UNIQUAC: A_{ij}/K	Programa computacional acadêmico
Chiyoda et al. (2010)	Óleo soja refinado + ácidos graxos + etanol + água	NRTL: $A_{0,ij}/K, A_{1,ij}$ e α_{ij}	Programa computacional acadêmico
Cuevas et al. (2010)	Óleo de semente de girassol + ácido graxo + etanol e água	NRTL: $A_{0,ij}/K, A_{1,ij}$ e α_{ij} UNIQUAC: $A_{0,ij}/K, A_{1,ij}$	Programa computacional acadêmico
Follegatti-Romero et al. (2010)	Óleo vegetal (soja, girassol, farelo de arroz, semente de algodão, oleína de palma, e óleo de palma) + etanol anidro	NRTL: $A_{0,ij}/K, A_{1,ij}$ e α_{ij}	Programa computacional acadêmico
Oliveira et al. (2012)	Óleo de farelo de arroz + ácidos graxos + etanol + água	UNIQUAC: $A_{0,ij}(K), A_{1,ij}$	Programa computacional acadêmico
Laiadi et al. (2012)	Água + ácido carboxílico + solvent orgânico	NRTL: Δg_{ij} UNIQUAC: Δu_{ij}	<i>homotopy analysis method</i> (HAM)
Zeng et al. (2013)	Água + methanol + acetate de metila + acetate de potássio	NRTL: α_{ij} e τ_{ij}	Programa computacional iterativo, baseado nos algoritmos do método simplex
Saien et al. (2013)	Água + ácido acético + tolueno	NRTL: $a_{ij}, b_{ij}/K, c_{ij}, e_{ij}$ UNIQUAC: b_{ij}/K	Aspen Plus
Yang et al. (2013)	2-metil-1-propanol + 1-pentanol + água	NRTL: $b_{ij}(K)$ UNIQUAC: $b_{ij}(K)$	Aspen Plus
Ardila et al. (2013)	Biodiesel de óleo de soja ou biodiesel de óleo de rícino + etanol + água	NRTL: $a_{ij}, b_{ij}/T$ UNIQUAC: $a_{ij}, b_{ij}/T$	Aspen Plus
Ansolin et al. (2013)	Óleo de soja degomado + ácido linoleico + etanol (anidro ou aquoso), óleo de farelo de arroz refinado + ácido oleico + etanol (anidro ou aquoso)	NRTL: $A_{0,ij}(K), A_{1,ij}, \alpha_{0ij}, \alpha_{1ij}(K^{-1})$	Programa computacional acadêmico
Yang et al. (2014)	n-hexano, benzeno and acetonitrila	NRTL: $b_{ij}(K), \alpha_{ij}$ UNIQUAC: $b_{ij}(K)$	Aspen Plus
Sun e Xiang (2014)	cis-1,2-Dimetilciclohexano + Tolueno + Sulfolano	NRTL/2: A_{ij} UNIFAC LLE: α_{ij}	Aspen Plus
Harvianto et al. (2016)	Ácido acético + água + acetato de metila + p-xileno	NRTL: $b_{ij}(K)$ UNIQUAC: $b_{ij}(K)$	Aspen Plus

1.1.4.2 Equilíbrio Líquido-vapor (ELV)

Dados de Equilíbrio Líquido-vapor (ELV) de misturas são informações essenciais, tanto para a compreensão do fenômeno quanto para aplicações práticas. Esses dados são conjuntos de pontos experimentais que envolvem a composição do vapor de um componente i da mistura (y_i) e do líquido (x_i) em equilíbrio com um outro em determinada pressão (P) e temperatura (T). Desta forma, se pode ter conjuntos de dados x_i, y_i, P e T (com T constante); x_i, y_i, T e P (com P constante) e x_i, y_i, P e T (com P e T variando) (Terron, 2009). Embora a literatura apresente um grande volume de informações, frequentemente pode ocorrer de não se dispor dos dados, de certa mistura ou substância, necessários ao estudo ou aplicação de algum processo, e nestes casos se faz necessária a modelagem do ELV.

O ELV é, talvez, a forma mais pesquisada de Equilíbrio de Fases, em razão do grande número de aplicações encontradas. Assim, há uma quantidade enorme de equações e métodos para descrever diferentes tipos de sistemas, sejam de substâncias puras ou misturas (Vargens, 2011). Existem duas abordagens para descrever o ELV: a simétrica e a assimétrica.

Na abordagem assimétrica ou Gamma/Phy, a constante de equilíbrio ($K_i = y_i/x_i$) é calculada por uma equação do tipo da que é apresentada a seguir (equação 6):

$$K_i = \frac{\gamma_{iL} \left[\phi_{i_{sat},T} P_{Vi} \exp \left(\frac{1}{RT} \int_{P_{Vi}}^P \tilde{v}_i dP \right) \right]}{\hat{\phi}_{i_{VS}} P} \quad (6)$$

Neste caso o coeficiente de fugacidade $\phi_{i_{VS}}$ é calculado por uma equação de estado (EDE), e aplica-se um modelo para a estimativa do coeficiente de atividade. Este tipo de abordagem fica limitado às condições de baixa pressão, uma vez que os modelos para estimativa do coeficiente de atividade fornecem valores de γ a baixas pressões.

Na abordagem simétrica ou Phy/Phy usam-se geralmente as formas da equação 7:

$$K_i = \phi_{i_{LS}}/\phi_{i_{VS}} \text{ ou } y_i \hat{\phi}_i^v = y_i \hat{\phi}_i^l \quad (7)$$

Neste caso, os coeficientes de fugacidade para o componente i na mistura ($\phi_{i_{LS}}$ e $\phi_{i_{VS}}$) são calculados com a utilização de uma equação de estado (EDE), que deve representar o comportamento e as não idealidades de ambas as fases em equilíbrio.

— Equações de Estado (EDE)

Diversos tipos de equações foram desenvolvidos para tentar descrever matematicamente as relações entre Pressão, Volume e Temperatura dos gases, sendo as mais conhecidas as do tipo Virial e as Cúbicas. Equações mais simples como a Equação do Gás Ideal também foram desenvolvidas. Esta analisa o comportamento *PVT* do gás a baixas temperaturas e pressões, região onde as interações repulsivas e atrativas entre as moléculas dos gases são mínimas, pois teoricamente haveria uma tendência de que as moléculas ocupassem um volume infinito (Vargens, 2011).

As equações de estado (EDE) são aplicáveis a uma ampla faixa de temperatura e pressão, podendo ser usadas para misturas de diversos componentes, de gases leves a líquidos pesados, e também possibilitam o cálculo de propriedades volumétricas e térmicas, além do equilíbrio de fases (Araújo, 1997; Wei e Sadus, 2000).

As equações de estado do tipo cúbicas são as mais simples capazes de representar o comportamento tanto de líquidos quanto de vapores (Smith et al., 2007), derivando de forma genérica da equação de van der Waals que apresenta apenas dois parâmetros:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (8)$$

O parâmetro b no primeiro termo corresponde às interações repulsivas entre as moléculas e o parâmetro a , no segundo termo da equação, corresponde às interações atrativas.

A equação de van der Waals apresenta problemas para descrever o ELV próximo ao ponto crítico, pois nessa região, pequenas flutuações no valor da densidade influenciam fortemente as propriedades termodinâmicas das substâncias. Assim diversos outros modelos de Equações de Estado (EDE) cúbicas foram desenvolvidos para tentar minimizar os erros da predição do ELV próxima à região do ponto crítico, através de modificações na forma funcional (termo atrativo ou repulsivo), na dependência com a temperatura do parâmetro a do termo atrativo e regras de mistura.

Várias equações derivadas da EDE de van der Waals original foram propostas, sendo as equações Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR) e suas modificações, as duas EDE cúbicas mais largamente difundidas e usadas na indústria, cujas vantagens estão no fato de poderem representar com facilidade e precisão as relações entre temperatura, pressão e

as composições do equilíbrio de fases de sistemas binários e multicomponentes (Araújo, 1997; Wei e Sadus, 2000, Ashour et al., 2002; Darwish et al., 2004).

O modelo adotado por Soave (1972) manteve o parâmetro b da modificação da equação de van der Waals proposta por Redlich e Kwong (1949), e redefiniu o termo atrativo, dependente da temperatura e do fator acêntrico, resultando em maior precisão na predição do comportamento da fase líquida e pressão de vapor na região crítica. Em 1976 foi proposta a equação de Peng-Robinson que apresenta mudanças no termo atrativo e modificação da dependência do volume em relação ao termo atrativo, resultando em melhoria na predição do volume do líquido saturado e melhores representações do vapor para muitas misturas.

A avaliação da vasta literatura publicada sobre a aplicação das duas equações anteriormente mencionadas mostra que a superioridade relativa de uma com relação à outra varia de acordo com a natureza do sistema em estudo (classes de compostos presentes, tipo de composição) e com as condições operacionais empregadas (faixas de temperatura e pressão) (Silva, 2015).

A EDE SRK é a base do método RK-ASPEN, que pode ser utilizado para componentes polares e misturas de hidrocarbonetos, e gases leves em média e alta pressão. A EDE é a mesma do modelo SRK, tendo sido mantido o termo atrativo a , e introduzido um parâmetro na regra de mistura para b (Mathias, 1983).

No caso dos processos a altas pressões, vale ressaltar que os compostos de interesse geralmente apresentam elevado peso molecular e, desta forma, a estrutura molecular exerce uma grande influência sobre o comportamento termodinâmico macroscópico das soluções, de forma que o equilíbrio de fases de tais soluções depende fortemente das interações energéticas e das diferenças de tamanho entre as moléculas (Kiao et al., 1996). Assim, a base para o conhecimento dos fenômenos que ocorrem a altas pressões é obtida a partir de informações experimentais sobre o equilíbrio de fases do sistema em estudo. A previsão do comportamento de fases em tais sistemas depende de um modelo termodinâmico (como o RK-Aspen), o qual é utilizado também na modelagem matemática e otimização do processo. Os dados experimentais são de fundamental importância para o desenvolvimento de tais modelos termodinâmicos (Pinto, 2011).

As equações citadas, bem como os parâmetros para substâncias puras para estas equações são apresentados na tabela 1.3.

Tabela 1.3 – Equações de Estado cúbicas e seus respectivos parâmetros para as substâncias puras.

Equações de Estado	Parâmetros
Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976)	
$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)}$	$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \alpha(T_r, \omega)$
	$\alpha(T_r, \omega) = \{1 + Km[1 - (T_r)^{1/2}]\}^2$
	$Km = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$
	$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$
Peng-Robinson Modificada (Modificação de Kwak-Mansoori 1, 1986)	
$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a + RTd - 2\sqrt{adRT}}{V(V + b) + b(V - b)}$	$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times (1 + Km)^2$
	$d = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \frac{Km^2}{RT_c}$
Soave-Redlich-kwong (Soave, 1972)	
$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)}$	$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \alpha(T_r, \omega)$
	$\alpha(T_r, \omega) = \{1 + Km[1 - (T_r)^{1/2}]\}^2$
	$Km = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$
	$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$
Soave-Redlich-kwong Modificada (Modificação de Kwak-Mansoori 1, 1986)	
$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a + RTd - 2\sqrt{adRT}}{V(V + b)}$	$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times (1 + Km)^2$
	$d = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \frac{Km^2}{RT_c}$
Redlich-Kwong-Aspen (Aspen One, Manual Vol.2)	
$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)}$	$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \alpha(m_i, \eta_i, T_{ri})$
	$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$
	$\alpha(m_i, \eta_i, T_{ri}) = \left[1 + m_i(1 - T_{ri}^{1/2}) - \eta_i(1 - T_{ri})(0.7 - T_{ri})\right]^2$

Fonte: Silva (2015)

— Regras de mistura

As EDE's cúbicas são adaptadas para o uso em misturas por regras chamadas regras de mistura. Grande parte dos processos industriais trata da separação de misturas, por essa razão o ELV de misturas é uma das aplicações práticas mais importantes das equações de estado, e aí entram as regras de mistura (Terron, 2009).

As regras de mistura são relações que expressam a dependência com a composição dos parâmetros a e b da equação de estado. Existem diversas combinações de regras de mistura com regras combinadas cuja complexidade aumenta com o caráter não ideal do sistema estudado.

As regras de mistura mais conhecidas são as clássicas também conhecidas como de van der Waals. A dependência quadrática com a composição das regras de mistura de van der Waals são obtidas através da solução teórica desenvolvida através do uso não rigoroso da Teoria da Mecânica Estatística baseada na teoria de soluções do tipo Conformal (Reid e Leland, 1965; Leland et al, 1968; 1969).

As seguintes equações resultantes da regra em questão são:

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (9)$$

$$b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (10)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (11)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_{ii} b_{jj})}{2} (1 - l_{ij}) \quad (12)$$

onde x_i é a fração molar do componente puro i na mistura, a_{ij} e b_{ij} são os parâmetros cruzados das interações entre os componentes i e j .

A dependência quadrática com a composição das regras de mistura de van der Waals (equações 9 e 10) é obtida a partir da teoria de soluções envolvendo as proporcionalidades entre os parâmetros de mistura das equações de estado e os parâmetros moleculares cruzados de energia e co-volume (Reid e Leland, 1965; Leland et al., 1969; Prausnitz et al., 1986).

Existem, na literatura, diversas regras de mistura e regras combinadas com os respectivos parâmetros de interação binária (k_{ij} , l_{ij} , λ_{ij}) a serem determinados a partir da correlação de dados experimentais de equilíbrio de fases, como mostra a tabela 1.4.

Tabela 1.4 – Regras de mistura e regras combinadas usadas em equações de estado cúbicas (Continua).

Regras de mistura/combinadas	Equações	
van der Waals (quadrática) 1 parâmetro: k_{ij} 2 parâmetros: k_{ij}, l_{ij}	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$ $a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij})$	$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$ $b_{ij} = \frac{(b_{ii} b_{jj})}{2} (1 - l_{ij})$
Panagiotopoulos-Reid, (1987) (PR) 2 parâmetros: k_{ij}, k_{ji} 3 parâmetros: k_{ij}, k_{ji}, l_{ij}	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) x_i]$ $b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - l_{ij})$	
Kwak-Mansoori, (1986) (KM) 3 parâmetros: $k_{ij}, l_{ij}, \lambda_{ij}$	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$ $d_{ij} = 0,5 (d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3 (1 - \lambda_{ij})$	$b_{ij} = 0,5 (b_i^{1/3} + b_j^{1/3})^3 (1 - l_{ij})$
Modificação de Kwak-Mansoori 1, (1986) (KM1) 3 parâmetros: $k_{ij}, \lambda_{ij}, l_i$ (um soluto)	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$ $d_{ij} = 0,5 (d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3 (1 - \lambda_{ij})$ $l_i \neq 0$ para todos os solutos e $l_j = 0$ para todos os solventes	$b_{ij} = 0,5 [b_i (1 - l_i) + b_j (1 - l_j)]$
Modificação de Kwak-Mansoori 2, (1986) (KM2) 3 parâmetros: $\delta_i, \delta_j, \beta_i$ (um soluto)	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$ $k_{ij} = \delta_i x_i + \delta_j x_j$ $\beta_i \neq 0$ para todos os solutos e $\beta_j = 0$ para todos os solventes	$d_{ij} = 0,5 (d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3$ $b_{ij} = 0,5 [b_i (1 - \beta_i) + b_j (1 - \beta_j)]$
Kurihara <i>et al.</i> , (1987) (KTK) 3 parâmetros: η_1, η_2, η_3	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} - (\tau - \Phi) G_{RES}^E / \ln[(b - \Phi)/(b - \tau)]$ $b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$ $g_{RES}^E = RT x_1 x_2 [\eta_1 + \eta_2 (x_1 - x_2) + \eta_3 (x_1 - x_2)^2]$	$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j)$

Tabela 1.4 – Regras de mistura e regras combinadas usadas em equações de estado cúbicas (Continuação).

	$b = \sum \sum x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} / \left[1 - \sum \frac{x_i a_i}{b_i RT} - \frac{A_{\infty}^E(x)}{\Omega RT} \right]$	
Wong-Sandler, (1992) 1 parâmetro: k_{ij} 2 parâmetros: k_{ij}, l_i (um soluto)	$a = b \left[\sum \frac{x_i a_i}{b_i} - \frac{A_{\infty}^E(x)}{\Omega} \right]$	
	$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = 0,5 [b_i(1 - l_i) + b_j] - \frac{(a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij})}{RT}$	
	$l_i \neq 0 \text{ para todos os solutos e } l_i = 0 \text{ para todos os solventes}$	
	$a_{ij} = \left(\frac{a_i a_j}{b_i b_j} \right)^{\frac{1}{2}} b_{ij} (1 - k_{ij})$	
Park et al., (1987) – Park 3 parâmetros: $k_{ij}, l_{ij}, \lambda_{ij}$	$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i^{1/3} + b_j^{1/3})^3 (1 - l_{ij})$	
	$d_{ij} = \frac{1}{2} (d_i^{\frac{1}{3}} + d_j^{\frac{1}{3}})^3 (1 - \lambda_{ij})$	
Mathias-Klotz-Prausnitz, (1991) (MKP) 3 parâmetros: $k_{ij}, l_{ij}, \lambda_{ij}$ 2 parâmetros: k_{ij}, λ_{ij}	$a = \sum_i \sum_j z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \sum_i x_i \left(\sum_j x_j (\sqrt{a_i a_j} \lambda_{ij})^{\frac{1}{3}} \right)^3$	
	$k_{ij} = k_{ji} \text{ e } \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$	
	$b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij})$	
Adachi-Sugie, (1986) 2 parâmetros: k_{ij}, λ_{ij}	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} - \lambda_{ij} (x_i - x_j)]$	
	$k_{ij} = k_{ji} \text{ e } \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$	
Stryjek-Vera, (1986) 2 parâmetros: k_{ij}, λ_{ij}	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \left(1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}} \right) \quad \lambda_{ij} = k_{ij} - k_{ji} = -\lambda_{ji}$	
Aspen Hysys 2 parâmetros: k_a, k_b	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_a + k_b T) \quad b_{ij} = \frac{1}{2} (b_{ii} + b_{jj})$	
	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{aij})$	
Redlich-Kwong-Aspen 2 parâmetros: k_{aij}, k_{bij} (funções da temperatura)	$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} (1 - k_{bij})$	
	$\text{Onde } a_i = f(T, T_{ci}, P_{ci}, \omega_i, \eta_i) \text{ e } b_i = f(T_{ci}, P_{ci})$	
	$k_{aij} = k_{aij}^0 + k_{aij}^1 \frac{T}{1000} \quad k_{bij} = k_{bij}^0 + k_{bij}^1 \frac{T}{1000}$	

Fonte: Cunha, 2014

Os simuladores de processo Aspen Plus e Aspen Hysys, possuem pacotes termodinâmicos que utilizam como padrão as regras de mistura de van der Waals com a regra combinada de a_{ij} com um parâmetro de interação binária (Silva, 2015).

Na Tabela 1.4 está descrita uma regra de mistura denominada aqui como Aspen Hysys, sendo tal regra de mistura representada por uma equação dependente da temperatura com dois parâmetros de interação binária para as EDE's de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong. Além das regras de mistura padrão para todas as equações de estado do pacote termodinâmico, nos simuladores Aspen Properties e Aspen Plus, também está disponibilizada a regra de mistura Redlich-Kwong-Aspen.

— **Modelagem do Equilíbrio de Fases Líquido-Vapor**

A descrição precisa do equilíbrio de fases de sistemas binários e multicomponentes, por meio de uma equação de estado, está intimamente relacionada com a precisão da reprodução de dados experimentais de equilíbrio, quando estes estão disponíveis. Pode-se efetuar a correlação de dados de equilíbrio experimentais para sistemas binários, que passam a ser representados pelos parâmetros de interação binária para uma equação de estado específica. Posteriormente, é possível simular o equilíbrio de fases do sistema multicomponentes com base na matriz de parâmetros de interação binária (Azevedo e Araújo, 2005).

O parâmetro de interação binária ótimo é aquele que minimiza o erro na predição de todas as propriedades termodinâmicas. Na prática é preciso escolher para quais propriedades termodinâmicas se deseja minimizar o erro, baseado na escolha do método computacional de cálculo. Logo, os parâmetros devem ser o resultado do melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio de fases através da equação de estado (Silva, 2015).

A determinação dos parâmetros de interação binária pode ser realizada com a utilização de ferramentas computacionais, como os programas EDEflash (Araújo, 1997; Araújo e Meireles, 2001; Araújo et al., 2006) e *Phase Equilibria* (PE 2000) (Pfhol et al., 2000) que utilizam o procedimento *P-T-Flash* (Heidemann, 1983; Smith e Van Ness, 1987) e o método matemático Simplex modificado de Nelder e Mead (1965) para realizar o cálculo de equilíbrio líquido-vapor aplicando, como restrição, a minimização da função objetivo.

O Aspen Properties® do pacote comercial Aspen One é outra ferramenta para a determinação de parâmetros de interação entre componentes de uma mistura. O Aspen

Properties® possui uma ampla base de substâncias cadastradas, com informações sobre estrutura e propriedades termofísicas que podem facilitar a regressão de dados experimentais, além de funções para o cálculo de propriedades por métodos de predição pré-selecionados e cadastrados no programa. No entanto, o usuário também tem liberdade para cadastrar novas substâncias e propriedades de acordo com a necessidade. O Aspen Properties® pode ser utilizado para a determinação de parâmetros de interação não somente a partir de dados de ELV como ELL, como apresentado em seções posteriores neste trabalho.

No item “*Methods*” no Aspen properties® seleciona-se o “*base method*”, um pacote formado: no caso do ELV, pelo modelo termodinâmico (uma EDE), a função alfa selecionada, e a regra de mistura; no caso de ELL, pelo modelo termodinâmico (de coeficiente de atividade) e uma equação de estado que possa descrever o ELV.

A Tabela 1.5 apresenta algumas definições para alguns pacotes formados com equações de estado. Cada “*base method*” ou pacote possui uma codificação para o parâmetro de interação requerido pela equação e a ser determinado.

Tabela 1.5 – Modelo e descrição das Equações de Estado do Aspen-Properties®.

Stand. Peng-Robinson (PR)	Stand. Redlich-Kwong-Soave (RK-Soave)	Redlich-Kwong-Soave-Boston Matias (RKS-BM)	Soave-Redilch-Kwong (SRK)
Regra de Mistura			
QUAD. (1 Parâmetro)	QUAD. (1 Parâmetro)	QUAD. (1 Parâmetro)	QUAD. (1 Parâmetro)
QUAD. (Parâmetros dep. da T)	QUAD. (Parâmetros dep. da T)	QUAD. (Parâmetros dep. da T)	QUAD. (Parâmetros dep. da T)
MKP2	MKP2	MKP2	MKP2
			Usa o conceito de transladação de volume
			Pode usar Kabadi-Danner
Função α			
(Função α e Km original)	(Função α e Km original)	(Função α e Km original)	(Função α e Km original)
Boston-Mathias, Twu, Mathias-Copeman e Hysys.	Boston-Mathias, Twu, Mathias-Copeman e a função extendida de Mathias e Hysys.	Boston-Mathias	Mathias

Fonte: Silva (2015)

Outras denominações das equações de estado, regras de mistura e a codificação dos parâmetros de interação binária de qual aplicativo computacional ou simulador a que pertencem, estão apresentadas na Tabela 1.6.

Tabela 1.6 – Codificação dos parâmetros de interação binária das regras de mistura correspondente a cada programa computacional.

Símbolo	Código	Regra de mistura	Equação de Estado	Aplicativo/Simulador
k_{aij} k_{bii}	K_a K_b	Quadrática	PR / SRK	EDEFFlash
k_{ij} l_{ij} λ_{ij}	K_a K_b K_d	KwaK-Mansoori 1 (KM1)	PR / SRK (Modificadas)	EDEFFLASH
k_{ij} l_{ij} λ_{ij}	k_{ij} l_{ij} λ_{ij}	Quadrática/MKP2/MKP2 Quadrática/MKP2/MKP2 MKP3	PR / SRK PR / SRK PR / SRK	PE
$k_{ij}(1)$ $k_{ij}(2)$ $k_{ij}(3)$ $l_{ij}(1)$ $l_{ij}(2)$ $l_{ij}(3)$	PRKBV/1 PRKBV/2 PRKBV/3 PRLIJ/1 PRLIJ/2 PRLIJ/3	MKP2	PR	Aspen Properties®
$k_{ij}(1)$ $k_{ij}(2)$ $k_{ij}(3)$ $l_{ij}(1)$ $l_{ij}(2)$ $l_{ij}(3)$	SRKKIJ/1 SRKKIJ /2 SRKKIJ /3 SRKLIJ /1 SRKLIJ /2 SRKLIJ /3	MKP2	SRK	Aspen Properties®
k_{aij}^0 k_{aij}^1 k_{bij}^0 k_{bij}^1	RKAKA0 RKAKA1 RKAKB0 RKAKB1	R-K-Aspen	RK-ASPEN	Aspen Properties®

Fonte: Silva (2015)

O conhecimento de dados de equilíbrio de fases é fundamental para o projeto de processos de separação, uma vez que fornece a base para a análise termodinâmica da separação. Dados de equilíbrio de fases fornecem informações sobre solubilidades (especialmente da fase gasosa), capacidade de solvente, composição das fases existentes, coeficientes de distribuição e seletividade (Machado, 1998), portanto, a medição e correlação de dados de equilíbrio de fases é particularmente importante para a simulação de processos, uma vez que a maioria dos simuladores requer informações sobre o equilíbrio, para o cálculo das propriedades necessárias à simulação.

A Tabela 1.7 apresenta alguns trabalhos disponíveis em literatura que correlacionam dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões de sistemas binários e/ou multicomponentes com diferentes equações de estado, regras de mistura e pacotes computacionais.

Tabela 1.7 – Correlação do equilíbrio de fases com equações de estado (Continua).

Referência	Aplicação	Ferramenta computacional
Weber et al. (1999)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários de triglicerídeos/CO ₂ com a EDE de SRK e a regra de mistura RK-Aspen	Aspen Properties®
Riha e Brunner (1999)	Correlação do equilíbrio de fases do sistema pseudo-binário óleo de peixe/CO ₂ com a equação de PR e a regra de mistura de Melhem	PE
Araújo e Meireles (2000)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários e ternários de ac. graxos e ésteres de ac. graxos com CO ₂ com a equação de PR e regra de mistura quadrática e KM1	EDEFflash
Chang et al. (2005)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários de ésteres etílicos de ácidos graxos do óleo de peixe/CO ₂ com as equações PR e SRK e diferentes regras de mistura	PE
Rodrigues et al. (2005)	Correlação do equilíbrio de fases do sistema pseudo-binário óleo de castanha do Brasil/CO ₂ com as equações de PR e SRK e diferentes regras de mistura	PE
Pena et al. (2006)	Correlação do equilíbrio de fases do sistema pseudo-binário ésteres etílicos do óleo de soja e do óleo de mamona/CO ₂ com a equação de PR e a regra de mistura quadrática	EDEFflash PE
Jiménez-Gallegos et al. (2006)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários entre CO ₂ e hidrocarbonetos (n-octano e n-decano) com a equação de PR e as regras de mistura quadrática e de Wong-Sandler*	Algoritmo de cálculo usando o método de Levenberg-Marquardt
Camacho-Camacho et al. (2007)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários entre CO ₂ e hidrocarbonetos (n-nonano e n-undecano) com a equação de PR e as regras de mistura quadrática e de Wong-Sandler*	Algoritmo de cálculo usando o método de Levenberg-Marquardt

Tabela 1.7 – Correlação do equilíbrio de fases com equações de estado (Continuação).

Azevedo (2009)	Correlação do equilíbrio de fases do sistema pseudo-binário ésteres etílicos do óleo de palma e do óleo de murumuru/CO ₂ com as equações de PR e SRK e a regra de mistura quadrática	EDEFash PE
Gracia et al. (2009)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários de trioleína/CO ₂ e ácido oleico/CO ₂ com a EDE de SRK e a regra de mistura RK-Aspen	ASPEN-plus®
Vargens et al. (2010)	Correlação de dados de equilíbrio de fases entre constituintes de óleos vegetais em CO ₂ supercrítico com as EDE de SRK e PR com as regras de mistura quadrática e MKP com 2 e 3 parâmetros de interação binária.	EDEFash, PE
Prado et al. (2011)	Correlação de dados de equilíbrio de fases entre óleo vegetal (<i>Plukenetia volubilis</i>) e CO ₂ supercrítico com a EDE de PR com a regra de mistura quadrática	Algoritmo genético (método heurístico) aplicado a cálculos de ponto de bolha para três isotermas
Silva et al. (2013)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários entre α -tocoferol/CO ₂ , esqualeno/CO ₂ , água/CO ₂ , β -caroteno/CO ₂ empregando as EDE de SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP com 2 e 3 parâmetros	EDEFash PE
Brandalize et al. (2014)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários e ternários entre ésteres etílicos e CO ₂ empregando a EDE de PR e as regras de mistura quadrática e de Wong-Sandler*	Método Estocástico para a estimativa inicial e Método Simplex para o refinamento final
Silva (2014)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários entre ésteres de ácidos graxos/CO ₂ , α -tocoferol/CO ₂ , esqualeno/CO ₂ e sistemas multicomponentes de constituintes de óleos vegetais/CO ₂ empregando as EDE de SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP com 2 e 3 parâmetros.	EDEFash PE
Cunha (2014)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários entre CO ₂ com a água, β -caroteno, acetona, etanol e metanol, empregando as EDE de SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP com 2 e 3 parâmetros.	EDEFash PE

Tabela 1.7 – Correlação do equilíbrio de fases com equações de estado (Continuação).

Silva (2015)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários entre CO ₂ supercrítico e constituintes relacionados à composição de óleo de peixe e a solução aquosa de etanol, empregando as EDE's cúbicas SRK e PR, com as regras de mistura quadrática, MKP2, MKP3, KM1, RK-Aspen 2 e RK-Aspen 4	EDEFash PE Aspen Properties®
Lobato (2016)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários entre CO ₂ supercrítico e constituintes relacionados à composição de biodiesel de palma (ésteres etílicos, glicerol), etanol e água, empregando a EDE cúbica SRK, com as regras de mistura Quadrática e RK-Aspen 2.	EDEFash PE Aspen Properties®
Žilniket al. (2016)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários entre CO ₂ e n-decano e CO ₂ e tolueno com as equações de PR e SRK com a regra de mistura quadrática.	Aspen Plus®

*para esta regra de mistura o modelo NRTL é utilizado para prever o excesso de energia livre de Helmholtz

1.1.5 Simulação de Processos

A simulação de processos constitui uma ferramenta tecnológica essencial, cujo desenvolvimento se baseia na modelagem do processo em questão, e através da qual é possível o *design* e desenvolvimento do mesmo, e o dimensionamento e determinação da operabilidade dos equipamentos que o integram para a generalidade das indústrias químicas (Florindo, 2012).

Sem a utilização de ferramentas computacionais, a solução de problemas de separação em estágios é obtida apenas para sistemas binários e através da utilização de modelos simplificados. Com o auxílio de programas computacionais é possível a solução de problemas envolvendo diversos componentes e a utilização de modelos mais rigorosos (Takakura, 2009). Existe uma grande variedade de ferramentas computacionais para simulação, que permitem de forma fácil e rápida, a simulação de uma grande variedade de sistemas. Estes softwares são chamados de simuladores e disponibilizam modelos para uma série de equipamentos, juntamente com enormes bancos de dados de parâmetros de propriedades. Os programas mais comuns de simulação de processos comerciais incluem o Aspen Plus, CHEMCAD e o DESIGN II para simulações de processos em estado estacionário e o Aspen Hysys, Aspen Plus Dynamic, PRO/II, HYSYM e o UniSim Design para simulação dinâmica de processos (Towler e Sinnott, 2008).

No caso do ELV a altas pressões, a simulação é realizada em simuladores de processos, onde os cálculos são normalmente efetuados com equações de estado cúbicas, tais como SRK e PR. Como já mencionado, estas equações são altamente difundidas, estando disponíveis na maioria nos simuladores comerciais. Na literatura é possível encontrar aplicações destas equações descrevendo o equilíbrio de fases de diversos sistemas, inclusive os de misturas binárias e multicomponentes de constituintes de produtos naturais, e de hidrocarbonetos em CO₂ supercrítico. A Tabela 1.8 apresenta alguns trabalhos reportados em literatura que abordam a simulação de processos de separação com utilização de CO₂ supercrítico.

Tabela 1.8 – Panorama das aplicações do processo de fracionamento em coluna em contracorrente com CO₂ supercrítico (continua).

Referência	Aplicação	Simulador
Riha e Brunner (2000)	Simulação de fracionamento em contracorrente de ésteres etílicos de ácidos graxos de óleo de peixe com CO ₂ supercrítico.	ASPEN ⁺
Espinosa et al. (2002)	Simulação e otimização do fracionamento em colunas em contracorrente da extração de ésteres EPA e DHA de óleo de peixe com CO ₂ supercrítico.	Programa computacional acadêmico
Budich e Brunner (2003)	Simulação de fracionamento em contracorrente da recuperação do etanol a partir de soluções aquosas com CO ₂ supercrítico.	Programa computacional acadêmico
Gironi e Maschietti (2006)	Simulação de fracionamento semicontínuo de um único estágio de uma mistura de acetato de ésteres de óleo de peixe com CO ₂ supercrítico. Os dados experimentais foram utilizados para validar o modelo termodinâmico com base na equação EDE de PR.	Programa computacional acadêmico
Fornari et al. (2008)	Simulação do fracionamento em colunas de múltiplos estágios em contracorrente com CO ₂ supercrítico de compostos de material lipídico: desacidificação de óleo de oliva e recuperação de compostos minoritários (esqualeno, tocoferóis e fitoesteróis); recuperação de tocoferóis e fitoesteróis de destilado de desodorização de óleo de girassol.	Programa computacional acadêmico
Álvarez et al. (2009)	Simulação da separação de uma mistura de múltiplos componentes em colunas de múltiplos estágios em contracorrente com CO ₂ supercrítico, com o objetivo de obter acetato R-metilbenzilo, um aroma frutado e floral usado na indústria alimentícia e cosmética.	Programa computacional acadêmico

Tabela 1.8 – Panorama das aplicações do processo de fracionamento em coluna em contracorrente com CO₂ supercrítico (Continuação).

Espinosa et al. (2009)	Simulação de fracionamento em colunas em contracorrente da otimização da extração de ésteres etílicos de ácidos graxos de óleo peixe com o etano como solvente supercrítico alternativo ao dióxido de carbono.	Programa computacional acadêmico
Manan et al. (2009)	Simulação da desacidificação do óleo de palma em colunas em contracorrente com CO ₂ supercrítico.	Aspen Plus
Vargens et al. (2010)	Simulação da desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB) em colunas em contracorrente em múltiplos estágios com CO ₂ supercrítico (matriz de parâmetros determinada com o PE).	Aspen Hysys/Aspen Properties
Vargens (2011)	Simulação do fracionamento do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) em colunas em contracorrente em múltiplos estágios com CO ₂ supercrítico (matriz de parâmetros determinada com o PE)	Aspen Hysys/Aspen Properties
Darmaki et al. (2012)	Simulação do fracionamento em contracorrente da extração e recuperação do esqualeno do óleo de palma com CO ₂ supercrítico	Programa computacional acadêmico
Fiori et al. (2014)	Simulação de fracionamento em coluna de separação de derivados de óleo de peixe com CO ₂ supercrítico para obtenção de ômega-3 concentrados.	Aspen Plus [®]
Cunha (2014)	Simulação de fracionamento em soluções aquosas de acetona+água e β-caroteno+água em coluna em contracorrente, empregando o CO ₂ supercrítico como solvente.	Aspen Hysys/Aspen Properties
Maschietti e Pedacchia (2014)	Simulação de fracionamento em contracorrente contínuo em um processo de refluxo interno de ésteres etílicos de óleo de peixe com CO ₂ supercrítico.	Programa computacional acadêmico
Pieck et al. (2015)	Simulação de fracionamento de misturas de água-etanol por CO ₂ supercrítico, utilizando como um sistema modelo para comparar o extrato das composições experimentais em escala laboratorial escala piloto e escalas industriais para contribuir para o método de dimensionamento de fracionamento em coluna em contracorrente.	Programa computacional acadêmico
Silva (2015)	Simulação do processo de fracionamento de óleo de peixe e de solução aquosa de etanol em colunas em contracorrente em múltiplos estágios, utilizando o dióxido de carbono supercrítico como solvente.	Aspen Hysys/Aspen Properties
Lobato (2016)	Simulação do processo de purificação de biodiesel em coluna em contracorrente em múltiplos estágios utilizando dióxido de carbono supercrítico como solvente.	Aspen Hysys/Aspen Properties

Uma vasta gama de modelos e equações termodinâmicas para simulações de processos está disponível no Aspen Plus, através da interação com o Aspen Properties[®], e no Aspen Hysys (cuja base de modelos é mais restrita, mas que também pode realizar simulações

interagindo com o Aspen Properties®, além de oferecer uma interface mais amigável para o usuário).

Estes simuladores possuem um banco de dados de substâncias e propriedades bastante extenso, no entanto, dependendo do processo, pode haver a necessidade de se cadastrar um novo componente. Tanto no Aspen Plus quanto no Aspen Hysys o usuário tem a liberdade de cadastrar novas substâncias, ou converter (ou clonar) substâncias já existentes no banco de dados em componentes hipotéticos, e atribuir a elas as propriedades termofísicas necessárias. Isto possibilita a utilização de métodos preditivos, para o cálculo de propriedades, que não estejam na base do simulador ou uso de dados experimentais.

Uma vez que as propriedades termofísicas das substâncias tem impacto sobre o cálculo do equilíbrio de fases quando se emprega EDE's cúbicas, quanto mais propriedades físicas experimentais das substâncias envolvidas forem fornecidas para as simulações, mais precisa será a representação do processo real pelo programa (Teribele, 2009).

1.1.5.1 Heurística para a solução de métodos rigorosos de balanço de massa e energia em colunas de multiestágios em contracorrente de sistemas multicomponentes.

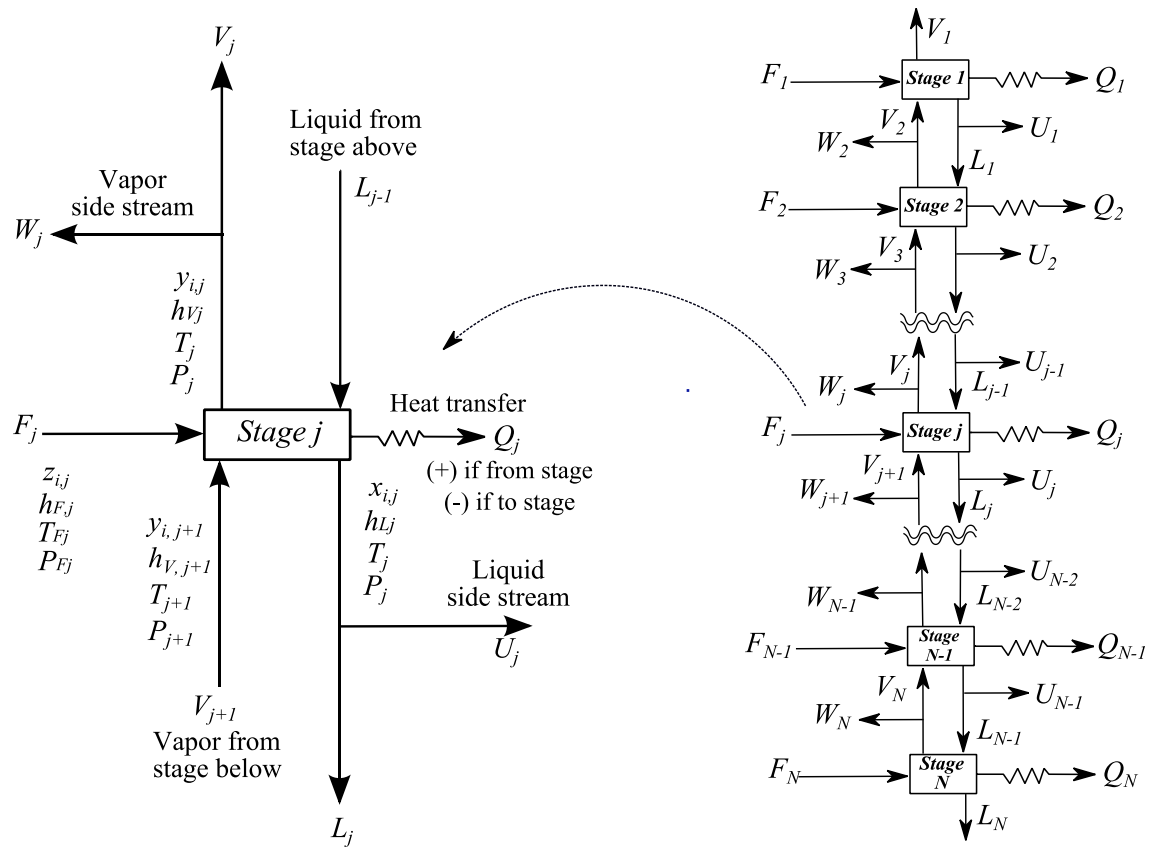
Numerosos métodos têm sido propostos para a modelagem e simulação de processos de separação em arranjos multiestágio, no entanto a maioria destes métodos envolvem sistemas de equações de dimensões elevadas, e exigem a utilização de algoritmos computacionais, uma vez que o design final dos equipamentos de separação, nestes casos, requer a determinação rigorosa das temperaturas, pressões, fluxos e composições das correntes, e as taxas de transferência de calor para cada estágio, através da resolução de balanços de matéria e energia e das relações de equilíbrio em cada estágio.

A simulação rigorosa de um processo de separação em contracorrente de múltiplos estágios utilizando modelos baseados em estágios de equilíbrio implica na resolução de um sistema de equações algébricas não lineares, que consiste basicamente de quatro conjuntos de equações: balanços de matéria, relações de equilíbrio, balanços de energia e somatório das frações molares (Scenna, 1999). Estas equações são comumente conhecidas como equações MESH (Mass, Energy, Summation and Enthalpy).

A Figura 1.5 representa um estágio para o caso de um separador vapor-líquido, em que os estágios estão numerados de cima para baixo. O mesmo poderia ser aplicado à

representação de extração líquido-líquido se as fases líquidas de alta densidade fossem representadas por correntes de líquido e as fases líquidas de baixa densidade fossem representadas por correntes de vapor (Seader et al., 2011). Este estágio teórico único pode ser usado para o desenvolvimento de um modelo matemático e as equações resultantes quando coletadas em conjunto para a cascata de estágios serão as equações MESH, anteriormente citadas.

Figura 1.5 – Cascata em contracorrente de N estágios e estágio de equilíbrio, genéricos.



Fonte: Adaptado de Seader et al., 2011.

Para um estágio em uma cascata em contracorrente, com N estágios assume-se (1) que o equilíbrio de fases é obtido, em cada fase, (2) que não ocorrem reações químicas, e (3) que o arrastamento de gotas de líquido no vapor e a oclusão de bolhas de vapor no líquido são insignificantes (Seader et al., 2011).

Entrando no estágio j temos um líquido interestágios advindo do estágio $j-1$ de taxa de fluxo molar L_{j-1} com composição em fração molar $x_{i,j-1}$, entalpia $h_{L,j-1}$, temperatura T_{j-1} e pressão P_{j-1} . De forma similar, temos a partir do estágio $j+1$, um vapor interestágios com taxa de fluxo molar V_{j+1} com fração molar y_{j+1} , entalpia $h_{V,j+1}$, temperatura T_{j+1} e pressão P_{j+1} .

Deixando o estágio j temos, vapor de propriedades intensivas $y_{i,j}$, h_{Vj} , P_j e T_j . Esta corrente pode ainda ser dividida em um vapor de saída lateral (de fluxo molar W_j , por exemplo) e um vapor interestágios de taxa de fluxo molar V_j que segue em direção ao estágio $j-1$ ou que sai como produto, caso $j=1$. Também deixa o estágio j um líquido de propriedades intensivas $x_{i,j}$, h_{Lj} , T_j e P_j em equilíbrio com o vapor ($W_j + V_j$). Este líquido pode ser dividido em uma corrente lateral de fluxo molar U_j e uma corrente interestágios L_j que segue para o estágio $J+1$ ou sai como produto se $J=N$.

Desta forma, com base neste estágio genérico apresentado na figura 1.5, temos:

a - equações M – balanço material para cada componente (C equações para cada estágio).

$$M_{i,j} = L_{j-1} x_{i,j-1} + V_{j+1} y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - (L_j + U_j) x_{i,j} - (V_j + W_j) y_{i,j} = 0 \quad (13)$$

b - equações E – relações de equilíbrio de fases para cada componente (C equações para cada estágio).

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j} x_{i,j} = 0 \quad (14)$$

c – equações S – somatória das frações molares (uma para cada estágio),

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1 = 0 \quad (15)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - 1 = 0 \quad (16)$$

d – equações H – balanço de energia (uma para cada estágio),

$$H_j = L_{j-1} h_{Lj-1} + V_{j+1} h_{Vj+1} + F_j h_{F,j} - (L_j + U_j) h_{Lj} - (V_j + W_j) h_{Vj} - Q_j = 0 \quad (17)$$

onde a energia cinética e potencial são ignoradas.

Em geral, $K_{i,j} = K_{i,j} \{T_j, P_j, \mathbf{x}_j, \mathbf{y}_j\}$, $h_{Vj} = h_{Vj} \{T_j, P_j, \mathbf{y}_j\}$, $h_{Lj} = h_{Lj} \{T_j, P_j, \mathbf{x}_j\}$, onde $\mathbf{x}_j$ e $\mathbf{y}_j$ são vetores das frações molares do componente nas correntes de saída do estágio j . Se estas relações de propriedades não são contabilizadas como equações e as três propriedades não são contabilizadas como variáveis, cada estágio de equilíbrio é definido apenas por $2C + 3$ equações MESH. Uma coluna em contracorrente de N estágios é representada por $N(2C + 3)$ equações em $[N(3C + 10)+1]$ variáveis. Se N e as taxas de fluxo que saem da ou entram na coluna no estágio j , frações, temperaturas e pressões, e Q_j são especificados, o modelo é representado por $N(2C + 3)$ equações algébricas simultâneas em $N(2C + 3)$ variáveis desconhecidas (de saída) compreendendo todos os F_j , L_j , V_j , $x_{i,j}$, $y_{i,j}$ e T_j , onde as equações M,

E e H são não lineares (Seader et al., 2011). A resolução deste conjunto de equações não lineares requer procedimento iterativo.

Como dito anteriormente, muitos diferentes procedimentos de cálculo para solução numérica de processos de separação em múltiplos estágios de equilíbrio têm sido propostos, dentre os quais podemos citar os métodos baseados em procedimentos de “*equation tearing*” de Lewis-Matheson (1932) e Thiele-Geddes (1933), no entanto, este tipo de resolução não é aplicável para todos os tipos de sistemas, como observado por Friday e Smith (1964) que realizaram estudo sistemático de uma série de técnicas de rompimento para resolver equações MESH. Estes autores sugerem que para separadores onde a alimentação contém componentes de volatilidade semelhante o método *BP* (*bubble-point* ou ponto de bolha) é o mais indicado; para alimentações que contenham componentes de volatilidade muito diferentes, para os quais o método BP costuma ser impreciso, os autores sugerem a utilização de métodos *SR* (*sum-rates*); e para os casos intermediários, nos quais a técnica *equation tearing* pode deixar de convergir, geralmente é necessária utilização de métodos de *Newton-Raphson* ou combinações de técnicas de *equation tearing* e *Newton-Raphson*.

Boston e Sullivan (1974) apresentaram uma abordagem mais robusta para obter uma solução para as equações MESH, o método *inside-out*. Este método juntamente com o *Newton-Raphson* são os mais amplamente utilizados nos simuladores de processo, porque proporcionam flexibilidade na escolha de variáveis especificadas e são capazes de resolver a maioria dos problemas. No entanto, a primeira iteração do método BP ou SR é frequentemente usada para fornecer valores estimados para iniciar os métodos *Newton-Raphson* e *inside-out* (Seader et al., 2011).

Simandl e Svrcek (1991) realizaram uma comparação do tempo de convergência necessário entre o método *inside-out* e método de *Newton-Raphson* e afirmam que o método *inside-out* tem um tempo mais rápido de convergência. A escolha apropriada da variável de iteração no método *inside-out* resulta em número relativamente pequeno de equações do modelo e, portanto, requer menos tempo de memória e computação do computador, em comparação com o método *Newton-Raphson* (Bansal e Manjare, 2016).

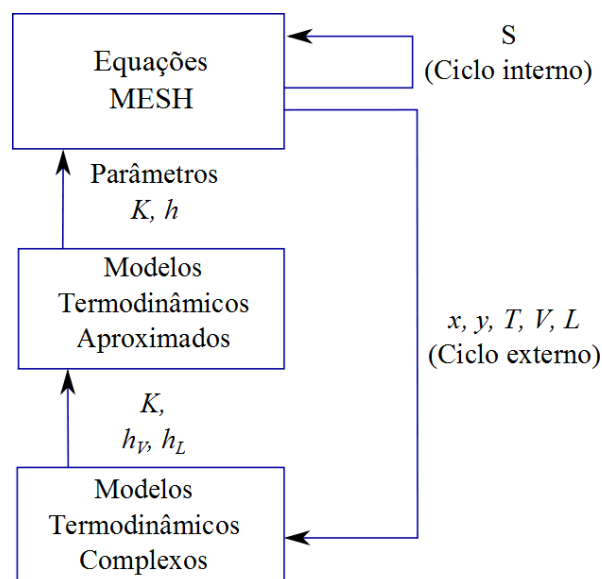
Neste trabalho, daremos ênfase ao método *inside-out*, que é o tipo de método utilizado pelos softwares Aspen plus e Aspen hysys.

— Método *Inside-out*

O algoritmo *inside-out* é baseado no uso de parâmetros de energia e de volatilidade definidos como variáveis de aproximação sucessiva primárias. Um terceiro parâmetro foi definido para cada estágio como uma combinação única das taxas da fase líquida e vapor e a temperatura, e o método quasi-Newton de Broyden é empregado para iterar sobre esses parâmetros (Boston e Sullivan, 1974). Diversas propostas de modificações e extensões do método têm sido reportadas desde 1974 em artigos ou programas de simulação de processos comerciais (Boston e Britt, 1978; Boston, 1980; Russell, 1983; Trevino-Lozano et al., 1984; Saeger e Bishnoi, 1986; Jelinek, 1988; Venkataraman et al., 1990; Shan et al., 2006; Bansal e Manjare, 2016) o que permite que o método *inside-out* possa ser aplicado para quase qualquer tipo de operação de separação líquido-vapor multicomponente multiestágio em estado estacionário.

Como apresentado na Figura 1.6, dois conjuntos de modelos termodinâmicos de propriedade são empregados no método *inside-out*: (1) um conjunto simples, aproximado, empírico utilizado frequentemente para convergir cálculos do ciclo interno, e (2) um conjunto rigoroso usado com menos frequência no ciclo externo. As equações MESH são sempre resolvidas no ciclo interno com o conjunto aproximado. Os parâmetros nas equações empíricas para o conjunto do ciclo interno são atualizados com pouca frequência no ciclo externo usando as equações rigorosas (Seader et al., 2011).

Figura 1.6 – Incorporação de correlações de propriedades termodinâmicas em ciclos iterativos (método *inside-out*).



Fonte: Adaptado de Seader et al., 2011.

Outra característica do método *inside-out* mostrado na Figura 1.6 é a escolha das variáveis de iteração, que para o ciclo externo são os parâmetros nas equações aproximadas para as propriedades termodinâmicas, e para o ciclo interno estão relacionadas a fatores de stripping, Si,j .

O ciclo interno do método *inside-out* usa volatilidade relativa, energia e fatores de stripping para melhorar a estabilidade e reduzir o tempo de computação (Seader et al., 2011).

Russell (1983) sugeriu alterações do método *inside-out* usando uma abordagem quasi-Newton para alcançar diretamente todas as especificações de balanço de entalpia e desempenho. Jelinek (1988) propôs extensões dos métodos sugeridos por Russell, fornecendo uma metodologia mais detalhada e discutindo algumas vantagens e potenciais deficiências. A seguir é apresentada a abordagem proposta por estes dois trabalhos como forma de melhor visualizar a metodologia *inside-out*.

— Equações MESH para o método Inside-out

As seguintes variáveis são definidas para serem usadas nas equações MESH:

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_{i,j}}{K_{b,j}} \quad (18)$$

$$S_{b,j} = \frac{K_{b,j}V_j}{L_j} \quad (19)$$

$$R_{Lj} = 1 + \frac{U_j}{L_j} \quad (20)$$

$$R_{Vj} = 1 + \frac{W_j}{V_j} \quad (21)$$

onde K_b é o K -value para um componente base ou hipotético de referência, $S_{b,j}$ é o fator stripping para o componente base, R_{Lj} é um fator de retirada da fase líquida, e R_{Vj} é um fator retirada da fase vapor. Para estágios sem retiradas laterais, como o representado na figura 5 R_{Lj} e R_{Vj} se reduzem a 1.

As equações MESH usadas para o método *inside-out* são:

Equações M:

$$l_{i,j-1} - (R_{Lj} + \alpha_{i,j}S_{b,j}R_{Vj})l_{i,j} + (\alpha_{i,j+1}S_{b,j+1})l_{i,j+1} = -f_{i,j}, \quad i=1 \text{ a } C, j=1 \text{ a } N \quad (22)$$

onde $f_{i,j} = F_jz_{i,j}$

Equações E:

$$v_{i,j} = \alpha_{i,j} S_{b,j} l_{i,j} , \quad (23)$$

com $i=1$ a C , $j=1$ a N

Equações S:

$$V_j = \sum_{i=1}^C v_{i,j} \quad (24)$$

$$L_j = \sum_{i=1}^C l_{i,j} \quad (25)$$

Equações H:

$$H_j = h_{L_j} R_{L_j} L_j + h_{V_j} R_{V_j} V_j - h_{L_{j-1}} L_{j-1} - h_{V_{j+1}} V_{j+1} - h_{F_j} F_j - Q_j = 0, \quad (26)$$

com $j=1$ a N

onde, $S_{i,j} = \alpha_{i,j} S_{b,j}$

— Modelos de propriedades termodinâmicas, complexos e rigorosos.

Os modelos termodinâmicos complexos referidos na Figura 6 podem incluir modelos baseados em equações de Estado P - v - T e aqueles baseados em modelos de energia livre para coeficientes de atividade da fase líquida.

$$K_{i,j} = K_{i,j}\{P_j, T_j, \mathbf{x}_j, \mathbf{y}_j\} \quad (27)$$

$$h_{V_j} = h_{V_j}\{P_j, T_j, \mathbf{y}_j\} \quad (28)$$

$$h_{L_j} = h_{L_j}\{P_j, T_j, \mathbf{x}_j\} \quad (29)$$

— Modelos de propriedades termodinâmicas aproximados

Os modelos aproximados no método inside-out são projetados para facilitar o cálculo das temperaturas do estágio e fatores stripping, e variam de acordo com a proposta de método. Por exemplo, o modelo aproximado para K-value de Russell (1983) e de Jelinek (1988) é ligeiramente diferente do de Boston e Sullivan (1974), já para a entalpia o modelo aproximado empregado por Boston e Sullivan e por Russell é o mesmo, enquanto Jelinek não utiliza modelo aproximado.

— Algoritmo Inside-out

O algoritmo do método Inside-out consiste de três etapas: inicialização, ciclo interno e ciclo externo.

Em primeiro lugar, é necessário fornecer estimativas de todos os valores de x_{ij} , y_{ij} , T_j , V_j , e L_j . Boston e Sullivan (1974) sugerem um procedimento com diversas etapas para a inicialização do método, que constam de: especificação do número de estágios teóricos, condições de todas as alimentações, localização dos estágios das alimentações e perfil de pressão; também devem ser especificadas as localizações de cada estágio de retirada de produto, inclusive das correntes laterais, e para cada trocador de calor, assim como especificação adicional para cada um destes produtos e trocadores intermediários; caso não seja especificado, deve-se estimar cada taxa de saída de produto e cada valor de V_j , obtendo L_j pelas relações de balanço material; também se deve estimar o perfil de temperatura inicial, T_j ; Com estes valores se calculam os parâmetros do método aproximado através do método rigoroso e se calculam os valores dos fatores stripping e retiradas de líquido e vapor.

O ciclo interno inicia quando se obtém os parâmetros do método aproximado da etapa de inicialização ou do ciclo externo. As taxas de fluxo l_{ij} são calculadas pelas equações M para cada componente através do algoritmo da matriz-tridiagonal. O mesmo é feito para as taxas de vapor usando as equações E. Com esses dados são calculados as taxas de fluxo totais de vapor e líquido, assim como o perfil de temperatura. Selecionam-se como variáveis de iteração os fatores stripping e de retiradas de vapor e líquido. Calculam-se as entalpias de todas as correntes e se normalizam as funções de convergência, e se calcula o Jacobiano de derivadas parciais para recalculer os novos valores das variáveis de iteração do ciclo interno pelo método de Newton – Raphson. Com os novos valores se calcula a soma dos quadrados e se satisfeita à tolerância segue-se para o ciclo externo, se não satisfeita a tolerância o ciclo interno reinicia com os últimos valores calculados das variáveis de iteração.

O ciclo externo se inicia com os últimos valores do ciclo interno. Calculam-se as volatilidades relativas e as entalpias das correntes a partir do modelo termodinâmico rigoroso. Caso os valores sejam próximos aos com os quais se iniciou o ciclo interno anterior, os dois ciclos convergem e o processo termina. Caso contrário novos valores para os parâmetros do método aproximado, fatores stripping e retiradas de líquido e vapor são recalculados, como descrito na etapa de inicialização e se volta ao ciclo interno.

1.1.6 Propriedades Termofísicas das Substâncias Puras

A realização do cálculo de equilíbrio de fases empregando EDE cúbica requer informações sobre as propriedades físicas de cada substância que compõe a mistura. As

propriedades físicas termodinamicamente relevantes para a caracterização de uma substância pura são a Temperatura Crítica (T_c), Pressão Crítica (P_c) e o Fator Acêntrico (ω), pois a partir deles é possível definir os parâmetros a e b que serão empregados nos cálculos de Equilíbrio Líquido-Vapor, tanto de substâncias puras quanto de misturas. Na prática, uma grande quantidade de substâncias apresenta-se sensível quando submetidas às condições críticas, especialmente produtos obtidos de fontes naturais, como triglicerídeos, ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos, carotenóides, tocoferóis e outras, degradando-se antes mesmo que as condições críticas sejam atingidas, o que inviabiliza a medição de tais propriedades (Moura et al., 2000; Araújo e Meireles, 2000).

Uma alternativa para contornar a ausência de informações experimentais sobre as propriedades termofísicas de substâncias e/ou a impossibilidade de determinação experimental de tais propriedades é a utilização de métodos preditivos. Muitos destes métodos são baseados em contribuição dos grupos, onde a substância é dividida de acordo com os grupos funcionais presentes na sua estrutura, e cada grupo contribui com sua parcela para a propriedade termodinâmica.

Lydersen (1955) propôs o primeiro método de contribuição de grupos que avalia a temperatura crítica de substâncias. Joback e Reid (1987) propuseram um dos métodos mais conhecidos de contribuição de grupos, para a predição de propriedades críticas. Os métodos de Constantinou e Gani (1994) e Constantinou, Gani, O'Connel (1995) – que de certa forma complementa o primeiro – são mais abrangentes e possibilitam a avaliação de mais propriedades como temperatura de ebulição, pressão crítica e fator acêntrico.

A Tabela 1.9 apresenta alguns métodos utilizados na predição de propriedades termofísicas, bem como as informações necessárias ao cálculo quando utilizado o respectivo método.

Tabela 1.9 – Métodos usados para estimar as propriedades termofísicas de componentes puros.

Propriedade	Método	Informação Necessária
Temperatura de Ebulição	Joback and Reid	Estrutura Química
	Dohrn Constantinou e Gani	
T_c e P_c	Ambrose, Joback & Reid, Somayajulu, Dohrn, Constantinou e Gani, Lydersen, Fedors*	T_b
Fator acêntrico	Lee-Kesler	T_b, T_c, P_c
	Tu	P^{sat}
	Constantinou e Gani	Estrutura Química
	Dohrn	T_b, T_c, P_c
	Vetere	T_b, T_c
	Ceriani	Estrutura Química, T_c

* Apenas T_c

Araújo e Meireles (2000) avaliaram vários métodos preditivos para o ponto de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico de ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos de alto peso molecular (6 a 8 carbonos) analisando, em seguida, a capacidade da equação de estado de Peng-Robinson para predizer o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e ternários com CO₂. Para ácidos graxos, concluíram que o método de Constantinou e Gani é o melhor para a predição da temperatura e pressão crítica e o método de Somayajulu (1989) para a predição da pressão crítica, quando a temperatura de ebulição experimental está disponível. Para ésteres de ácidos graxos, o método de Joback e Reid foi escolhido para a predição da temperatura crítica e de ebulição e o método de Constantinou e Gani para a pressão crítica. Já para o fator acêntrico, o método indireto de Tu (1994) foi indicado para ácidos graxos de alto peso molecular e metil ésteres.

Anand et al (2011) realizaram avaliação de métodos para a predição de propriedades termofísicas de biodiesel a partir da composição deste e da estrutura química dos componentes presente na mistura. Os autores concluíram que para os ésteres metílicos o método de Constantinou e Gani era o mais indicado entre os avaliados para a predição da temperatura normal de ebulição; para a temperatura crítica os autores recomendaram os métodos de Lydersen e Joback, ambos com desvio de 3% e para a pressão crítica o método de Lydersen também foi o indicado.

A regra de Kay é comumente utilizada na representação das propriedades críticas de uma mistura de vários componentes. A regra tem como base uma combinação linear da

propriedade termodinâmica de cada componente presente na mistura, proporcional a sua concentração. Desta forma:

$$M_{c_{mistura}} = \sum_i x_i M_{c_i} \quad (30)$$

Onde M_c se refere à propriedade crítica da mistura, x_i é a composição de i na mistura e M_{c_i} a propriedade crítica do componente i .

1.2 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

1.2.1 Base de dados experimentais

A modelagem termodinâmica dos sistemas necessários às simulações foi realizada utilizando uma base de dados experimentais de equilíbrio obtidos em literatura, que foram ajustados com o auxílio do Aspen Properties®.

A escolha dos sistemas estudados foi realizada com o objetivo de avaliar a capacidade de predição do equilíbrio de fases líquido-líquido e do equilíbrio de fases líquido-vapor a altas pressões.

1.2.1.1 Sistemas binários envolvendo ELV a altas pressões

No caso dos sistemas a altas pressões foram correlacionados dados de equilíbrio binários de compostos graxos (ácidos graxos, triacilgliceróis e ésteres de ácidos graxos), componente minoritário de óleo vegetal (esqualeno) e hidrocarbonetos; e dados de equilíbrio de sistema multicomponente de triacilgliceróis, ácido graxo e esqualeno, envolvendo o CO₂ como o fluido supercrítico.

Os dados experimentais de equilíbrio entre a fase líquida e a fase vapor dos sistemas foram correlacionados com a equação de estado cúbica RK-Aspen combinada com a regra de mistura RK-Aspen (2 parâmetros) a fim de estabelecer uma matriz de parâmetros de interação binária a partir do ajuste dos sistemas estudados.

As Tabelas 1.10 e 1.11 apresentam as referências dos sistemas ajustados, bem como número de pontos experimentais e faixas de pressão e temperatura.

Tabela 1.10 – Referência dos dados experimentais dos sistemas correlacionados formados por CO₂ e: ésteres de ácidos graxos, ácidos graxos, triacilgliceróis e esqualeno.

Sistemas CO ₂ +	Nº Cas	Faixa de T (K)	Faixa de P (bar)	Pontos exp.	Ref.
<i>Sistemas Binários</i>					
Metil oleato	112-62-9	313,15 – 353,15	51,2 – 223,2	23	Fang et al. (2003)
		313	28,6 – 125,1	12	Chang et al. (2005)
		313,15 – 343,15	71,1 – 200	25	Inomata et al. (1989)
Metil estearato	112-61-8	314,14 – 323,14	90,8 – 163,2	11	Inomata et al. (1989)
Metil palmitato	112-39-0	323,14 – 333,14	80,7 – 150	10	Inomata et al. (1989)
Metil miristato	124-10-7	313 – 333	22,1 – 159,7	22	Inomata et al. (1989)
Ácido palmítico	57-10-3	423,2 – 473,2	10,1 – 50,7	10	Yau et al. (1992)
Ácido oleico	122-80-1	313 – 333	72,1 – 284,1	12	Zou et al. (1990)
		313,15 – 353,156	101,7 – 300,2	16	Bharath et al. (1992)
Tripalmitina	555-44-2	333,15 – 353,15	100 – 500	9	Weber et al. (1999)
Trioleina	122-32-7	333,15 – 353,15	200 – 500	8	Weber et al. (1999)
		313,15 – 333,15	153,4 – 310,0	8	Bharath et al. (1992)
Esqualeno	7683-64-9	313 – 333	100 – 350	11	Hernandez et al (2010)
		333,15 – 363,15	100 – 350	12	Brunner et al. (2009)
<i>Sistema Multicomponente</i>					
Trioleina + Esqualeno + Ácido oleico		313 – 353	138 – 29,8	17	Simões e Brunner (1996)

Tabela 1.11 – Referência dos dados experimentais dos sistemas binários formados por hidrocarbonetos e CO₂, correlacionados.

Sistemas CO ₂ +	Nº Cas	Faixa de T (K)	Faixa de P (bar)	Pontos exp.	Ref.
Decano	124-18-5	319,11 - 372,94	34,85 – 160,60	29	Jimenez-Gallegos et al. (2006)
Undecano	1120-21-4	314,98 – 344,46	23,73 – 133,88	18	Camacho-Camacho et al. (2007)
Tetradecano	629-59-4	344,28	155,55 – 162,99	2	Gasem et al. (1989)
Pentadecano	629-62-9	293,15 - 353,15	5,6 – 139,40	22	Secuianu et al. (2010)
1-Hexadeceno	629-73-2	531,26	10,04 – 50,7	5	Kim et al. (1985)
Hexadecano	544-76-3	314,14 - 333,13	80,65 – 148,70	12	D'Souza et al. (1988)
Octadecano	593-45-3	534,86 - 605,36	10,16 – 61,9	12	Kim et al. (1985)
Nonadecano	629-92-5	393,15	100 – 303	6	Kordikowski e Schneider (1993)

Os parâmetros de interação obtidos a partir dos dados dos sistemas binários de Weber et al. (1999), Brunner et al. (2009) e Bharath et al. (1992) foram utilizados nas simulações apresentadas no capítulo 3 deste trabalho, assim como os parâmetros de interação obtidos a partir do ajuste dos dados do sistema multicomponente de Simões e Brunner (1996). O parâmetros de interação obtidos a partir dos dados dos sistemas binários de Yau et al. (1992), Bharath et al. (1992), Camacho et al. (2007), Gasem et al. (1989), Secuianu et al. (2010), D'Souza et al. (1988) e Kim et al. (1985) foram utilizados nas simulações apresentadas no capítulo 6. Os demais resultados de parâmetros ajustados estão apresentados no anexo A.

1.2.1.2 Sistemas binários envolvendo ELL

Os dados de equilíbrio líquido-líquido, correlacionados, envolveram sistemas formados por óleos vegetais, ácidos graxos, etanol e água. A modelagem termodinâmica dos sistemas multicomponentes de óleo vegetal + ácido graxo livre + etanol com e sem água foi realizada usando o modelo de coeficiente de atividade NRTL. A Tabela 1.12 apresenta os sistemas de dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais avaliados na literatura e correlacionados neste trabalho.

Tabela 1.12 – Referências dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido.

Systems	T (K)	Points	References
Palm Oil/Palmitic Acid /Ethanol	318.2	4	
Palm Oil/Palmitic Acid/Ethanol/Water (12.41%)	318.2	7	Gonçalves e Meirelles (2004)
Palm Oil/Palmitic Acid/Ethanol/Water (6.10%)	318.2	6	
Rice Bran Oil/Oleic Acid/Ethanol	298.2	5	Rodrigues et al. (2003)
Rice Bran Oil/Oleic Acid/Ethanol/Water (10.59%)	298.2	5	
Cottonseed Oil/Linoleic Acid/Ethanol	298.2	6	Rodrigues et al. (2005)
Cottonseed Oil/Linoleic Acid/Ethanol/Water (6.0%)	298.2	9	
Soybean Oil/Linoleic Acid/Ethanol	323.2	6	Rodrigues et al. (2007)
Soybean Oil/Linoleic Acid/Ethanol/Water (5.45%)	323.2	10	

O capítulo 2 deste trabalho apresenta mais detalhes sobre a metodologia utilizada nos ajustes, descrição do modelo, bem como os parâmetros ajustados que foram utilizados nas simulações presentes no referido capítulo.

1.2.2 Correlação de Dados de Equilíbrio

Foi utilizado o programa Aspen Properties® para a regressão dos dados experimentais de equilíbrio de fases. O programa possibilita várias opções para a forma pela qual a regressão é calculada, incluindo vários tipos diferentes de função objetivo. A função objetivo padrão é a função *Maximum likelihood objective* (máxima verossimilhança).

A máxima verossimilhança é uma generalização do método dos mínimos quadrados. No método dos mínimos quadrados as variáveis independentes são consideradas livres de erros, e os erros nos parâmetros dependentes são minimizados, ajustando um ou mais parâmetros do modelo. No entanto, em algumas situações pode haver erro relacionado a todas as variáveis. No equilíbrio de fases, por exemplo, T , P , x e y são medidos e pode haver erros de medição em todas estas variáveis. Na função objetivo de máxima verossimilhança os erros em todas as variáveis são considerados. A função objetivo da máxima verossimilhança para o equilíbrio de fases é dada pela equação 31.

$$Q = \sum_i \left(\frac{T^{exp} - T^{cal}}{\sigma_T} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{P^{exp} - P^{cal}}{\sigma_P} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{x^{exp} - x^{cal}}{\sigma_x} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{y^{exp} - y^{cal}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (31)$$

onde:

T e P referem-se a dados de temperatura e pressão, x e y a dados de composição para um componente nas fases leve e pesada, σ ao desvio padrão e os superescritos *exp* e *cal* referem-se aos valores experimentais e calculados.

Neste estudo, foi aplicada a equação de estado Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen), com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros, para os casos de sistemas a altas pressões. No Aspen Properties® estão descritas as equações com os parâmetros a e b da equação de estado e os parâmetros de interação binária, K_{aij} e K_{bij} (tabela 1.4). Eliminando a dependência com a temperatura dos parâmetros K_{aij} e K_{bij} , ou seja, considerando nulos os parâmetros K_{aij}^I e K_{bij}^I nas equações correspondentes, obtém-se $K_{aij} = K_{aij}^0$ e $K_{bij} = K_{bij}^0$.

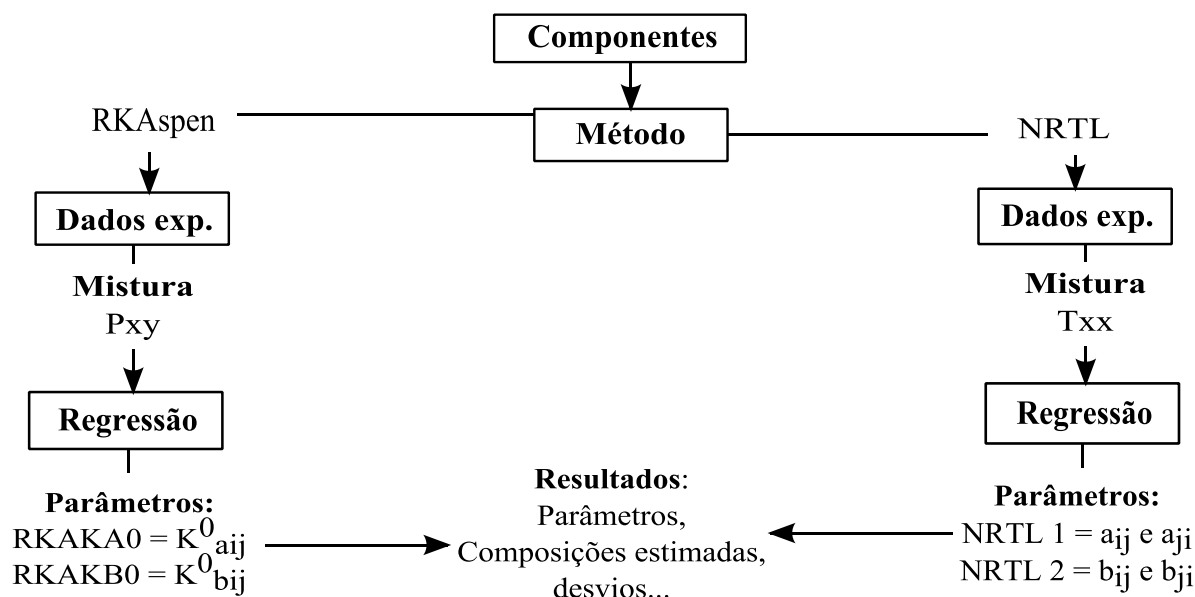
No caso dos sistemas envolvendo equilíbrio líquido-líquido, foi aplicado o modelo NRTL, e os parâmetros ajustados no Aspen Properties® foram a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} e b_{ji} com α_{ij} fixo em 0,3.

A obtenção de parâmetros no Aspen Properties® segue procedimento semelhante, independentemente do tipo de sistema e modelo ao qual os dados serão correlacionados.

- Escolha de componentes;
- Especificação do método (onde é escolhido o modelo aplicado para a regressão dos dados experimentais);
- Introdução ou escolha dos dados experimentais (T_{xy} , P_{xy} , TP_x , T_x , TP_{xy} , T_{xx} , P_{xx} , TP_{xx} , TP_{xy} , etc...) dependendo do tipo e das informações do sistema; nesta etapa é possível tanto buscar sistemas para os componentes em estudo a partir da base do Aspen Properties® quanto introduzir dados experimentais manualmente;
- Regressão dos dados: nesta etapa é escolhido o tipo de parâmetro, os parâmetros (de acordo com a codificação do programa) a serem ajustados, a estimativa inicial e os limites para a regressão.

A Figura 1.7 apresenta um esquema simplificado das principais etapas dos ajustes de parâmetros realizados neste trabalho utilizando o Aspen Properties®.

Figura 1.7 – Ajuste de parâmetros no Aspen Properties®.



Fonte: Este trabalho.

1.2.3 Simulação de Processos utilizando o Aspen Hysys

O simulador Aspen Hysys utiliza para todos os processos de separação, procedimentos de cálculo rigoroso para a realização dos balanços de massa e energia, oferecendo uma forte base para simulações que envolvam principalmente operações unitárias, termodinâmica, e reatores químicos. O software tem muita flexibilidade e pode simular diversos processos químicos de acordo com a montagem do usuário.

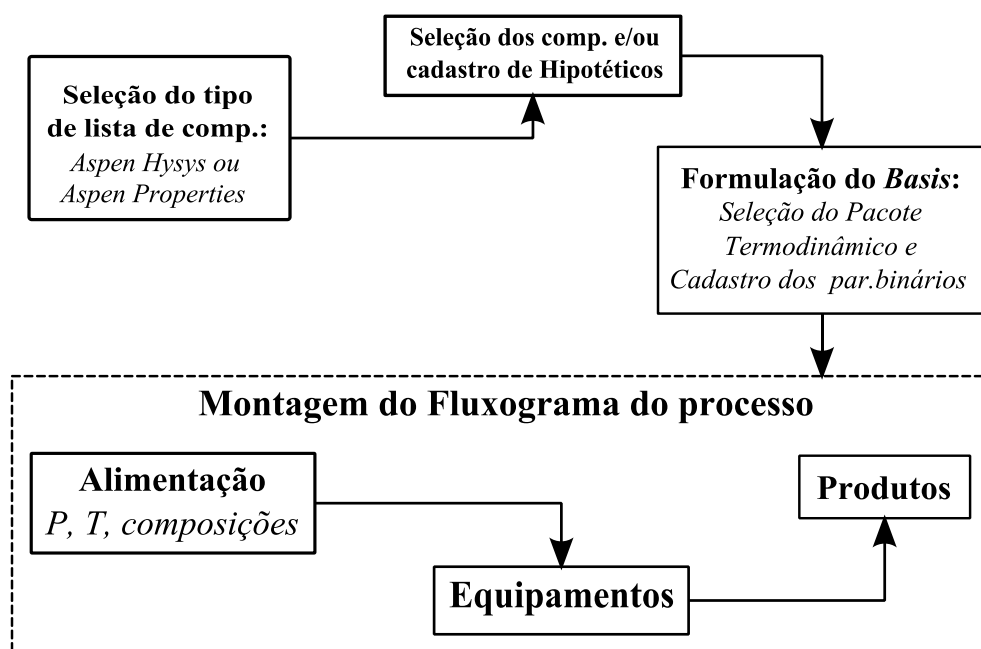
Neste trabalho o simulador de processos Aspen Hysys foi utilizado para realizar simulações cujos objetivos foram o processo de fracionamento de PLO e de desacidificação de óleo vegetal em coluna de multiestágios em contracorrente utilizando o dióxido de carbono supercrítico como solvente; e desacidificação de óleo vegetal utilizando etanol (anidro e em solução aquosa) como solvente, utilizando coluna de extração líquido-líquido.

De maneira geral as simulações de processo utilizando o Aspen Hysys 8.4 consistem nas seguintes etapas:

- Seleção do tipo de lista de componentes: *tipo Aspen Hysys*, quando se pretende trabalhar com pacotes termodinâmicos que façam parte da base do Aspen Hysys 8.4; *tipo Aspen Properties* quando se pretende trabalhar utilizando a interface do Aspen Properties dentro do Aspen Hysys, com pacotes termodinâmicos que façam parte da base do Aspen Properties (como é o caso do modelo RK-Aspen). A escolha do tipo de lista é importante porque listas de componentes do *tipo Aspen Hysys* não se conectam aos pacotes do Aspen Properties e vice-versa;
- Formulação da lista de componentes: seleção dos componentes que compõem a(s) corrente(s) de alimentação na base de dados do simulador e, caso necessário, cadastro de componentes hipotéticos. No cadastro de componentes hipotéticos devem ser informadas, no mínimo, a massa molecular e a temperatura normal de ebulição ou a densidade. No entanto, é extremamente recomendável informar as propriedades termofísicas, principalmente quando não se trabalha somente com hidrocarbonetos, uma vez que, os métodos de predição de propriedades internos do Aspen Hysys são mais indicados para hidrocarbonetos. Dependendo do tipo de processo, é recomendável também o cadastro da divisão em grupos UNIFAC das substâncias hipotéticas.
- Formulação do *Basis*: escolha do pacote de termodinâmico e conexão deste a lista de componentes e, caso necessário, cadastro dos parâmetros de interação binária;

- Montagem do Flowsheet do processo: introdução de correntes de alimentação (definição de temperatura, pressão, composições e fluxos mássicos ou molares), equipamentos que representarão o processo de separação, correntes de produtos e, associação das correntes aos equipamentos.

Figura 1.8 – Etapas de implementação de Simulações no Aspen Hysys.



Fonte: Este trabalho.

1.3 REFERÊNCIAS

- ADEBANJO, A. O.; DALAI, A. K.; BAKHISHI, N. N. Production of diesel like fuel and other value-added chemicals from the pyrolysis of animal fat. *Energy Fuels*. V. 19, pag. 1735–1741, 2005.
- AL-DARMAKI, N.; LUA, T.; AL-DURI, B.; FAVRE, T. L. F.; BHAGGAN, K.; SANTOS, R. C. D. Isothermal and temperature gradient supercritical fluid extraction and fractionation of squalene from palm fatty acid distillate using compressed carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.61, p.108-114, 2012.
- ALMEIDA, H. DA S. et al. Performance of thermochemical conversion of fat, oils, and grease into kerosene-like hydrocarbons in different production scales. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 120, p. 126–143, 2016a.
- ALMEIDA, H. DA S. et al. Production of biofuels by thermal catalytic cracking of scum from grease traps in pilot scale. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 118, p. 20–33, 2016b.
- ALMEIDA, H. DA S. et al. Diesel-like hydrocarbon fuels by catalytic cracking of fat, oils, and grease (FOG) from grease traps. *Journal of the Energy Institute*, 2016c.
- ANAND, K., SHARMA, R. P. & MEHTA, P. S. A comprehensive approach for estimating thermo-physical properties of biodiesel fuels. *Appl. Therm. Eng.* 31, 235–242 (2011).
- ANSOLIN, M., BASSO, R.C., MEIRELLES, A.J.A., BATISTA, E.A.C. Experimental data for liquid – liquid equilibrium of fatty systems with emphasis on the distribution of tocopherols and tocotrienols. *Fluid Phase Equilib.* 338, 78–86. 2013.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2012.09.03>
- ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W.; MEIRELLES, A. J. A. Pretreatment of Corn Oil for Physical Refining. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1998, 75, 1411-1415.
- ARAÚJO, M. E. Estudo do Equilíbrio de Fases para Sistemas Óleo Vegetal /Dióxido de Carbono Empregando a Equação de Peng-Robinson. Tese de Doutorado, FEA/DEA/UNICAMP, Campinas, São Paulo, 1997.
- ARAÚJO, M. E.; AZEVEDO-JR., C. M.; SANTOS, J. L.; PENA, M. V.; MEIRELES, M. A. A. Programa Computacional para o Cálculo do Equilíbrio de Fases de Sistemas Multicomponentes empregando o Algoritmo Flash. *Proceedings of XXVII Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering*, CD-ROM, p. 1-19, setembro, 2006.
- ARAÚJO, M.E.; MEIRELES, M.A.A. EDEflash – Computer Program for Thermodynamic Modelling of Multicomponent Systems. *Chemistry Preprint Server(CPS)/chemeng/0107001*, 6 p., 2001.
- ARAÚJO, M.E.; MEIRELES, M.A.A. Improving Phase Equilibrium Calculation with The Peng-Robinson EOS for Fats and Oils Related Compounds/ Supercritical CO₂Systems. *Fluid Phase Equilibria*. v. 169, p. 49-64, 2000.

- ARDILA, Y.C., MACHADO, A.B., PINTO, G.M.F., FILHO, R.M., MACIEL, M.R.W. Liquid – Liquid Equilibrium in Ternary Systems Present in Biodiesel Purification from Soybean Oil and Castor Oil at (298.2 and 333.2) K. *J. Chem. Eng. Data* 58, 605–610., 2013. doi:dx.doi.org/10.1021/je301028r
- ASHOUR, I.; SAYED-AHMED, T. S. Modeling and Simulation of a Liquefied Natural Gas Plant. The Fourth Annual U.A.E. University Research Conference, 2002.
- AZEVEDO, F. F. M. Determinação Experimental de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões dos Sistemas Ésteres Etílicos de Óleo de Dendê e Ésteres de Óleo de Murumuru em Dióxido de Carbono. Belém, 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) PPEQ/ITEC/UFPA, Belém, 2009.
- AZEVEDO, F. F. M.; ARAUJO, M. E. . Cálculo do Equilíbrio de Misturas Multicomponentes do Gás Natural empregando Equações de Estado. In: 9º Encontro dos Profissionais da Química da Amazônia, 2005, Belém. Anais do 9º Encontro dos Profissionais da Química da Amazônia, vol. 1, p. 1-8, 2005.
- BANSAL, S.; MANJARE, S. D. Theoretical Investigation on the performance of Multicomponent Distillation Column for the Separation of Hydrocarbon Mixture using Inside Out Approach. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, v. 7, n. 4, p. 282–288, 2016.
- BEJARANO, A., SIMÕES, P.C., JOSÉ, M., RING, D.N. Fractionation technologies for liquid mixtures using dense carbon dioxide Height Equivalent to a Theoretical Plate. *J. Supercrit. Fluids* 107, 321–348. 2016. doi:10.1016/j.supflu.2015.09.021
- BHARATH, R., INOMATA, H., ADSCHIRI, T. & ARAI, K. Phase equilibrium study for the separation and fractionation of fatty oil components using supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib.* 81, 307–320 (1992).
- BHARATH, R.; INOMATA, H.; ARAI, K.; SHOJI, K.; NOGUCHI, Y. Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Ethyl Esters. *Fluid Phase Equilibria*. v. 50, p. 315-327, 1989.
- BOHÓRQUEZ, J. F. C. Avaliação e Aplicação dos Resultados da Curva PEV Estendida em Sistemas de Processamento e Refino de Frações Pesadas de Petróleo. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. 2008.
- BOSTON, J.F., *ACS Symp. Ser. No.* 124, 135–151 (1980).
- BOSTON, J.F., and S.L. SULLIVAN, Jr., *Can. J. Chem. Eng.*, 52, 52–63 (1974).
- BOSTON, J.F., e H.I. BRITT, *Comput. Chem. Engng.*, 2, 109–122 (1978).
- BRANDALIZE, M.V.; GASCHI, P. S.; MAFRA, M. R.; RAMOS, L. P.; CORAZZA, M. L. High-pressure phase equilibrium measurements and thermodynamic modeling for the systems involving CO₂, ethyl esters (oleate, stearate, palmitate) and acetone. *Chemical engineering research and design*, 9 2, 2814–2825, 2014.
- BRUNNER, G. Counter-current Separation. Review. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47: 574-582, 2009.

BRUNNER, G. Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Applications to Separation Processes. Springer, New York, 1994.

BRUNNER, G. Industrial Process Development Countercurrent Multistage Gas Extraction (SFE) Processes. *Journal of Supercritical Fluids* v. 13, p. 283-301, 1998.

BRUNNER, G.; MACHADO, N. T. Process design methodology for fractionation of fatty acids from palm fatty acid distillates in countercurrent packed columns with supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids* 66 (2012) 96–110.

BRUNNER, G.; MALCHOW T.; STÜRKEN, K.; GOTTSCHAU, T. Separation of tocopherols from deodorizer condensates by countercurrent extraction with carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids* 4 (1991) 72–80.

BUDICH M. & BRUNNER G. Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions. *The Journal of supercritical fluids*, v. 25, p. 45-55, 2003.

CAMACHO-CAMACHO, L.E.; GALICIA-LUNA, L.A.; ELIZALDE-SOLIS, O.; MARTINEZ-RAMIREZ, Z. New isothermal vapor-liquid equilibria for the CO₂ + n-nonane, and CO₂ + n-undecane systems, *Fluid Phase Equilib.* 259 (2007) 45–50. doi:10.1016/j.fluid.2007.04.022.

CHANG, C. J.; LEE, M.; LI, B.; CHEN, P. Vapor–liquid Equilibria and Densities of CO₂ with Four Unsaturated Fatty Acid Esters at Elevated Pressures. *Fluid Phase Equilibria*, v.233, p.56–65, 2005.

CHEN, C.-R.; WANG, C.-H.; WANG, L.-Y.; HONG, Z.-H.; CHEN, S.-H.; HO, W.-J.; CHANG, C.-M.J. Supercritical carbon dioxide extraction and deacidification of rice bran oil, *J. Supercrit. Fluids* 45 (2008) 322–331.

CHEW, T. L. and BHATIA, S. Effect of catalyst additives on the production of bio-fuels from palm oil cracking in a transport riser reactor. *Bioresource Technology*. 2009. vol.100(9):2540-2545. doi:10.1016/j.biortech.2008.12.021.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. *Trends Biotechnol.* 2008;26(3):126–31. doi:10.1016/j.tibtech.2007.12.002

CHIYODA, C., PEIXOTO, E.C.D., MEIRELLES, A.J.A., RODRIGUES, C.E.C. Liquid–liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. *Fluid Phase Equilib.* 299, 141–147. 2010. doi:10.1016/j.fluid.2010.09.024

CHUANG, M-H.; BRUNNER, G. Concentration of Minor Components in Crude Palm Oil. *Journal of Supercritical Fluids*. v. 37, p. 151-156, 2006.

COMPTON, D.L.; LASZLO, J.A.; ELLER, F.J.; TAYLOR, S.L. Purification of 1,2-diacylglycerols from vegetable oils: comparison of molecular distillation and liquid CO₂ extraction, *Ind. Crops Prod.* 28 (2008) 113–121.

CONSTANTINO, L. AND GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds, *AIChE J.*, 40 (10) (1994) 1697-1710.

- CONSTANTINOU, L.; GANI, R.; O'CONNELL, J.P. Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method, *Fluid Phase Equilibria* 103 (1995). 11–22.
- CUEVAS, M.S., RODRIGUES, C.E.C., MEIRELLES, A.J.A. Effect of solvent hydration and temperature in the deacidification process of sunflower oil using ethanol. *J. Food Eng.* 95, 291–297. 2009. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.05.009
- CUNHA, V. M. B. Modelagem e simulação de processos de separação a altas pressões: aplicações com Aspen Hysys. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2014.
- CUSACK, R. W.; FREMEAUX, P.; GLATZ, D. A Fresh Look at Liquid-Liquid Extraction Part 1: Extraction Systems. *Chemical Engineering*, v. 98 (2), p. 66-76, 1991.
- DARWISH, N. A.; AL-MEHAIDEB, R. A.; BRAEK, A. M.; HUGHES, R. Computer Simulation of BTEX Emission in Natural Gas Dehydration using PR and RKS Equations of State with Different Predictive Mixing Rules. *Environmental Modelling and Software*, v.19, p.957-965, 2004.
- DO PRADO, I. M.; GIUFRIDA, W. M.; ALVAREZ, V. H.; CABRAL, V. F.; QUISPE-CONDORI, S.; SALDAÑA, M. D. A.; CARDOZO-FILHO, L. Phase equilibrium measurements of sachá inchi oil (*Plukenetia volubilis*) and CO₂ at high pressures, *JAOCS*, J. Am. Oil Chem. Soc. 88 (2011) 1263–1269. doi:10.1007/s11746-011-1786-z.
- D'SOUZA, R.; PATRICK, J. R.; TEJA, A. S. High-pressure phase equilibria in the carbon dioxide-n-hexadecane and carbon dioxide-water systems. *Can. J. Chem. Eng.*, 1988, 66, 319.
- DUNFORD, N.T.; KING, J.W. Thermal gradient deacidification of crude rice bran oil utilizing supercritical carbon dioxide, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78 (2001)121–125.
- ELLER, F.J.; TAYLOR, S.L.; LASZLO, J.A.; COMPTON, D.L.; TEEL, J.A. Countercurrent carbon dioxide purification of partially deacylated sunflower oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 86 (2009) 277–282.
- ESPINOSA, S.; DIAZ, M.S.; BRIGNOLE, E.A. Food additives obtained by supercritical extraction from natural sources. *The J. Supercritical Fluids*, v. 45, p. 213-219, 2009.
- ESPINOSA, S.; DIAZ, S.; BRIGNOLE, E. A. Thermodynamic Modeling and Process Optimization of Supercritical Fluid Fractionation of Fish Oil Fatty Acid Ethyl Esters. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 1516-1527, 2002.
- FANG, T., GOTO, M., WANG, S., DING, X. Separation of natural tocopherols from soybean oil byproduct with supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 40, p. 50-58, 2007.
- FIORI, L.; MANFRINI, M.; CASTELLO, D. Supercritical CO₂ fractionation of omega-3 lipids from fish by-products: Plant and process design, modeling, economic feasibility. *Food and bioproducts processing*, 92, 120–132, 2014.
- FERREIRA, C. C. Estudo sistemático do processo para obtenção de frações de gasolina verde, querosene verde e diesel verde via destilação fracionada. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFPA, 2016.

FLECK, U.; TIEGS, C.; BRUNNER, G. Fractionation of fatty acid ethyl esters by supercritical CO₂: high separation efficiency using an automated countercurrent column, J. Supercrit. Fluids 14 (1998) 67–74.

FLORINDO, S. M. dos S. S. Simulação de colunas de destilação de elevada eficiência energética. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Biológica) Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Lisboa, 2012.

FOLLEGATTI-ROMERO, L.A., LANZA, M., DA SILVA, C.A.S., BATISTA, E.A.C., MEIRELLES, A.J.A. Mutual solubility of pseudobinary systems containing vegetable oils and anhydrous ethanol from (298.15 to 333.15) K. J. Chem. Eng. Data 55, 2750–2756. 2010. doi:10.1021/jc900983x

FORNARI, T.; VÁZQUES, L.; TORRES, C.F.; SENÓRÁNS, F.J.; REGLERO, G. Supercritical Fluid Extraction of Minor Lipids from Pretreated Vegetable Oil Deodorizer Distillates. Proceedings of I Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids, PROCIBA, 2007.

FORNARI, T.; VÁZQUEZ, L.; TORRES, C.F.; IBÁÑEZ, E.; SENÓRÁNS, F.J.; REGLERO, G. Countercurrent Supercritical Fluid Extraction of Different Lipid-type Materials: Experimental and Thermodynamic Modeling. Journal of Supercritical Fluids. v. 45, p. 206–212, 2008.

FRIDAY, J.R., and B.D. SMITH, AIChE J., 10, 698–707 (1964).

GASEM, K. A. M.; DICKSON, K. B.; DULCAMARA, P. B.; NAGARAJAN, N. and ROBINSON, R. L. J. Equilibrium Phase Compositions, Phase Densities, and Interfacial Tensions for CO₂ + Hydrocarbon Systems. 5. CO₂ + n-Tetradecane. J. Chem. Inf. Model. 34, 191–195 (1989).

GAST, K.; JUNGFER, M.; SAURE, C.; BRUNNER, G. Purification of Tocochromanols from Edible Oil. Journal of Supercritical Fluids. v. 34 p. 17–25, 2005.

GAST, K.; MACHADO, N.T.; BRUNNER, G. Countercurrent Extraction of Vitamines from Crude Palm Oil, In: State of the Art Book on Supercritical Fluids, p. 267–280, ANIA Press, 2004.

GIRONI, F., MASCHIETTI, M. Separation of fish oils ethyl esters by means of supercritical carbon dioxide: thermodynamic analysis and process modelling. Chem. Eng. Sci. 61, 5114–5126, 2006.

GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. J. Chem. Eng. Data 47 (2002) 416–420.

GONÇALVES, C.B., MEIRELLES, A.J. A. Liquid–liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2K. Fluid Phase Equilib. 221, 139–150. , 2004. doi:10.1016/j.fluid.2004.05.002

GONÇALVES, C.B., PESSÔA FILHO, P.A., MEIRELLES, A.J.A., 2007. Partition of nutraceutical compounds in deacidification of palm oil by solvent extraction. J. Food Eng. 81, 21–26. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.10.003

- GRACIA, I. ; GARCÍA, M.T. ; RODRÍGUEZ, J.F. ; FERNÁNDEZ, M.P.; LUCAS, A. Modelling of the phase behavior for vegetable oils at supercritical conditions. *J. of Supercritical Fluids*, 48, 189–194, 2009.
- GREYT, W. DE; KELLENS, M. Deodorization, in: F. Shahidi (Ed.), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Wiley Interscience, New Jersey, 2005, pp. 342–383.
- GUNSTONE, F. D. *The chemistry of oils and fats: sources, composition, properties and uses*. UK: Blackwell Publishing Lmted, 2004.
- GUNSTONE, F.D. Vegetable Oils In: SHAHIDI, F. (Org.) *Bailey's Industrial Oil & Fat Products* 6ª ed. v.1, John Wiley & Son, New York, p.213-268, 2005.
- HAMM, W. Liquid-liquid extraction in the food industry. In: Lo, T.C., Baird, M.H., Hanson, C. *Handbook of Solvent Extraction*, p.593-597, John Wiley and Sons, New York, 1983.
- HARTMAN, L. *Tecnologia Moderna da indústria de óleos vegetais*. Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, 330p., Campinas, 1971.
- HARVIANTO, R.G., KIM, S.E., KANG, J.K., BAHADORI, A., LEE, M. Liquid – liquid equilibrium data and correlation for quaternary systems of acetic acid + water + methyl acetate + p-xylene at 313 . 2 K. *J. Ind. Eng. Chem.* 35, 369–375. 2016.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.01.016>
- HEIDEMANN, R. A. Computation of High Pressure Phase Equilibria. *Fluid Phase Equilibria*.vol.14, p. 55-78, 1983.
- HERNANDEZ, E. J., SENORÁNS, F. J., REGLERO, G., FORNARI, T. High-Pressure Phase Equilibria of Squalene + Carbon Dioxide : New Data and Thermodynamic Modeling. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(9), 3606–3611. (2010).
<http://doi.org/10.1021/jc1001939>
- IDEM, R.O., KATIKANENI, S. P. R. e BAKHSHI, N.N. Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction Products in the Presence and Absence of Steam. *Energy & Fuels* 1996; 10, 1150-1162.
- INOMATA, H., KONDO, T., HIROHAMA, S., ARAI, K., SUZUKI, Y., & KONNO, M. Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid methyl esters. *Fluid Phase Equilibria*, 46(1), 41–52. (1989). [http://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80273-0](http://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80273-0)
- JELINEK, J., *Comput. Chem. Engng.*, 12, 195–198 (1988).
- JIMENEZ-GALLEGOS, R.; GALICIA-LUNA, L. A.; ELIZALDE-SOLIS, O. Experimental vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide + octane and carbon dioxide + decane systems, *J. Chem. Eng. Data*. 51 (2006) 1624–1628. doi:10.1021/jc1001939
- JOBACK, K.G. and REID, R.C. Estimation of pure-component properties from group-contributions, *Chem. Eng. Commun.*, 57 (1987) 233-243.
- KIAO, R.S.S.; CARUTHERS, J.M.; CHAO, K.C., Polymer chain of rotators equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol.35, p.1446-1455, 1996.

- KIM, H.; LIN, H. M.; CHAO, K.-C. Vapor-liquid equilibrium in binary mixtures of carbon dioxide + n-propylcyclohexane and carbon dioxide + n-octadecane. *AIChE Symp. Ser.*, 1985, 81(244), 96-101.
- KORDIKOWSKI, A. Fluid phase equilibria of binary and ternary mixtures of supercritical carbon dioxide with low-volatility organic substances up to 100 MPa and 393 K : co-solvency effects and miscibility windows, 90 (1993) 149–162.
- LAIADI, D., HASSEINE, A., MERZOUGUI, A. Homotopy method to predict liquid – liquid equilibria for ternary mixtures of (water + carboxylic acid + organic solvent). *Fluid Phase Equilib.* 313, 114–120. 2012. doi:10.1016/j.fluid.2011.09.034
- LANGMAACK, T.; JAEGER, P.T.; EGGERS, R. The refinement of vegetable oils through countercurrent extraction with compressed carbon dioxide, *Fett-Lipid* 98 (1996) 261–267.
- LAWSON, H.W. *Standards for Fats and Oils*. Westport: Avi Publishing Company, 1985.
- LELAND, T.W.; ROWLINSON, J.S.; SATHER, G. A. Statistical Thermodynamics of Mixtures of Molecules of Different Sizes. *Trans. Faraday Society*. vol. 64, p. 1447-1460, 1968.
- LELAND, T.W.; ROWLINSON, J.S.; SATHER, G. A.; WATSON, I.D. Statistical Thermodynamics of Two-Fluid Models of Mixtures. *Trans. Faraday Society*, vol. 65, p. 2034-2043, 1969.
- LEWIS, W.K., and G.L. MATHESON, *Ind. Eng. Chem.*, 24, 496–498 (1932).
- LHAMAS, D. E. L. Estudo do Processo de Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Palma (*Elaeis guineensis*) e do Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) para Produção de Biocombustível. 2013. 216 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) – Universidade Federal do Pará. Belém – PA, 2013.
- LIMA, D. G., SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D.A.; Cardoso, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. V. 71, nº 2, pag. 987-996, 2004.
- GONÇALVES, A. L. Simulação da Separação e Purificação do Biodiesel de Óleo de Palma com CO₂ Supercrítico. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, 2016.
- LYDERSEN, A.L. Estimation of Critical Properties of Organic Compounds. *Coll. Eng. Univ. Winsconsin, Engineering Experimental Station Rept. 3*, Madison, WI, 1955.
- MACHADO, N.T. Fractionation of PFAD-Compounds in Countercurrent Columns using Supercritical Carbon Dioxide as Solvent. *Doctoral Thesis, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, Germany*, 1998.
- MANAN, Z. A.; SIANG, L. C.; MUSTAPA, A. N. Development of a New Process for Palm Oil Refining Based on Supercritical Fluid Extraction Technology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 5420–5426, 2009.
- MANCIO A. A., DA COSTA K. M. B., FERREIRA C. C., SANTOS M. C., LHAMAS D. E. L., DA MOTA S. A. P., et al. Thermal catalytic cracking of crude palm oil at pilot scale:

Effect of the percentage of Na₂CO₃ on the quality of biofuels. *Ind Crops Prod.* Elsevier B.V.; 2016;91:32–43. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.06.033>.

MANCIO, A. A. Produção, Fracionamento e Desacidificação de Biocombustíveis Obtidos Via Craqueamento Termo-Catalítico de Óleos Vegetais. 2014. 202 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) – Universidade Federal do Pará. Belém, Pará, 2014.

MARANGONI, A. and NARINE, S. *Physical Properties of Lipids*. Marcel Dekker, In., New York, NY. 2002.

MASCHIETTI, M.; PEDACCHIA, A. Supercritical carbon dioxide separation of fish oil ethyl esters by means of a continuous countercurrent process with an internal reflux. *The J. of Supercritical Fluids*, v.86, p. 76-84, 2014.

MATHIAS, P.M., "A Versatile Phase Equilibrium Equation-of-state", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 22, p. 385 – 391, 1983.

MOHSEN-NIA, M. and DARGAHI, M. Liquid - Liquid Equilibrium for Systems of (Corn Oil + Oleic Acid + Methanol) at (303,15 and 313,15) K, *J. Chem. Eng.* 52 (2007) 910–914. doi:10.1021/jc700051j.

MOHSEN-NIA, M., MODARRESS, H., NABAVI, H.R. Measuring and Modeling Liquid–Liquid Equilibria for a Soybean Oil, Oleic Acid, Ethanol, and Water System. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 85, 973–978. 2008. doi:10.1007/s11746-008-1288-9

MORTENSEN, P. M.; GRUNWALDTA, J. D.; JENSEN, P. A.; KNUDSEN, K. G.; JENSEN, A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Applied Catalysis A: General*. V. 407, pag. 1-19, 2011

MOTA S.A.P., MANCIO A.A., LHAMAS D.E.L., ABREU D.H. DE, SILVA M.S., SANTOS W.G., D.A.R., OLIVEIRA, R.M., ARAÚJO, M.E., BORGES, L.E.P., MACHADO, N.T. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. *J Anal Appl Pyrolysis* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014;110:1–11. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.011>.

MOTA, S. A. P. Craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais em diferentes escalas de produção. 2013. 332 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) – Universidade Federal do Pará. Belém, Pará, 2013.

MOURA, L.S.; CARVALHO JR., R.N.; MEIRELES, M.A.A.; ARAÚJO, M.E. Seleção de Métodos Preditivos de Propriedades Físicas de Substâncias Termosensíveis. *Proceedings of the 13th Brazilian Congress of Chemical Engineering*, CD-ROM, Águas de São Pedro, SP, Brasil, 2000.

NELDER, J. A.; MEAD, R.A Simplex Method for Function Minimization. *Computer Journal*. vol. 7, p. 308-313, 1965.

OASMAA, A.; ELLIOTT, D. C.; KORHONEN, J. Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils. *Energy Fuels*. V. 24, pag. 6548-6554, 2010.

- OLIVEIRA, C.M., GARAVAZO, B.R., RODRIGUES, C.E.C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich solvents: Application to extraction and deacidification of oil. *J. Food Eng.* 110, 418–427. 2012. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.12.027
- OOI C. K.; BHASKAR, A.R.; YENER, M.S.; TUAN, D.Q.; HSU, J.; RIZVI, S.S.H. Continuous supercritical carbon dioxide processing of palm oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73(1996) 233–237.
- OOI, Y. S.; ZAKARIA, R.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. *Biomass Bioenergy*. V. 27, pag. 477, 2004.
- ORTHOEFER, F.T. Rice bran oil, in: F. Shahidi (Ed.), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Wiley Interscience, New Jersey, 2005, pp. 465–489.
- PENA, M. V.; AZEVEDO, F. F.M.; ARAÚJO, M. E. Cálculo do Equilíbrio de Fases de Constituintes da Transesterificação Enzimática de Óleos Vegetais em Dióxido de Carbono Pressurizado. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. v. II, p. 235-240, 2006.
- PERRY, R. H, GREEN, D. *Perry's Chemical Engineering Handbook*. Sixth edition, 1984.
- PIECK, C.A.; CRAMPON, C.; CHARTON, F.; BADENS, E. Multi-scale experimental study and modeling of the supercritical fractionation process. *J. Supercrit. Fluids*, (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2015.01.021>.
- PINTO, L.F. Medidas experimentais de equilíbrio de fases dos sistemas Biodiesel (Glicerol) + Metanol em CO₂ supercrítico. Dissertação (mestrado em engenharia química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2011.
- PITZER, K.S.; LIPPMAN, D.Z.; CURL JR., R.F.; HUGGINS, C.M.; PATERSEN, D.E. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. I. Theoretical basis and virial coefficients. II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization, *Journal of the American Chemists' Society* 77 (1955). 3427–3440.
- PRADO, C. M. R.; ANTONIOSI FILHO N. R. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. V. 86, pag. 338-347, 2009.
- PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 2nd.Ed., Prentice-Hall, New Jersey, 1986.
- QUIRINO, R. L. Estudo do Efeito da Presença de Alumina Dopada com TiO₂ e ZrO₂ no Craqueamento do Óleo de Soja. 2006. Dissertação. (Mestrado em Química) Universidade de Brasília. Brasília, 2006
- QUIRINO, R. L. Estudo do Efeito da Presença de Alumina Dopada com TiO₂ e ZrO₂ no Craqueamento do Óleo de Soja. 2006. Dissertação. (Mestrado em Química) Universidade de Brasília. Brasília, 2006.
- REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. *Fugacities of Gaseous Solutions*. *Chem. Rev.*, vol. 44, p. 233-244, 1949.

REID, R.C.; LELAND-JR., T.M. Pseudocritical Constants. *AIChE Journal*, vol. 11, p. 228-237, 1965.

RIHA, V.; BRUNNER, G. Phase equilibrium of Fish Ethyl Esters with Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.15, p.33-50, 1999.

RIHA, V.; BRUNNER, G. Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids* 17 (2000) 55–64.

RODRIGUES, C.E. da C. Desacidificação do óleo de farelo de arroz por extração líquido-líquido. Tese (Doutorado em Eng. de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP – SP, 2004.

RODRIGUES, C.E.C., GONÇALVES, C.B., MARCON, E.C., BATISTA, E.A.C., MEIRELLES, A.J.A. Deacidification of rice bran oil by liquid – liquid extraction using a renewable solvent. *Sep. Purif. Technol.* 132, 84–92. 2014. doi:10.1016/j.seppur.2014.05.009

RODRIGUES, C.E.C., ONOYAMA, M.M., MEIRELLES, A.J.A. Optimization of the rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction. *J. Food Eng.* 73, 370–378. 2006. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.02.004

RODRIGUES, C.E.C., PEIXOTO, E.C.D., MEIRELLES, A.J.A., Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, at 323.2 K. *Fluid Phase Equilib.* 261, 122–128. 2007. doi:10.1016/j.fluid.2007.07.021

RODRIGUES, C.E.C.; ANTONIASSI, R.; MEIRELLES, A.J.A. Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298 . 2 K, *J. Chem. Eng.* (2003) 367–373.

RODRIGUES, J. E.; ARAÚJO, M. E.; AZEVEDO, F. F. M.; MACHADO, N. T. Phase Equilibrium Measurement of Brazil Nut (*Bertholletia excelsa*) Oil in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 34, 223-229, 2005.

RUIVO, R. M.; CEBOLA, M. J.; SIMÕES, P. C.; NUNES DA PONTE, M. Fractionation of edible oil model mixtures by supercritical carbon dioxide in a packed column. Part I: Experimental results, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001)1706–1711.

RUIVO, R.M.; COUTO, R.M.; SIMÕES, P.C. Supercritical carbon dioxide fractionation of the model mixture squalene/oleic acid in a membrane contactor, *Sep. Purif. Technol.* 59 (2008) 231–237.

RUSSELL, R.A., *Chem. Eng.*, 90(20), 53–59 (1983).

SAEGER, R. B. e BISHNOI, P. R. A modified ‘inside-out’ algorithm for simulation of multistage multicomponent separation processes using the UNIFAC group-contribution method. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 64, issue 5, pp. 759-767, Oct. 1986.

SAHLE-DEMESSIE, E. Thermal gradient fractionation of glyceride mixtures under supercritical fluid conditions, *J. Supercrit. Fluids* 10 (1997)127–137.

SAIEN, J., MOZAFARVANDI, M., DALIRI, S., NOROUZI, M. (Liquid + liquid) equilibria for the ternary (water + acetic acid + toluene) system at different temperatures : Experimental data and correlation 57, 76–81. 2013. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.017

- SANDLER, STANLEY I., AND STANLEY I. SANDLER. Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics. Hoboken, N.J.: John Wiley, 2006.
- SCENNA, N. J. Modelado de equipos de separación multicomponentes. 1. ed. [s.l.] Universidad Tecnológica Nacional, Universidad Nacional de Jujuy, 1999.
- SEADER, J.D.; HENLEY, E.J. and ROPER, D. K., Separation Process Principles, 3rd Ed. John Wiley Andamp; Sons, New York, 2011.
- SECUIANU, C., FEROIU, V. & GEANĂ, D. Phase Behavior for the Carbon Dioxide + N-Pentadecane Binary System. J. Chem. Eng. Data 55, 4255–4259 (2010).
- SENGUPTA, R.; BHATTACHARYYA, D.K. A comparative study between biorefining combined with other processes and physical refining of high-acid mohua oil, J. Am. Oil Chem. Soc. 69 (1992) 1146–1149.
- SHAN, L. C.; PING, Z. X. JIANG, Z. S. SHUN, T. X. e GUANG, X. S. Simulation of multi-component multi-stage separation process – An improved algorithm and application. The Chinese Journal of Process Engineering, vol. 6, no. 2, pp. 247-254, April 2006.
- SILVA, M. P. da. Simulação do Fracionamento em Coluna em Contracorrente de Óleo de Peixe e de Solução Aquosa com Dióxido de Carbono Supercrítico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2015.
- SILVA, W. A. Modelagem e simulação de sistemas multicomponentes a altas pressões aplicada a separação de compostos bioativos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2014.
- SILVA, W. A.; VARGENS, H. S.; COSTA, E. C.; SILVA, I. R.; LOPES, J. V. M.; MACHADO, N. T.; ARAÚJO, M. E. Correlação do Equilíbrio de Fases de Sistemas Binários de Constituintes de Misturas com Bioativos e Dióxido de Carbono Supercrítico. Anais do 13º Encontro de Profissionais da Química da Amazônia.v.1, p. 1-10, 2013.
- SIMANDL, J. e SVRCEK, W. Y. Extension of the simultaneous solution and inside-outside algorithms to distillation with chemical reactions. Computers and Chemical Engineering, vol. 15, issue 5, pp. 337-348, May 1991.
- SIMÕES, P. C. CARMELO, P. J.; PEREIRA, P. J.; LOPES, J. A.; NUNES DA PONTE, M.; BRUNNER, G. Quality assessment of refined olive oils by gas extraction, J.Supercrit. Fluids 13 (1998) 337–341.
- SMITH, JOHN M.; VAN NESS, HENDRICK. C.; ABBOTT, Michael M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. Tradução: Eduardo Mach Queiroz; Fernando Luiz P. Pessoa. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H. C. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics.Fourth Ed., Mc-Graw-Hill Company, New York, 1987. 698p.
- SOAVE, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State.Chemical Engineering Science. vol.27, p. 1192-1203, 1972.

- STOLDT, J.; BRUNNER, G. Phase Equilibrium Measurements in Complex Systems of Fats, Fat Compounds and Supercritical Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, v. 146, p. 269-295, 1998.
- SUN, X., XIANG, S. Liquid – Liquid Equilibria of Ternary Systems. *Chinese J. Chem. Eng.* 22, 1298–1301. 2014. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2013.05.003>
- TAKAKURA A. K. Simulação do processo contínuo de produção e purificação de biodiesel de óleo de palma bruto. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2009.
- TERIBELE, T. Projeto de uma Planta Piloto de Produção de Biodiesel Empregando o Simulador de Processos Aspen Hysys: Uma Nova Abordagem na Caracterização do Óleo Vegetal. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) PPEQ/ITEC/UFPA, Belém, 2009.
- TERIBELE, T.; SANTOS, J.L.; ARAUJO, M. E. Simulação de uma Unidade de Turbo-Expansão de Gás Natural Empregando Diferentes Equações de Estado. *Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, CD-ROM, v. 1. p. 1-8, 2006.
- TERRON, L. R. *Termodinâmica Química Aplicada*. 1 ed. Editora Manole Ltda, 2009.
- THIELE, E.W., and R.L. GEDDES, *Ind. Eng. Chem.*, 25, 290 (1933).
- TIMMS, R.E. Crystallization of fats. In *Developments in Oils and Fats* (Hamilton, R.J. ed.), Blackie Academic and Professional, London, chap. 8. (1995).
- TOWLER, G e SINNOT, R. *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. Elsevier, 2008.
- TREVINO-LOZANO, R.A., T.P. KISALA, e J.F. BOSTON, *Comput. Chem. Engng.*, 8, 105–115 (1984).
- TRINDADE, T. SILVA, J. M.; PALMEIRA, V.; ANASTÁCIO, P. “Modelação e Simulação de Unidades Processuais: Introdução à Simulação de Processos (Módulo 1).” ISEL, Departamento de Engenharia Química, 2005.
- TWAIQ, F. A. A.; MOHAMAD, A. R.; BHATIA, S. Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals. *Fuel Process. Technol.* V. 85, nº 11, pag. 1283-1300, 2004.
- TWAIQ, F. A. A.; ZABIDI, N. A. M.; BHATIA, S. Catalytic cracking of palm oil over zeolite catalysts: statistical approach. *Int. Islamic Univ. Malaysia Eng. J.* V. 2, nº 1, pag. 13-21, 2001.
- TWAIQ, F. A.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicates mesoporous material with various Si/Al ratios. *Micropor. Mesopor. Mater.* V. 64, pag. 95-107, 2003a.
- TWAIQ, F. A.; Zabidi, N. A. M.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicates MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels. *Fuel Process. Technol.* V. 84, pag. 105–121, 2003b.

TWAIQ, F.; ZABIDI, N. A. M.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons: performance of various zeolite catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* V. 38, pag. 3230-3238, 1999.

VARGENS, H. S. Modelagem e Simulação do Fracionamento de Correntes Líquidas de Produtos Naturais em Colunas em Contra Corrente usando Dióxido de Carbono Supercrítico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2011.

VARGENS, H. S; AZEVEDO, F. F. M; ARAÚJO, M. E. Correlação do Equilíbrio de Fases entre constituintes de Óleos Vegetais e Dióxido de Carbono Supercrítico. In: *Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, p. 266, Foz do Iguaçu, PR, 2010.

VÁSQUEZ, L.; BENAVIDES-HURTADO, A.M.; REGLERO, G.; FORNARI, T.; IBÁÑEZ, E.; SENORANS, F.J. Deacidification of Olive Oil by Countercurrent Supercritical Carbon Dioxide Extraction: Experimental and Thermodynamic Modeling. *Journal of Food Engineering*. v.90, p.463-470, 2009.

VÁSQUEZ, L.; TORRES, C.F.; FORNARI, T.; GRIGELMO, N.; SEÑORÁNS, F.J.; REGLERO, G. Supercritical fluid extract ion of minor lipids from pretreated sunflower oil deodorizer distillates, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108 (2006)659–665.

VÁSQUEZ, L.; TORRES, C.F.; FORNARI, T.; SEÑORÁNS, F.J.; REGLERO, G. Recovery of squalene from vegetable oil sources using countercurrent supercritical carbon dioxide extraction, *J. Supercrit. Fluids* 40 (2007) 59–66.

VENKATARAMAN, S., W.K. Chan, and J.F. Boston, *Chem. Eng. Prog.*, 86 (8), 45–54 (1990).

VETERE, A. Predicting the vapor pressures of pure compounds by using the Wagner equation, *Fluid Phase Equilibria* 62 (1991). 1–10.

WAGNER, Z. Vapor–liquid equilibrium in the carbon dioxide-ethyl propanoate system at pressures from 2 to 9 MPa and temperatures from 303 to 323 K, *Fluid Phase Equilibria* 112 (1995). 125–129.

WALSTRA, P. *Physical Chemistry of Foods*. Marcel Dekker, Inc., New York, NY. (2003).

WANKAT, P. C. *Separation Process Engineering: Includes Mass Transfer Analysis*. Pearson Education, 2012.

WEBER, L. A. Vapor-liquid Equilibria Measurements for Carbon Dioxide with Normal and isobutane from 250 to 280 K. *Cryogenics*, 25, 338-342, 1985

WEBER, W.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. Vapor-Liquid Equilibria and Calculations Using the Redlich-Kwong-Aspen Equation of State for Ttristearin, Tripalmitin and Triolein in CO₂ and Propane. *Fluid Phase Equilibria*, v.158-160, p. 695- 706, 1999.

WEI, Y. S., SADUS, R. J. Equations of State for the Calculation of Fluid-phase Equilibria. *AIChE Journal*, v. 46, p. 169-196, 2000.

WIGGERS, V. R.; ZONTA, G. R.; FRANÇA, A. P.; SCHARF, D. R.; SIMIONATTO, E. L.; ENDER, L.; MEIER, H. F. Challenges associated with choosing operational conditions for

triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality, *Fuel*, V. 107, pag. 601-608, 2013.

YANG, J., LIU, Y., MA, Y., MENG, Q., WANG, Y. Liquid – liquid equilibrium data for ternary aqueous mixtures 349, 31–36. 2013.

YANG, S., WANG, Y., QI, X., WANG, J. Liquid – liquid equilibrium data for ternary mixtures composed of. *Fluid Phase Equilib.* 367, 69–73. 2014.
doi:10.1016/j.fluid.2014.01.033

YAU, J-S.; CHIANG, Y-Y.; SHY, D-S.; TSAI, F-N. Solubilities of Carbon Dioxide in Carboxylic Acids under High Pressures. *Journal of Chemical Engineering of Japan* v. 25(5), p. 544-548, 1992.

ZACCHI, P.; BASTIDA, S.C.; JAEGER, P.; COCERO, M.J.; EGGERS, R. Countercurrent de-acidification of vegetable oils using supercritical CO₂: Holdup and RTD experiments, *J. Supercrit. Fluids*. 45 (2008) 238–244. doi:10.1016/j.supflu.2008.02.005.

ZENG, Y., CHEN, X., GUO, C., ZHAO, S., ZHENG, H., WANG, L., Measurement and correlation of liquid – liquid equilibrium data for water + methanol + methyl acetate + potassium acetate. *Fluid Phase Equilib.* 354, 319–325. 2013.

ŽILNIK, L. F.; GRILC, M.; LEVEC, J.; PEPER, S.; DOHRN, R. Phase-equilibrium measurements with a novel multi-purpose high-pressure view cell: CO₂ + n-decane and CO₂ + toluene, *Fluid Phase Equilib.* 419 (2016) 31–38. doi:10.1016/j.fluid.2016.03.010.

ZOU, M.; YU, Z-R.; KASHULINES, P.; RIZVI, S.S.H.; ZOLLWEG, J.A. Fluid-Liquid Phase Equilibria of Fatty Acids and Fatty Acid Methyl Esters in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*. v. 3, n. 1, p. 23-28, 1990.

Capítulo 2

Simulation of Liquid-Liquid Extraction of Free Fatty Acid from Vegetable Oil using Ethanol

Elinéia Castro, Costa, Marcilene Paiva da Silva, Nelio Teixeira Machado, Marilena Emmi Araújo

Abstract

The objective of this work was to apply the simulator Aspen Hysys[®] 8.4 to describe the palm oil deacidification process at atmospheric pressure by liquid-liquid extraction using anhydrous ethanol and ethanol+water mixtures as solvent. The experimental liquid-liquid equilibrium data of various vegetable oils+fatty acids+ethanol and vegetable oils+fatty acids+ethanol+water from the literature were correlated to obtain the NRTL temperature-dependent binary interaction parameters using the Aspen Properties[®] computational package from Aspen Plus[®] 8.4. The feasibility of the palm oil deacidification process using the NRTL binary interaction parameters obtained from the predictive UNIFAC model was also evaluated. The regressions of different systems show that the NRTL model was able to describe the liquid-liquid experimental equilibrium data for all the systems studied with RMSD between 0.15 to 1.72%. The simulations results showed that, for all S/F ratios studied, only the deacidification of palm oil using ethanol+water (12.41 wt.%) mixture as solvent, the industrial physical refining process maximum limit accepted of 5 wt.% neutral oil loss was reached. However it is necessary more than 15 theoretical stages and S/F ratio greater than 2.5 to palm oil reach the edible oil characteristics.

Keywords Liquid-liquid extraction, Palm oil, Free fatty acid, NRTL, Aspen Hysys

2.1 INTRODUCTION

The deodorization/deacidification process is the last step applied to industrial physical refining process to product vegetable oils for human consumption. It include higher temperature (around 260°C) and very low pressures (below 5 mm Hg), promoting losses of nutraceutical compounds like tocopherols, sterols and squalene, that were carried out with the free fatty acids (FFA) by stream stripping (Hamm and Hamilton, 2000; Cvengros, 2005; Ceriane and Meirelles, 2006; Rodrigues et al., 2014).

Liquid-liquid extraction process has been studied as an alternative to conventional edible oil refining process, because it use light operation conditions, room temperature and atmospheric pressure. Ethanol is well investigated as the main solvent used to refining crude vegetable oils (Bhosle and Subramarain, 2005; Rodrigues et al., 2006; Cuevas et al., 2009; Oliveira et al., 2012).

Phase equilibrium data was the most important information to describe the liquid-liquid extraction process. Experimental data of liquid-liquid equilibrium of different vegetable oils with fatty acids and ethanol has been published in the scientific literature. The distribution coefficients obtained from experimental liquid-liquid equilibrium data have been used to realize the thermodynamic separation analysis, which indicate the feasibility of the ethanol capacity to extract the free fatty acids from the crude vegetable oils. The UNIQUAC

and NRTL were the most applied models to correlate the experimental data (Rodrigues et al., 2003; Gonçalves and Meirelles, 2004; Rodrigues et al., 2005; Rodrigues et al., 2007; Mohsen-Nia et al., 2008, Cuevas et al., 2009, Chiyoda et al., 2010).

Besides experimental liquid-liquid equilibrium data and the capability of ethanol to extract selectively free fatty acid (FFA) from vegetable oils have been published and discussed in the literature, few researches about experimental liquid-liquid extraction in multistage countercurrent columns were published.

Experiments in a continuous countercurrent perforated rotating disc column with an internal diameter of 50 mm, and height of 1300 mm were published. The deacidification of corn oil using ethanol with 6 wt.% of water as solvent was studied by Pina and Meirelles (2000). The hydrodynamic and mass transfer parameters were measured. The best experimental results obtained for the extract stream were an oleic acid content less than 0.3 wt% and a loss of neutral oil less than 5 wt.%. The mass transfer behavior of the deacidification of rice bran oil using ethanol with 5.80 wt.% of water as solvent was performed by Rodrigues et al. (2006) in the same column, and the deacidification process was simulated using an academic algorithm. The experimental results confirm the feasibility to separate free fatty acids from rice bran oil by the liquid-liquid extraction and the simulation methodology quantitatively reproduced the experimental data.

The simulation of real process emerges as the option to characterize the principal parameters that can be describes the performance of liquid-liquid extraction in multistage countercurrent columns. Aspen Plus[®] and Aspen Hysys[®] commercial simulators have been extensively used to simulate different routes to biodiesel production. In most of them, a liquid-liquid extraction in multistage countercurrent column was used in the biodiesel purification step using water as solvent. In the absence of experimental liquid-liquid equilibrium data of the complex mixture related to biodiesel purification, the NRTL or UNIQUAC binary interaction parameters have been usually calculated by the simulators using the UNIFAC Dortmund predictive model (West et al., 2008; You et al., 2008; Sotoft et al., 2010; Lee et al., 2011; Yun et al., 2013).

The purpose of this work was to apply the simulator Aspen Hysys[®] to describe the palm oil deacidification process at atmospheric pressure by liquid-liquid extraction using ethanol and ethanol+water mixture as solvent. The experimental liquid-liquid equilibrium

data of various vegetable oils+fatty acids+ethanol and vegetable oils+fatty acids+ethanol+water from the literature were correlated to obtain the NRTL temperature-dependent binary interaction parameters using the Aspen Properties computational package from Aspen Plus. The feasibility of the palm oil deacidification process using the NRTL binary interaction parameters obtained from the predictive UNIFAC model was also evaluated.

2.2 LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM CORRELATION

The experimental liquid-liquid equilibrium data of various vegetable oils+fatty acids+ethanol and vegetable oils+fatty acids+ethanol+water available in the literature and selected in this work are presented in Table 2.1. Besides LLE data for much more systems that have been published, the priority was papers that measured with both solvent anhydrous ethanol and ethanolic mixture (ethanol+water).

Table 2.1 – References of the experimental liquid-liquid equilibrium data.

Systems	T (K)	Points	References
Palm Oil/Palmitic Acid /Ethanol	318.2	4	Gonçalves e Meirelles (2004)
Palm Oil/Palmitic Acid/Ethanol/Water (12.41%)	318.2	7	
Palm Oil/Palmitic Acid/Ethanol/Water (6.10%)	318.2	6	
Rice Bran Oil/Oleic Acid/Ethanol	298.2	5	Rodrigues <i>et al.</i> (2003)
Rice Bran Oil/Oleic Acid/Ethanol/Water (10.59%)	298.2	5	
Cottonseed Oil/Linoleic Acid/Ethanol	298.2	6	Rodrigues <i>et al.</i> (2005)
Cottonseed Oil/Linoleic Acid/Ethanol/Water (6.0%)	298.2	9	
Soybean Oil/Linoleic Acid/Ethanol	323.2	6	Rodrigues <i>et al.</i> (2007)
Soybean Oil/Linoleic Acid/Ethanol/Water (5.45%)	323.2	10	

The thermodynamic modeling of the multicomponent systems of vegetable oil+free fatty acid+ethanol with and without water has been performed using the activity coefficient NRTL model given as follows:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \times \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right] \quad (1)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (2)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T \quad (3)$$

where a_{ij} and b_{ij} are the temperature-dependent binary interaction parameters, considering $a_{ij} \neq a_{ji}$ and $b_{ij} \neq b_{ji}$. The α_{ij} was considered constant and equal to 0.3.

The experimental liquid-liquid equilibrium data from the literature were correlated to obtain the NRTL binary interaction parameters using the Aspen Properties computational package from Aspen Plus. The program uses the Britt-Lueck algorithm, with the Deming parameters initialization method to perform a maximum likelihood estimation of the follow objective function:

$$OF = \sum_i^k \left[\left(\frac{T^{cal} - T^{exp}}{\sigma_T} \right)_i^2 + \left(\frac{x_{iI}^{cal} - x_{iI}^{exp}}{\sigma_j} \right)_i^2 + \left(\frac{x_{iII}^{cal} - x_{iII}^{exp}}{\sigma_j} \right)_i^2 \right] \quad (4)$$

where k is the number of compounds, x_{iI} , x_{iII} indicates the mass fraction of compound i in phases I and II, σ_j were the standard deviations observed experimentally for each phase.

The root-mean-square deviation (RMSD) was calculated to evaluate the agreement between the measured experimental data and the calculated results according to the following equation:

$$RMSD = \left(\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^K (x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal})^2}{2NK} \right)^{1/2} \quad (5)$$

where N is the numbers of tie lines and K is the number of compounds.

In order to correlate the experimental data of different vegetable oils+free fatty acids+ethanol with or without water, the vegetable oils had to be represented in the Aspen Properties data base as pseudo pure compounds. Vegetable oils are composed by a complex mixture of triglycerides.

The molar mass, density, critical properties and acentric factor of the vegetable oils as pseudo pure compounds were calculated using the Kay rule, considering the probable triglycerides compositions methodology described by the authors of the experimental data which were based on the fatty acid compositions of the oils. The Kay rule uses a linear combination of the properties of pure triglycerides with the composition. The thermophysical properties of vegetable oils are presented in Table 2.2.

Table 2.2 – Physical properties of vegetable oils.

<i>Substance</i>	<i>M (g/gmol)</i>	<i>T_b (°C)</i>	<i>T_c (°C)</i>	<i>P_c (bar)</i>	<i>ω (-)</i>	<i>ρ (kg/m³)</i>
Palm Oil	847.78	541.49	661.4	3.45	2.420	922.55
Rice Bran Oil	869.01	546.88	680.10	3.41	2.226	915.19
Cottonseed Oil	868.59	548.51	670.50	3.38	2.190	918.00
Soybean Oil	872.93	548.00	677.79	3.31	2.217	921.00
Palmitic Acid	256.43	351.00	501.85	14.90	0.992	881.58
Oleic Acid	282.47	358.85	496.85	13.33	0.898	893.43
Linoleic Acid	280.45	353.85	501.85	14.10	1.176	908.78

2.3 SIMULATIONS

The vegetable oil deacidification process was carried out using the Aspen Hysys 8.4 simulator. The palm oil was selected to case study related to the separation of the free fatty acid (palmitic acid) by liquid-liquid extraction using anhydrous ethanol and mixtures of ethanol+water as solvent.

The palm oil with 4 wt.% of free palmitic acid as feed material and the mixtures of ethanol +water (0, 2, 6.10 and 12.41 wt%) as solvent stream were used as input data to simulate the multistage countercurrent liquid-liquid column, with ten theoretical stages. The operating conditions are described in Table 2.3.

Table 2.3 – Liquid-liquid extraction process.

Operating conditions	
Temperature = 45°C	P = 1.013 bar
Feed= 100 kg/h	S/F= 1, 1.5,2,2.5,3
Feed composition (wt%)	Palm oil= 96%
	Palmitic acid=4%
Solvent composition 1 (wt%)	Etanol=100%
(NRTL parameters)	Water=0%
Solvent composition 2 (wt%)	Etanol=87,59%
(NRTL parameters)	Water=12,41%
Solvent composition 3 (wt%)	Etanol=93,90%
(NRTL parameters)	Water=6.10%
Solvent composition 4 (wt.%)	Etanol=98%
(UNIFAC)	Water=2%

In order to perform the simulations two approaches were applied. Initially, palm oil was represented in the Aspen Hysys database library as a hypothetical compound with the physical properties calculated as described previously in this work and presented in Table 2.2. The NRTL model was selected as fluid package to compute the mixture thermodynamic

properties with the binary interaction parameters adjusted in this work and presented in Tables 2.5 and 2.6.

In the second approach the palm oil was treated as a mixture of triglycerides based on the most representative of the global composition presented by Gonçalves and Meirelles (2004). The triglycerides were registered individually in the Aspen Hysys database library as hypothetical compounds by their molar mass, physical properties including the UNIFAC group structures. The composition was normalized and used in this work. The physical properties of the individual triglycerides are presented in Table 2.4.

Table 2.4 – Physical properties of triglycerides.

Triglyc.	(% wt)	M (g/gmol)	T _b (°C)	T _c (°C)	P _c (bar)	ω (-)	ρ (kg/m ³)
OOO*	6.49	885.45	550.88	671.63	3.28	2.3052	923.69
PLiP*	26.51	831.35	537.60	657.49	3.53	2.1111	925.03
POLi*	12.95	857.39	544.08	664.63	6.65	2.2538	926.14
POO*	5.26	859.41	544.61	664.77	3.40	2.2632	922.55
POP*	21.80	833.37	538.15	657.64	3.53	2.2206	921.35
POS*	17.25	861.42	545.14	664.91	3.40	2.2725	919.01
PPP*	5.75	807.33	531.47	650.22	3.67	2.1774	920.06

*P= palmitic acid S=stearic acid O=oleic acid Li=linoleic acid

The NRTL model was selected as fluid package to compute the thermodynamic properties of mixture with the binary interaction obtained from the predictive activity coefficient UNIFAC model. The other compounds related to the process, such as ethanol, water and palmitic acid are included in the Aspen Hysys database library.

Once the physical properties and thermodynamic model were chosen, the deacidification process of the palm oil by liquid-liquid extraction column was simulated. Next, an expansion valve and a heat exchange were used to vaporize the raffinate stream in order to separate the neutral oil from the residual solvent (ethanol or ethanol+water) and residual free fatty acid, using a flash unit. In this process unit, vapour-liquid equilibrium calculation was needed, thus, the fluid package NRTL model was associated to the Soave-Redlich-Kwong EOS to describe the vapour phase with UNIFAC-VLE for missing binary interaction parameters.

The effect of the solvent to feed ratio (S/F) and the concentration of water on the process performance were evaluated based on the following parameters: recovery and quality. The palm oil recovery is calculated by raffinate to palm oil feed flow ratio and the FFA

recovery is calculated by extract to palmitic acid feed flow ratio. The quality is described by the mass fraction neutral oil (palm oil) in the flash unit liquid stream.

2.4 RESULTS AND DISCUSSIONS

Table 2.5 presents the NRTL model temperature-dependent binary interaction parameters adjusted in this work from experimental liquid-liquid equilibrium data (LLE) of systems containing vegetable oil+free fatty acid+anhydrous ethanol described in Table 2.1 as well as the root mean square deviations (RMSD) between experimental and predicted compositions expressed in mass fraction. The regressions show that the NRTL model was able to describe the LLE experimental data for all the systems studied with RMSD between 0.32 to 1.72%, and there were no significant differences compared to the RMSD obtained by the authors of the experimental data, that correlated the NRTL model with the a_{ij} , a_{ji} and α_{ij} interaction parameters using an academic program.

Table 2.5 – Binary interaction parameters for systems with anhydrous ethanol.

Components $i-j$	a_{ij}	a_{ji}	$b_{ij}(K)$	$b_{ji}(K)$	RMSD
Palm Oil (1) + Palmitic Acid (2) + Ethanol (3)					0.0077
1-2	-0.409	-0.708	46.219	180.836	
1-3	-1.750	5.034	-119.856	428.266	
2-3	52.940	-3.699	0.453	-68.400	
Rice Bran Oil (1) + Oleic Acid (2) + Ethanol (3)					0.0032
1-2	-0.061	-0.761	539.494	-36.094	
1-3	-1.134	4.961	-130.617	408.095	
2-3	-0.418	0.285	-69.426	-128.653	
Cottonseed oil (1) + Linoleic Acid (2) + Ethanol (3)					0.0038
1-2	2.138	-2.288	62.290	155.143	
1-3	-0.944	4.732	-126.584	495.208	
2-3	-2.020	3.125	-308.486	312.697	
Soybean oil (1) + Linoleic Acid (2) + Ethanol (3)					0.0172
1-2	-0.065	-0.032	1.386	93.475	
1-3	-2.119	5.888	-20.285	165.980	
2-3	45.016	-3.659	0.163	-2.911	

In Table 2.6 is presented the NRTL model temperature-dependent binary interaction parameters adjusted in this work to experimental LLE of the systems vegetable oil+free fatty acid+ ethanol/water mixtures described in Table 2.1 and RMSD between experimental and predicted compositions expressed in mass fraction. This data regressions showed good results, with RMSD between 0.15 and 1.17%, lower RMSD were obtained when compared to those from the NRTL model with the a_{ij} , a_{ji} and α_{ij} interaction parameters estimated by the

authors of the experimental data. Besides, in this work, the regression fitted different binary interaction parameters (a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji}) from the authors of the experimental data; it was observed that, to the systems palm oil+palmitic acid+ ethanol+water mixtures, the regressions were improved by adjusting different group of parameters for each water concentration in ethanol mixture.

Table 2.6 – Binary interaction parameters for systems with ethanol and water.

Components $i-j$	a_{ij}	a_{ji}	$b_{ij}(K)$	$b_{ji}(K)$	RMSD
Palm Oil (1) + Palmitic Acid (2) + Ethanol (3) + 12.41%Water (4)					0.0055
1-2	1.643	-0.153	527.098	-293.944	
1-3	-0.549	2.678	-91.668	1498.054	
1-4	-7.518	40.081	-2500.888	12721.780	
2-3	-0.362	-7.075	496.646	-2286.617	
2-4	-7.696	-2.985	-2470.202	-998.334	
3-4	-8.954	0.083	-2854.991	-67.422	
Palm Oil (1) + Palmitic Acid (2) + Ethanol (3) + 6.10%Water (4)					0.0031
1-2	0.3783	0.7587	216.0133	51.6313	
1-3	-0.6425	4.1923	-161.6456	821.4355	
1-4	1.3347	7.4411	122.9924	68.6990	
2-3	-2.1961	5.8194	-115.1346	329.3295	
2-4	1.0167	35.7362	344.9984	253.3125	
3-4	3.1118	5.7025	268.4983	860.0036	
Rice Bran Oil (1) + Oleic Acid (2) + Ethanol (3) + 10.59%Water (4)					0.0015
1-2	0.820	-0.519	196.044	-148.226	
1-3	22.692	3.610	6766.701	1121.231	
1-4	5.673	19.922	1657.764	5939.992	
2-3	10.365	0.951	3090.761	312.683	
2-4	0.208	2.594	69.544	774.045	
3-4	2.487	10.899	742.222	3250.809	
Cottonseed oil (1) + Linoleic Acid (2) + Ethanol (3) + 6.00%Water (4)					0.0117
1-2	0.959	-0.747	53.829	-256.192	
1-3	-2.060	5.337	652.630	391.771	
1-4	-0.696	6.699	1237.461	1901.830	
2-3	-0.582	0.313	-147.034	-101.977	
2-4	-0.040	-26.943	293.917	-8019.725	
3-4	-0.812	0.080	1309.880	152.312	
Soybean oil (1) + Linoleic Acid (2) + Ethanol (3) + 5.45%Water (4)					0.0111
1-2	0.607498	0.011251	196.2669	3.602288	
1-3	0.72544	1.538132	236.458	495.2375	
1-4	4.112073	9.864183	1329.4	3187.948	
2-3	-0.45315	0.93065	-146.38	300.6823	
2-4	2.227387	4.463909	721.0714	1442.111	
3-4	2.557312	1.606255	827.0588	519.2269	

Figures 2.1 and 2.2 compare the experimental LLE data of the systems rice bran oil+oleic acid+ethanol+water (10.59 wt.%) at 298.2 K and palm oil+palmitic acid+ethanol+water (12.41 wt.%) at 318.2 K, measured by Rodrigues et al. (2003) and Gonçalves and Meirelles (2004), respectively, with the calculated tie lines predicted by the NRTL model using the interaction parameters showed in Table 2.6, plotted in triangular and rectangular coordinates.

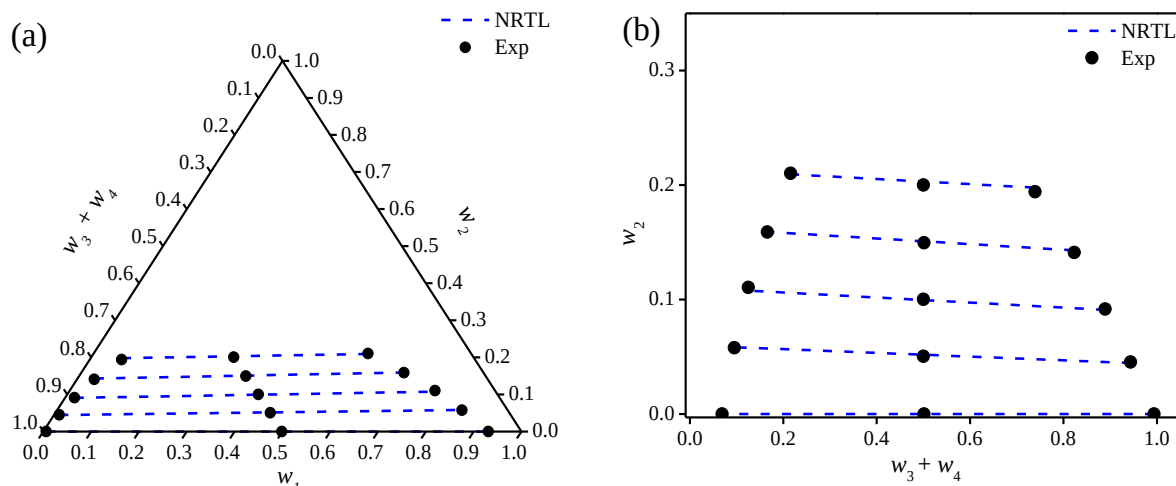


Figure 2.1 – Liquid-liquid equilibrium of the system rice bran oil+oleic acid+ ethanol+water (10.59 wt.%) at 298.2 K.

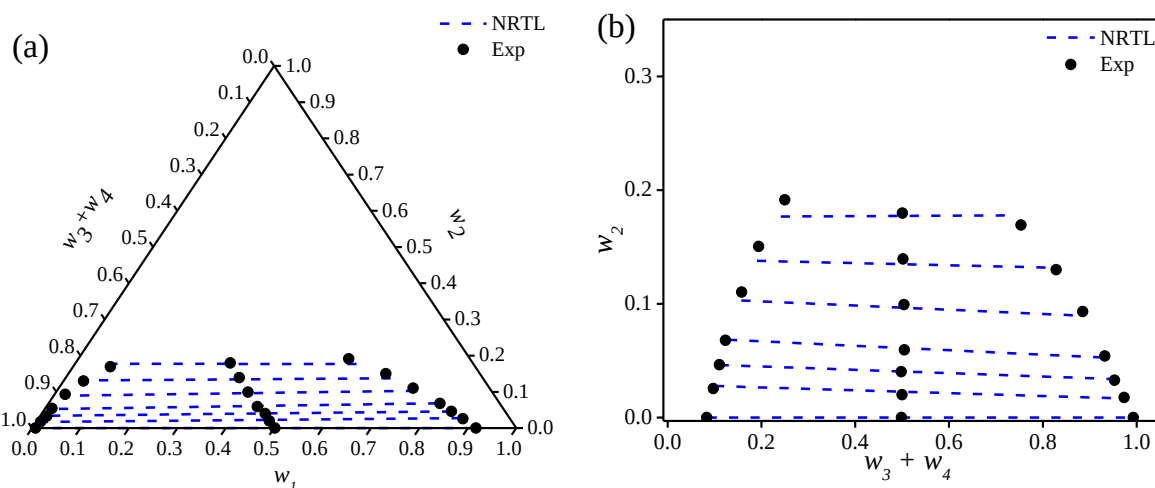


Figure 2.2 – Liquid-liquid equilibrium of the system Palm oil+palmitic acid+ ethanol+water (12.41wt%) at 318.2 K

Figures 2.2b, 2.3 and 2.4 compare the experimental LLE data from the system of palm oil+palmitic acid+ethanol+water, with different water concentration in ethanol mixture and with anhydrous ethanol, plotted in triangular coordinates, where the composition of the palm

oil can be calculated by the difference. These figures show the important influence of the water concentration in ethanol solvent and corroborate to the next discussion about the simulation of the palm oil deacidification using a multistage countercurrent LL column realized in this work.

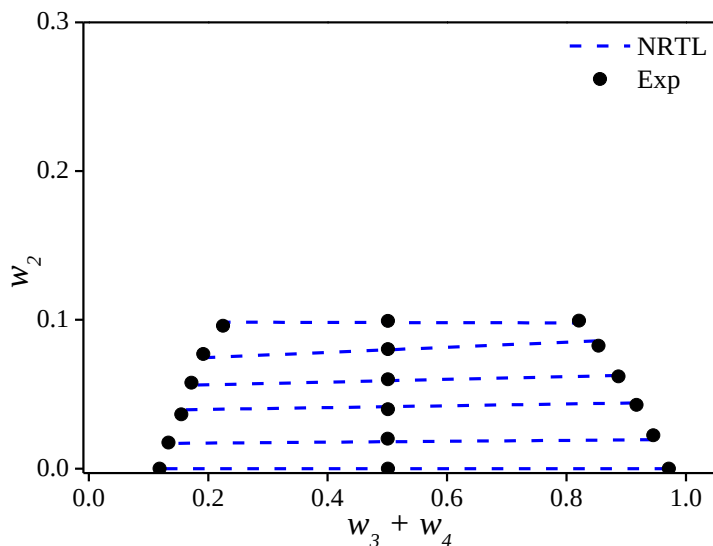


Figure 2.3 – Liquid-liquid equilibrium of the system Palm oil+palmitic acid+ ethanol+water (6.10 wt.%) at 318.2 K.

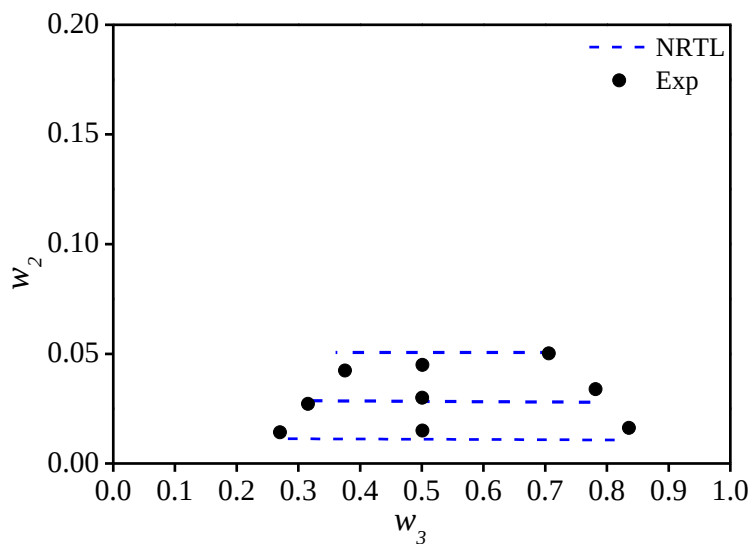


Figure 2.4 – Liquid-liquid equilibrium of the system Palm oil+palmitic acid+anhydrous ethanol at 318.2 K.

The palm oil deacidification by liquid liquid (LL) extraction using anhydrous ethanol and ethanol+water mixtures as solvent was simulated using Aspen Hysys 8.4 in a multistage countercurrent LL column with all operating conditions described in Table 2.3. The NRTL

model temperature-dependent binary interaction parameters presented in Tables 2.5 and 2.6 were used. The process flowsheet is presented in Figure 2.5.

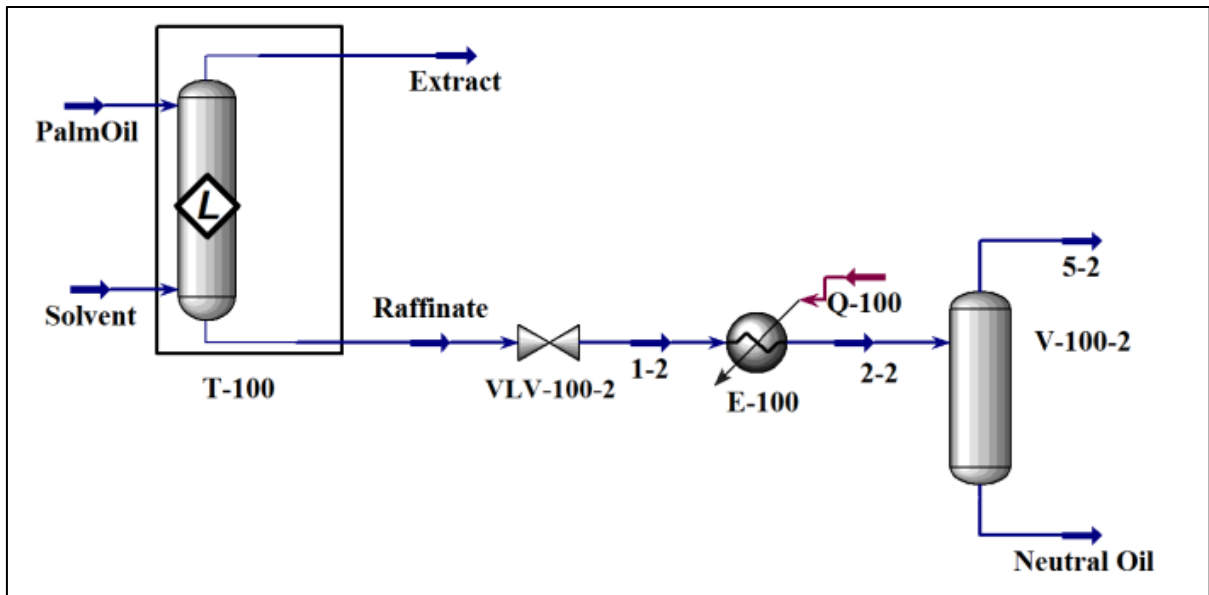


Figure 2.5 – The deacidification process flowsheet

Figures 2.6 to 2.8 present the behavior of the palm oil composition profile in the LL extraction column for 10 theoretical stages numbered from top (extract) to bottom (raffinate), with anhydrous ethanol, ethanol+water (6.10 wt.%) and ethanol+water (12.41 wt.%) as solvent, respectively. It can be observed that there were no significant differences in the palm oil composition profile behavior between the deacidification using anhydrous ethanol after two theoretical stages and the deacidification using ethanol+water (6.10 wt.%) mixture after three theoretical stages, for all S/F ratio studied (Figure 2.6 and 2.7). The simulation using ethanol+water (12.41 wt.%) mixture as solvent, showed different palm oil composition profile behavior (Figure 2.8) throughout the LL extraction column.

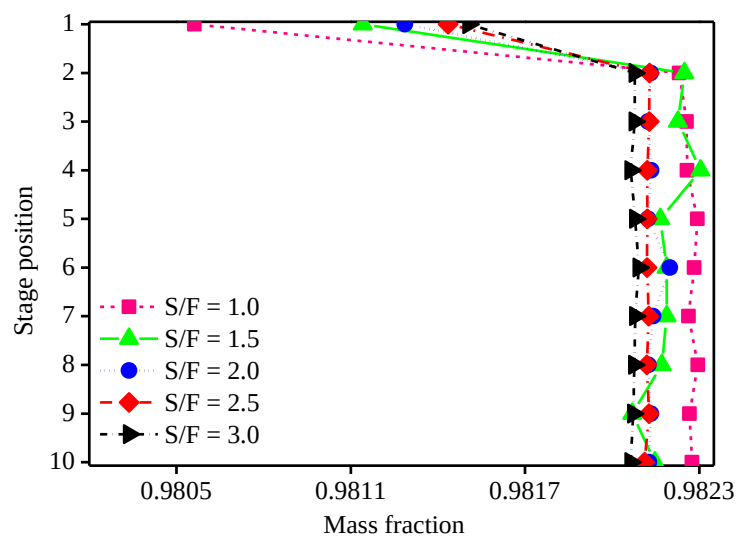


Figure 2.6 – Palm oil composition profile in the LL extractor simulated with NRTL interaction parameters from Table 2.5 (anhydrous ethanol).

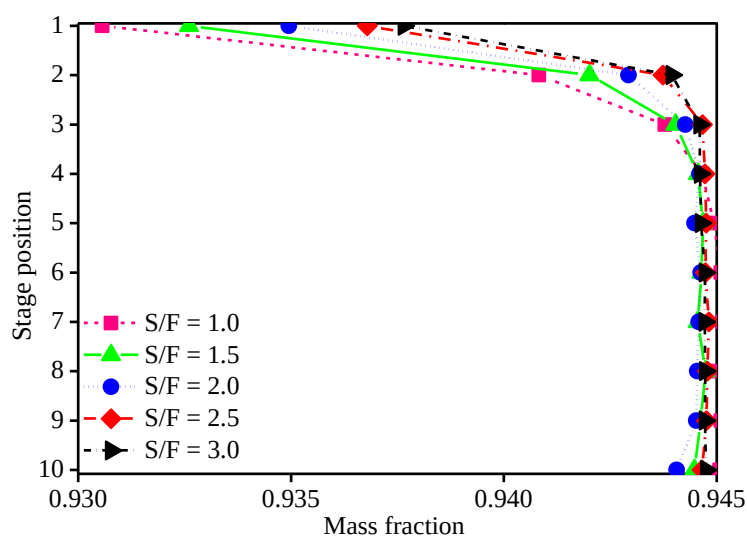


Figure 2.7 – Palm oil composition profile in the LL extractor simulated with NRTL interaction parameters from Table 2.6 (ethanol+water 6.10 wt%).

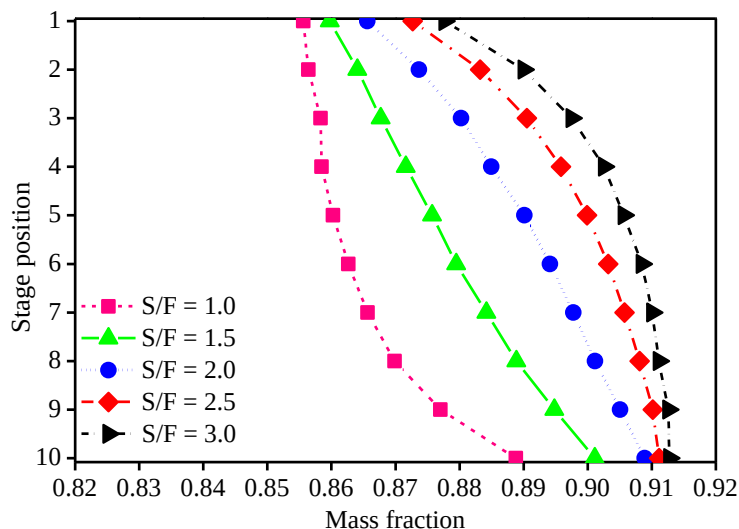


Figure 2.8 – Palm oil composition profile in the LL extractor simulated with NRTL interaction parameters from Table 2.6 (ethanol+water 12.41 wt%).

The palm oil deacidification was also simulated using the NRTL model interaction parameters calculated by the predictive activity coefficient UNIFAC model. Figures 2.9 and 2.10 show the palm oil composition profile in LL extractor simulated using UNIFAC model. It can be observed different behavior from Figure 2.6, for the simulation with anhydrous ethanol as solvent, using NRTL model interaction parameters, obtained from experimental LL equilibrium data and there were no convergence for simulations with parameters predicted using UNIFAC model with ethanol+water mixtures for water concentration higher than 2 wt.%.

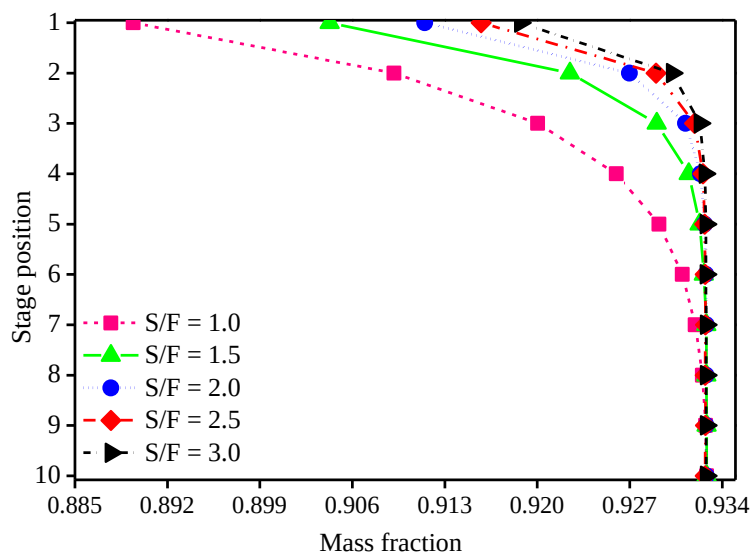


Figure 2.9 – Palm oil composition profile in the LL extractor simulated using UNIFAC (anhydrous ethanol).

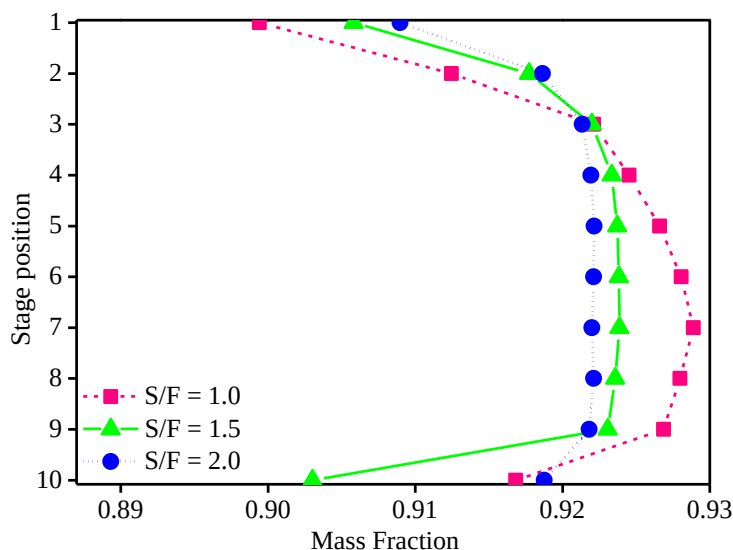


Figure 2.10 – Palm oil composition profile in the LL extractor simulated using UNIFAC (ethanol+water 2 wt%).

The influence of the water concentration in ethanol solvent on the deacidification of different vegetable oil has been extensively discussed in the literature. The major studies focused on the increase of experimental phase envelope as the increase of the water concentration in ethanol solvent producing a decrease in the distribution coefficients of the FFA between ethanolic and oil phases, as shown in Figures 2.2b to 2.4, and by the thermodynamic single stage separation analysis of the free fatty acid partition coefficients calculated using UNIQUAC or NRTL model using the flash approach. The results shown that as the water concentration in ethanol solvent increases, the capacity for extracting the free fatty acid decreases but it contribute to reduction of neutral oil loss, also, no significant difference in extraction of free fatty acid were observed for water concentrations between 0 to 6 wt % (Rodrigues et al., 2006, Gonçalves et al., 2007, Rodrigues et al., 2007, Cuevas et al., 2009).

Others studies analyzed the influence of water concentration in the ethanol solvent and the S/F ratio simultaneously on the capacity of extraction of free fatty acids. The authors concluded that the anhydrous ethanol solvent contributed to the higher neutral oil losses and the losses increased with the increased of the S/F ratio (Rodrigues et al., 2007, Chiyoda et al., 2010).

The influence of the solvent to feed (S/F) ratio and water concentration of ethanol solvent mixtures on the LL extraction column performance parameters (recovery of the palm oil in raffinate stream and recovery of the free fatty acid, palmitic acid, in extract stream),

simulated in this work with 10 theoretical stages, is presented through the Table 2.7 and Figures 2.11 to 2.14.

Table 2.7 – Recovery of palm oil in the raffinate stream.

UNIFAC		NRTL		UNIFAC	NRTL
		Ethanol+water		Anhydrous ethanol	
S/F	Water 2wt%	Water 6.10wt%	Water 12.41wt%		
1.0	82.18	91.13	99.05	92.53	89.87
1.5	73.51	87.71	98.57	89.63	85.44
2.0	64.29	84.28	98.16	86.67	80.96
2.5		80.82	97.79	83.71	76.51
3.0		77.40	97.43	80.74	72.04

As showed in Table 2.7 the highest palm oil recovery (99.05%), corresponding to the minimal loss of neutral oil to extract stream, was obtained using ethanol+water (12.41 wt.%) mixture as solvent with S/F=1 ratio and as S/F ratio increases the palm oil recovery decreases for each water concentration in ethanol solvent. These results agree to what have been described by Gonçalves et al. (2007).

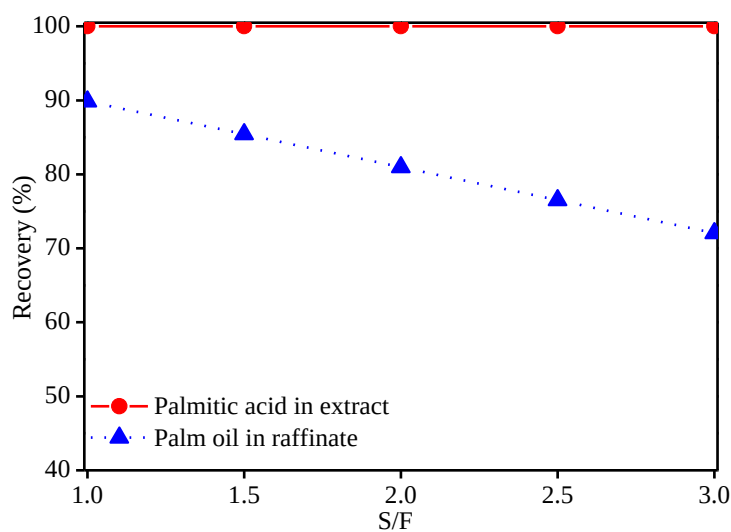


Figure 2.11 – Influence of S/F on recovery for LL extraction simulated with NRTL interaction parameters from table 2.5 (anhydrous ethanol).

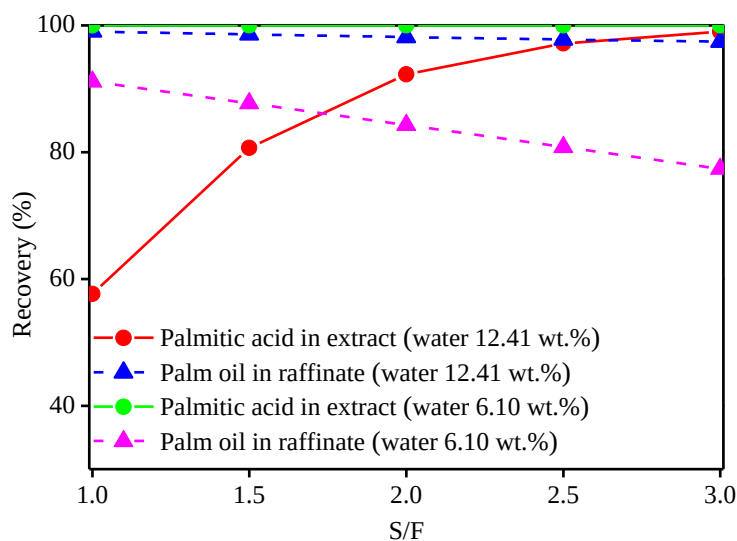


Figure 2.12 – Influence of S/F on recovery for LL extraction simulated with NRTL interaction parameters from table 2.6 (ethanol +water).

Figures 2.11 and 2.12 show the influence of S/F ratio on recovery of the palm oil in the raffinate stream and free fatty acid (palmitic acid) in the extract stream, simulated with NRTL interaction parameters from Table 2.5 (anhydrous ethanol) and Table 2.6 (ethanol +water), respectively. The results show that there were no significant differences in the recovery of palmitic acid in extract stream using anhydrous ethanol and ethanol+water mixture (6.10 wt.%) as solvent for all S/F ratio simulated in this work. The same behavior was obtained experimentally and predicted by one stage flash separation by Gonçalves and Meirelles (2004) and Gonçalves et al. (2007).

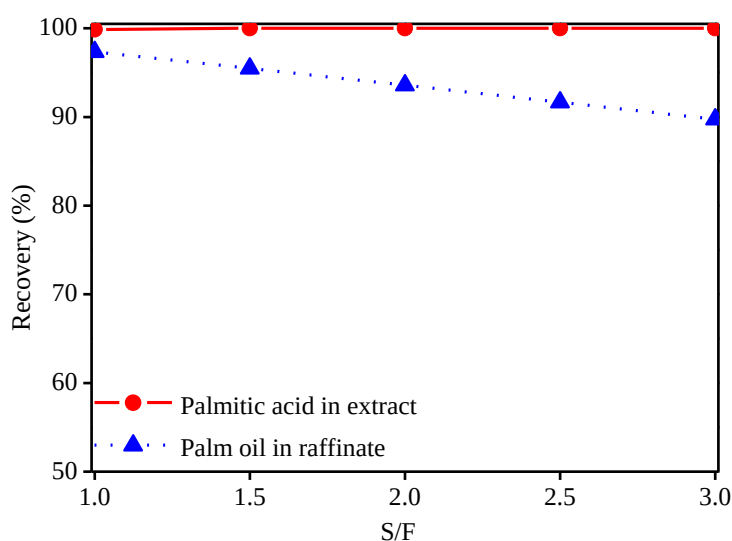


Figure 2.13 – Influence of S/F on recovery for LL extraction simulated with NRTL interaction parameters predicted using UNIFAC (anhydrous ethanol).

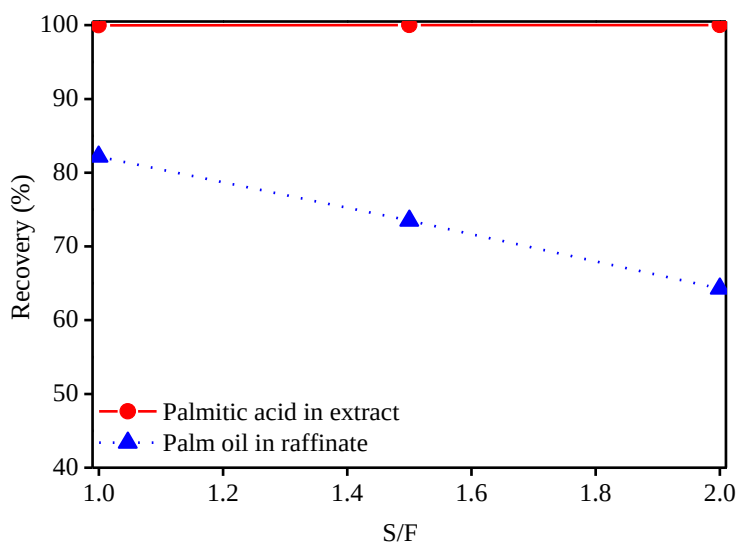


Figure 2.14 – Influence of S/F on recovery for LL extraction simulated with NRTL interaction parameters predicted using UNIFAC (ethanol + water 2 wt%).

Figures 2.13 and 2.14 show the influence of S/F on recovery for LL extraction simulated with NRTL model interaction parameters predicted using UNIFAC model. The results show that the methodology applied in this work describes qualitatively the influence of the solvent to feed (S/F) ratio and water concentration in ethanol mixtures solvent on the palm oil deacidification process.

Hamm and Hamilton (2000) described that the upper limit accepted for neutral oil loss in the industrial physical refining process is 5 wt.%. As shown in Table 2.7 only the palm oil deacidification using ethanol+water (12.41 wt.%) mixture as solvent reached a recovery of palm oil higher than 95%, for all S/F ratio simulated. At this point, the influence of the number of the theoretical stages of the LL extractor and the S/F ratio on the recovery of palm oil in raffinate stream and on the recovery of palmitic acid in the extract stream was evaluated. The results are presented in Table 2.8 and Figure 2.15.

Table 2.8 – Recovery of palm oil in raffinate stream and of palmitic acid in extract stream

S/F	Palm oil in raffinate				Palmitic acid in extract			
	Stage 10	Stage 12	Stage 15	Stage 18	Stage 10	Stage 12	Stage 15	Stage 18
1.0	99.05	99,04	99,05	99,04	57,66	58,34	58,20	58,64
1.5	98.57	98,57	98,56	98,55	80,68	81,92	83,29	84,21
2.0	98.16	98,15	98,14	98,14	92,28	93,58	94,90	95,74
2.5	97.79	97,78	97,78	97,77	97,15	98,01	98,77	99,20
3.0	97.43	97,43	97,42	97,42	98,99	99,45	99,77	99,89

The results showed that for any amount of theoretical stages simulated, the losses of palm oil were lower than 5% for all S/F ratio studied, and no significant differences on the recovery of palm oil, for each S/F ratio with different number of theoretical stages was, was noticed. However, the recovery of palm oil decreases as the S/F ratio increase for all number of theoretical stages simulated. Moreover, the recovery of palmitic acid is accentually influenced, increasing as the number of theoretical stages and S/F ratio increase, as shown in Figure 2.15.

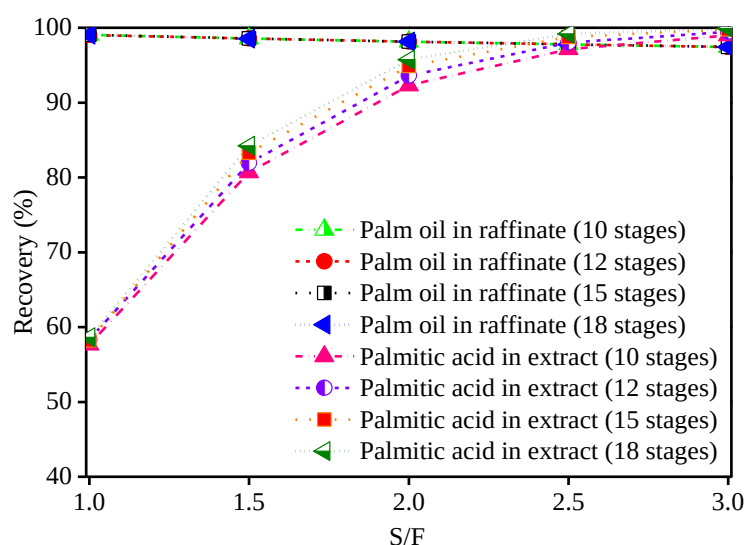


Figure 2.15 – Influence of number of theoretical stages and S/F on recovery for LL extraction simulated with NRTL interaction parameters for ethanol + water (12.41 wt%) mixture.

Another industrial information is the maximum limit of 0.03 wt% of free fatty acid into refining vegetable oils to be classified as edible oil (Hamm and Hamilton, 2000). In order to observe this limit, the influence of the number of theoretical stages and S/F ratio on the palm oil quality from the flash unit liquid stream, named neutral oil, was analyzed.

The flash unit at 30 kPa and 120°C is added to the process flowsheet with the purpose of separating both the residual ethanol+water mixture solvent and the residual free fatty acid from the neutral oil. The results showed that the residual ethanol+water mixture solvent is separated completely for all numbers of theoretical stages and all S/F ratio studied and that is necessary more than 15 theoretical stages and a S/F ratio greater than 2.5 in order to palm oil reach the edible oil characteristics.

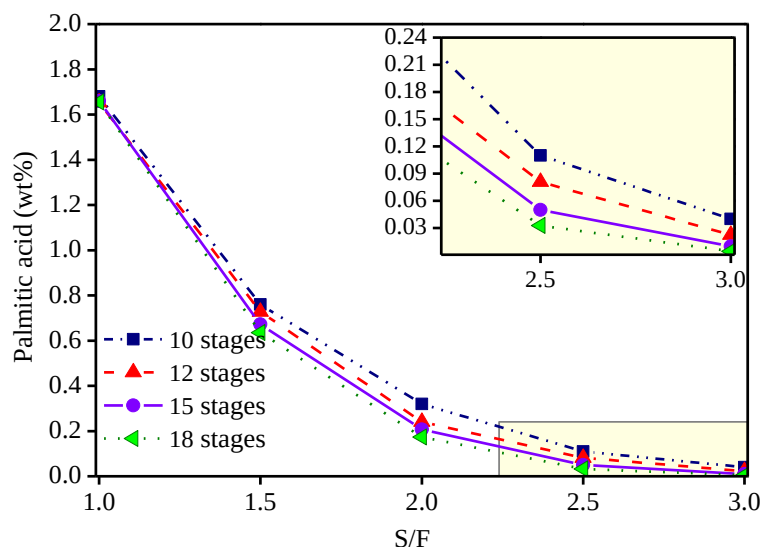


Figure 2.16 – Residual of free fatty acid (palmitic acid) in flash unit liquid stream.

2.5 CONCLUSION

The purpose of this work was to apply the simulator Aspen Hysys 8.4 to describe the palm oil deacidification process at atmospheric pressure by liquid-liquid extraction using ethanol and ethanol+water mixture as solvent. The experimental liquid-liquid equilibrium data from the literature were correlated to obtain the NRTL temperature-dependent binary interaction parameters using the Aspen Properties computational package from Aspen Plus. The feasibility of the palm oil deacidification process using the NRTL interaction parameters obtained from the predictive UNIFAC model was also evaluated.

The regressions of different systems show that the NRTL model was able to describe the liquid-liquid experimental equilibrium data for all the systems studied with RMSD between 0.15 to 1.72%.

The palm oil deacidification by liquid liquid extraction using anhydrous ethanol, ethanol+water (6.10 wt.%) and ethanol+water (12.41 wt.%) as solvent was simulated in a multistage countercurrent liquid-liquid column numbered from top (extract) to bottom (raffinate). The NRTL model temperature-dependent binary interaction parameters adjusted previously were used.

The palm oil composition profile in the LL extraction column for 10 theoretical stages with anhydrous ethanol, ethanol+water (6.10 wt.%) and ethanol+water (12.41 wt.%) as solvent showed no significant differences in the palm oil composition profile between the

deacidification using anhydrous ethanol after two theoretical stages and the deacidification using ethanol+water (6.10 wt.%) mixture after three theoretical stages, for all S/F ratio studied.

For liquid-liquid extraction simulated with NRTL model interaction parameters predicted using UNIFAC model show that the methodology applied in this work describes qualitatively the influence of the solvent to feed (S/F) ratio and water concentration in ethanol mixtures solvent on the palm oil deacidification process and there were no convergence for simulations with ethanol+water solvent mixtures for water concentration higher than 2 wt.%.

The highest palm oil recovery (99.05%), corresponding to the minimal loss of neutral oil to extract stream, was obtained using ethanol+water (12.41 wt.%) mixture as solvent with S/F=1 ratio and as S/F ratio increases the palm oil recovery decreases for each water concentration in ethanol solvent. These results are consistent with what is published in the literature. The results also showed that there were no significant deviations in the recovery of palmitic acid in extract stream using anhydrous ethanol and ethanol+water (6.10 wt.%) mixture as solvent for all S/F ratio simulated. The same behavior was described in the literature.

It is necessary to emphasize that the simulations results showed that only using ethanol+water (12.41 wt.%) mixture as solvent the maximum limit accepted of 5 wt% neutral oil loss was reached. Additionally, for any amount of theoretical stages simulated, the losses of palm oil were lower than 5% for all S/F ratio studied and no significant differences on the recovery of palm oil for each S/F ratio with different number of theoretical stages was observed. Instead, the recovery of palm oil decreases as the S/F ratio increase for all numbers of theoretical stages simulated. In addition, the recovery of palmitic acid is accentually influenced, increasing as the number of theoretical stages and S/F ratio increase.

Based on the simulations performed in this work for the flowsheet configuration established, i.e., the multistage countercurrent liquid-liquid extraction column with flash unit for residual solvent and residual FFA separation, it can be concluded that it is necessary more than 15 theoretical stages and a S/F ratio greater than 2.5 in order to palm oil reach the edible oil characteristics.

Acknowledgement

E.C. Costa, M.P. Silva, A.A.M. Trejo wish to acknowledge CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) for the scholarship. The authors would like to thank the CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-486780/2012-0) for the financial support.

2.6 REFERENCES

- Bhosle, B.M., Subramanian, R., 2005. New approaches in deacidification of edible oils - A review. *J. Food Eng.* 69, 481–494. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.09.003
- Ceriani, R., Meirelles, A.J.A., 2006. Simulation of continuous physical refiners for edible oil deacidification. *J. Food Eng.* 76, 261–271. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.05.026
- Chiyoda, C., Peixoto, E.C.D., Meirelles, A.J.A., Rodrigues, C.E.C., 2010. Liquid–liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. *Fluid Phase Equilib.* 299, 141–147. doi:10.1016/j.fluid.2010.09.024
- Cuevas, M.S., Rodrigues, C.E.C., Meirelles, A.J.A., 2009. Effect of solvent hydration and temperature in the deacidification process of sunflower oil using ethanol. *J. Food Eng.* 95, 291–297. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.05.009
- Cvengros, J., 1995. Physical refining of edible oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72, 1193–1196. doi:10.1007/BF02540987
- Gonçalves, C.B., Meirelles, A.J. a., 2004. Liquid–liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2K. *Fluid Phase Equilib.* 221, 139–150. doi:10.1016/j.fluid.2004.05.002
- Gonçalves, C.B., Pessôa Filho, P.A., Meirelles, A.J.A., 2007. Partition of nutraceutical compounds in deacidification of palm oil by solvent extraction. *J. Food Eng.* 81, 21–26. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.10.003
- Hamm, W.; Hamilton, R.J., 2000. (Ed). *The Chemistry and Technology of Oils and Fats: Edible Oil Processing*. Sherfield Academic Press, England.
- Lee, S., Posarac, D., Ellis, N., 2011. Process simulation and economic analysis of biodiesel production processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol. *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 2626–2642. doi:10.1016/j.cherd.2011.05.011
- Mohsen-Nia, M., Modarress, H., Nabavi, H.R., 2008. Measuring and Modeling Liquid–Liquid Equilibria for a Soybean Oil, Oleic Acid, Ethanol, and Water System. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 85, 973–978. doi:10.1007/s11746-008-1288-9
- Oliveira, C.M., Garavazo, B.R., Rodrigues, C.E.C., 2012. Liquid-liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich solvents: Application to extraction and deacidification of oil. *J. Food Eng.* 110, 418–427. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.12.027

Pina, C.G., Meirelles, A.J. a., 2000. Deacidification of corn oil by solvent extraction in a perforated rotating disc column. J. Am. Oil Chem. Soc. 77, 553–559. doi:10.1007/s11746-000-0088-3

Rodrigues, C.E.C., Antoniassi, R., Meirelles, A.J. a, 2003. Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298 . 2 K , J. Chem. Eng. 367–373.

Rodrigues, C.E.C., Gonçalves, C.B., Marcon, E.C., Batista, E.A.C., Meirelles, A.J.A., 2014. Deacidification of rice bran oil by liquid – liquid extraction using a renewable solvent. Sep. Purif. Technol. 132, 84–92. doi:10.1016/j.seppur.2014.05.009

Rodrigues, C.E.C., Onoyama, M.M., Meirelles, A.J.A., 2006. Optimization of the rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction. J. Food Eng. 73, 370–378. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.02.004

Rodrigues, C.E.C., Peixoto, E.C.D., Meirelles, A.J.A., 2007. Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, at 323.2 K. Fluid Phase Equilib. 261, 122–128. doi:10.1016/j.fluid.2007.07.021

Rodrigues, C.E.C., Reipert, É.C.D., de Souza, A.F., Filho, P. a. P., Meirelles, A.J. a., 2005. Equilibrium data for systems composed by cottonseed oil+commercial linoleic acid+ethanol+water+tocopherols at 298.2K. Fluid Phase Equilib. 238, 193–203. doi:10.1016/j.fluid.2005.09.027

Sotoft, L.F., Rong, B.G., Christensen, K. V., Norddahl, B., 2010. Process simulation and economical evaluation of enzymatic biodiesel production plant. Bioresour. Technol. 101, 5266–5274. doi:10.1016/j.biortech.2010.01.130

West, A.H., Posarac, D., Ellis, N., 2008. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. Bioresour. Technol. 99, 6587–6601. doi:10.1016/j.biortech.2007.11.046

You, Y.D., Shie, J.L., Chang, C.Y., Huang, S.H., Pai, C.Y., Yu, Y.H., Chang, C.F.H., 2008. Economic cost analysis of biodiesel production: Case in soybean oil. Energy & Fuels 22, 182–189. doi:10.1021/ef700295c

Yun, H., Wang, M., Feng, W., Tan, T., 2013. Process simulation and energy optimization of the enzyme-catalyzed biodiesel production. Energy 54, 84–9.

Capítulo 3

Simulation of Supercritical Multistage Countercurrent Deacidification of Vegetable Oil Model Mixture using Carbon Dioxide

Elinéia Castro Costa, Marcilene Paiva da Silva, Nélío Teixeira Machado, Marilena Emmi
Araújo

Abstract

The objective of this work was to apply the simulator Aspen Hysys 8.6 to describe the vegetable oil deacidification by supercritical fluid fractionation (SFF) process using carbon dioxide as solvent. The RK-Aspen EOS was used as fluid package. The olive oil model mixtures consisted by triolein with 0.5 wt% of squalene and different contents of free oleic acid as feed stream and pure carbon dioxide as solvent stream were used as input data. The regressions show that RK-Aspen model was able to describe the high pressures experimental phase equilibrium data for all systems studied with RMSD between 3.0E-05% to 0.58% to liquid phase and between 2.0E-06% to 0.02% to vapour phase for multicomponent systems with each FFA wt% in feed. The average absolute deviations (AAD) between the simulated SFF of olive oil model mixture and the experimental SFF of olive oil in a stripping column, at 313 K, S/F=20, different pressures and FFA content in the feed, were 2.25% to the raffinate yield and 0.15 to the FFA content in raffinate stream. The recovery of FFA in extract stream, at the same temperature, increased with the increases of the pressure as the density of pure carbon dioxide increases and then the solvent power increases, but the recovery of neutral oil in raffinate stream decreases indicating that an increases in pressure decreases the solvent selectivity causing losses of neutral oil to extract stream.

Keywords - Vegetable oil, Carbon dioxide, RK-Aspen EOS, Aspen Hysys

3.1 INTRODUCTION

Supercritical fluid technology is an alternative process to conventional extraction/separation technologies applied to obtain valuable compounds from natural products with greater applications in food, pharmaceutical and cosmetic areas. Multistage countercurrent supercritical fluid fractionation (SFF), using carbon dioxide as solvent is one of the most applied technology to concentrate or separate valuable compounds. Carbon dioxide is the solvent most applied, it is non-toxic and non-flammable is available at low cost and purity and have low critical properties, especially its low critical temperature of 304 K makes it for the extraction/fractionation of thermolabile compounds.

Multistage gas extraction or multistage supercritical fluid fractionation (SFF) in countercurrent columns are described by the same concept to liquid-liquid extraction or absorber/stripping unit operations, it is an alternative separation process for fractionation liquid mixtures. Countercurrent processing with supercritical fluids extends the possibilities of separation processes like distillation, absorption/stripping and liquid liquid extraction considering that the process temperature is determined by the critical temperature of the

solvent (Brunner 2009; Brunner and Machado, 2012). Most of the SFF experimental results were about recovery of valuable compounds from by-products of vegetables oils industrial refining, deacidification of crude vegetable oil, and others liquid mixtures of fats and oils related compounds (Bondioli et al., 1992; Tiegs et al. 1996; Fleck et al., 1998, Riha and Brunner, 2000; Gast et al., 2005; Vazquez et al., 2007; Ruivo et al, 2008; Zachi et al, 2008; Fornari et al., 2009; Brunner and Machado, 2012).

Deacidification of crude vegetable oils using multistage countercurrent SFF in packed column, with carbon dioxide as solvent, has been the process most experimentally measured, considering their advantages related to industrial refining alkali refining or physical refining by liquid-liquid extraction using low operating conditions, lower loss of neutral oil in relation to industrial refining and without need to another unit operating to solvent separation when compared to liquid-liquid extraction.

The knowledge of the experimental phase equilibrium data is the most important information to design the supercritical separation/fractionation process applications using the optimum operating conditions. But multicomponent phase equilibrium of natural feedstock with carbon dioxide is scarce in most cases. Besides some experimental multicomponent phase equilibrium of fat and oils in carbon dioxide has been measured, there is a need to modeling the systems to process design. In this way the modeling of high pressure phase equilibrium applying equations of state is the better option considered that the complex multicomponent mixture can be described as the sum of the binary interaction parameters between the mixture compounds.

Bondioli et al. (1992) studied the continuous SFF of olive oil in a packed column of 3 m high, without reflux, in the operational range of 90-150 bar, 313-333 K and S/F flow ratio from 20 to 170. The results showed that the free fatty acid (FFA) concentration in olive oil is reduced from 6.3 to 1 wt% at 130 bar and 313 K, for S/F flow ratio greater than 100. Olive oil with different FFA content (0.5 to 4 wt%) and 0.5 wt% content of squalene was submitted to deacidification using carbon dioxide in a multistage countercurrent SFF packed column of 3 m high without reflux, at 313 K, pressures from 180 to 250 bar and S/F=20 ratio (Fornari et al., 2008; Vazquez et al., 2009). The lower FFA content in the column raffinate stream was obtained at 250 bar with 0.93, 0.99 and 1.43 wt% for 2.5, 3, 4 wt% of FFA in crude olive oil, respectively. The CG-EOS was used to model the multicomponent phase equilibrium system and employed to simulate the SFF of FFA from olive oil with an academic program. The

simulations were conducted to define the number of theoretical stages that better described the extract and raffinate stream experimental compositions. Vazquez et al. (2009) described that when used a binary mixture of oleic acid+triolein to represent the olive oil in phase equilibrium modeling, the better simulation result to describe the experimental SFF was with 2 theoretical stages.

Zacchi et al (2008) carried out deacidification experiments of rapeseed oil with 4 wt% FFA content, in a multistage countercurrent SFF packed column of 7.5 m high at 333 K, pressures from 200 to 260 bar and different solvent to feed (S/F) ratios. The authors evaluated the efficiency of the process and measured the dynamic and static holdup in the column. The experimental results showed that at constant temperature and S/F ratio an increase in pressure results in lower FFA content in extract and raffinate streams. However at constant pressure and temperature, an increase in the solvent flow rate resulted in a higher removal of FFA.

The insight to apply commercial simulator to describe the supercritical fractionation in multistage countercurrent columns were first described to fractionate a multicomponent fatty acid ethyl esters mixture by Tiegs et al. (1996) and Riha and Brunner (2000). The SFF process using carbon dioxide as solvent was simulated with the Aspen Plus representing the SFF column as a cascade of flash modules applying an external routine to distribution coefficients calculation obtained by a function previously determined to describe the experimental distribution coefficients. As describe by the authors this function was used to improve the prediction of distribution coefficient for the system with five FAEE pseudo compounds and carbon dioxide. The phase equilibrium of the multicomponent fatty acid ethyl esters derived from fish in carbon dioxide and the SFF process in a column 12 m high were measured at 333 K and pressures between 140 to 160 bar by Tiegs et al. (1996) and at temperatures between 333 and 353 K and pressures between 65 and 195 bar by Riha and Brunner (2000). The simulation results were used to predict the number of theoretical stages and the concentration profiles in a column that provides an overview on the performance of the countercurrent separation. The results showed that number of theoretical stages selected in Aspen Plus interactively with experimental operating conditions (P, T, S/F) calculated masses flux of extract stream similar to obtained experimentally and by graphical methods. Simões and Brunner (1996) simulated the deacidification of olive oil by multistage countercurrent SFF using the same procedure applied by Tiegs et al (1996) and Riha and Brunner (2000). In order to realize the simulations the authors measured the multicomponent phase equilibrium

of commercial olive oil, containing squalene (0.7 wt%) and FFA (oleic acid) between 2.9 to 15.3 wt % in carbon dioxide at temperature between 313 to 353 K and pressure between 21 to 303 bar. The simulations results showed that an increase of the extraction yield with the density of carbon dioxide and as it was higher with temperature for constant density. They conclude that as S/F ratio increase the extraction yield increase, lowering the FFA content in raffinate stream.

Manan et al. (2009) and more recently Fiori et al (2014) applied Aspen Plus to simulate the SFF using carbon dioxide as solvent, representing too the SFF column as a cascade of flash modules. Manan et al (2009) simulated the deacidification of palm oil considering 12 theoretical stages in cascades at temperature range 353-373 K and pressure range of 200-300 bar. The simulation results were compared with experimental results from the literature. The calculated maximum deviation from the experimental data was at 0.12% for the FFA content in raffinate stream and 6.19% for the process yield. Fiori et al. (2014) simulated the SFF of fish oil model mixture to identify the optimum operating conditions to obtain the extract stream concentrated in fish oil ω -3 fatty acid ethyl esters. The results showed that at temperature higher than 353 K and pressures higher than 195 bar were obtained fish oil ω -3 concentrated with quality of 85%.

The aim of this work was to apply the simulator Aspen Hysys 8.6 (Aspen One, 2015) to describe the vegetable oil deacidification by supercritical fluid fractionation (SFF) process using carbon dioxide as solvent. The olive oil model mixture was used as a case study. The SFF simulations were realized by selecting the multistage countercurrent absorber/stripping unit operation column. The olive oil model mixtures consisted by triolein with 0.5 wt% of squalene and different contents of free oleic acid as feed stream and pure carbon dioxide as solvent stream were used as input data. The Redlich-Kwong Aspen (RK-Aspen) equation of state (EOS) was used as the thermodynamic fluid package, applying two approaches to correlating experimental phase equilibrium data from the literature: binary systems of olive oil compound *i*/carbon dioxide and a multicomponent model mixture represented by triolein+squalene+oleic acid in carbon dioxide. The RK-Aspen temperature-independent binary interaction parameters were obtained using the Aspen Properties computational package from Aspen Plus 8.6 (Aspen One, 2015). The effect of pressure, temperature, solvent to feed ratio (S/F) and the concentration of free fatty acid (oleic acid) in feed oil on the deacidification process performance were evaluated based on the following parameters: yield,

recovery of oleic acid in the extract stream, and recovery of olive oil model mixture in the raffinate stream. The SFF steady state simulations were compared to the experimental measures in stripping columns published in the literature.

3.2 PHASE EQUILIBRIUM MODELING

The thermodynamic modeling necessary to describe the vegetable oils deacidification process in a multistage countercurrent SFF column, using carbon dioxide as solvent, was developed in this work considering the crude olive oil as the model mixture represented by triolein+squalene+oleic acid. The modeling was performed by the Redlich-Kwong Aspen (RK-Aspen) equation of state (EOS) applying two approach to correlating experimental phase equilibrium: binary systems of olive oil compound i /carbon dioxide and a multicomponent model mixture represented by triolein+squalene+oleic acid in carbon dioxide.

The experimental phase equilibrium data found in the literature was correlated using the EOS RK-Aspen with the van der Waals mixing rules (vdW) and RK-Aspen combining rules for two binary temperature-independent interaction parameters given by the following equations.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (1)$$

$$a = \frac{0.42748(R^2 T_c^2)}{P_c} \times \alpha(m_i, \eta_i, T_{ri}) \quad (2)$$

$$b = \frac{0.08664(RT_c)}{P_c} \quad (3)$$

$$\alpha(m_i, \eta_i, T_{ri}) = [1 + m_i \left(1 - T_{ri}^{\frac{1}{2}}\right) - \eta_i(1 - T_{ri})(0.7 - T_{ri})]^2 \quad (4)$$

$$m_i = 0,48508 + 1.55171\omega_i - 1.15613\omega_i^2 \quad (5)$$

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (6)$$

$$b = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (7)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (8)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_{ii} b_{jj})}{2} (1 - l_{ij}) \quad (9)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{aij}) \quad (10)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} (1 - k_{bij}) \quad (11)$$

$$k_{aij} = k_{aij}^0 + k_{aij}^1 \frac{T}{1000} \quad (12)$$

$$k_{bij} = k_{bij}^0 + k_{bij}^1 \frac{T}{1000} \quad (13)$$

where $k_{aij} = k_{aij}^0$ and $k_{bij} = k_{bij}^0$ are the binary interaction parameters considered in this work temperature-independent.

The RK-Aspen binary interaction parameters were obtained using the Aspen Properties computational package from Aspen Plus. The program uses the Britt-Lueck algorithm, with the Deming parameters initialization method to perform a maximum likelihood estimation of the follow objective function:

$$OF = \sum_i \left(\frac{T^{exp} - T^{calc}}{\sigma_T} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{p^{exp} - p^{calc}}{\sigma_p} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{x^{exp} - x^{calc}}{\sigma_x} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{y^{exp} - y^{calc}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (14)$$

where, x_i , y_i indicates the composition of compound i in liquid and vapour phases, respectively, and σ was the standard deviations observed experimentally.

The average absolute deviation (AAD) was calculated to evaluate the agreement between the binary systems measured experimental data and the calculated results for each phase. The average absolute deviation (AAD) and the root-mean-square deviation (RMSD) was calculated to evaluate the agreement between the multicomponent measured experimental data and the calculated results for each phase according to the following equation

$$RMSD = \left(\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^K (Z_{i,n}^{exp} - Z_{i,n}^{cal})^2}{NK} \right)^{1/2} \quad (15)$$

where N is the numbers of experimental data, K is the number of compounds and Z_i composition of compound i in each phases.

Table 3.1 shows the source of experimental vapour-liquid equilibrium data for the binary systems of olive oil model mixture compound i /carbon dioxide used to compute the binary interaction parameters. Table 3.2 shows the source of experimental multicomponent vapour-liquid equilibrium data for the system olive oil/carbon dioxide, used to compute the

binary interaction parameters. The values for the boiling temperature, critical properties and acentric factor for all olive oil models mixture compounds showed in table 3.3, are the physical properties predicted by the authors of the binary experimental vapour-liquid equilibrium data.

Table 3.1 - Source of binary experimental vapour-liquid equilibrium data.

Systems CO ₂ +	Temperature range (K)	Pressure range (bar)	Points	References
Triolein	333.15 e 353.15	200 a 500	8	Weber et al. (1999)
	313.15 a 333.15	153.4 a 310.0	8	Bharath et al. (1992)
Oleic acid	313 a 333	72.1 a 284.1	12	Zou et al. (1990)
	313.15 a 353.156	101.7 a 300.2	16	Bharath et al. (1992)
Squalene	313 a 333	100 a 350	11	Hernandez et al (2010)
	333.15 – 363.15	100-350	12	Brunner et al. (2009)

Table 3.2– Source of olive oil experimental multicomponent vapour-liquid equilibrium data.

FFA (wt%)	Temperature (K)	Pressure range (bar)	Points	Reference
2.9	313	138 – 275	4	Simões and Brunner (1996)
	323	182 – 257	3	
5.2	338	190 - 280	2	
	353	210 – 298	3	
7.6	313	180 – 281	3	
	323	179 - 212	2	
15.3	313	180 - 302	3	
	338	21 - 259	2	
	353	212 - 303	3	

Table 3.3 – Physical properties of pure compounds.

Compounds	Cas Number	MW	T _b (°C)	T _c (°C)	P _c (kPa)	V _c (m ³ /kmol)	ω (-)
Triolein	122-32-7	885.00	616.7	673.9	468.2	3.022	1.686
Oleic acid	122-80-1	282.2	353.7	579.4	1388.0	1.101	1.0787
Squalene	7683-64-9	410.7	401.2	564.9	653.0	2.052	1.398

3.3 PROCESS SIMULATIONS

The vegetable oils deacidification process in a multistage countercurrent SFF column was carried out using the Aspen Hysys 8.6 simulator (Aspen One, 2015). The olive oil model mixture was selected to case study related to the separation of the free fatty acid (oleic acid) using carbon dioxide as solvent. The SFF simulations were realized by selecting the multistage countercurrent absorber/stripping unit operation considering their theoretical fundamentals relationship, like a gas-liquid equilibrium behavior. In the SFF column the fraction collected from the top is the extract (light phase) and the fraction collected from the bottom is the raffinate (heavy phase).

The simulations with Aspen Hysys 8.6 (Aspen One, 2015) are executed in a countercurrent multistage column unit operations by applying the inside-out algorithm to solve simultaneously the materials and energies balances through the columns coupled with a rigorous thermodynamic model (MESH equations). The RK-Aspen equation of state, with the binary interaction parameters adjusted in this work, was selected as fluid package to compute the mixture properties for the multicomponent olive oil model mixture/carbon dioxide system.

The olive oil model mixtures with 0.5 wt% of squalene and different contents of free oleic acid as feed material and pure carbon dioxide as solvent stream were used as input data to simulate the multistage countercurrent SFF column with ten theoretical stages. The simulations were conducted using the same experimental operating conditions used by Fornari et al. (2008), Zacchi et al. (2008), Vazquez et al. (2009) and one operating conditions simulated by Simões et al. (1996). The operating conditions are described in Table 3.4.

Once the physical properties and thermodynamic model were chosen, the olive oil model mixture supercritical fluid fractionation (SFF) process was simulated. Next, the column streams from top and bottom were submitted to depressurization by expansion valves and heat exchanges to be separated from the carbon dioxide into flash drums as show in the flowsheet 1. The bottom streams from the flash drums V-104 and V-102 represent the extract (column top) and the raffinate (column bottom) in CO₂ free basis, respectively.

Table 3.4 – Supercritical fluid fractionation process.

Operating conditions	
Temperature (K) = 313	Feed=100 kg/h
Pressure (bar) = 180, 234, 250	Feed composition (triolein+oleic acid+squalene)
S/F= 20,	Oleic acid= 1, 2.5, 3, 4 wt%
	Squalene=0.5 wt %
Temperature (K)= 333 K	Feed composition (triolein+oleic acid+squalene)
Pressure (bar)= 200, 260	Oleic acid= 4 wt%
S/F=20.64, 30.25, 33.49	Squalene=0.5 wt %

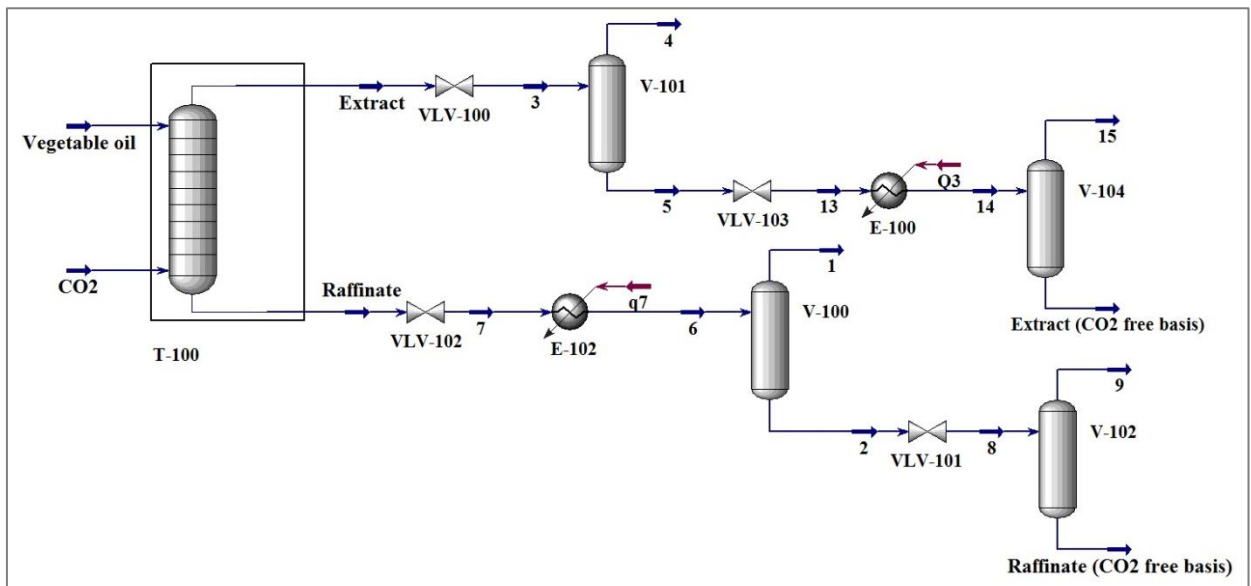


Figure 3.1 – Deacidification process flowsheet

The effect of the solvent to feed ratio (S/F) and the feed concentration of free fatty acid (oleic acid) on the deacidification process performance were evaluated based on the following parameters: yield, oleic acid recovery in the extract stream, and olive oil model mixture recovery in the raffinate stream. The yield is calculated by the stream (extract or raffinate) mass flow to feed mass flow. The recovery is calculated by oleic acid or olive oil model mixture mass flow in the stream (extract or raffinate) to oleic acid or olive oil model mixture mass flow in feed. The composition profile of olive oil model mixture compounds through columns stages was used to elucidate the multistage countercurrent supercritical fluid fractionation process for all operating conditions simulated in this work.

3.4 RESULTS AND DISCUSSIONS

3.4.1 Thermodynamic modeling

Table 3.5 presents the RK-Aspen EOS temperature independent binary interaction parameters adjusted in this work to binary experimental vapour-liquid equilibrium data for the binary pairs of olive oil model mixture compound *i* /carbon dioxide described in table 3.1 and the average absolute deviation (AAD) between experimental and predicted composition for each phase.

Figure 3.2 to 3.4 compare predicted with experimental equilibrium data for the systems oleic acid/carbon dioxide (Bharath et al., 1992), squalene/carbon dioxide (Brunner et al., 2009) and triolein/carbon dioxide (Weber et al., 1999), respectively. The regressions show that the the RK-Aspen EOS was able to describe the high pressure vapour-liquid equilibrium data for the binary pairs of olive oil model mixture in carbon dioxide.

Table 3.5 – Estimated RK-Aspen-EOS binary interaction parameters for binary systems.

Systems: CO ₂ +	T (K)	K_{aij}^0	K_{bij}^0	AAD _x	AAD _y
Triolein	313.15 ^(a)	0.071209	0.099779	0.0094	0.0027
	333.15 ^(a)	0.077653	0.096221	0.0126	0.0030
	333.15 ^(b)	0.078059	0.083746	0.0088	0.0003
	353.15 ^(b)	0.103763	0.132745	0.0050	0.0001
Squalene	333.15 ^(c)	0.054090	-0.023325	0.0022	0.0025
	363.15 ^(c)	0.047825	-0.032640	0.0031	0.0014
	313 ^(f)	0.065395	-0.030832	0.0151	0.0016
	333 ^(f)	0.067249	-0.032589	0.0128	0.0013
Oleic acid	313.15 ^(a)	0.115801	0.130956	0.0199	0.0031
	333.15 ^(a)	0.116604	0.054485	0.0084	0.0035
	353.15 ^(a)	0.117892	0.049413	0.0062	0.0046
	313.15 ^(d)	0.070093	-0.006360	0.0094	0.0051
	333.15 ^(d)	0.089088	0.041100	0.0002	0.0067

(a) Bharath et al. (1992), (b) Weber et al. (1999), (c) Brunner et al. (2009)(d) Zou et al. (1990), (f) Hernandez et al. (2010)

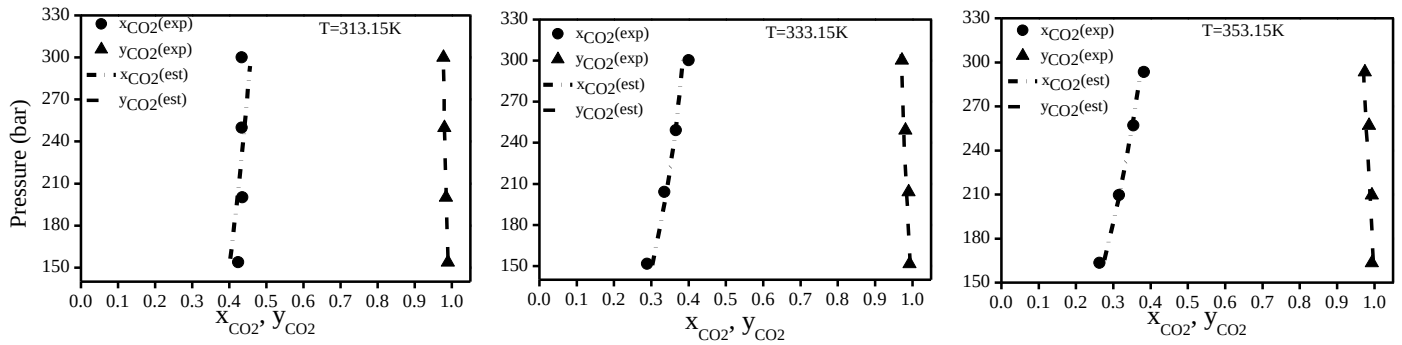


Figure 3.2 – Experimental and predicted phase equilibrium for the system oleic acid/carbon dioxide (Bharath et al., 1992).

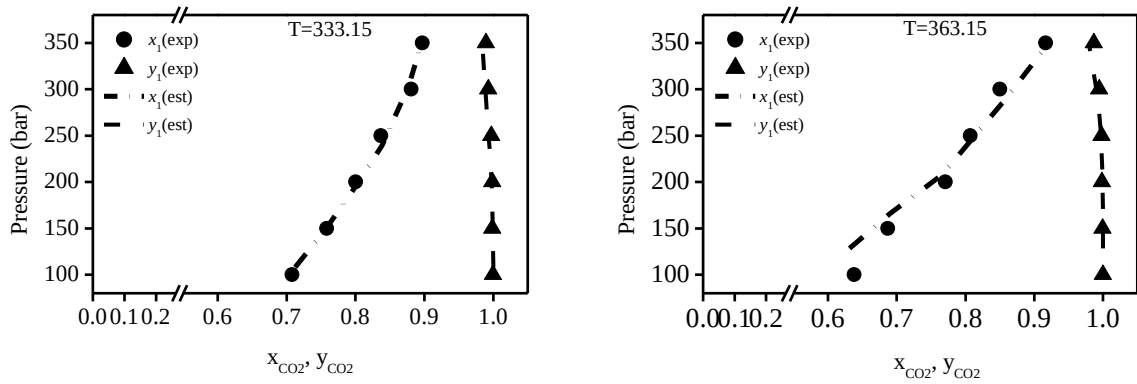


Figure 3.3 – Experimental and predicted phase equilibrium for the system squalene/carbon dioxide (Brunner et al., 2009).

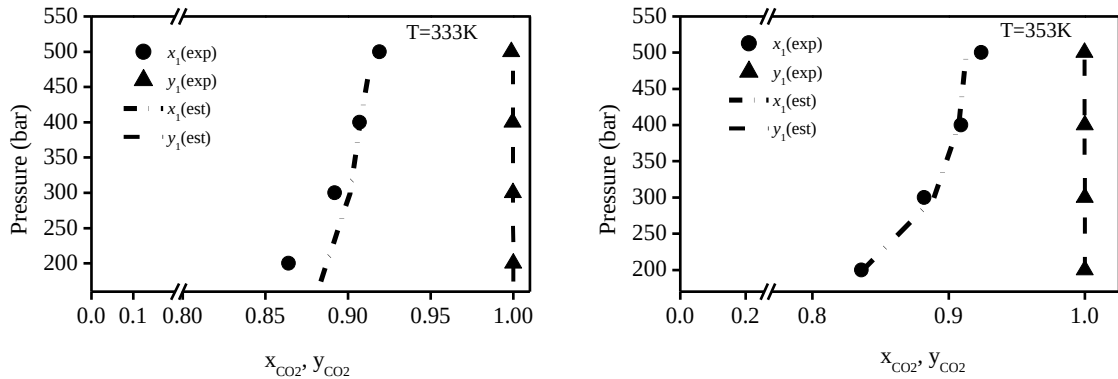


Figure 3.4 – Experimental and predicted phase equilibrium for the system triolein/carbon dioxide (Weber et al., 1999).

Table 3.6 presents the RK-Aspen EOS temperature independent binary interaction parameters adjusted in this work to experimental multicomponent vapour-liquid equilibrium data for the system olive oil/carbon dioxide described in table 3.2, represented in this work as the multicomponent model mixture triolein+squalene+oleic acid+CO₂. Table 3.6 presents too the root-mean-square deviation (RMSD) between the multicomponent experimental data and the calculated results for each phase. Table 3.7 presents the average absolute deviation (AAD)

between the experimental data for each compounds of olive oil model mixture and the calculated results.

In order to simulate the deacidification process with Aspen Hysys in the same experimental operating conditions described in the literature (Table 3.4) it was applied in this work another approach that consist to use the experimental multicomponent vapour-liquid equilibrium data for the system olive oil/carbon dioxide at 313 K with 2.9 and 7.6 wt% of FFA content together to compute the RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters.

Table 3.8 presents the RK-Aspen EOS temperature independent binary interaction parameters adjusted in this work to experimental multicomponent vapour-liquid equilibrium data for the system olive oil/carbon dioxide at 313 K with 2.9 and 7.6 wt% of FFA content together and the root-mean-square deviation (RMSD) between the multicomponent experimental data and the calculated results for each phase. Table 3.9 presents the average absolute deviation (AAD) between the experimental data for each compounds of olive oil model mixture and the calculated results. The results show that the RK-Aspen EOS was able to describe the multicomponent phase equilibra of olive oil/CO₂ system measured by Simões and Brunner (1996), with RMSD between 3E-07 to 0.0138 for liquid phase and between 0.0009 to 2E-04 for vapour phase, considering the system was represented by the multicomponent model mixture triolein+squalene+oleic acid+CO₂, and as our knowledge not regressed before as a multicomponent mixture.

Table 3.6 – Estimated RK-Aspen-EOS binary interaction parameters for multicomponent olive oil model system FFA (oleic acid) (1)/Triglyceride (triolein) (2)/Squalene (3)/CO₂ (4).

Parameters	1-2	1-3	1-4	2-3	2-4	3-4	RMSD_x	RMSD_y
<i>FFA wt % in feed = 2.9. T(K) = 313</i>								
<i>Ka0</i>	-1.44168	1.00000	-1.56772	-0.47399	0.08331	-0.54788	0.0014	2.0E-06
<i>Kb0</i>	0.94017	-0.12023	-2.27950	1.00000	0.26809	-0.52108		
<i>FFA wt % in feed = 2.9. T(K) = 323</i>								
<i>Ka0</i>	-1.78375	1.00000	-2.19466	-1.26916	0.06593	-0.90195	0.0017	2.8E-05
<i>Kb0</i>	1.97388	0.32731	-3.32627	-0.36925	0.31781	-0.87789		
<i>FFA wt % in feed = 5.2. T(K) = 338</i>								
<i>Ka0</i>	2.44416	-0.68874	2.65877	-0.07842	0.00445	0.40698	3.0E-07	2.0E-08
<i>Kb0</i>	2.16063	0.99919	1.77156	0.08648	0.37099	-1.22870		

Table 3.6 – Estimated RK-Aspen-EOS binary interaction parameters for multicomponent olive oil model system FFA (oleic acid) (1)/Triglyceride (triolein) (2)/Squalene (3)/CO₂ (4) (cont.).

<i>FFA wt % in feed = 5.2. T(K) = 353</i>								
<i>Ka0</i>	0.05504	0.13002	0.14571	0.16947	0.08930	0.43896	0.0058	7.4E-07
<i>Kb0</i>	0.12297	-0.66975	0.00107	-0.91096	0.18358	0.66131		
<i>FFA wt % in feed = 7.6. T(K) = 313</i>								
<i>Ka0</i>	-0.39597	0.95245	-0.41348	-0.40686	0.06993	-0.16959	0.0010	0.0002
<i>Kb0</i>	0.74176	-4.75749	-0.76430	0.70767	0.27402	0.22365		
<i>FFA wt % in feed = 15.3. T(K) = 338</i>								
<i>Ka0</i>	1.89568	0.99648	2.17462	0.31810	0.06235	-0.22787	0.0007	6.9E-05
<i>Kb0</i>	0.75657	0.51874	2.50669	0.92458	0.20835	0.54779		

Table 3.7 – Average absolute deviation (AAD) between the experimental data for each compounds of olive oil model mixture and the calculated results.

AAD									
<i>FFA wt % in feed</i>	<i>T (K)</i>	<i>x₁</i>	<i>x₂</i>	<i>x₃</i>	<i>x₄</i>	<i>y₁</i>	<i>y₂</i>	<i>y₃</i>	<i>y₄</i>
2.9	313	0.0062	0.1906	0.0017	0.1828	0.0000	0.0002	0.0000	0.0003
2.9	323	0.0164	0.2310	0.0028	0.2118	0.0020	0.0027	0.0006	0.0027
5.2	338	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5.2	353	0.0215	0.7240	0.0033	0.7082	0.0001	0.0001	0.0000	0.0001
7.6	313	0.0164	0.1274	0.0014	0.1097	0.0093	0.0225	0.0009	0.0324
15.3	338	0.0090	0.0908	0.0003	0.0816	0.0053	0.0059	0.0000	0.0112

Table 3.8 – Estimated RK-Aspen-EOS binary interaction parameters for multicomponent system FFA (oleic acid) (1)/Triglyceride (triolein) (2)/Squalene (3)/CO₂ (4).

<i>Parameters</i>	<i>1-2</i>	<i>1-3</i>	<i>1-4</i>	<i>2-3</i>	<i>2-4</i>	<i>3-4</i>	<i>RMSD_x</i>	<i>RMSD_y</i>
<i>FFA wt % in feed = 2.9 and 7.6; T(K) = 313</i>								
<i>Ka0</i>	-0.150477	-0.297646	-0.111520	-0.602362	0.074580	-0.802333	0.0138	0.0009
<i>Kb0</i>	0.286959	-0.614753	-0.372917	0.992085	0.127803	-0.803741		

Table 3.9 – Average absolute deviation (AAD) between the experimental data for each compounds of olive oil model mixture and the calculated results

FFA wt % in feed	T (K)	AAD							
		x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	y_3	y_4
2.9	313	0.0017	0.0221	0.0003	0.0206	3.0E-07	8.1E-07	8.1E-08	1.0E-06
7.6	313	0.0011	0.0147	0.0001	0.0135	3.4E-04	1.4E-03	2.2E-05	1.7E-03

The distribution coefficients (K_i) of each compounds of olive oil model mixture were obtained by the relationship between vapour/liquid compositions on a CO₂ weight fraction basis. Table 3.10 presents the experimental distribution coefficients of FFA (1), triglyceride (2), and squalene (3) and the estimated distribution coefficients computed using the binary interaction parameter presented in table 3.6. The results show the precision of RK-Aspen EOS to describe the system for all pressures, temperatures and FFA wt% in feed studied. The distribution coefficients described on a solvent free basis provide information about the phase in which the compounds are preferably enriched in the extract ($K_i > 1$) or in the raffinate ($K_i < 1$) column stream. Figures 3.5 to 3.7 show the distribution coefficients for each compounds of olive oil model mixture computed in CO₂ free basis. The results show that FFA for different wt% in feed and squalene are preferably enriched in the extract ($K_i > 1$) while the triolein is enriched in the raffinate ($K_i < 1$) column streams; at temperature constant the distribution coefficients of oleic acid and squalene decreases as pressure increases and as temperature increases from 328 to 353 K the distribution coefficients showed the same behavior.

Table 3.10 – Distribution coefficients of FFA (1), triglyceride (2), and squalene (3) on a weight fraction basis.

FFA wt % in feed/T(K)	P (bar)	$K_1 \times 10^2$		$K_2 \times 10^2$		$K_3 \times 10^2$	
		exp	est	exp	est	exp	est
2.9 / 313	138	1.09	1.08	0.09	0.09	1.71	1.71
	176	2.88	2.87	0.36	0.36	4.27	4.26
	208	4.01	4.01	0.52	0.52	4.75	4.73
	275	4.50	4.51	0.81	0.81	5.95	5.98
2.9 / 323	182	1.93	1.97	0.10	0.10	2.54	2.55
	206	2.68	2.83	0.25	0.25	4.03	4.30
	257	4.17	3.99	0.70	0.71	4.77	4.59

Table 3.10 – Distribution coefficients of FFA (1), triglyceride (2), and squalene (3) on a weight fraction basis (cont.)

5.2 / 338	190	1.08	1.08	0.08	0.08	1.26	1.26
	280	4.59	4.59	0.88	0.88	5.34	5.34
5.2 / 353	210	2.89	2.87	0.18	0.18	2.11	2.11
	260	4.76	4.80	0.44	0.44	3.07	3.10
	298	7.11	7.08	0.88	0.86	5.13	5.17
7.6 / 313	180	2.32	2.48	0.28	0.28	3.45	3.67
	208	3.33	3.04	0.57	0.54	4.06	3.83
	281	4.64	4.73	0.90	0.96	5.02	4.95
15.3 / 338	215	2.65	2.71	0.54	0.55	7.60	7.61
	259	2.67	2.60	1.08	1.07	5.16	5.17

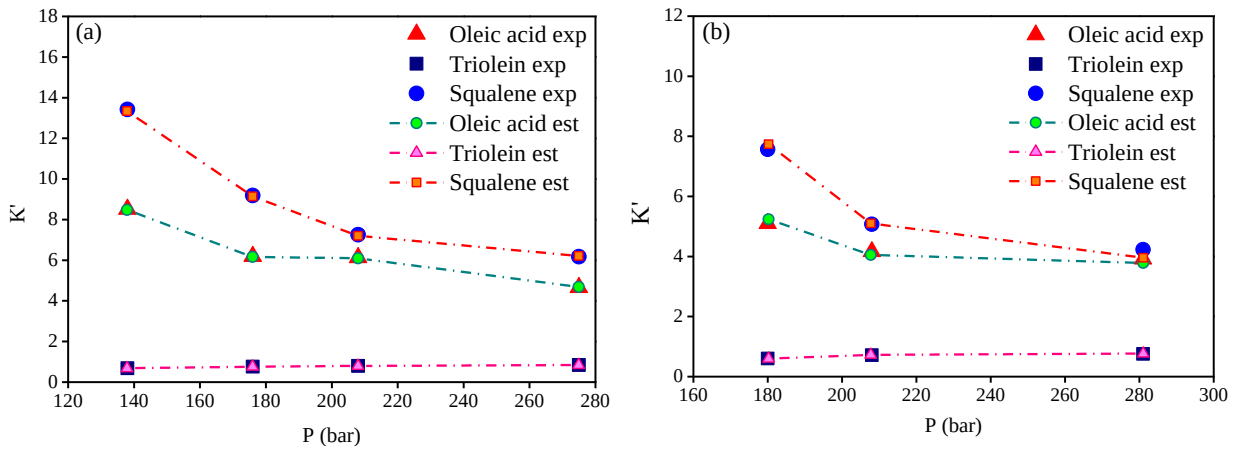


Figure 3.5 – Experimental and estimated distribution coefficients in carbon dioxide free basis at 313 K with (a) 2.9 and (b) 7.6 wt% of FFA.

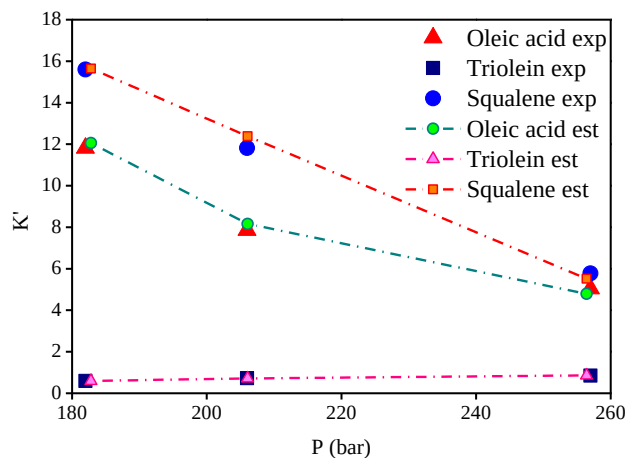


Figure 3.6 – Experimental and estimated distribution coefficients in carbon dioxide free basis at 323 K with 2.9 wt% of FFA.

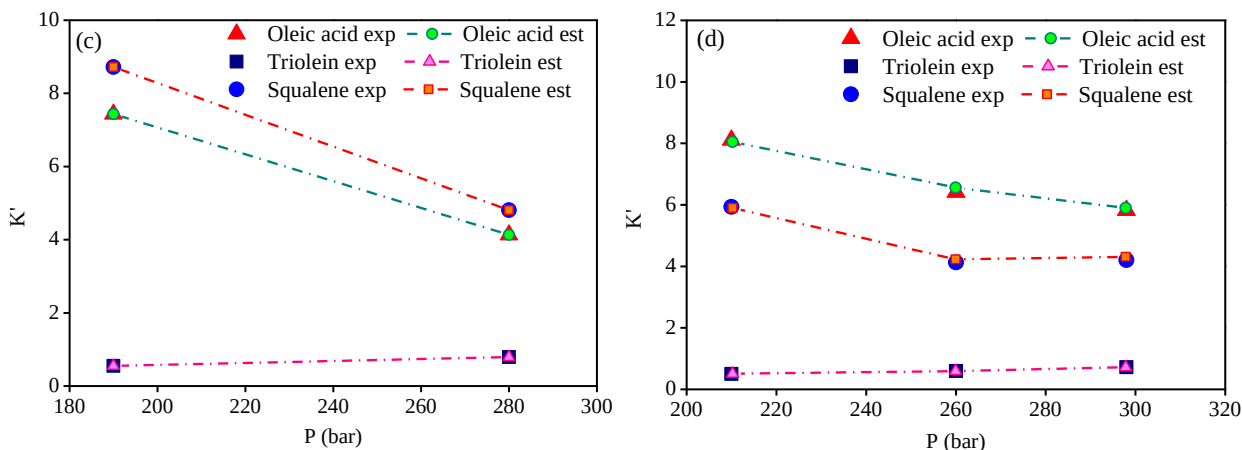


Figure 3.7 – Experimental and estimated distribution coefficients in carbon dioxide free basis at (a) 338 and (b) 353 K with 5.2 wt% of FFA.

3.4.2 Deacidification of olive oil model mixtures

The supercritical fluid fractionation (SFF)/deacidification of olive oil described as a model mixture (triolein+squalene+oleic acid), using carbon dioxide as solvent, was simulated with Aspen Hysys 8.6 in a multistage countercurrent absorber/stripping column with ten theoretical stages, numbered from top to bottom, for all operating conditions described in table 3.4. The RK-Aspen EOS with temperature-independent binary interaction parameters presented in tables 3.6 and 3.8 was used as fluid package. The process flowsheet is presented in figure 3.1.

Table 3.11 present the simulations results at 313 K, S/F=20 ratio with olive oil model mixture as feed, represented by triolein, 0.5 wt% of squalene and different FFA (oleic acid) concentration compared with the experimental multistage countercurrent SFF measured by Fornari et al (2008) and Vazquez et al (2009). These simulations were realized with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters (table 3.5), adjusted in this work to experimental binary vapour-liquid equilibrium data for the binary pairs of olive oil model mixture compound i /carbon dioxide. Table 3.12 present the simulation results at the same operating conditions described above but, it were realized with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters (table 3.8), adjusted in this work to experimental multicomponent vapour-liquid equilibrium data for the system olive oil/carbon dioxide at 313 K with 2.9 and 7.6 wt% of FFA content together.

All simulation results showed the same behavior of SFF of olive oil experiments related to the influence of pressure and FFA (oleic acid) concentration in the olive oil model

mixture feed on the raffinate yield, recovery of olive oil in raffinate, recovery of FFA in extract and FFA content in raffinate. The average absolute deviations (AAD) between the simulated SFF of oil model mixture and the experimental SFF of olive oil were 5.86% for the raffinate yield and 0.38 for the FFA content in raffinate stream to simulations presented in table 3.11 and 2.25% for the raffinate yield and 0.15 for the FFA content in raffinate stream to simulations presented in table 3.12. The recovery of FFA in extract stream increased with the pressure increases as the density of pure carbon dioxide increases and then the solvent power increases; but the recovery of olive oil in raffinate stream and consequently the yield of raffinate stream decreases indicating that an increases in pressure increases the losses of olive oil to extract stream, this behavior occurred for all concentration of FFA in olive oil feed used.

Table 3.11– SFF of olive oil model mixture at 313 K and S/F=20 ratio simulated with interaction parameters from table 3.5.

FFA in oil feed (wt%)	Extraction Pressure (bar)	% Yield raffinate/feed		FFA in raffinate (wt%)		Recovery of FFA in extract (%)	Recovery of olive oil in raffinate (%)
		Exp.	Simulated (This Work)	Exp.	Simulated (This Work)	Simulated (This Work)	
1	234	87.9	84.44	0.42	0.40	66.50	85.34
1	250	86.7	75.22	0.40	0.33	75.35	76.05
2.5	180	92.6	94.06	1.21	1.00	62.47	95.85
2.5	234	87.3	82.81	0.88	0.75	75.17	84.73
2.5	250	85.8	77.37	0.93	0.57	82.51	79.28
3	180	92.3	93.85	1.49	1.86	41.86	95.23
3	234	86.4	91.23	1.29	1.26	61.67	93.27
3	250	86.1	83.37	0.99	0.93	74.07	85.54
4	180	92.9	96.37	2.31	1.83	55.94	98.98
4	234	86.1	91.24	1.85	0.99	77.34	94.53
4	250	84.1	73.34	1.43	0.86	84.29	76.12

Table 3.12 – SFF of olive oil model mixture at 313 K and S/F=20 ratio simulated with interaction parameters from table 3.8

FFA in oil feed (wt%)	Extraction Pressure (bar)	% yield (raffinate/feed)		FFA in raffinate (wt%)		Recovery of FFA in extract (%)	Recovery of olive oil in raffinate (%)
		Exp.	Simulated (This Work)	Exp.	Simulated (This Work)	Simulated (This Work)	
3	234	86.4	87.82	1.29	1.16	66.14	89.72
3	250	86.1	82.86	0.99	0.97	73.29	84.79
4	234	86.1	89.90	1.85	1.55	65.21	92.58
4	250	84.1	83.54	1.43	1.28	73.21	86.28

The compositions profile of olive oil model mixture compounds through columns stages of the countercurrent SFF simulation process describing the mutual solubility, i.e. the olive oil dissolved in gaseous phase (loading of the gaseous phase) and the solvent dissolved in the liquid phase, were used to understand the behavior of the recovery of FFA in extract stream simultaneously to yield and residual FFA in raffinate stream. In this way it were used the pure carbon dioxide density instead pressure to the next discussion.

Figures 3.8 to 3.13 show the compositions profile of olive oil model mixture compounds through column stages of the countercurrent SFF simulation at 313 K and 234 bar ($\rho_{CO_2}=868,78 \text{ kg/m}^3$) with 3 wt% of FFA in oil feed, and at 250 bar ($\rho_{CO_2}=880,15 \text{ kg/m}^3$) with 3 and 4 wt% of FFA, to the same S/F=20. It was observed in figure 3.8 a higher amount of triolein dissolved in the gaseous phase at the stage 10, as CO_2 enter at the bottom of the column corresponding the first contact of the CO_2 with the liquid phase; as the CO_2 flow along the column the gas loading is changing and the selectivity increases towards the oleic acid (figure 3.9), the same behavior was observed with the multicomponent experimental phase equilibria by Simões and Brunner (1996). The olive oil model mixture was feed at the top of the column (figure 3.9) showing higher solubility of the oleic acid in the liquid phase decreasing as liquid phase flow to the bottom of the column.

Figures 3.10 and 3.11 show the compositions profile of olive oil model mixture compounds through columns stages of the countercurrent SFF simulation at 313 K and 250 bar ($\rho_{CO_2}=880,15 \text{ kg/m}^3$) with 3 wt% of FFA, with a carbon dioxide density higher than the composition profile showed in figures 3.8 and 3.9. The increasing of the capacity of the CO_2 with the increasing the density decreases the selectivity to oleic acid producing the enrichment

of triolein in gas phase (figure 3.10) along the column and then triolein was distributed to both phase lowering the yield of the raffinate stream.

Figures 3.12 and 3.13 show the compositions profile of olive oil model mixture compounds through columns stages of the countercurrent SFF simulation at the same conditions ($\rho_{CO_2}=880,15 \text{ kg/m}^3$) of the figures 3.10 and 3.11 but at higher oleic acid (4wt%) in feed oil. The results show the highest recovery of the oleic acid to the extract stream but the highest lost of triolein to extract stream was reached for all operating conditions described in table 3.11. As shown in figure 3.13 the enrichment of oleic acid and triolein in gaseous phase begin in stage 5 and as the gaseous phase flow to the top of the column the gaseous loading keeps constant, on the other hand the highest content of oleic in the feed increases its enrichment in the liquid phase along the column.

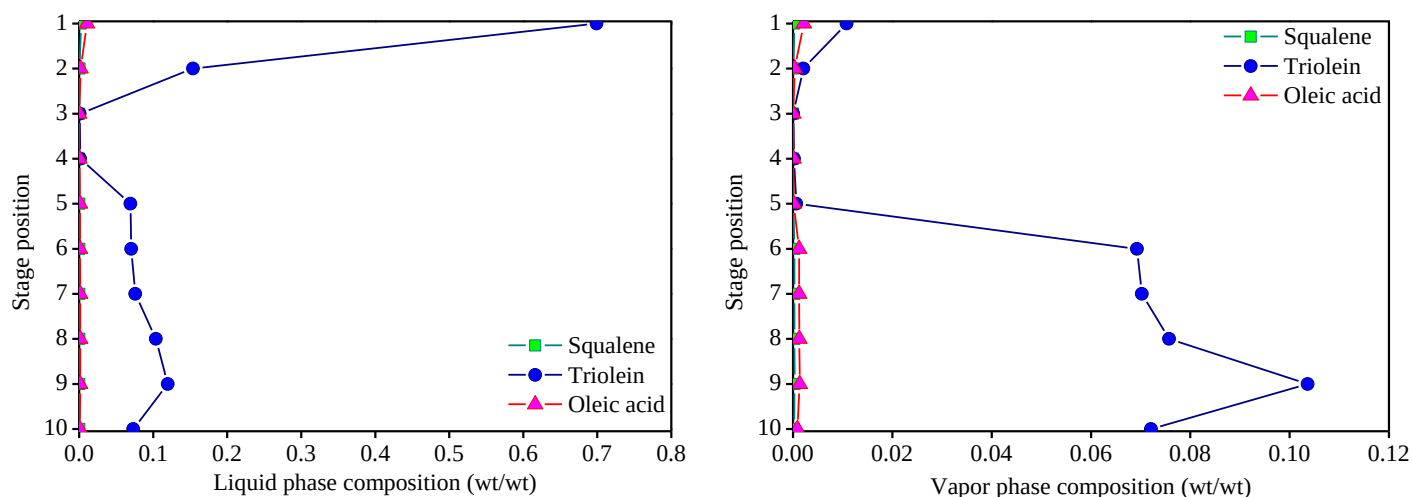


Figure 3.8 – Olive oil model mixture composition profile through SFF column at 234 bar, 313 K, S/F=20 and 3%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.

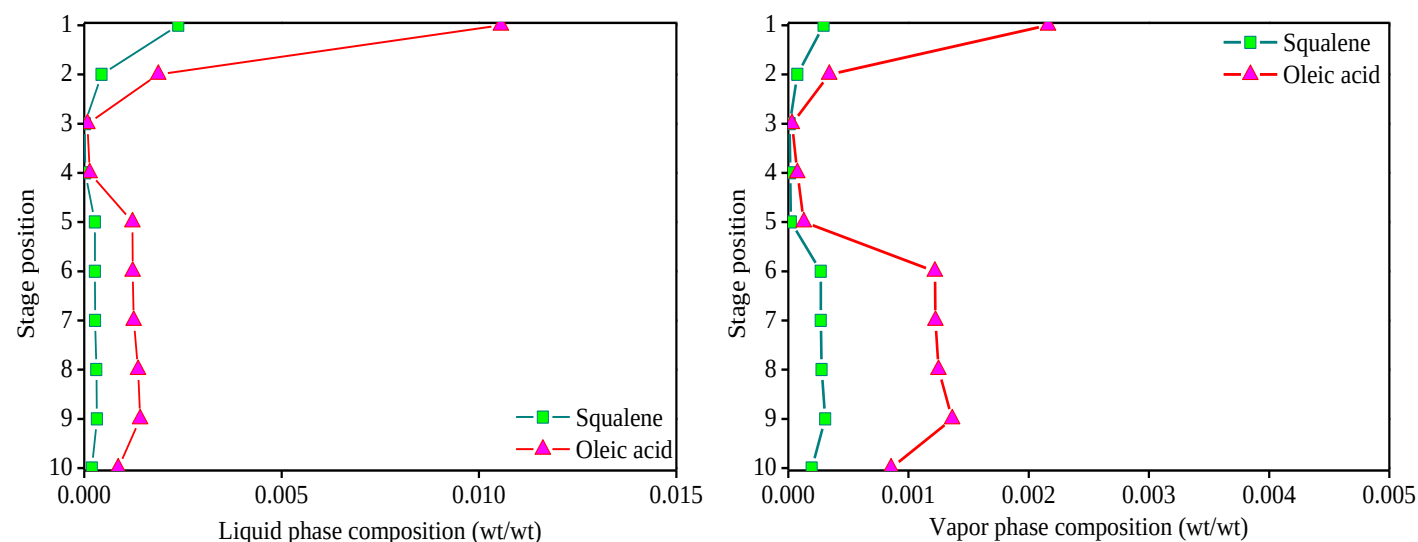


Figure 3.9 – Olive oil model mixture composition profile (without plot triolein) through SFF column at 234 bar, 313 K, S/F=20 and 3%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.

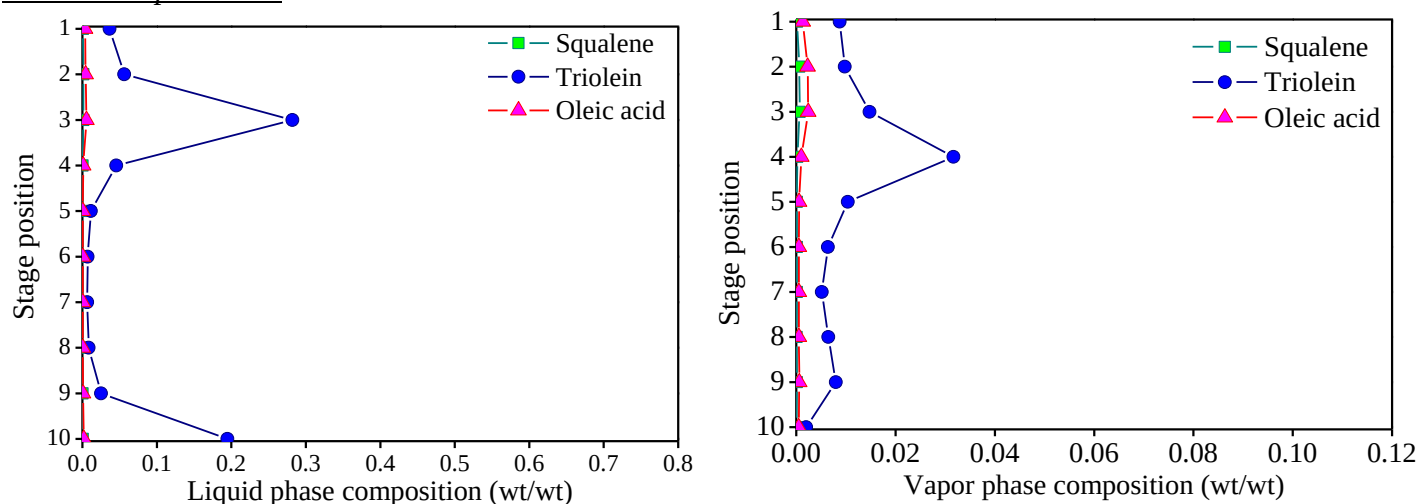


Figure 3.10 – Olive oil model mixture composition profile through SFF column at 250 bar, 313 K, S/F=20 and 3%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.

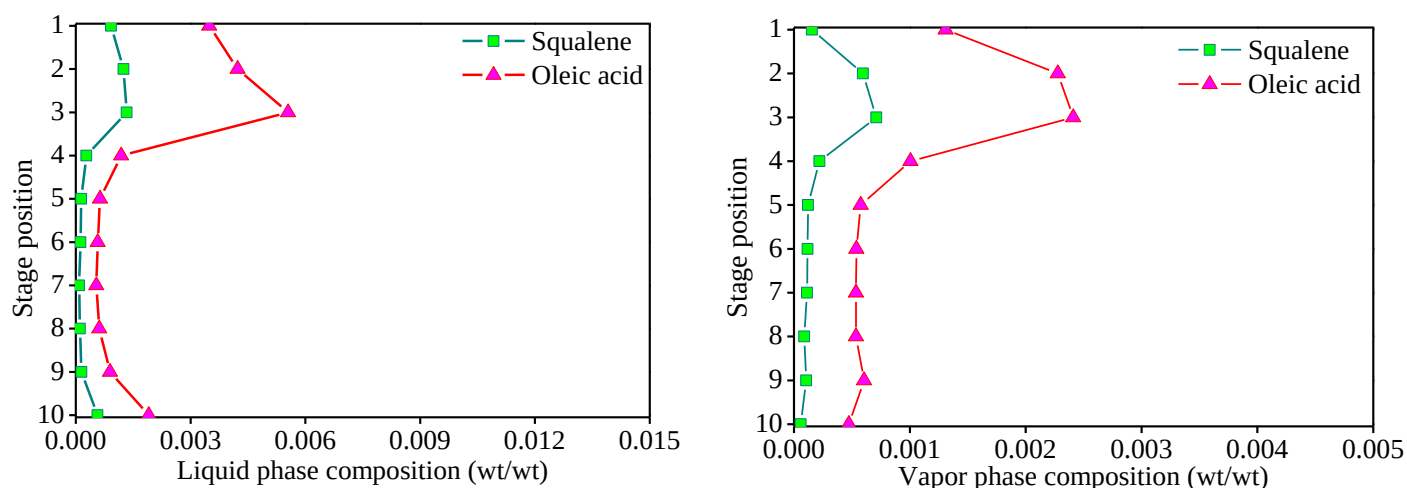


Figure 3.11 – Olive oil model mixture composition profile (without plot triolein) through SFF column at 250 bar, 313 K, S/F=20 and 3%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.

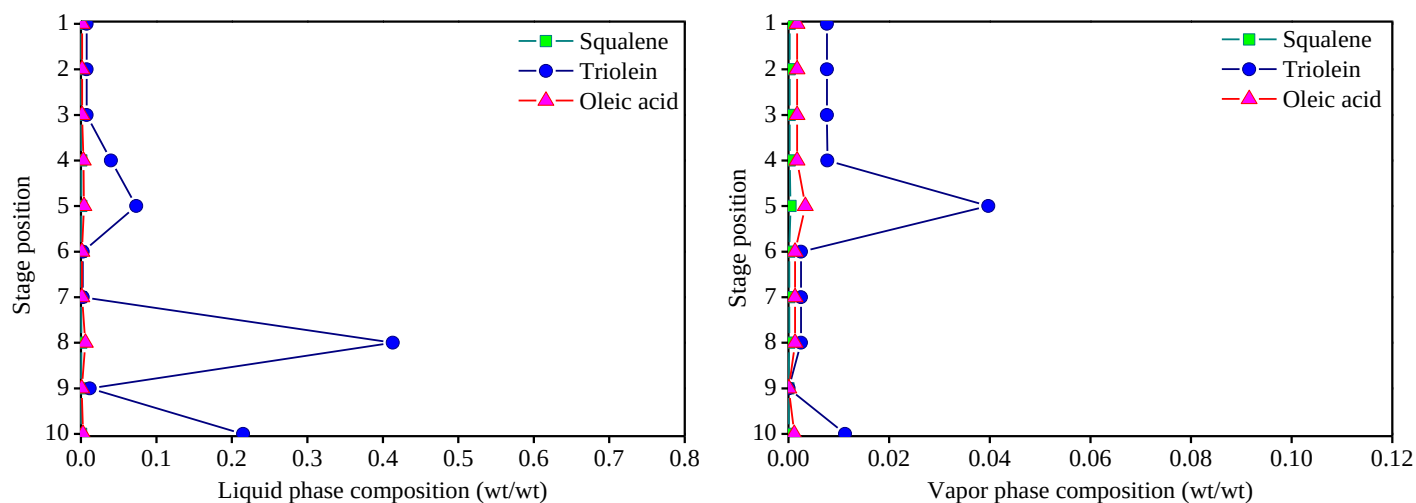


Figure 3.12 – Olive oil model mixture composition profile through SFF column at 250 bar, 313 K, S/F=20 and 4%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.

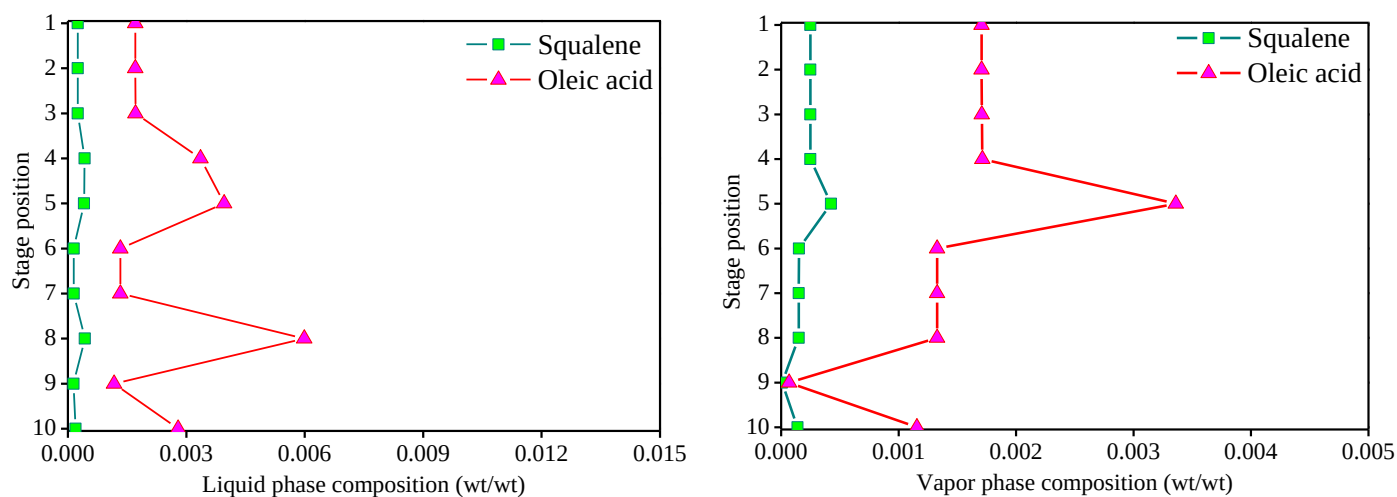


Figure 3.13 – Olive oil model mixture composition profile (without plot triolein) through SFF column at 250bar, 313 K, S/F=20 and 4%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.

Table 3.13 presents the simulations results at 333 K, and pressures at 200 bar ($\rho_{CO_2}=724,63 \text{ kg/m}^3$) and 260 bar ($\rho_{CO_2}=797 \text{ kg/m}^3$) for different S/F ratios, with a model mixture as feed, represented by triolein, 4 wt% of oleic acid and 0.5 wt% of squalene. These simulations were realized with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters (table 3.8), adjusted in this work to experimental multicomponent vapour-liquid equilibrium data.

All simulations showed the same behavior of SFF of rapeseed oil experimental measured described by Zacchi et al. (2008) and plotted as FFA (oleic acid) in raffinate versus CO_2 mass flow and yield (raffinate/feed) versus CO_2 mass flow. The results obtained at the highest pressure (260 bar) produced an increase of the FFA recovery in the extract stream but decreases the yield of the raffinate for all S/F ratio simulated, because the density and the solvent power of CO_2 increases reducing its selectivity; an increases in S/F, at the same pressure and temperature, increases the recovery of FFA in extract stream decreasing the recovery of rapeseed model mixture, that is, increasing the losses of neutral oil.

Figures 3.14 to 3.16 show the compositions profile of rapeseed oil model mixture compounds through columns stages of the countercurrent SFF simulation. It was observed that as S/F increases a lower amount of triolein was dissolved in the gaseous phase at the stage 10, as CO_2 enter at the bottom of the column corresponding the first contact of the CO_2 with the liquid phase. In the contrast as rapeseed oil model mixture was feed at the top of the column, as S/F increases the oleic acid showed lower solubility in the liquid phase increasing as liquid flow to the bottom of the column (figures 3.17 to 3.19).

Table 3.13 – SFF of olive oil model mixture at 60 °C simulated with interaction parameters from table 3.8

P (bar)	T (°C)	S/F	% Recovery Acid in extract	% yield*	FFA content in raffinate (wt%)	% Vegetable oil recovery in raffinate
200	60	28.34	80.55	78.48	0.99	81.21
200	60	30.25	89.87	74.46	0.54	77.36
200	60	33.49	90.71	61.40	0.61	63.87
260	60	20.64	88.14	77.98	0.61	81.06
260	60	28.34	92.45	61.36	0.48	63.88
260	60	32.38	97.53	53.21	0.19	55.44

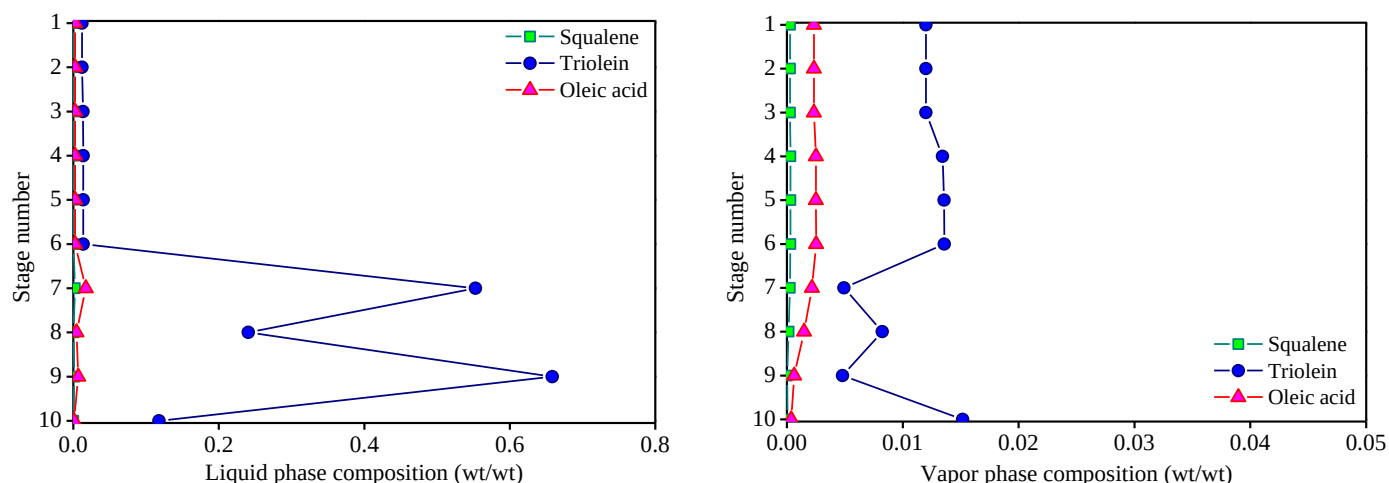


Figure 3.14 – Olive oil model mixture composition profile through SFF column at 260 bar, 333 K, S/F=20.64, 4%wt of FFA and 0.5 wt% of squalene in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.

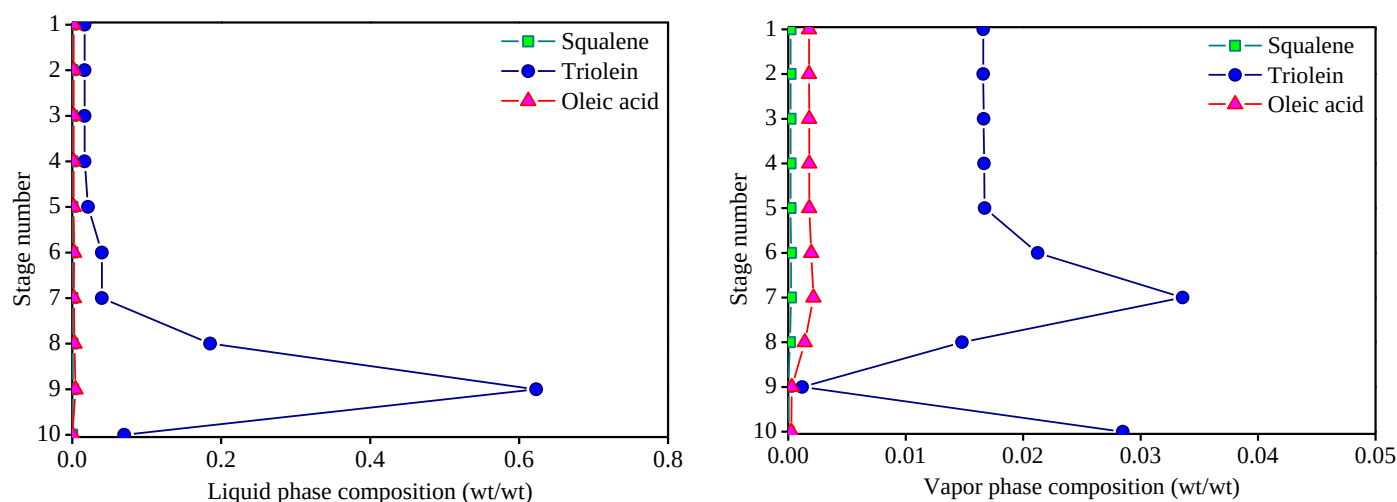


Figure 3.15 – Olive oil model mixture composition profile through SFF column at 260 bar, 333 K, S/F=28.34, 4%wt of FFA and 0.5 wt% of squalene in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.

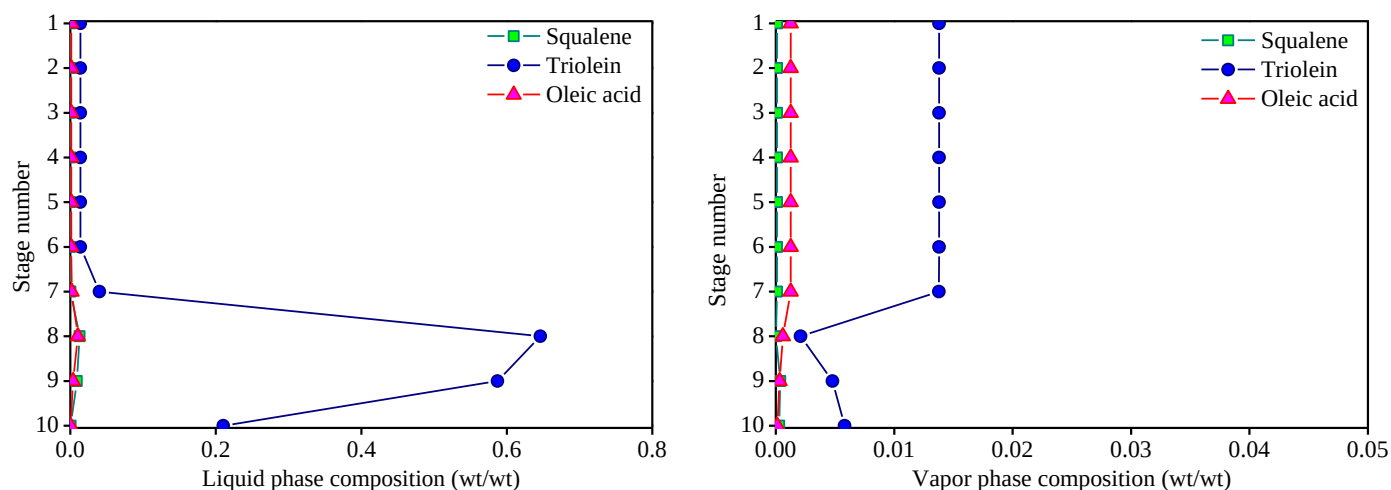


Figure 3.16 – Olive oil model mixture composition profile through SFF column at 260 bar, 333 K , S/F=32.38, 4%wt of FFA and 0.5 wt% of squalene in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.

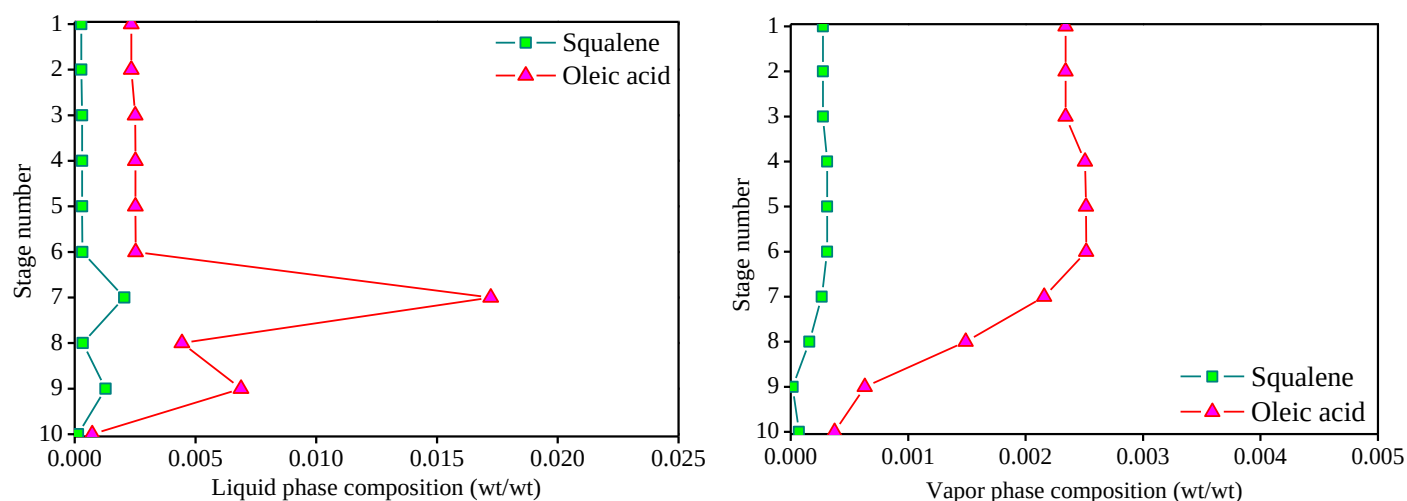


Figure 3.17 – Olive oil model mixture composition profile (without plot triolein) through SFF column at 260 bar, 333 K, S/F=20.64 and 4%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.

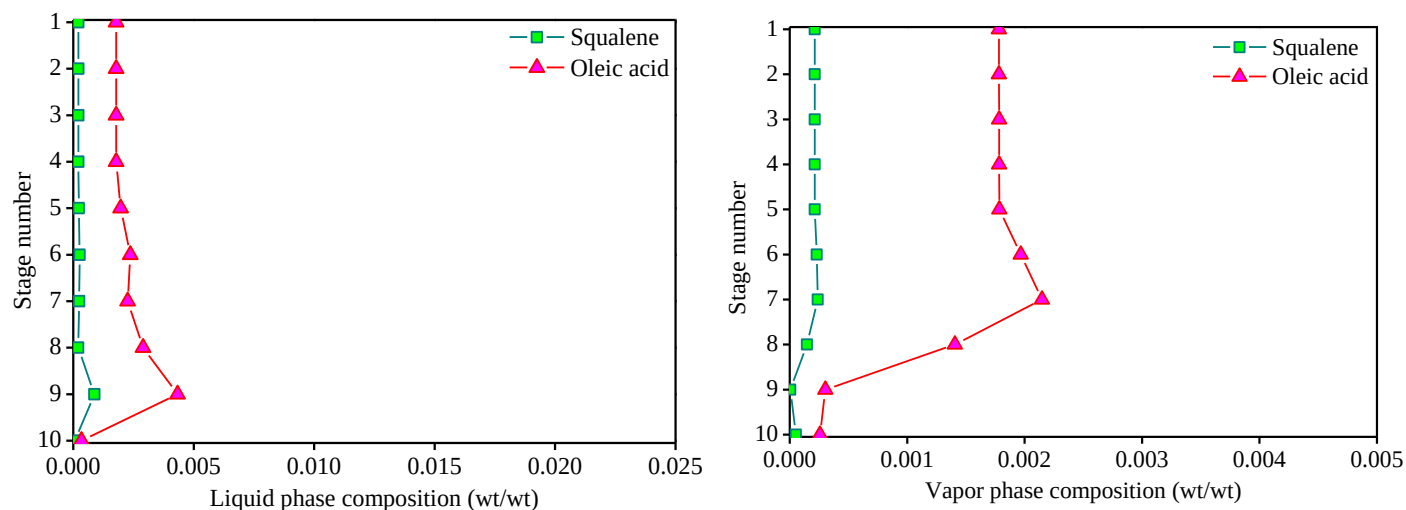


Figure 3.18 – Olive oil model mixture composition profile (without plot triolein) through SFF column at 260 bar, 333 K, S/F=28.34 and 4%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.

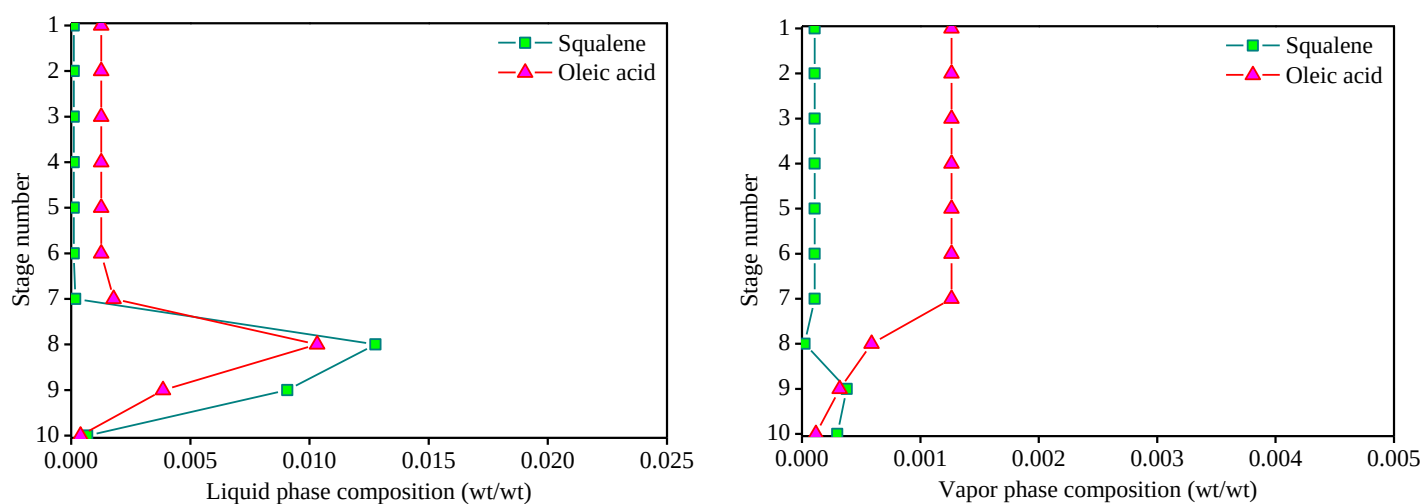


Figure 3.19 – Olive oil model mixture composition profile (without plot triolein) through SFF column at 260 bar, 333 K, S/F=32.38 and 4%wt of FFA in oil feed simulated with RK-Aspen EOS temperature-independent binary interaction parameters from table 3.8.

3.5 CONCLUSION

The purpose of this work was to apply the simulator Aspen Hysys 8.6 to describe the vegetable oil deacidification by supercritical fluid fractionation (SFF) process using carbon dioxide as solvent. The SFF simulations were realized by selecting the multistage countercurrent absorber/stripping unit operation column with ten theoretical stages numbered from top to bottom. The Redlich-Kwong Aspen (RK-Aspen) equation of state (EOS) was used as the thermodynamic fluid package. The olive oil model mixtures consisted by triolein with 0.5 wt% of squalene and different contents of free oleic acid as feed stream and pure carbon dioxide as solvent stream were used as input data. The SFF steady state simulations were compared to the experimental measures in stripping columns published in the literature.

The RK-Aspen temperature-independent binary interaction parameters were obtained, using the Aspen Properties computational package from Aspen Plus 8.6, by fitting the experimental phase equilibrium data from the literature of binary systems olive oil compound *i*/carbon dioxide and the multicomponent system triolein+squalene+oleic acid/carbon dioxide. The regressions show that RK-Aspen model was able to describe the high pressures experimental phase equilibrium data for all systems studied with AAD for binary systems between 0.02% to 1.99% to liquid phase and between 0.01% to 0.67% to vapour phase; for multicomponent systems with each FFA wt% in feed with RMSD between 3.0E-05% to 0.58% to liquid phase and between 2.0E-06% to 0.02% to vapor phase and for multicomponent systems with 2.9 and 7.6 wt% of FFA in feed together with RMSD 1.38% to liquid phase and 0.09% to vapor phase.

The average absolute deviations (AAD) between the simulated SFF of olive oil model mixture and the experimental SFF of olive oil in a stripping column, at 313 K, S/F=20, different pressures and FFA content in the feed, were 5.86% to the raffinate yield and 0.38 to the FFA content in the raffinate stream for the simulations using RK-Aspen temperature-independent binary interaction parameters obtained by regression of experimental phase equilibrium data of binary systems olive oil compound *i*/carbon dioxide and 2.25% to the raffinate yield and 0.15 to the FFA content in raffinate stream for the simulations using RK-Aspen temperature-independent binary interaction parameters obtained by regression of experimental phase equilibrium data of multicomponent systems with 2.9 and 7.6 wt% of FFA in feed together.

All simulation results showed the same behavior of SFF of olive oil obtained experimentally according to parameters that influence the process performance, that is the influence of pressure and concentration of FFA (oleic acid) in the olive oil model mixture feed on the raffinate yield, recovery of olive oil in raffinate, recovery of FFA in extract and FFA content in raffinate. The recovery of FFA in extract stream increased with the increases of the pressure as the density of pure carbon dioxide increases and then the solvent power increases; but the recovery of olive oil in raffinate stream and consequently the yield of raffinate stream decreases indicating that an increases in pressure increases the losses of olive oil to extract stream, this behavior occurred for all concentration of FFA in olive oil feed used.

The simulations results at 333 K, and pressures 200 and 260 bar for different S/F ratios, with the same model mixture as feed, showed the same behavior of SFF of rapeseed oil experimental measured described in the literature; at the highest pressure (260 bar) occurred an increase of the FFA recovery in the extract stream but decreases the yield of the raffinate for all S/F ratio simulated, because the density and the solvent power of CO₂ increases reducing its selectivity; an increases in S/F, at the same pressure and temperature, increases the recovery of FFA in extract stream decreasing the recovery of rapeseed model mixture, that is, increasing the losses of neutral oil.

The methodology described in this work applying the steady state simulation with Aspen Hysys to describe the supercritical fluid fractionation (SFF) process using a stripping column contribute to determine the optimum operating conditions diminishing the experimental measured in pilot columns, that are expensive and time consuming. The composition profile scenarios elucidate the behavior of the mutual solubility showing how the gas and liquid phase flows through column stages confirming the influence of the carbon dioxide density to its capacity and selectivity between the compounds of model mixture. Additionally, much more information can be obtained from the simulation results than that described in this work, considering the energy balance were obtained simultaneously and could be applied to compute the cost of carbon dioxide recycle.

Acknowledgement

E.C. Costa, F.F.M. Azevedo, M.P. Silva wish to acknowledge CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel Superior) for the scholarship. The authors would like to thank the CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-486780/2012-0) for the financial support.

3.6 REFERENCES

C. Tiegs, V. Riha, G. Brunner, K. Steiner, Separation of Multicomponent Mixtures of Fatty Acid Ethyl Esters from Fishoil by Countercurrent SFE. *High Pressure, Chem. Eng.* (1996) 291–296.

E.J. Hernandez, F.J. Senoráns, G. Reglero, T. Fornari, High-Pressure Phase Equilibria of Squalene + Carbon Dioxide : New Data and Thermodynamic Modeling, *J. Chem. Eng. Data.* 55 (2010) 3606–3611. doi:10.1021/je1001939.

G. Brunner, C. Saure, D. Buss, Phase Equilibrium of Hydrogen, Carbon Dioxide, Squalene, and Squalane Phase Equilibrium of Hydrogen, Carbon Dioxide, Squalene, and Squalane, 54 (2009) 1598–1609.

G. Brunner, N.T. MacHado, Process design methodology for fractionation of fatty acids from palm fatty acid distillates in countercurrent packed columns with supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids.* 66 (2012) 96–110. doi:10.1016/j.supflu.2012.02.012.

K. Gast, M. Jungfer, C. Saure, G. Brunner, Purification of tocochromanols from edible oil, *J. Supercrit. Fluids.* 34 (2005) 17–25. doi:10.1016/j.supflu.2004.09.003.

L. Fiori, M. Manfrini, D. Castello, Supercritical CO₂ fractionation of omega-3 lipids from fish by-products: Plant and process design, modeling, economic feasibility, *Food Bioprod. Process.* 92 (2014) 120–132. doi:10.1016/j.fbp.2014.01.001.

L. Vázquez, A.M. Hurtado-Benavides, G. Reglero, T. Fornari, E. Ibez, F.J. Senorans, Deacidification of olive oil by countercurrent supercritical carbon dioxide extraction: Experimental and thermodynamic modeling, *J. Food Eng.* 90 (2009) 463–470. doi:10.1016/j.jfoodeng.2008.07.012.

L. Vázquez, C.F. Torres, T. Fornari, N. Grigelmo, F.J. Señoráns, G. Reglero, Supercritical fluid extraction of minor lipids from pretreated sunflower oil deodorizer distillates, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108 (2006) 659–665. doi:10.1002/ejlt.200600035.

L. Vazquez, T. Fornari, F.J. Senorans, G. Reglero, C.F. Torres, Supercritical carbon dioxide fractionation of nonesterified alkoxyglycerols obtained from shark liver oil, *J. Agric. Food Chem.* 56 (2008) 1078–1083. doi:10.1021/jf0720842.

M. Zou, Z.R. Yu, P. Kashulines, S.S.H. Rizvi, J. a. Zollweg, Fluid-Liquid phase equilibria of fatty acids and fatty acid methyl esters in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 3 (1990) 23–28. doi:10.1016/0896-8446(90)90046-O.

P. Bondioli, C. Mariani, A. Lanzani, E. Fedeli, A. Müller, Squalen recovery from olive oil deodorizer distillates, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 70 (1993) 763–776.

P. Zacchi, S.C. Bastida, P. Jaeger, M.J. Cocero, R. Eggers, Countercurrent de-acidification of vegetable oils using supercritical CO₂: Holdup and RTD experiments, *J. Supercrit. Fluids*. 45 (2008) 238–244. doi:10.1016/j.supflu.2008.02.005.

P.C. Simões, G. Brunner, Multicomponent phase equilibria of an extra-virgin olive oil in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*. 9 (1996) 75–81. doi:10.1016/S0896-8446(96)90001-7.

R. Bharath, H. Inomata, T. Adschiri, K. Arai, Phase equilibrium study for the separation and fractionation of fatty oil components using supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilib.* 81 (1992) 307–320.

R. Ruivo, R. Couto, P.C. Simões, Supercritical carbon dioxide fractionation of the model mixture squalene/oleic acid in a membrane contactor, *Sep. Purif. Technol.* 59 (2008) 231–237. doi:10.1016/j.seppur.2007.06.012.

T. Fornari, E.J. Hernández, G. Reglero, Solubility of supercritical gases in organic liquids, *J. Supercrit. Fluids*. 51 (2009) 115–122. doi:10.1016/j.supflu.2009.08.015.

T. Fornari, L. Vázquez, C.F. Torres, E. Ibañez, F.J. Señoráns, G. Reglero, Countercurrent supercritical fluid extraction of different lipid-type materials: Experimental and thermodynamic modeling, *J. Supercrit. Fluids*. 45 (2008) 206–212. doi:10.1016/j.supflu.2008.03.001.

U. Fleck, C. Tiegs, G. Brunner, Fractionation of fatty acid ethyl esters by supercritical CO₂: high separation efficiency using an automated countercurrent column, *J. Supercrit. Fluids*. 14 (1998) 67–74. doi:10.1016/S0896-8446(98)00100-4.

V. Riha, G. Brunner, Phase equilibrium of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*. 15 (1999) 33–50. doi:10.1016/S0896-8446(98)00130-2.

W. Weber, S. Petkov, G. Brunner, Vapor–liquid-equilibria and calculations using the Redlich–Kwong–Aspen-equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO₂ and propane, *Fluid Phase Equilib.* 158–160 (1999) 695–706. doi:10.1016/S0378-3812(99)00114-4.

Z. A. Manan, L.C. Siang, A.N. Mustapa, Development of a New Process for Palm Oil Refining Based on Supercritical Fluid Extraction Technology, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 5420–5426. doi:10.1021/ie801735y.

Capítulo 4

Predicted Hydrocarbons Thermophysical Properties of Organic Liquid Products from Thermal Catalytic Cracking of Vegetables Oils

Elinéia Castro Costa, Eduardo Ortiz Menezes, João Vitor Monteiro Lopes, Nélío T. Machado,
Marilena Emmi Araújo

Abstract

In this work the ability of several group contribution methods were evaluated to predict the critical properties and acentric factor of hydrocarbons related compounds of the organic liquid product (OLP) obtained from the vegetable oils thermal and catalytic cracking. For n-alkanes, the methods of Marrero-Gani were selected for the prediction of the critical properties and Han-Peng for the prediction of acentric factor. For alkenes, the method of Marrero-Gani was chosen for the prediction of the critical and boiling temperatures, Marrero-Pardillo for critical pressure and critical volume and Han-Peng for the prediction of acentric factor. For unsubstituted cyclic hydrocarbons the method of Constantinou-Gani was selected for the prediction of boiling temperature, Marrero-Gani for critical temperature, Joback for critical pressure and critical volume and the indirect method of Vetere for acentric factor. For substituted cyclic hydrocarbons the method of Constantinou-Gani was selected for the prediction of boiling temperature and critical pressure, Marrero-Gani for critical temperature and critical volume and the indirect method of Vetere for acentric factor. For aromatic hydrocarbon the method of Joback was chosen for the prediction of boiling temperature, Constantinou-Gani for critical temperature and critical volume, Marrero-Gani for critical pressure and the indirect method of Vetere for acentric factor.

Keywords:

4.1 INTRODUCTION

One of the main advantages of the use of vegetable oils as alternative to fossil fuels comes from its renewable quality. However, the use of these oils *in natura* as fuels is limited by some of its physical properties as: low volatility, high viscosity as well as polyunsaturated nature [1-3]. Among the technology developed to fit the vegetable oils properties for fuels applications, by chemical transformation, the highlight is given to the thermal catalytic cracking.

In the cracking process, heat causes the carbonic chains of oil or fat molecules to break resulting in a mixture of hydrocarbons and few oxygenated compounds, like esters, carboxylic acids, aldehydes and others [4,5].

The chief problem verified in the cracking of vegetable oils is the presence of carboxylic acids, which causes high acidity levels in the obtained organic liquid product (OLP). Therefore, study of deacidification processes that aim higher quality control of the desired product becomes obligatory, including the application of computational techniques, for example the use of process simulators. In this context, studies that involve the characterization of the OLP become advantageous, as the knowing of physical and thermodynamic properties are necessary to perform the simulation of chemical processes,

since the majority of thermodynamic models employed in simulations requires such data, which are not always available in the simulators database.

This work consists in the evaluation of methods to estimate thermophysical properties, as well as the development of a database of such information for the chemicals present in the organic liquid product produced by thermal catalytic cracking of vegetable oils.

4.2 METHODS

4.2.1 Methodologies for estimation of thermophysical properties of the main hydrocarbons presents in the OLP.

This work evaluated methods for estimation of thermophysical properties for some of the main components present in the OLP produced by cracking of vegetable oils.

Predictive methods were selected taking into account their applicability to the chemical structure and ease of use, including effects of the molecular weight of hydrocarbons. To comparison and evaluation, experimental data of normal boiling point and critical properties from Yaws [6], and vapor pressure data from Boublik [7], were used.

As mentioned by Maher e Bressler [8] the difference in the final product distribution resulting from the cracking process is highly dependent on some reaction parameters such as, reactor type, residence time, feed composition, reaction temperature, along with the procedures and techniques used. During the cracking process of vegetable oil, a few oxygenated compounds were verified in the liquid product, compounds like esters, carboxylic acids, and hydrocarbons that are commonly classified as normal paraffin, cyclic and normal olefin, and aromatics [8,9], also present in petroleum. The percentage that these hydrocarbons occur, as well as the size of the molecules they are made of, depends on the factors previously cited, for example the triglycerides present in the oil.

Based on the observations described above and on data of the composition of OLP from vegetable oil [9-14], experimental data of critical properties available in the literature were selected to the following hydrocarbon functions: normal alkanes from C₂-C₃₀, cyclic from C₃-C₁₇, alkenes with only one unsaturation C₄-C₂₀ and aromatics from C₆-C₁₅.

4.2.2 Methods Selected to Predict Tb, Tc, Pc, Vc.

The predictive methods by Joback and Reid [15], Constantinou and Gani [16], Marrero-Marejón and Pardillo-Fontdevila [17] and Marrero & Gani [18] were utilized to estimate the normal boiling temperature and critical properties of the components present in the OLP. Table 4.1 presents the proposed equations for each method to calculate the properties.

Table 4.1 – Equations used by the group contribution methods.

Constantinou-Gani [16]	Marrero-Gani [18]
$T_b = 204.359 \ln \left[\sum_i N_i(T_{b1i}) + W \sum_j M_j(T_{b2j}) \right]$	$T_b = 222.543 \ln \left(\sum_i N_i T_{b1i} + \sum_j M_j T_{b2j} + \sum_k O_k T_{b3k} \right)$
$T_c = 181.128 \ln \left(\sum_i N_i T_{c1i} + W \sum_j M_j T_{c2j} \right)$	$T_c = 231.239 \ln \left(\sum_i N_i T_{c1i} + \sum_j M_j T_{c2j} + \sum_k O_k T_{c3k} \right)$
$(P_c - 1.3705)^{-0.5} - 0.10022 = \sum_i N_i p_{c1i} + \sum_j M_j p_{c2j}$	$(P_c - 5.9827)^{-0.5} - 0.108998 = \sum_i N_i P_{c1i} + \sum_j M_j P_{c2j} + \sum_k O_k P_{c3k}$
$V_c + 0.00435 = \sum_i N_i v_{c1i} + \sum_j M_j v_{c2j}$	$V_c - 7.95 = \sum_i N_i V_{c1i} + \sum_j M_j V_{c2j} + \sum_k O_k V_{c3k}$
Joback [15]	Marrero-Pardillo [17]
$T_b = 198.2 + \sum n_i T_{bi}$	$T_b = 204.66 + \Sigma$
$T_c = T_b \left[0.584 + 0.965 \left(\sum n_i T_{ci} \right) - \left(\sum n_j T_{cj} \right)^2 \right]^{-1}$	$T_c = T_b / [0.5851 - 0.9286 \Sigma - \Sigma^2]$
$P_c = \left(0.113 + 0.0032 n_A - \sum n_i P_{ci} \right)^{-2}$	$P_c = (0.1285 - 0.0059 n_A - \Sigma)^{-2}$
$V_c = 17.5 + \Sigma$	$V_c = 25.1 + \Sigma$

Constantinou and Gani method [16] is based exclusively on the molecular structure of the compounds and it is applied in two levels: the first level treat simple functional groups, also called first order group, and the second treats the second order groups, formed by blocks of first order groups. In the equations (Table 4.1) T_{b1i} , T_{c1i} , P_{c1i} e V_{c1i} , represent the group contribution of first order for the corresponding properties and, N_i how many times that the group i occur in the molecule. In a similar way, T_{b2j} , T_{c2j} , P_{c2j} e V_{c2j} represents the group contributions of second order. Marrero and Gani [18] proposed a method analogous to the

Constantinou and Gani [16], in which a group contribution of third order is added, where T_{b3k} , T_{c3k} , P_{c3k} e V_{c3k} represent these contributions.

Joback and Reid [15] proposed a method to estimate the value T_b and the critical properties using group contribution, where Σ symbolizes the sum of contribution of each group corresponding to the parts of the molecule. To calculate the critical temperature (T_c) Joback and Reid [15] suggested a method dependent on the normal boiling point. In its equations (Table 4.1), n_i means the number of contributions, while T_{ci} is the contribution value. To calculate the critical pressure, Joback and Reid [15] also take into account the number of atoms in the molecule. The term n_A in the corresponding equation specifies the quantity of atoms in the molecule, P_{ci} and n_i represent the contribution and how many times the I group occur in the molecule, respectively.

Marrero-Pardillo [17] proposed a technique to predict the boiling point and critical properties of pure organic compounds that utilizes a novel structural approach, this methodology utilizes the interactions between the groups of charges in the molecule instead of the simple group contribution. To estimate the critical pressure, and likewise the method of Joback and Reid [15] the method of Marrero-Pardillo [17] also take into account the number of atoms in the molecule.

4.2.3 Methods Selected to Estimate the Acentric Factor

The evaluation of methods to predict the acentric factor included group contribution methods to estimate the acentric factor directly as the one described by Costantinou et al. [19] e Han and Peng [20]; and an indirect method in which the acentric factor is calculated using its definition parting from vapor pressure data, based on Araújo and Meireles [21]. In this case, the correlation by Vetere [22] were used, that turns possible to estimate the vapor pressure from the molecular structure of a pure substance. Experimental values of acentric factor were obtained as the following:

Calculated using experimental data of critical properties, and experimental data of vapor pressure at $Tr=0.7$ [23];

Computed using experimental values of critical properties and vapor pressure data at $Tr=0.7$, calculated using Wagner's equation [24] with parameters obtained from experimental data fitting.

4.2.4 Analysis Parameters

The same criteria used by Melo et al. [25] and Araújo and Meireles [21] were used to decide on the best methods to predict physical properties (T_b , T_c , P_c , ω). These criteria are based on statistical analysis (measurements of central tendency and dispersion).

The decisive parameters to establish the best prediction methods for thermophysical properties are the measure of central tendency, represented by the average percent relative deviation (ARD), and the dispersion of deviations, standard deviation (S), following the next principles: the lower values of the average percent deviation (ARD) and of standard deviation (S) define the best methods; cases in which the lower average deviation correspond to the higher standard deviation, or vice versa, the method is selected by the lower range of deviation (R).

The values of physical properties, experimental and calculated by the suggested methods, were analyzed regards their consistency relating to the behavior expected from homologous series. This test have been applied to hydrocarbon chains [26] and for carboxylic acids chains [21], it relates the physical properties with the number of carbons in the chain or molecular weight of the structure.

4.3 RESULTS AND DISCUSSIONS

The most indicated methods, consistent with the adopted selection criteria, to estimate the normal boiling point for each studied component can be seen in Table 4.2.

For the n-alkanes, the Marrero-Gani method was the one that presented the best correlation to experimental data. There is no impediment on the usage of Constantinou-Gani method as its behavior is similar to Marrero-Gani, although the last one presents better values inside the statistical criteria adopted. Marrero-Pardillo and Joback methods, according to the evaluation performed in this work, are not recommended to prediction of T_b of n-alkanes with molecular weight higher than 250 g/mol, since an accentuated increase on the percent deviation were observed along the increase of molecular weight (Figure 4.1). Kontogeorgis and Tassios [27] reported that the Joback's method was highly contraindicated to estimate critical properties of alkanes of high molecular weight and selected Constantinou-Gani as the

best method to prediction, among the methods they evaluated, including for the extrapolation to heavy n-alkane chains.

For the alkenes, the Marrero-Gani method was selected as the most indicated to estimate Tb. Figure 4.1 shows the distribution of average deviation for alkanes in the four evaluated prediction method.

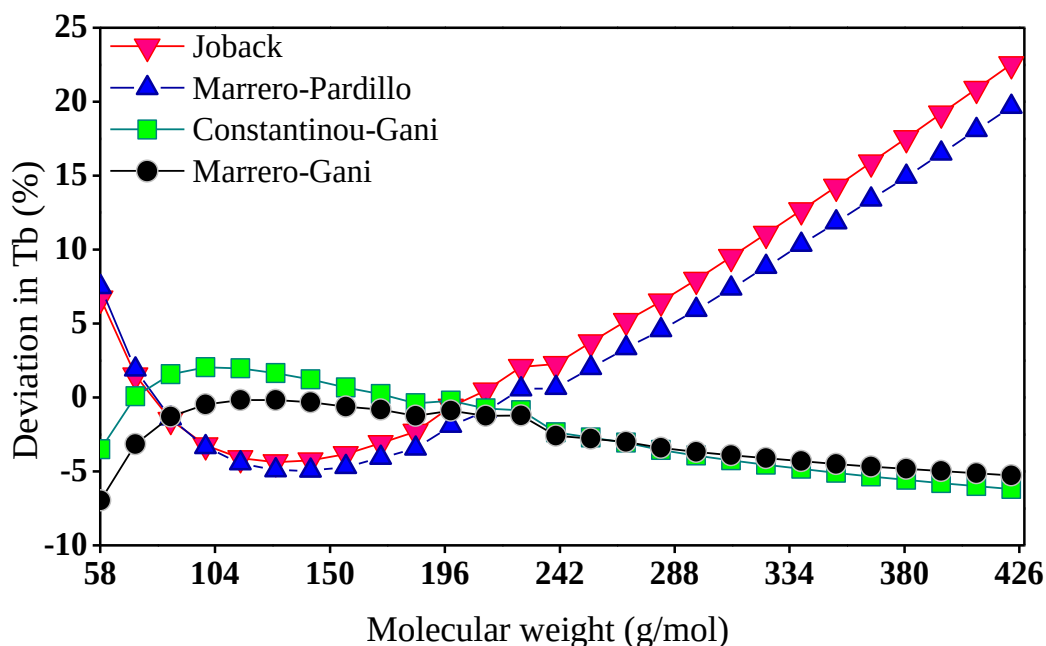


Figure 4.1 – Relative Deviation on the predicted normal boiling temperature for n-alkanes.

For substituted and unsubstituted cyclic, Constantinou-Gani method presents itself as the most indicated to estimate Tb. For aromatics, Joback method was the most adequate to the selection criteria. Emphasis is given to the evaluation of aromatics where normal alkylbenzenes, other alkylbenzenes (e.g. o-xylene), polyphenyls and condensed polycyclic were included. In this way, for Tb, the influence of the number and position of the ring and alkyl group were not evaluated.

Table 4.2 – Selected methods for boiling temperature prediction.

Compounds	N	ARD(%)	S(%)	R(%)	Methods
N-Alkanes	27	-2,806	1,943	6,797	Marrero-Gani
Alkenes	19	-0,848	1,206	5,396	Marrero-Gani
Unsubstituted cyclics	9	-2,001	4,815	13,720	Constantinou-Gani
Substituted cyclics	62	-0,546	2,208	10,604	Constantinou-Gani
Aromatics	28	-0,214	1,916	7,021	Joback

Assessment of the selected prediction methods for critical temperature demonstrated that Marrero & Gani method is the most suitable for normal alkanes, alkenes and unsubstituted and unsubstituted cyclic hydrocarbons, since the values calculated by this method showed better correlation to experimental data, which is demonstrated by better deviation distribution (Figures 4.2 and 4.3). Owczarek e Blazej [28] evaluated, among others, Joback and Constantinou-Gani methods and reported for substituted and unsubstituted cyclic hydrocarbons, deviations between 0.93% and 0.82%, respectively, with Joback method; with Constantinou-Gani method, the values of deviations reported for both functions were between 1.77% and 2.00%, respectively. In the assessment performed by this work, deviation values were 1.41% and 1.69% for Joback and 0.79% and 3.08% for Constantinou-Gani method.

In the evaluation to prediction of T_c of aromatic hydrocarbons, similarly to the evaluation for prediction of T_b , normal alkylbenzenes, other alkylbenzenes, polyphenyls and condensed polycyclic were included. Based on statistical parameters, Constantinou-Gani was the selected method, whose values of ARD , S and R are displayed in Table 4.3.

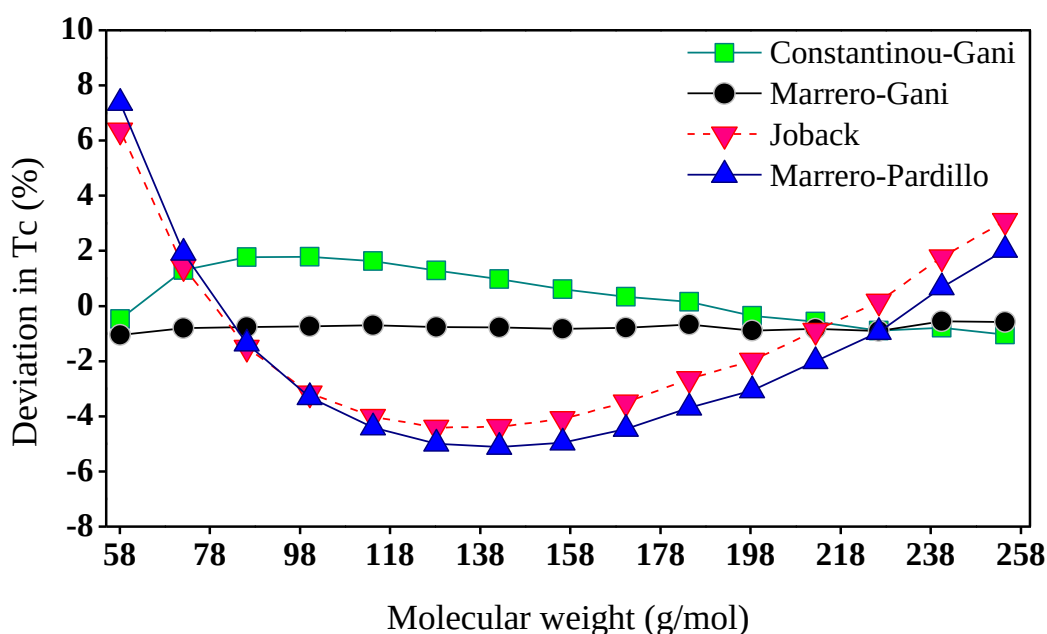


Figure 4.2 – Relative Deviation on the predicted critical temperature for n-alkanes.

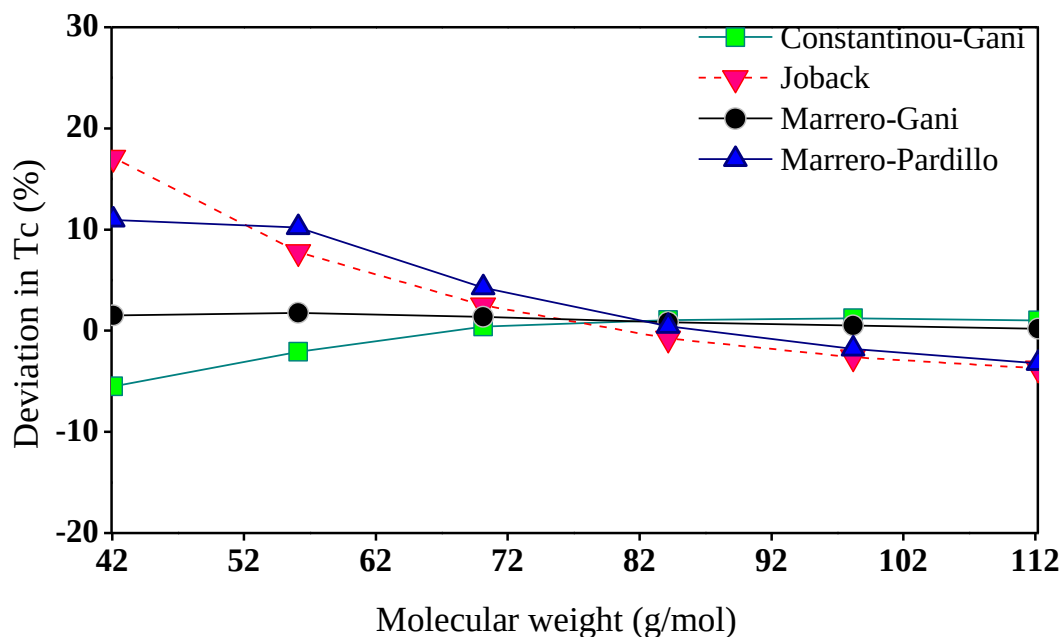


Figure 4.3 – Deviation on the predicted critical temperature for alkenes

Values of average percent relative deviation (*ARD*) and standard deviation (*S*) for each studied function are showed in Table 4.3.

Table 4.3 – Selected methods for critical temperature prediction.

Compounds	N	<i>ARD</i> (%)	<i>S</i> (%)	<i>R</i> (%)	Methods
n-Alkanes	15	-0,685	0,157	0,496	Marrero-Gani
Alkenes	14	0,74	0,544	2,072	Marrero-Gani
Unsubstituted cyclics	7	-0,839	2,113	5,364	Marrero-Gani
Substituted cyclics	13	0,152	1,089	3,364	Marrero-Gani
Aromatics	31	-1,192	2,233	8,415	Constantinou-Gani

The evaluation of methods to estimation of critical pressure of n-alkanes and aromatic hydrocarbons selected Marrero-Gani method as the most indicated to prediction. For alkenes, the method indicated was Marrero-Padillo. For unsubstituted cyclic, Joback was chosen. And for substituted cyclic, Constantinou-Gani.

It is noteworthy that for the prediction of *P_c* of aromatics, only the alkylbenzenes were considered, polycyclic condensate compounds or polyphenyls were not included in the evaluation, since it was verified that for most compounds of these groups, estimation errors for all methods were above 13%, reaching even, depending on the method, 46% error (e.g. for Marrero-Gani: m-terphenyl – Cas 92-06-8). In this way, none of the methods evaluated in this work showed good precision on the estimation of critical pressure of polycyclic condensate aromatics.

Another caveat refers to Marrero-Padillo method which presented limitations on the prediction of P_c of aromatic compounds. The value of the interaction between the $=CH_{(r)}$ and $=C_{(r)}$ groups is absent, which, for the estimation of P_c , ends up turning unattainable the correct prediction of properties for substances with rings and substituents, as is the case for most alkylbenzenes, and even for aromatic compounds in which the mentioned groups do not occur and there is no limitation to prediction, the predicted values deviate drastically from the experimental.

Table 4.4 – Selected methods for critical pressure prediction.

Compounds	N	ARD(%)	S(%)	R(%)	Methods
n-alkanes	17	3,749	2,12	6,996	Marrero-Gani
alkenes	16	0,353	2,781	10,809	Marrero-Pardillo
Unsubstituted cyclics	7	-0,47	2,355	6,593	Joback
Substituted cyclics	14	1,537	2,939	12,782	Constantinou-Gani
Aromatics	18	0,461	2,035	9,486	Marrero-Gani

After evaluation of methods to predict the critical volume (V_c), obtained data revealed that none of the estimation methods deviates significantly from the experimental values, *ARD* values varying between -0.23 – 0.64%, *S* between 0.68 – 1.2% and *R* between 2.07 – 3.5% were found (Figure 4.4). Between the four evaluated methods, Marrero-Gani was selected as the most indicated.

The Marrero-Gani method was also preferred for estimation of V_c for substituted cyclic hydrocarbons, since was the one that showed the best results according to the selection criteria. It was observed that all evaluated methods yielded a standard deviation higher than 3.4% and deviation range between 11.7 and 15.6%.

For unsubstituted cyclic, Joback method was selected as the most adequate to predict V_c , although a more precise evaluation have been restricted due to the limited experimental data available.

Regarding the aromatics, the evaluation encompassed compounds like normal alkylbenzenes, polyphenyls and condensed polycyclics. Results of Joback and Constantinou-Gani method evaluation did not demonstrated dependence relationship between relative deviation and the type, size or position of substituents in the ring. However, Marrero-Gani presented high relative deviations, especially for polyphenyls; for the Marrero-Padillo method, relative deviation were significantly higher for normal alkylbenzenes.

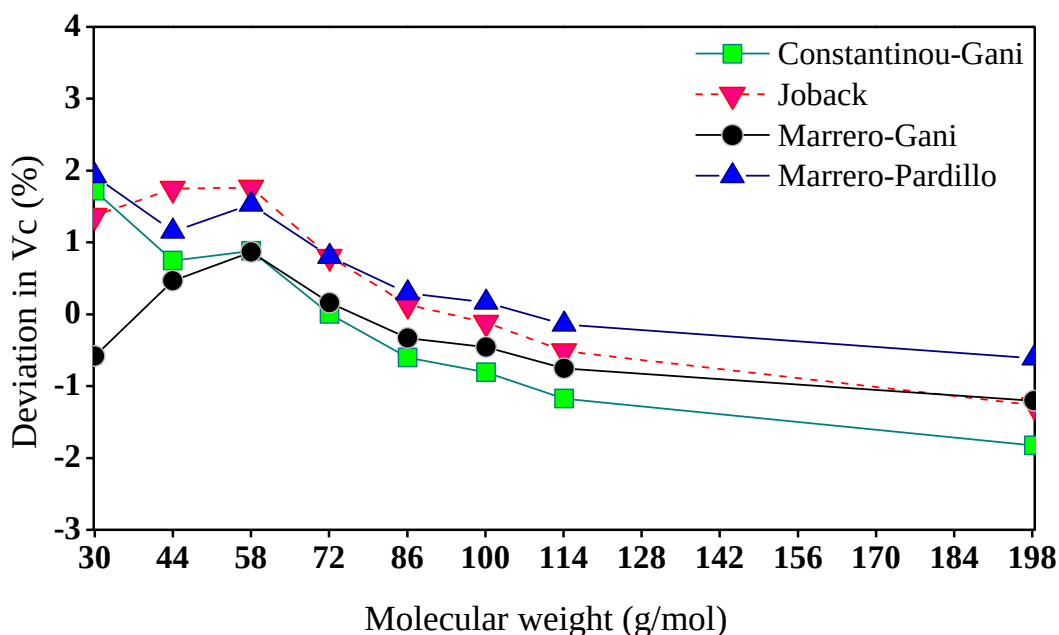


Figure 4.4 – Relative Deviation on the predicted critical volume for alkenes

Table 4.5 shows the methods selected for estimation of V_c .

Table 4.5 – Selected methods for critical volume prediction.

Compounds	N	ARD(%)	S(%)	R(%)	Methods
n-alkanes	8	-0,23	0,681	2,070	Marrero-Gani
alkenes	16	-0,113	1,210	4,013	Marrero-Pardillo
Unsubstituted cyclics	6	-1,024	1,359	2,215	Joback
Substituted cyclics	14	-0,318	4,832	12,717	Marrero-Gani
Aromatics	19	0,034	1,914	6,785	Constantinou-Gani

4.3.1 Acentric factor

Figure 4.5 shows the deviation distribution for the evaluation of prediction of ω for n-alkanes.

As can be observed, Hang-Peng method was the one that presented better distribution, which is confirmed by statistical data showed in Table 4.6. The Hang-Peng method was also selected for estimation of ω for alkenes.

As showed in Table 4.6, the indirect method for estimation of ω , that uses the Vetere correlation for estimate vapor pressure and afterwards the determination of acentric factor from its definition, was selected as the most indicated to predict the ω for unsubstituted cyclic hydrocarbons. According to the evaluation, the Hang-Peng method is not indicated to

estimation of ω in this case because of high relative deviations; Constantinou method presented $ARD= 7.29\%$, $S= 9.076\%$ and $R= 24.151\%$, and the higher values of relative deviation (X_j) were obtained for cyclooctane ($X_j=15.899\%$) and cyclononane ($X_j=19.401\%$). Using Vetere method, the relative deviations of these two compounds were, respectively, 1.265 and 3.765%. Emphasis is given to the fact that in Constantinou method, a group contribution specific for the group $-\text{CH}_2-$ of cycles is absent, being the differentiation between $-\text{CH}_2-$ groups from aliphatic chains done by second order groups, denominated by the authors as “3-, 4-, 5-, 6- or 7-Membered ring”, without values of second order contributions for compounds with more than seven carbons in the method. These observations are necessary due to the occurrence of cycles with up to 16 carbon atoms in the OLP composition [13,14].

No restrictions were observed in the usage of both methods of direct determination for prediction of ω for aromatic hydrocarbons. A comparison between Hang-Peng ($ARD=7.810\%$, $S=4.227\%$ and $R=19.227$) and Constantinou ($ARD=-1.310\%$, $S=4.046$ and $R=17.129\%$) method, Constantinou is more recommended. However, the indirect method that uses Vetere method, although more laborious, has statistically higher precision among the three methods.

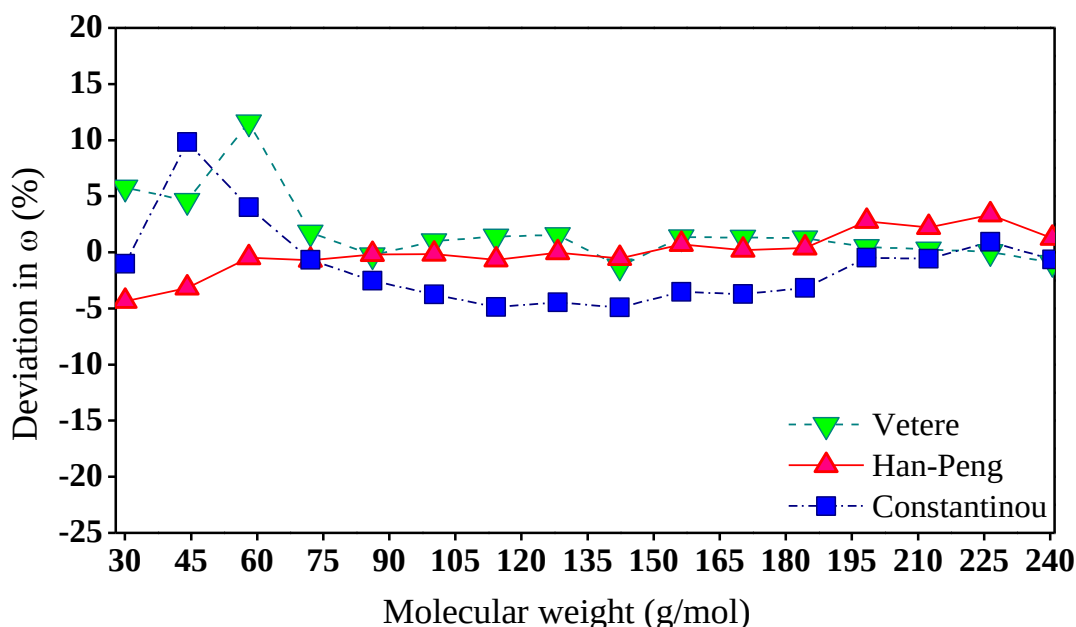


Figure 4.5 – Relative Deviation on the predicted ω for n-alkanes.

Table 4.6 – Selected methods for acentric factor prediction.

Compounds	N	ARD(%)	S(%)	R(%)	Methods
n-alkanes	16	0,033	1,943	7,703	Han-Peng
alkenes	15	0,976	5,518	20,825	Han-Peng
Unsubstituted cyclics	7	2,822	2,555	7,374	Vetere
Substituted cyclics	16	1,843	3,539	15,089	Vetere
Aromatics	14	1,323	2,105	9,39	Vetere

4.3.2 Assessment for homologous series: effect of molecular weight on the physical properties of compounds.

Figures 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 and 4.10 show the consistency test for normal boiling point temperature, critical properties and acentric factor, experimental and estimated by the most indicated method selected for prediction of homologous series of alkenes with one unsaturation in the first carbon, plotted as a function of molecular weight. An increase in the values of T_b , T_c , V_c and ω was observed as the molecular weight increased. For the critical pressure, a decrease was noticed as the molecular weight increased. Similar behavior was observed for n-alkane series, for unsubstituted cyclic (whose test was performed starting with cyclepropane, adding a CH_2 to the cycle until C_{20}), and for aromatic hydrocarbons.

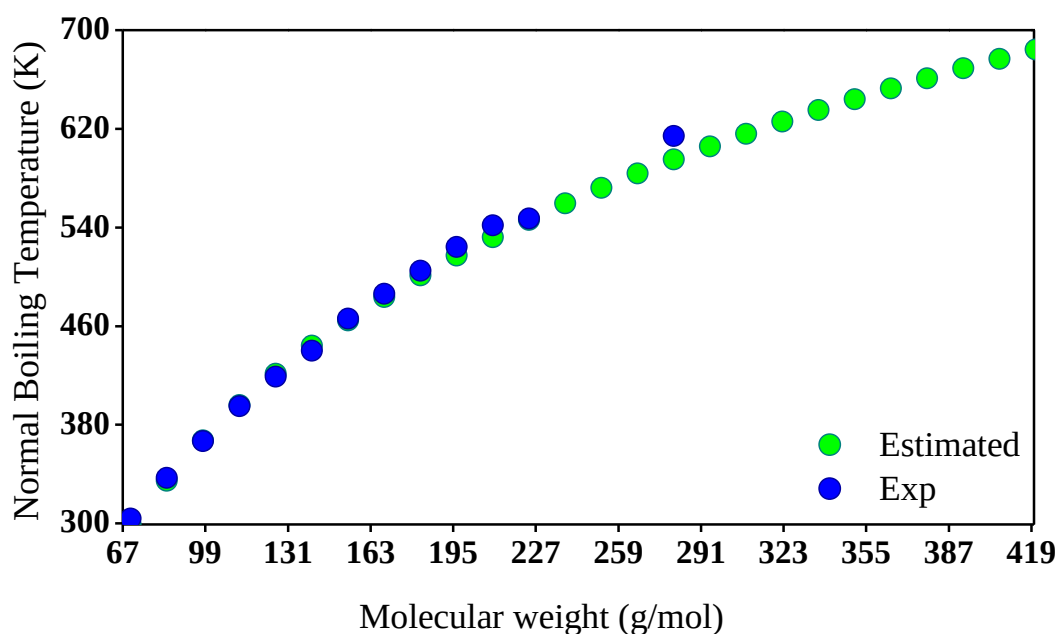


Figure 4.6 – Consistency test for the normal boiling temperature of alkenes.

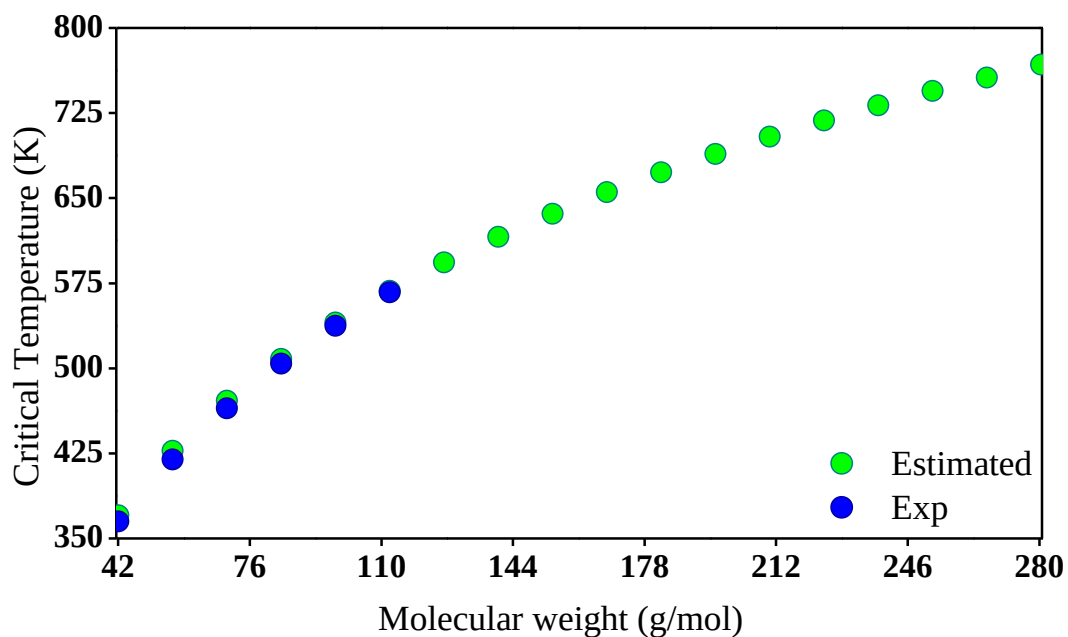


Figure 4.7 – Consistency test for the estimated critical temperature of alkenes.

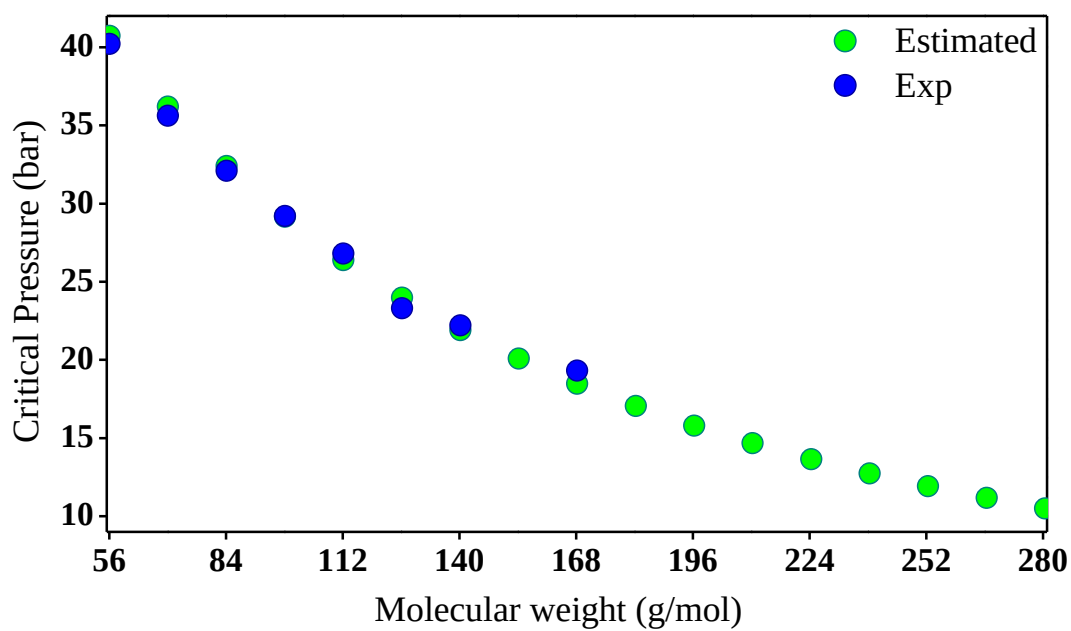


Figure 4.8 – Consistency test for the estimated critical pressure of alkenes.

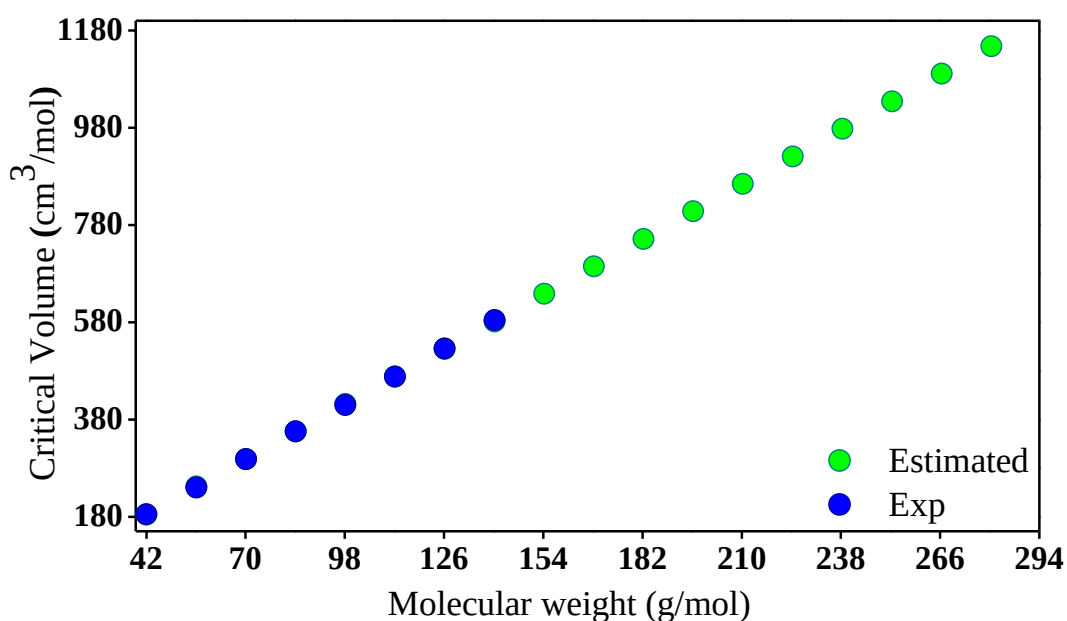


Figure 4.9 – Consistency test for the estimated critical volume of alkenes

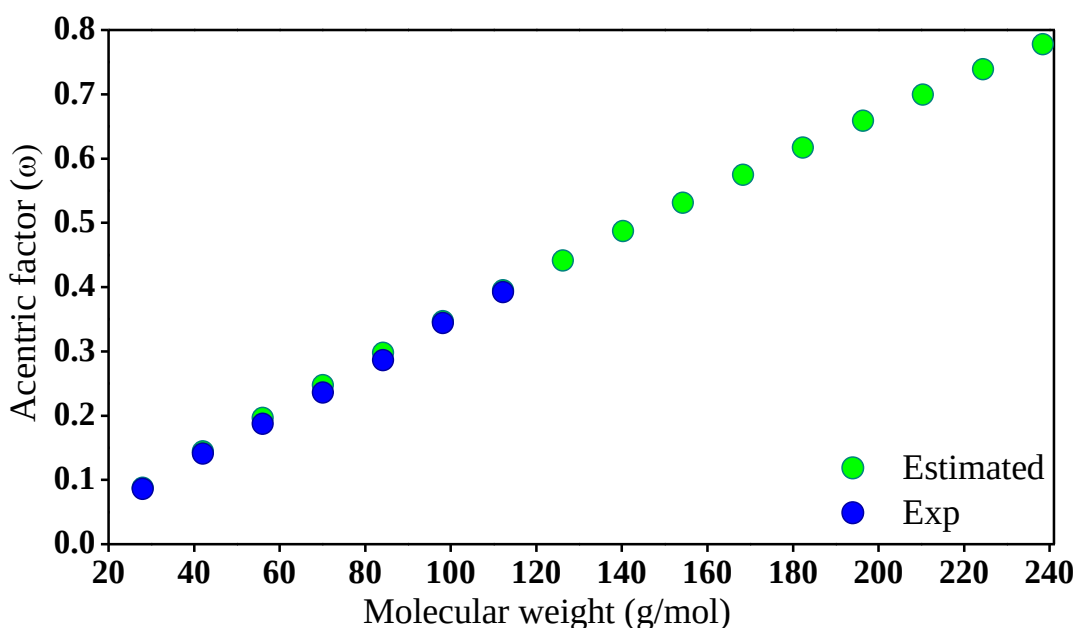


Figure 4.10 – Consistency test for the estimated acentric factor of alkenes.

4.3.3 Estimation of Thermophysical Properties of Hydrocarbons Present in OLP by the Selected Methods.

Table 4.7 shows the values of normal boiling point temperature, critical properties and acentric factor, recommended for the main compound present in the OLP obtained by Mancio [14] by thermal catalytic cracking of palm oil.

Table 4.7 – Experimental and predicted physical properties of compounds present in the OLP.

CAS number	Molecular formula	Compounds	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ /mol)	ω
1502-38-1	C ₉ H ₁₈	Metil-Cyclooctane	446.111 ^b	639.678 ^c	24.958 ^b	468.72 ^c	0.3794 ^h
3282-53-9	C ₁₀ H ₁₈	1-Butyl-1-Cyclohexene	457.679 ^b	593.736 ^c	24.124 ^b	515.94 ^c	1.0313 ^h
4104-56-7	C ₁₀ H ₁₈	3-Isobutyl-1-Cyclohexene	439.701 ^b	588.010 ^c	23.996 ^b	518.05 ^c	0.7739 ^h
872-5-9	C ₁₀ H ₂₀	1-Decene	440.000 ^a	615.724 ^c	22.200 ^a	584.00 ^a	0.4869 ^f
124-18-5	C ₁₀ H ₂₂	Decane	447.200 ^a	617.70 ^a	21.100 ^a	594.89 ^c	0.4920 ^a
Not Available	C ₁₁ H ₂₀	1-Hexil-Cyclopentene	476.755 ^b	583.790 ^c	22.342 ^b	522.98 ^c	1.6624 ^h
821-95-4	C ₁₁ H ₂₂	1-Undecene	466.000 ^a	636.280 ^c	20.073 ^d	638.00 ^d	0.5313 ^f
693-61-8	C ₁₁ H ₂₂	(E)-2-Undecene	469.338 ^c	639.873 ^c	16.116 ^d	689.90 ^d	0.5356 ^f
Not Available	C ₁₁ H ₂₂	(Z)-2-Undecene	469.338 ^c	639.873 ^c	16.116 ^d	689.90 ^d	0.5356 ^f
1120-21-4	C ₁₁ H ₂₄	Undecane	469.080 ^a	639.00 ^a	19.500 ^a	651.17 ^c	0.5300 ^a
112-41-4	C ₁₂ H ₂₄	1-Dodecene	486.200 ^a	655.158 ^c	19.300 ^a	694.60 ^d	0.5747 ^f
2437-56-1	C ₁₃ H ₂₆	1-Tridecene	505.000 ^a	672.609 ^c	17.047 ^d	751.20 ^d	0.6171 ^f
295-02-3	C ₁₃ H ₂₆	Cyclotridecane	507.685 ^b	739.275 ^c	23.726 ^e	641.50 ^e	0.2895 ^h
629-50-5	C ₁₃ H ₂₈	Tridecane	508.620 ^a	675.00 ^a	16.800 ^a	763.73 ^c	0.6170 ^a
15232-87-8	C ₁₄ H ₂₆	1-Octyl-Cyclohexene	494.340 ^b	673.018 ^c	20.150 ^b	741.06 ^c	0.5579 ^h
1120-36-1	C ₁₄ H ₂₈	1-Tetradecene	524.200 ^a	688.836 ^c	15.785 ^d	807.80 ^d	0.6585 ^f
295-17-0	C ₁₄ H ₂₈	Cyclotetradecane	522.830 ^b	756.412 ^c	17.625 ^b	689.50 ^e	0.1939 ^h
629-59-4	C ₁₄ H ₃₀	Tetradecane	523.000 ^a	693.00 ^a	16.470 ^c	830.00 ^a	0.6430 ^a
15232-88-9	C ₁₅ H ₂₈	1-Nonyl-1-Cyclohexene	539.343 ^b	689.216 ^c	15.891 ^b	797.34 ^c	0.8912 ^h
13360-61-7	C ₁₅ H ₃₀	1-Pentadecene	541.540 ^a	703.998 ^c	14.657 ^d	864.40 ^d	0.6990 ^f
2883-02-5	C ₁₅ H ₃₀	Nonylcyclohexane	545.000 ^a	728.078 ^c	16.056 ^b	814.74 ^c	0.5544 ^h
295-48-7	C ₁₅ H ₃₀	Cyclopentadecane	536.929 ^b	772.366 ^c	20.755 ^e	737.50 ^e	0.2864 ^h
629-62-9	C ₁₅ H ₃₂	Pentadecane	540.000 ^a	708.00 ^a	14.800 ^a	876.29 ^c	0.6860 ^a
Not Available	C ₁₆ H ₃₂	(Z)-7-Hexadecene	560.902 ^c	734.435 ^c	15.046 ^d	1112.2 ^d	0.7426 ^f
34303-81-6	C ₁₆ H ₃₂	(Z)-3-Hexadecene	560.902 ^c	734.435 ^c	15.046 ^d	1112.2 ^d	0.7426 ^f

Table 4.7. Experimental and predicted physical properties of compounds present in the OLP (Cont.)

629-73-2	C ₁₆ H ₃₂	1-Hexadecene	547.200 ^a	703.998 ^c	13.647 ^d	921.00 ^d	0.7387 ^f
295-65-8	C ₁₆ H ₃₂	Cyclohexadecane	550.118 ^b	787.290 ^c	19.475 ^e	785.50 ^e	0.2816 ^h
544-76-3	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecane	554.000 ^a	723.00 ^a	14.000 ^a	932.57 ^c	0.7170 ^a
6765-39-5	C ₁₇ H ₃₄	1-Heptadecene	559.440 ^c	731.631 ^c	12.737 ^d	977.60 ^d	0.7776 ^f
5557-31-3	C ₁₈ H ₃₆	(E)-9-Octadecene	585.099 ^c	758.833 ^c	13.052 ^d	1225.4 ^d	0.8194 ^f
593-45-3	C ₁₈ H ₃₈	Octadecane	589.300 ^a	747.000 ^a	12.950 ^a	1045.13 ^c	0.8178 ^f
Not Available	C ₂₀ H ₄₀	(E)-9-Eicosene	591.816 ^b	769.696 ^c	11.429 ^d	1338.6 ^d	0.8933 ^f
27519-2-4	C ₂₃ H ₄₆	(Z)-9-Tricosene	620.891 ^b	800.665 ^c	9.508 ^d	1508.4 ^d	0.9993 ^f
142-62-1	C ₆ H ₁₂ O ₂	Caproic Acid	477.000 ^a	660.200 ^a	33.800 ^a	413.00 ^a	0.7300 ^a
56-81-5	C ₃ H ₈ O ₃	Glycerol	563.150 ^a	850.000 ^a	75.000 ^a	-	0.5130 ^a
112-05-0	C ₉ H ₁₈ O ₂	N-Nonanoic Acid	527.150 ^a	710.700 ^a	25.140 ^a	562.89 ^b	0.7720 ^a
334-48-5	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Capric Acid	530.000 ^a	722.100 ^a	22.500 ^a	618.65 ^b	0.8060 ^a
143-07-7	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Lauric Acid	571.000 ^a	742.68 ^b	19.142 ^b	730,17 ^b	0.8689 ^g
544-63-8	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Myristic Acid	588.311 ^b	762.508 ^b	16.356 ^b	841.69 ^b	0.9615 ^g
629-66-3	C ₁₉ H ₃₈ O	2-Nonadecanone	396.280 ^e	552.195 ^e	26.625 ^e	557.50 ^e	0.5575 ^h
628-97-7	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Ethyl Palmitate	615.350 ^a	822.849 ^e	13.577 ^b	1065.50 ^c	0.8980 ^g
Not Available	C ₁₈ H ₃₆ O	Octadecan-4-one	373.400 ^e	52.357 ^e	29.473 ^e	501.50 ^e	0.5698 ^h
57-10-3	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Palmitic Acid	612.150 ^a	780.381 ^b	14.177 ^b	953.21 ^b	1.0281 ^g
Not Available	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	Z-10-Octadecene-1-ol Acetate	723.65 ^d	896.254 ^e	12.6987 ^c	1158.27 ^b	0.9638 ^h
629-96-9	C ₂₀ H ₄₂ O	1-Eicosanol	742.70 ^d	808,000 ⁱ	11.500 ⁱ	1176.23 ^c	0.9100 ⁱ
111-62-6	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	Ethyl Oleate	717.050 ^e	888.080 ^e	12.699 ^b	1163.90 ^c	0.9009 ^g
60-33-3	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Linoleic Acid	626.791 ^b	798.356 ^b	12.935 ^b	1032.51 ^b	0.9969 ^g
112-80-1	C ₁₈ H ₃₆ O	Oleic Acid	626.807 ^b	797.504 ^b	12.684 ^b	1048.62 ^b	1.0449 ^g
57-11-4	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Stearic Acid	626.824 ^b	796.648 ^b	12.440 ^b	1064.73 ^b	1.0932 ^g
79246-41-6	C ₁₈ H ₃₆ O	8-Octadecanone	372.700 ^e	525.993 ^e	30.933 ^e	492.50 ^e	0.5555 ^h

a – Yaws [6]; *b* – Constantinou-Gani [16]; *c* – Marrero-Gani; *d* – Marrero-Pardillo; *e* – Joback; *f* – Han-Peng; *g* – Ceriani et al.[2013]; *h* – Vetere [1991]; *i* – Nikitin et al. [1998]

The prediction of the normal boiling point temperature and critical properties of acids and esters followed the recommendations from Araújo and Meireles [21], and for estimation of acentric factor, the indirect method that uses correlation to predict vapor pressure proposed by Ceriani et al. [29] was used, this correlation offers group contributions extremely compatible with the structure of fatty acids and esters of fatty acids. The choice of the method that applies Ceriani correlation for acentric factor of fatty acids and esters of fatty acids, same way Joback and Reid [15] for estimation of critical properties of ketones and alcohols, was based on evaluation done in a paper yet to publish, by the same research group of this work.

4.4 CONCLUSIONS

The lack of experimental data of critical properties and acentric factor is one of the factors that turn the investigation of separation processes by simulation difficult, since that these properties are commonly required to estimate phase equilibrium. The utilization of predictive methods adequate to estimate these properties for specific compounds may help to overcome these limitations.

In this work, an evaluation of predictive methods for normal boiling temperature, critical temperature, critical pressure and acentric factor of different functions that are present in the OLP obtained by thermal catalytic cracking of vegetable oil was performed. The methods were selected considering the relative deviation percent (*ARD*), standard deviation (*S*) and deviation range (*R*). The results turned possible to relate the best group contribution method according to each functional group and predicted property.

In this work, a database of experimental data was taken into account to perform the consistency tests. These tests were done to verify the stability of the selected method with the extrapolation of property values, for compound of higher molecular weight, which experimental data are not commonly available. The tests showed that the selected methods are able to describe properties of the main chemical functions usually present in OLP samples.

Acknowledgement

E.C. Costa wishes to acknowledge CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel Superior) for the scholarship. The authors would like to thank the ELETROBRAS (Centrais Elétricas Brasileiras S.A.) for the financial support.

4.5 REFERENCES

- [1] A. Srivastava, R. Prasad, Triglyceride based diesel fuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4 (2000) 111e133.
- [2] F. Ma, M.A. Hanna, Biodiesel production e A Review, *Bioresource Technology* 70 (1999) 1e15.
- [3] L. P. Ramos, K. T. Kucek, A. K. Domingos, H. M. Wilhelm, Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e socioambiental para o Brasil, *Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento*, 31(2003) 28-37.
- [4] A. Z. Suarez, S. M. P. Meneghetti, M. R. Meneghetti, C. R. Wolf, “Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica”, *Química Nova*, 30 (2007) 667-676.
- [5] V. R. Wiggers, H. F. Meier, A. Wisniewski Jr, A. A. C. Barros, M. R. W. Maciel, ‘Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study’, *Bioresource Technology*, 100 (2009) 6570–6577.
- [6] C. L. Yaws, *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*. Second edition. (2014).
- [7] T. Boublik, V. Fried, E. Hala, *The Vapor Pressure of Pure Substances*, 2nd edn., Elsevier, New York, 1984, 980 pp.
- [8] K.D. Maher, D.C. Bressler, Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals, *Biores. Technol.* 98 (2007) 2351–2368.
- [9] J. W. Alencar, P. B. Alves, A. A. Craveiro, Pyrolysis of tropical vegetable oils, *J. Agric. Food Chem.* 31 (6) (1983) 1268–1270.
- [10] D.G. Lima, V.C.D. Soares, E.B. Ribeiro, D.A. Carvalho, E.C.V. Cardoso, F.C. Rassi, K.C. Mundim, J.C. Rubim, P.A.Z. Suarez, Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2) (2004) 987–996.
- [11] C.M.R. Prado, N. R. Antoniosi Filho, Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils, *J. Analytical and Applied Pyrolysis* 86 (2) (2009) 338–347.
- [12] E. Buzetzki, K. Sidorová, Z. Cvengrošová, J. Cvengroš, Effects of oil type on products obtained by cracking of oils and fats, *Fuel Processing Technology* 92 (10) (2011) 2041–2047.

- [13] S.A.P. da Mota, A.A. Mancio, D.E.L. Lhamas, D.H. de Abreu, M.S. da Silva, W.G.dos Santos, D.A.R. de Castro, R.M. de Oliveira, M.E. Araújo, L.E.P. Borges, N.T.Machado, Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 110 (2014)1–11.
- [14] A. A. Mancio. Produção, fracionamento e desacidificação de biocombustíveis obtidos via craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais. Doctoral Thesis, Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, 2014, 202 p.CDD 22. Ed. 660.2995.
- [15] K.G. Joback and R.C. Reid, Estimation of pure-component properties from group-contributions, *Chem. Eng. Commun.*, 57 (1987) 233-243.
- [16] L. Constantinou and R. Gani, New group contribution method for estimating properties of pure compounds, *AIChE J.*, 40 (10) (1994) 1697-1710.
- [17] J. Marrero-Morejon, E. Pardillo-Fontdevila, Estimation of Pure Compound Properties Using Group-Interaction Contributions, *AIChE J.* 45 (3) (1999) 615-621.
- [18] J. Marrero and R. Gani, Group-contribution based estimation of pure component properties, *Fluid Phase Equilib.* 183–184 (2001)183-208.
- [19] L. Constantinou, R. Gani, J.P. O’Connell, Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method, *Fluid Phase Equilibria* 103 (1995). 11–22.
- [20] B. Han, D-Y. Peng, A group-contribution correlation for predicting the acentric factors of organic compounds, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 71 (1993). 332–334.
- [21] M.E. Araújo, M.A.A. Meireles, Improving phase equilibrium calculation with the PengeRobinson EOS for fats and oils related compounds/supercritical CO₂ systems, *Fluid Phase Equilibria* 169 (2000) 49e64.
- [22] A. Vetere, Predicting the vapor pressures of pure compounds by using the Wagner equation, *Fluid Phase Equilibria* 62 (1991). 1–10.
- [23] K.S. Pitzer, D.Z. Lippman, R.F. Curl Jr., C.M. Huggins, D.E. Patersen, The volumetric and thermodynamic properties of fluids. I. Theoretical basis and virial coefficients. II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization, *Journal of the American Chemists’ Society* 77 (1955). 3427–3440.
- [24] Z. Wagner, Vapor–liquid equilibrium in the carbon dioxide-ethyl propanoate system at pressures from 2 to 9 MPa and temperatures from 303 to 323 K, *Fluid Phase Equilibria* 112 (1995). 125–129.
- [25] S.A.B.V. Melo, M.F. Mendes, F.L.P. Pessoa, An oriented way to estimate T_c and P_c using the most accurate methods available, *Brasilian Journal of Chemical Engineering* 13 (4) 1996. 192–199.
- [26] A.S. Teja, R.J. Lee, D. Rosenthal, M. Anselme, Correlation of the critical properties of alkanes and alkanols, *Fluid Phase Equilibria* 56 (1990) 153–169.

- [27] G. M. Kontogeorgis, D. P. Tassios, Critical constants and acentric factors for long-chain alkanes suitable for corresponding states applications. A critical review, Chemical Engineering Journal 66 (1997) 35-49.
- [28] I. Owczarek, K. Blazej, Recommended Critical Temperatures. Part II. Aromatic and Cyclic Hydrocarbons, J. Phys. Chem. 33 (2) (2004) 541-548.
- [29] R. Ceriani, R. Gani, Y. A. Liu, Prediction of Vapor Pressure and Heats of Vaporization of Edible Oil/Fat Compounds by Group Contribution, Fluid Phase Equilibria, 337(2013)53–59.
- [30] E. D. Nikitin, P. A. Pavlov, A. P. Popov, Critical temperatures and pressures of 1-alkanols with 13 to 22 carbon atoms, Fluid Phase Equilibria 149 (1998). 223–232.

Capítulo 5

Supercritical Fractionation of Organic Liquid Product from Thermal Catalytic Cracking of Palm Oil using Aspen Hysys

Elinéia Castro Costa, Andreia de Andrade Mâncio, Alberto Koji Takakura, Nélcio Teixeira
Machado, Marilena Emmi Araújo

Abstract

The objective of this work was to apply Aspen Hysys 8.6 to simulate the supercritical CO₂ fractionation of organic liquid product (OLP) obtained by catalytic cracking of palm oil using 10% (wt.) Na₂CO₃ as catalyst. The SFF simulations were realized by selecting the multistage countercurrent absorber/stripping unit operation column. The Redlich-Kwong Aspen (RK-Aspen) equation of state (EOS) was used as the thermodynamic fluid package, applied to correlate the experimental phase equilibrium data of binary systems of organic liquid products (OLP)/carbon dioxide from the literature. The effect of pressure and the solvent to feed ratio (S/F) process performance were evaluated based on the following parameters: yield, recovery of hydrocarbons, olefins, oxygenates, free fatty acids in the top and bottom streams. The feasibility to obtain deacidifying OLP fraction with lower content of olefins was evaluated. The regressions show that RK-Aspen model was able to describe the high pressures experimental phase equilibrium data for all systems studied with AAD for binary systems 0.8% to 1.25% to liquid phase and 0.01% to 0.66% to vapour phase. All the simulations results for the column 1 described in this work are related to the operating conditions at 333 K, 140 bar, and S/F =17 and S/F =19 ratios, considering it were the best deacidifying conditions. The methodology described in this work applying the steady state simulation with Aspen Hysys demonstrate that the carbon dioxide was able to deacidifying the OLP fractions obtained in addition decreasing the olefins content.

Keywords: biofuel, catalytic cracking, carbon dioxide, EOS, Aspen Hysys

5.1 Introduction

Pyrolysis and/or catalytic cracking is one of the most promising process to convert TAG (triglycerides), the major compounds of vegetable oils and animal fats [1-2], into liquid biofuels [3], and the literature reports several studies on the subject [3-47]. Both have the objective to obtain hydrocarbons for use as fuels [3-4, 6-24, 28-37]. However, the chemical composition of organic liquid products (OLP) shows a significant difference due to the complex cracking mechanism of TAG [4-5, 10, 19, 25-27]. Besides the type of cracking mode (thermal cracking and thermal catalytic cracking), other factors that significantly affect the liquid fuel composition are the characteristics of raw material, reaction temperature, residence time, mode of operation (fluidized bed reactor, sludge bed reactor, etc.) and the presence of water in the raw material and/or in the catalyst [6-11, 14-15, 19, 21-24, 28-30].

The reaction products obtained by pyrolysis and/or catalytic cracking of oils, fats, grease, and fatty acids mixtures include gaseous and liquid fuels, water and coke [6-8, 14-15, 17, 21-24, 28-30]. The physicochemical properties and chemical composition of OLP depends on the selectivity of the catalyst used [6-7, 10, 14-17, 20, 21-25, 28-39]. The organic liquid

products (OLP) consist of hydrocarbons (alkanes, alkenes, ring-containing alkanes, ring-containing alkenes, cyclo-alkanes, cyclo-alkenes, aromatics, etc.) [8, 11-12, 16-17, 21-24, 26-27], corresponding to the boiling point range of gasoline, kerosene and diesel fossil fuels, and oxygenates (carboxylic acids, aldehydes, ketones, fatty alcohols, esters, etc.) [6-8, 11-12, 15-17, 21-25].

The OLP obtained by catalytic cracking presents lower amounts of carboxylic acids, compared to pyrolysis, due to the catalyst activity in the secondary cracking step, where the carboxylic acids are broken up to form hydrocarbons [10], as reported elsewhere [21, 22-23, 30]. The OLP can be not only stored and transported, but also refined and/or upgraded by applying physical (filtration, decantation, and centrifugation) and thermal separation processes (distillation, liquid-liquid extraction, and adsorption) to produce high quality green fuel-like fractions (gasoline, kerosene, light and heavy diesel) with potential to substitute partially fossil fuels [6, 11, 16, 21-23, 40, 44]. The disadvantages and/or drawbacks of OLP obtained by pyrolysis and/or catalytic cracking of oils, fats, greases, and fatty acid mixtures remains on the high acid value [8, 11, 14, 19, 22, 45-46], and high concentrations of olefins, making it a corrosive and unstable fuel [9, 21].

In the last years, processes have been proposed to remove and/or recover oxygenate compounds from biomass-derived bio-oils including molecular distillation to separate water and carboxylic acids from pyrolysis bio-oils [56-58], fractional distillation to isolate/enrich chemicals and improve the quality of bio-oil [59-64], liquid-liquid extraction using organic solvents and water to recover oxygenate compounds of bio-oils [40, 65]. Non-conventional separation methods using aqueous salts solutions for phase separation of bio-oils also applied [66]. Furthermore, the literature reports several studies upon fractionation of organic liquid products (OLP) by single stage and multistage distillation to obtain hydrocarbons-like fuels in the temperature boiling point range of gasoline, kerosene, and diesel-like fractions [6, 7, 11, 14-15, 21-24, 30, 35, 37, 39, 41, 46-55]. However, until the moment no study has been reported in the literature concerning the simulation of supercritical CO₂ fractionation of organic liquid products (OLP) using the commercial simulator ASPEN-HYSYS.

Multistage gas extraction in countercurrent columns, a process identical in concept, to liquid-liquid extraction and/or adsorption, has been considered since the middle of the 1970s as an alternative separation technique for the extraction and fractionation of liquid mixtures with potential applications in the food industry such as de-acidification and deodorization of

vegetable oils, separation and enriching of flavors and fat soluble vitamins, and de-terpenation of orange oils, among others [66]. This separation technique has several advantages including that the process operates continuously and that an engineering analysis of process design variables influencing the product quality (purity), percentage recovery (production), and processes costs (solvent-to-feed ratio, column height and diameter) can easily be performed using engineering methods [66, 67, 68]. In recent years, particular emphasis has been focused on the separation of real systems such as tocopherols from soya oil [69] and palm oil deodorizer distillates [67], among other applications [70].

Despite the wide range of application of multistage gas extraction in countercurrent packed columns, particularly in the food industry, as reported on the review by Brunner [70], only a few number of works is devoted to simulation of multistage gas extraction using self-made computer codes or commercial chemical process simulators such as Aspen-Hysys, including the simulation of the separation of mono-glycerides from a mixture of oleic acid glycerides as well as fatty acids from palm oil in countercurrent columns [71], simulation of the separation of tocopherol from a synthetic mixture of tocopherol + squalene + fatty acids using supercritical carbon dioxide as solvent within a flow sheet consisting of an one stage extractor and a flash separator and the PR EOS with the LCVM mixing rule using the commercial simulator ASPEN+ [72], simulation of de-terpenation of lemon essential oil using supercritical carbon dioxide as solvent by considering an one stage extractor using an self-made academic computer code and the commercial simulator ASPEN+ to simulate the fractionation in multiple stages represented by a flow sheet consisting of a series of flash separators using the PR EOS with quadratic mixing rules [73], fractionation of esterified olive oil deodorizer distillates, enriching of squalene from trans-esterified olive oil deodorized distillates, separation of esters and sterols of soya oil deodorizer distillates esterified enzymatically and until the de-acidification of crude olive oil using supercritical carbon dioxide as solvent in countercurrent columns using an academic self-made computer code written in FORTRAN [75-77] with the CG EOS [78]. Recently, the modeling and simulation of the fractionation of liquid streams from natural products, particularly vegetable oils, in countercurrent columns using carbon dioxide as solvent using the commercial chemical simulator ASPEN-HYSYS has been systematically investigated [79].

The objective of this work was to apply the commercial simulator Aspen Hysys 8.6 (Aspen One, 2015) to simulate the supercritical CO₂ fractionation of organic liquid product

(OLP) obtained by catalytic cracking of palm oil using 10% (wt.) Na₂CO₃ as catalyst. The SFF simulations were realized by selecting the multistage countercurrent absorber/stripping unit operation column. The Redlich-Kwong Aspen (RK-Aspen) equation of state (EOS) was used as the thermodynamic fluid package, applied to correlate the experimental phase equilibrium data of binary organic liquid products (OLP) compound *i*/carbon dioxide systems from the literature. The RK-Aspen temperature-independent binary interaction parameters were obtained using the Aspen Properties computational package from Aspen Plus 8.6 (Aspen One, 2015). The effect of pressure and the solvent to feed ratio (S/F) on process performance were evaluated based on the following parameters: yield, recovery of hydrocarbons, olefins, oxygenates, free fatty acids in the top and bottom streams. The feasibility to obtain OLP fractions deacidifying with lower content of olefins was evaluated.

5.2 Phase Equilibrium Modeling

The thermodynamic modeling necessary to describe the organic liquid products (OLP) fractionation process in a multistage countercurrent SFF column, using carbon dioxide as solvent, was performed by the Redlich-Kwong Aspen (RK-Aspen) equation of state (EOS) applying to correlate the binary systems of organic liquid products (OLP) compound *i*/carbon dioxide .

The experimental phase equilibrium data found in the literature was correlated using the RK-Aspen EOS with the van der Waals mixing rules (vdW) and RK-Aspen combining rules for two temperature-independent binary interaction parameters given by the following equations

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (1)$$

$$a = \frac{0.42748(R^2 T_c^2)}{P_c} \times \alpha(m_i, \eta_i, T_{ri}) \quad (2)$$

$$b = \frac{0.08664(R T_c)}{P_c} \quad (3)$$

$$\alpha(m_i, \eta_i, T_{ri}) = [1 + m_i \left(1 - T_{ri}^{\frac{1}{2}}\right) - \eta_i(1 - T_{ri})(0.7 - T_{ri})]^2 \quad (4)$$

$$m_i = 0.48508 + 1.55171\omega_i - 1.15613\omega_i^2 \quad (5)$$

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (6)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (7)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (8)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_{ii} b_{jj})}{2} (1 - l_{ij}) \quad (9)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{aij}) \quad (10)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} (1 - k_{bij}) \quad (11)$$

$$k_{aij} = k_{aij}^0 + k_{aij}^1 \frac{T}{1000} \quad (12)$$

$$k_{bij} = k_{bij}^0 + k_{bij}^1 \frac{T}{1000} \quad (13)$$

where $k_{aij} = k_{aij}^0$ and $k_{bij} = k_{bij}^0$ are the binary interaction parameters considered in this work temperature-independent.

The RK-Aspen binary interaction parameters were obtained using the Aspen Properties computational package from Aspen Plus. The program uses the Britt-Lueck algorithm, with the Deming parameters initialization method to perform a maximum likelihood estimation of the follow objective function:

$$OF = \sum_i \left(\frac{T^{exp} - T^{calc}}{\sigma_T} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{P^{exp} - P^{calc}}{\sigma_P} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{x^{exp} - x^{calc}}{\sigma_x} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{y^{exp} - y^{calc}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (14)$$

where, x_i , y_i indicates the composition of compound i in liquid and vapor phases, respectively, and σ was the standard deviations observed experimentally.

The average absolute deviation (AAD) was calculated to evaluate the agreement between the binary systems measured experimental data and the calculated results for each phase.

The composition of OLP applied in this work was obtained by Mancio et al. (2016) from thermal catalytic cracking of Palm Oil using 10%(w/w) sodium carbonate (Na_2CO_3) as catalyst, and is presented in table 5.1.

Table 5.1– Composition of organic liquid product (OLP) used in this work (Mancio et al., 2016).

	Cas number	Comp. (wt%)	MW	Tb (°C)	ρ (kg/m ³)	Tc (°C)	Pc (bar)	Vc (m ³ /kmol)	ω
Hydrocarbons		0.8924							
Normal paraffins		0.4193							
n-undecane	1120-21-4	0.0641	156.31	195.93	796.14	365.85	19.50	0.6850	0.5303
n-dodecane	112-40-3	0.0315	170.34	216.32	806.72	384.85	18.20	0.7550	0.5764
n-tridecane	629-50-5	0.0526	184.37	235.47	815.94	401.85	16.80	0.8260	0.6174
n-tetradecane	629-59-4	0.0925	198.39	253.58	824.20	419.85	15.70	0.8970	0.6430
n-pentadecane	629-62-9	0.1259	212.42	270.69	831.72	434.85	14.80	0.9690	0.6863
n-hexadecane	544-76-3	0.0274	226.45	286.86	838.67	449.85	14.00	1.0400	0.7174
n-heptadecane	629-78-7	0.0132	240.47	302.15	845.13	462.85	13.40	1.1100	0.7697
n-octadecane	593-45-3	0.0121	254.50	316.71	851.24	473.85	12.70	1.1900	0.8114
Olefins		0.2534							
1-decene	872-5-9	0.0469	140.27	170.60	781.54	343.45	22.23	0.5840	0.4805
1-dodecene	112-41-4	0.0985	168.32	213.00	805.05	383.95	18.88	0.7250	0.5620
1-tridecene	2437-56-1	0.0019	182.35	232.84	814.71	401.65	17.49	0.7950	0.6074
1-tetradecene	1120-36-1	0.0052	196.38	251.10	823.09	417.85	16.27	0.8650	0.6503
1-pentadecene	13360-61-7	0.0043	210.40	268.46	830.76	434.85	15.70	0.9360	0.6815
1-heptadecene	6765-39-5	0.0331	238.46	300.33	844.36	462.85	14.10	1.0800	0.7503
1-nonadecene	18435-45-5	0.0082	266.51	329.02	856.39	486.85	12.80	1.2260	0.8325
(Z)-2-Decene	20348-51-0	0.0047	140.27	173.85	783.52	347.85	21.80	0.5900	0.4752
(2E)-2-Dodecene	7206-13-5	0.0038	168.32	217.85	807.48	389.85	18.90	0.7260	0.5693
(E)-9-octadecene	7206-25-9	0.0061	252.48	319.51	852.41	484.85	11.18	1.1138	0.6525
1,4 -undecadiene	55976-13-1	0.0056	152.28	190.15	794.89	360.95	20.88	0.6125	0.5422
(E) -5-Eicosene	74685-30-6	0.0008	280.50	323.90	854.27	496.80	10.62	1.1440	0.8933
3-hexadeceno	34303-81-6	0.0234	224.45	276.03	834.03	447.50	13.72	0.9115	0.7120
6-dodecyne	6975-99-1	0.0109	166.31	212.75	804.93	390.85	19.51	0.6894	0.5258
Naphthenics		0.2197							
Isobutyl cyclohexane	1678-98-4	0.0059	140.27	171.30	781.97	368.95	25.85	0.5190	0.3536
n-butyl cyclohexane	1678-93-9	0.0038	140.27	180.98	787.75	393.85	25.70	0.5340	0.2743
Cyclododecane	294-62-2	0.0048	168.32	243.99	819.88	481.85	28.79	0.6053	0.3512
n-decyl cyclopentane	1795-21-7	0.0594	210.40	279.35	835.46	450.65	15.20	0.8790	0.6540
n-nonyl cyclopentane	2882-98-6	0.0364	196.38	262.15	828.00	437.35	16.52	0.7774	0.6100
n-nonyl cyclohexane	2883-02-5	0.0517	210.40	281.19	836.24	460.85	16.26	0.8733	0.6138
1-Ethyl-2-heptyl cyclopropane	74663-86-8	0.0048	168.30	213.90	805.50	391.80	20.14	0.6719	0.5346

Table 5.1 – Composition of organic liquid product (OLP) used in this work (Mancio et al., 2016) (cont.).

	Cas number	Comp. (wt%)	MW	Tb (°C)	ρ (kg/m ³)	Tc (°C)	Pc (bar)	Vc (m ³ /kmol)	ω
1-Pentyl-2-propyl cyclopropane	41977-33-7	0.0197	154.30	195.70	796.02	372.90	21.98	0.6156	0.5239
1-butyl-1-cyclohexene	3282-53-9	0.0072	138.25	180.58	787.52	376.85	27.20	0.5296	0.4151
1-hexyl-1-cyclopentene	4291-99-0	0.0057	152.28	204.87	800.89	389.85	23.86	0.6052	0.5262
1-Heptyl-1-cyclohexene	15232-86-7	0.0032	180.30	237.30	816.80	385.70	18.59	0.6515	0.9056
1-nonyl-1-cyclohexene	15232-88-9	0.0144	208.40	266.19	829.77	429.86	15.89	0.7955	0.5813
1-decyl-1-cyclohexene	62338-41-4	0.0027	222.42	278.53	835.11	574.30	14.54	1.1010	0.7168
Oxygenated		0.1076							
Carboxylic acids		0.0263							
Palmitic Acid	57-10-3	0.0175	256.43	339.00	860.56	507.23	15.10	1.0150	1.1750
Oleic Acid	112-80-1	0.0088	282.50	353.66	866.69	579.25	13.88	1.0570	1.0787
Alcohols		0.0351							
O-cresol	95-48-7	0.0014	108.14	191.00	793.44	424.40	50.10	0.2820	0.4339
(Z)-9-Hexadecen-1-ol	143-28-2	0.0337	268.48	349.64	865.01	517.85	13.15	1.1286	0.8107
Ketones		0.0462							
2-pentadecanone	2345-28-0	0.0462	226.40	309.79	848.34	476.85	15.57	0.8815	0.8121

Table 5.2 shows the source of experimental vapor-liquid equilibrium data for the binary systems of organic liquid products (OLP) compound *i*/carbon dioxide used to compute the binary interaction parameters. The values of the boiling temperature, critical properties and acentric factor for all PLO compounds showed in table 5.1, are the physical properties predicted by better group contribution methods available in the previous chapter (Chapter 5) of this work.

Table 5.2 – Source of phase equilibrium experimental data.

CO2+	Points	Temp. ranges (K)	Press. ranges (bar)	Year
Decane	29	319,11 - 372,94	34,85 – 160,60	Jimenez-Gallegos et al. (2006)
Undecane	18	314,98 – 344,46	23,73 – 133,88	Camacho-Camacho et al. (2007)
Tetradecane	2	344,28	155,546 – 162,992	Gasem et al. (1989)
Pentadecane	22	293,15 - 353,15	5,6– 139,40	Secuianu et al. (2010)
Hexadecane	12	314,14 - 333,13	80,65 – 148,70	D'Souza et al. (1988)
Octadecano	12	534,86 - 605,36	10,16 – 61,9	Kim et al. (1985)
Palmitic acid	10	423,2 a 473,2	10,1 a 50,7	Yau et al. (1992)
Oleic acid	16	313,15 a 353,156	101,7 a 300,2	Bharath et al. (1992)

5.3 Process Simulation

The organic liquid product (OLP) supercritical fluid fractionation (SFF) process, using carbon dioxide as solvent, was simulated using Aspen Hysys 8.6 (Aspen One, 2015). The SFF simulations were realized by selecting the multistage countercurrent absorber/stripping unit operation considering their theoretical fundamentals relationship, like a gas-liquid equilibrium behavior. In the SFF column the fraction collected from the top is the extract (light phase) and the fraction collected from the bottom is the raffinate (heavy phase).

The Aspen Hysys 8.6 (Aspen One, 2015) execute the simulations for countercurrent multistage column unit operation by applying the inside-out algorithm to solve simultaneously the materials and energies balances through the columns coupled with a rigorous thermodynamic model (MESH equations). The RK-Aspen equation of state, with the binary interaction parameters adjusted in this work, was selected as fluid package to compute the mixture properties for the multicomponent mixture OLP/carbon dioxide.

The OLP with 10.76 wt% of oxygenates, 25.74 wt% of olefins and others compounds as feed stream (table 5.2) and carbon dioxide as solvent stream were used as input data to simulate the multistage countercurrent SFF column, with ten theoretical stages. The operating conditions are described in table 5.3.

Table 5.3– Supercritical fluid fractionation process.

	Operating conditions
Column 1 Feed (OLP)= 100 kg/h Numbers of stages=10	Temperature=333 K P = 140, 180 200 bar S/F= 12, 15, 17, 19,25
Column 2 Numbers of stages=10 Feed= RAF1	Temperature=333 K P = 140 bar S/F= 17, 25,30, 33, 38

In order to perform the simulations initially the hydrocarbons compounds of the OLP composition were represented in the Aspen Hysys 8.6 database library as hypothetical compounds, with the physical properties calculated, using the contribution groups predictive methods evaluated previously and described in chapter 5. The thermophysical properties of palmitic and oleic acids used in this work were the same presented by the authors of experimental phase equilibrium data.

Once the physical properties and thermodynamic model were chosen, the supercritical fluid fractionation (SFF) process of the organic liquid product (OLP) from thermal catalytic cracking of palm oil was simulated. Next, the column streams from top and bottom were depressurized by expansion valves and heat exchanges to be separated from the carbon dioxide into flash drums as show in the flowsheet 1. The streams 15 and 9 from the flash drums represented the extract (column top) and the raffinate (column bottom) of the columns 1 OLP fractions, in CO₂ free basis, respectively.

The initial virtual assays using the flowsheet 1 indicated that at 140 bar the extract (stream 1), described in CO₂ free basis and representing lower than 40 wt% of OLP feed was deacidified. In this way the raffinate (stream 2) was conducted to simulations in the second SFF column using two approaches described below.

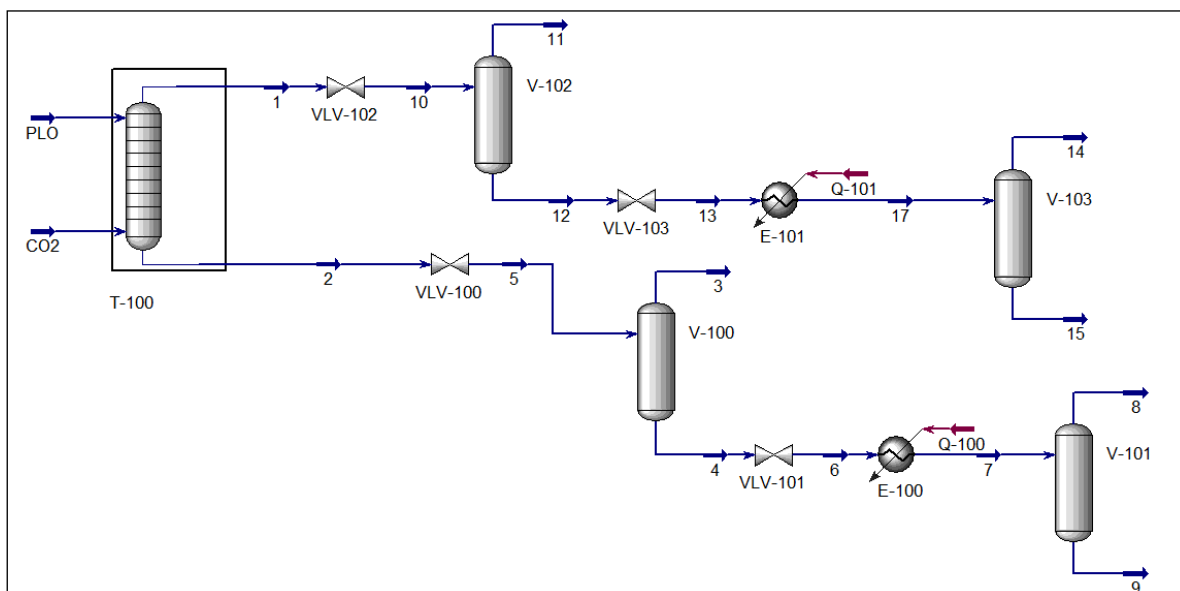


Figure 5.1 – Flowsheet 1 for OLP SFF.

In the first approach the simulations of the second column at the same operations conditions from column 1 (P,T) were conducted considering the raffinate stream from column 1 named here RAF1 (stream 2) directly input in the top and the make-up of pure CO₂ input in the bottom, as shown in the flowsheet 2. To calculate the mass flow of CO₂ make-up, to complete the S/F ratios desired, the Aspen Hysys advanced tools spreadsheet 1 associate to the logical function SET 1 were applied.

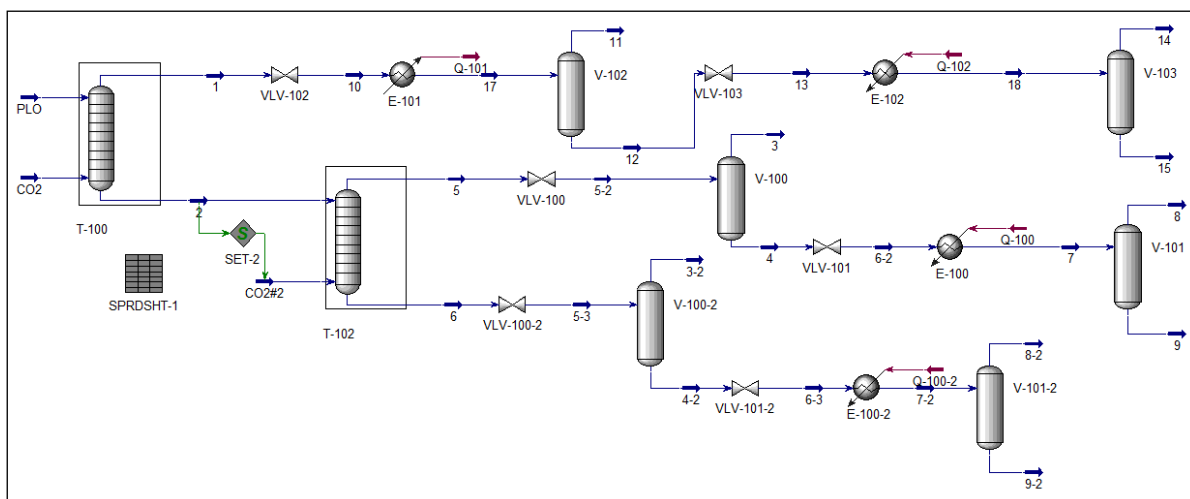


Figure 5.2 – Flowsheet 2 for OLP SFF (RAF1+ CO₂ as feed top stream and CO₂ make up as feed bottom stream),

In the second approach the simulations of the second column were conducted at the same operations conditions from column 1 (P,T) using the RAF1 stream, in CO₂ free basis, as top input and pure CO₂ as bottom input. RAF1 stream in CO₂ free basis assumes the same mass flow and composition of stream 9 from flowsheet 1. To set the RAF1 stream in CO₂ free basis and to calculate the pure CO₂ mass flow, for the S/F ratios desired, Aspen Hysys advanced tools spreadsheet 2 associate to the logical function SET 2 were applied.

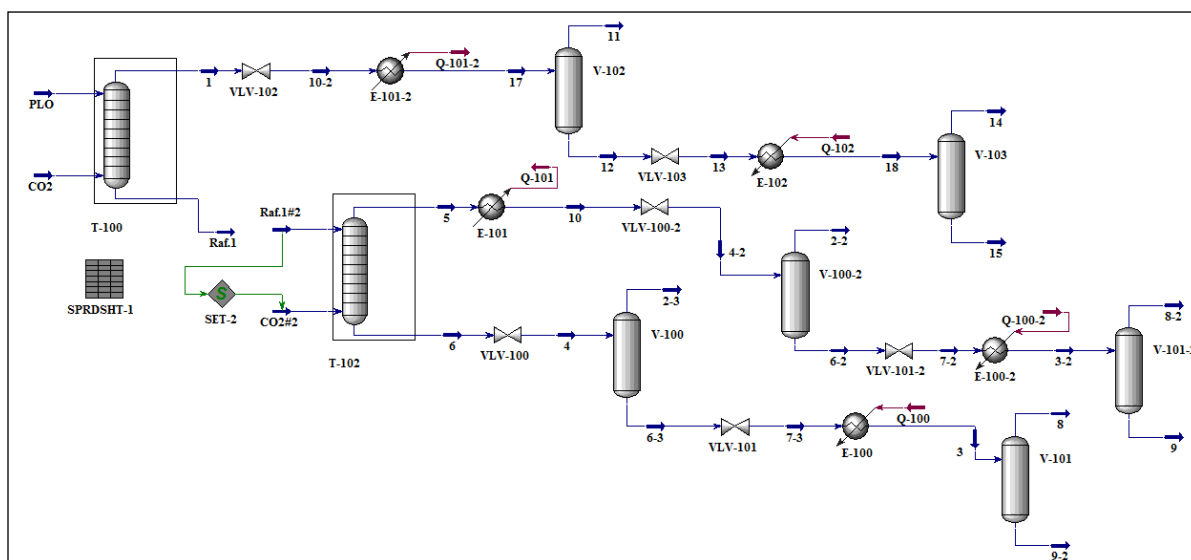


Figure 5.3 – Flowsheet 3 for OLP SFF (RAF1, in CO₂ free basis, as feed top stream and CO₂ as feed bottom stream).

The effect of the solvent to feed (S/F) ratios on the processes performance were evaluated based on yields and the hydrocarbons, olefins, oxygenates and carboxylic acid recovery parameters of the different OLP fraction stream. The yield is calculated by the

stream mass flow to OLP feed mass flow. The recovery is calculated by the organic function mass flow in the stream to organic function mass flow in the OLP feed. The composition profile of the different organic function through columns stages was analyzed.

5.4 Results and Discussions

Table 5.4 presents the RK-Aspen equation of state temperature-independent binary interaction parameters adjusted in this work to the binary experimental phase equilibrium data of the OLP hydrocarbons/carbon dioxide and of the fatty acids/carbon dioxide systems and the absolute mean deviation (AAD) between experimental and predicted compositions for both phases. The regressions show that RK-Aspen equation of state was able to describe the high pressure vapor-liquid experimental data for all the systems studied.

Table 5.4 – Optimized parameters for the RK-Aspen-EOS for systems CO₂/Hydrocarbons.

CO ₂ +	T (K)	K _{aij0}	K _{bij0}	AAD _x	AAD _y
Undecane	314.98	0.116458	-0.008014	0.0029	0.0003
	344.46	0.103282	-0.029465	0.0030	0.0036
Tetradecane	344.28	0.099874	-0.000546	0.0003	0.0011
Pentadecane	313.15	0.093344	0.026454	0.0125	0.0020
	333.15	0.101805	0.014904	0.0067	0.0030
Hexadecane	314.14	0.083111	-0.075317	0.0117	0.0090
	333.13	0.082146	-0.081056	0.0013	0.0034
Octadecane	534.86	0.246616	0.073306	0.0010	0.0024
	605.36	0.107125	0.015525	0.0002	0.0064
Palmitic acid	423.20	-0.179556	-0.042625	0.0037	8,93E-05
	473.20	-0.059218	-0.013329	0.0008	0.0002
Oleic acid	313.15	0.110902	0.132527	0.0039	0.0031
	333.15	0.116604	0.054485	0.0039	0.0035
	353.15	0.117892	0.049413	0.0049	0.0046

The supercritical fluid fractionation (SFF) of organic liquid product (OLP) from thermal catalytic cracking of palm oil, using carbon dioxide as solvent, was simulated with Aspen Hysys 8.6 in a multistage countercurrent absorber/stripping column with ten theoretical stages, numbered from top to bottom, for all operating conditions described in table 5.3. The RK-Aspen EOS with temperature-independent binary interaction parameters presented in table 5.4 was used as fluid package. The different process flowsheets are presented in figures 5.1 to 5.3.

Table 5.5 presents the simulations results of organic liquid product (OLP) supercritical

fluid fractionation (SFF) process, with the configuration showed in flowsheet 1 (figure 5.1). The top and bottom streams flows of column 1 are presented, in carbon dioxide free basis, obtained by depressurization through flash drums; the top stream from flash drum V-103, stream 15 and the bottom stream from flash drum V-101 stream 9. Figures 5.4 and 5.5 present the hydrocarbons and oxygenates compositions, in carbon dioxide free basis, from the top stream of column 1 for the simulations with the configuration showed in flowsheet 1, at different pressures and S/F ratios.

All the simulations results for the column 1 described in this work are related to the operating conditions at 333 K, 140 bar, and S/F =17 and S/F =19 ratios, considering it were the best deacidifying conditions. The simulations for S/F =17 ratio showed to the top stream yield 36.65% with a OLP fraction that decrease the oxygenates composition of OLP feed from 10 wt%, with 2.63 wt% of free fatty acids (FFA) to 3 wt% of oxygenates with 0.5 wt % of FFA; the bottom stream with yield 63.35% showed a OLP fraction with 15.22 wt % of oxygenates and with 3.85 wt% of FFA but with the lowest content of olefins (18.95 wt%). The simulations for S/F=19 showed to the top stream yield 25.01% and the bottom stream with yield 74.99%.

Table 5.5 – Simulation results of OLP SFF (Flowsheet 1-column 1) at 140bar and 333K, in CO₂ free basis, from flash V-103 stream 15(top) and flash V-101 stream 9 (bottom).

S/F	17			19		25	
	Feed	Top	Bottom	Top	Bottom	Top	Bottom
Mass Flow [kg/h]	100	36.65	63.35	25.01	74.99	58.43	41.57
Mass fraction							
Hydrocarbons	0.8924	0.9695	0.8478	0.9710	0.8662	0.9551	0.8042
Normal paraffins	0.4193	0.3914	0.4354	0.3862	0.4303	0.4438	0.3849
Olefins	0.2534	0.3639	0.1895	0.3729	0.2135	0.3017	0.1854
Naphthenics	0.2197	0.2142	0.2229	0.2119	0.2223	0.2096	0.2339
Oxygenates	0.1076	0.0305	0.1522	0.0290	0.1338	0.0449	0.1958
Carboxylic acids	0.0263	0.0052	0.0385	0.0050	0.0334	0.0085	0.0513
Alcohols	0.0351	0.0086	0.0505	0.0083	0.0440	0.0125	0.0669
Ketones	0.0462	0.0167	0.0632	0.0157	0.0564	0.0239	0.0775

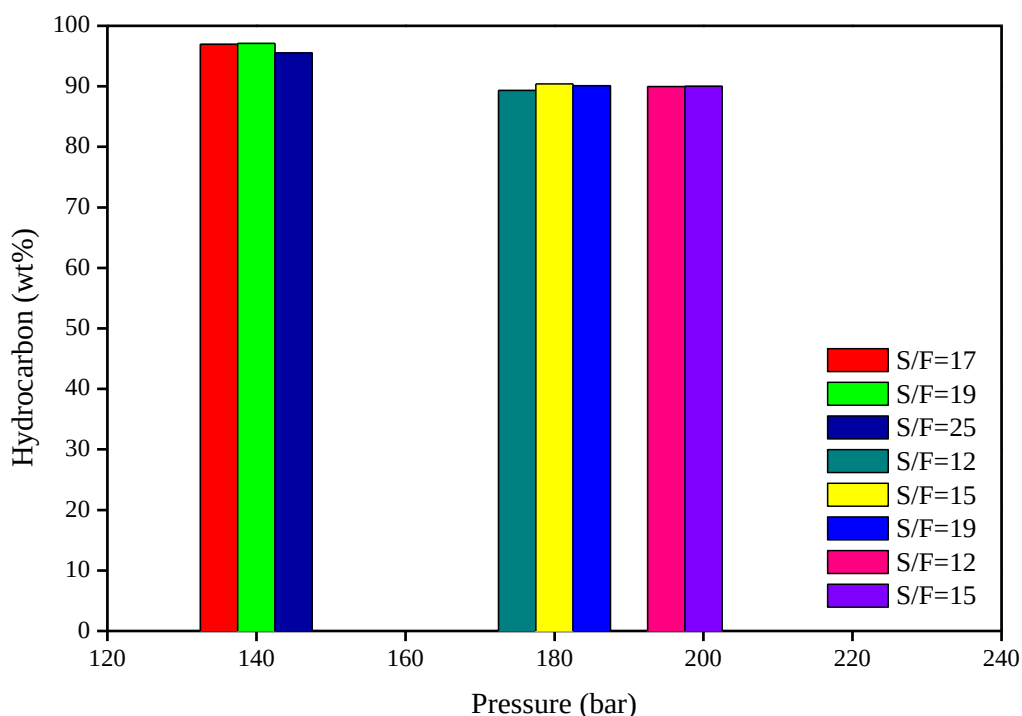


Figure 5.4 – Hydrocarbons composition (in CO₂ free basis) for OLP SFF simulation (column 1-top stream) at different pressures and S/F ratios.

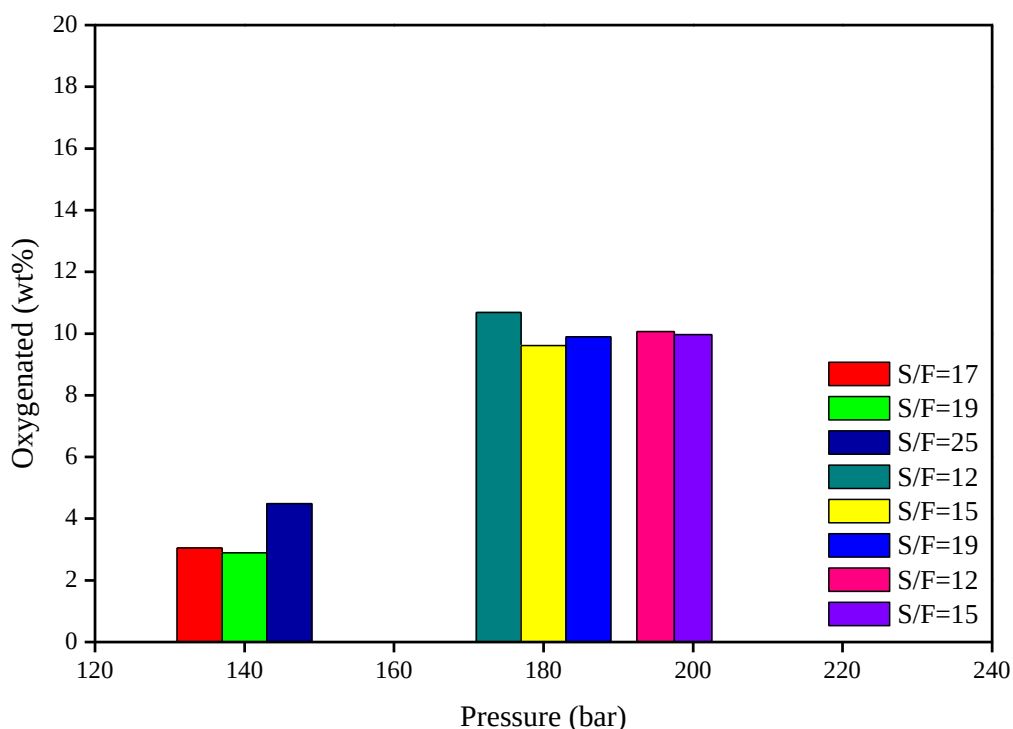


Figure 5.5 – Oxygenates composition (in CO₂ free basis) for OLP SFF simulation (column 1-top stream) at different pressures and S/F ratios.

Tables 5.6 and 5.7 present the recovery of OLP fractions for SFF simulations in column 1 for the configuration showed in figure 5.1 (flowsheet 1) for S/F=17 and S/F=19 ratios, respectively. Figures 5.6 and 5.7 show the recoveries of OLP fractions for SFF

simulations in the top and bottom of column 1(flowsheet 1), respectively. For S/F=17 ratio the highest hydrocarbons recovery (60.19%) was obtained in the bottom stream of column 1 consisting of 47.37% for the olefins recovery and the highest oxygenates recovery too, with 89.60%. For S/F=19 ratio the highest hydrocarbons recovery (72.79%) was obtained in the bottom stream of column 1 too, consisting of 63.19% for the olefins recovery and 93.27% for oxygenates recovery consisting of 95.29% for the FFA recovery.

The OLP fraction from the top stream of column 1 for the SFF simulations with the configuration described in flowsheet 1, at 333 K and 140 bar showed composition in the same range of hydrocarbons content in the kerosene-like fraction obtained by fractional distillation of OLP produced in pilot scale [44; 81] with lower contents of olefins and oxygenates. The kerosene-like with 93.63% hydrocarbons (24.89% paraffins, 42.62% olefins, 26.12% naphthenics) and 6.37% oxygenates. The simulations for S/F =17 ratio, with the top stream yield 36.65% showed OLP fraction with 96.95% hydrocarbons (39.14% paraffins, 36.39% olefins, 21.42% naphthenics) and 3.05% oxygenates (0.52% FFA). The simulations for S/F =19 ratio, with the top stream yield 25.01% showed OLP fraction with 97.10% hydrocarbons (38.62% paraffins, 37.29% olefins, 21.19% naphthenics) and 2.90% oxygenates (0.50% FFA).

Table 5.6 – Recovery of OLP fractions for SFF simulation in column 1 (flowsheet 1) for S/F=17 ratio.

	OLP	Top	Bottom
Mass Flows (kg/h)	100.00	36.65	63.35
Yield (%)		36.65	63.35
Mass Fraction (CO ₂ free basis)			
Hydrocarbons	0.8924	0.9695	0.8478
Olefins	0.2534	0.3639	0.1895
Oxygenates	0.1076	0.0305	0.1522
Carboxylic acids	0.0263	0.0052	0.0385
Alcohols	0.0351	0.0086	0.0505
Ketones	0.0462	0.0167	0.0632
Recovery (%)			
Hydrocarbons		39.81	60.19
Olefins		52.63	47.37
Oxygenates		10.40	89.60
Carboxylic acids		7.30	92.70
Alcohols		8.94	91.06
Ketones		13.28	86.72

Table 5.7 – Recovery of OLP fractions for SFF simulation in column 1 (flowsheet 1) for S/F=19 ratio.

	OLP	Top	Bottom
Mass Flows (kg/h)	100.00	25.01	74.99
Yield (%)		25.01	74.99
Mass Fraction (CO ₂ free basis)			
Hydrocarbons	0.8924	0.9710	0.8662
Olefins	0.2534	0.3729	0.2135
Oxygenates	0.1076	0.0290	0.1338
Carboxylic acids	0.0263	0.0050	0.0334
Alcohols	0.0351	0.0083	0.0440
Ketones	0.0462	0.0157	0.0564
Recovery (%)			
Hydrocarbons		27.21	72.79
Olefins		36.81	63.19
Oxygenates		6.73	93.27
Carboxylic acids		4.71	95.29
Alcohols		5.92	94.08
Ketones		8.50	91.50

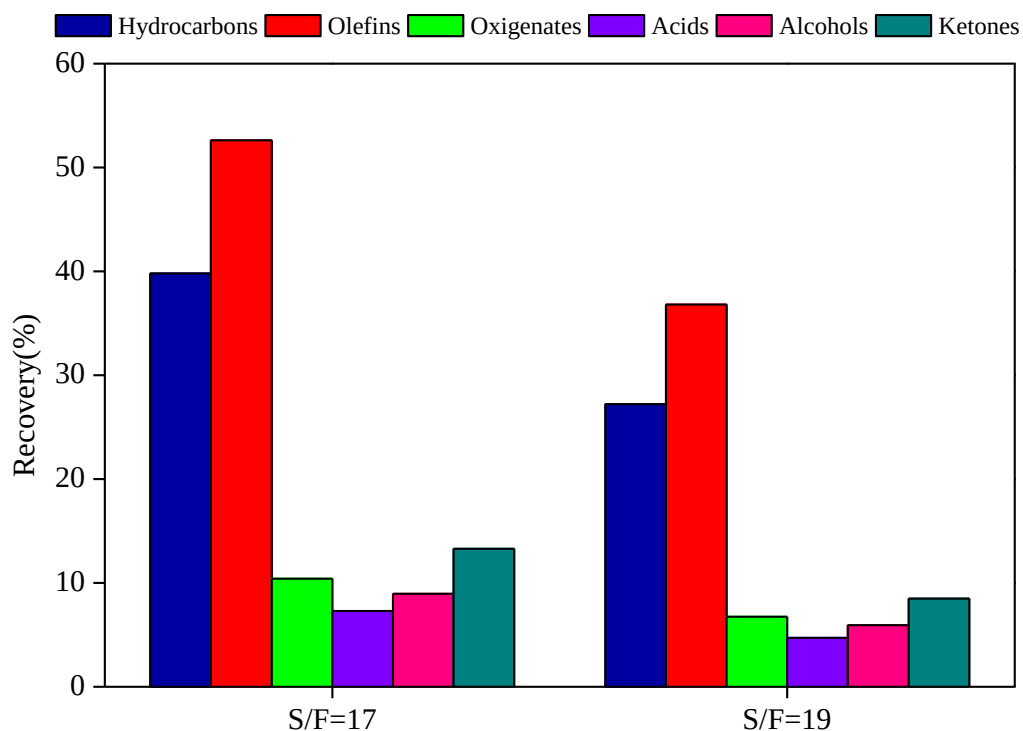


Figure 5.6 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the top of column 1 (flowsheet 1).

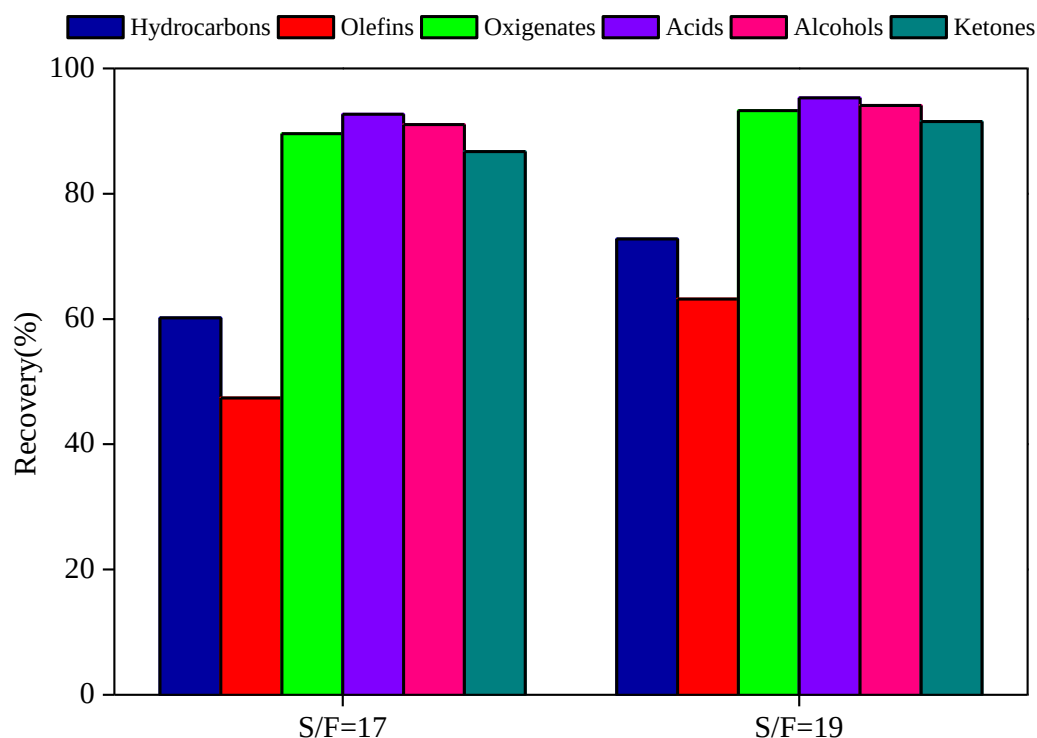


Figure 5.7 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the bottom of column 1 (flowsheet 1).

Tables 5.8 and 5.9 present the simulations results of organic liquid product (OLP) supercritical fluid fractionation (SFF) process, at different S/F ratios, with the configuration showed in flowsheet 2 (figure 5.2). This configuration consists to apply the RAF1 stream, in CO₂ basis, from the column 1 as the feed top stream and CO₂ make up as the feed bottom stream for the column 2, at the same pressure and temperature used to simulate SFF of column 1. The different S/F ratios selected were that conduct to the CO₂ make up mass flows that were higher than the RAF1+CO₂ mass flow used as the feed top stream in the column 2 preserving the countercurrent flow through the column with $S/F > 1$. Figures 5.8 and 5.9 show the composition of OLP fraction from the top stream of column 2 (flowsheet 2) for S/F=17 and S/F=19 ratios in column 1, respectively.

For S/F=17 ratio in column 1, were obtained the highest yield (63.38%) for the top stream of column 2 with S/F=38 ratio and the highest yield (48.97%) for the bottom stream of column 2 with S/F=30. For S/F=19 in column 1, were obtained the highest yield (76.46%) for the top stream of the column 2 with S/F=39 and the highest yield (32.70%) for the bottom stream of the column 2 with S/F=30.

Table 5.8 – Simulation results of OLP SFF (Flowsheet 2- RAF1 with CO₂ as feed top stream and CO₂ make up as feed bottom stream) at 140 bar and 333 K.

Column 1			Column 2					
S/F	17		30	33	38			
	OLP	Bottom (RAF1)	Top	Bottom	Top	Bottom	Top	Bottom
Mass Flow [kg/h]	100	63.35	32.33	31.02	35.91	27.44	40.15	23.20
Mass fraction (CO ₂ free basis)								
Hydrocarbons	0.8924	0.8478	0.9281	0.7641	0.9303	0.7399	0.9271	0.7106
Normal paraffins	0.4193	0.4354	0.4622	0.4075	0.4639	0.3982	0.4662	0.3823
Olefins	0.2534	0.1895	0.2318	0.1454	0.2288	0.1380	0.2187	0.1389
Naphthenics	0.2197	0.2229	0.2341	0.2112	0.2376	0.2037	0.2422	0.1894
Oxygenates	0.1076	0.1522	0.0719	0.2359	0.0697	0.2601	0.0729	0.2894
Carboxylic acids	0.0263	0.0385	0.0147	0.0633	0.0142	0.0703	0.0149	0.0794
Alcohols	0.0351	0.0505	0.0181	0.0842	0.0170	0.0943	0.0178	0.1071
Ketones	0.0462	0.0632	0.0391	0.0884	0.0386	0.0955	0.0403	0.1030

Table 5.9 – Simulation results of OLP SFF (Flowsheet 2- RAF1 with CO₂ as feed top stream and CO₂ make up as feed bottom stream) at 140 bar and 333 K.

Column 1			Column 2			
S/F	19		33	39		
	OLP	Bottom (RAF1)	Top	Bottom	Top	Bottom
Mass Flow [kg/h]	100	74.99	50.47	24.52	57.33	17.66
Mass fraction (CO ₂ free basis)						
Hydrocarbons	0.8924	0.8662	0.9377	0.7189	0.9334	0.6479
Normal paraffins	0.4193	0.4303	0.4499	0.3900	0.4515	0.3616
Olefins	0.2534	0.2135	0.2505	0.1375	0.2355	0.1421
Naphthenics	0.2197	0.2223	0.2373	0.1914	0.2464	0.1442
Oxygenates	0.1076	0.1338	0.0623	0.2811	0.0666	0.3521
Carboxylic acids	0.0263	0.0334	0.0124	0.0766	0.0134	0.0985
Alcohols	0.0351	0.0440	0.0151	0.1036	0.0159	0.1354
Ketones	0.0462	0.0564	0.0347	0.1010	0.0374	0.1181

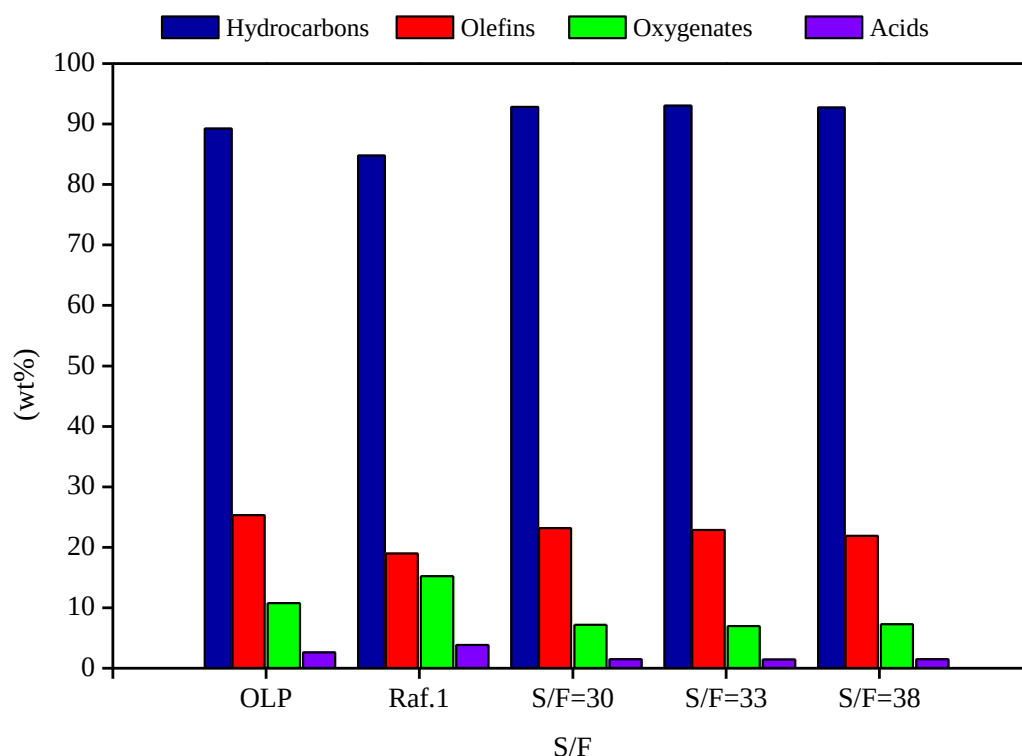


Figure 5. 8 – Top stream composition of OLP fractions from column 2 (Flowsheet 2- column 1, S/F=17 ratio).

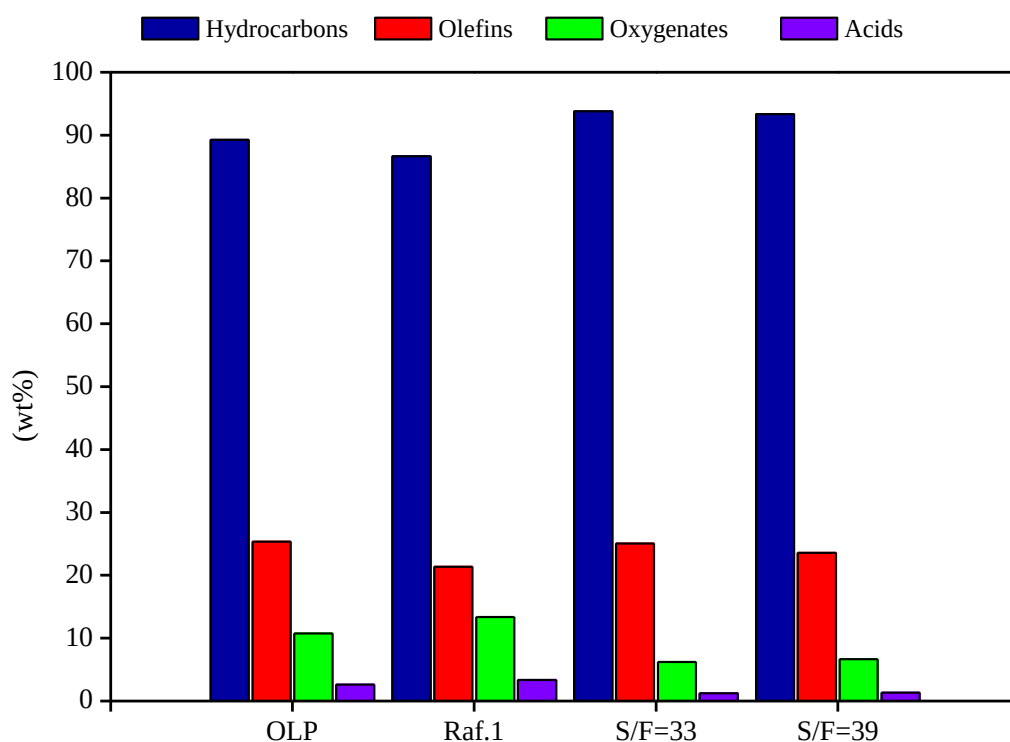


Figure 5.9 – Top stream composition of OLP fractions from column 2 (Flowsheet 2- column 1, S/F=19 ratio).

Tables 5.10 and 5.11 present the recovery of organic liquid product (OLP) supercritical fluid fractionation (SFF) process, at different S/F ratios, with the configuration showed in flowsheet 2 (figure 5.2), which consists to apply the RAF1 stream, in CO₂ basis, from the column 1 (RAF1+CO₂) as the feed top stream and CO₂ make up as the feed bottom stream for the column 2, using S/F=17 and S/F=19 ratios in the column 1, respectively. Figures 5.10 and 5.11 show the recoveries of OLP fractions for SFF simulations in the top and bottom of column 2 (flowsheet 2) using S/F=17 in column 1, respectively. Figures 5.12 and 5.13 show the recoveries of OLP fractions for SFF simulations in the top and bottom of column 2 (flowsheet 2) using S/F=19 in column 1, respectively.

For S/F=17 ratio in column 1, were obtained the highest hydrocarbon recovery (69.31%) and the highest olefins recovery (73.17%) for the top stream of column 2 with S/F=38 ratio, however the highest oxygenates recovery (75.89%) with 80.48% recovery of FFA, were obtained in the bottom of the column 2 for the same S/F=38 ratio. For S/F=19 ratio in column 1, were obtained the highest hydrocarbon recovery (82.39%) and the highest olefins recovery (93.34%) for the top stream of column 2 with S/F=39 ratio; the highest oxygenates recovery (68.69%) with 74.93% recovery of FFA, were obtained in the bottom of the column 2 for S/F=33 ratio.

Table 5.10 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in column 2 (Flowsheet 2- column 1, S/F=17 ratio).

	S/F = 30		S/F = 33		S/F = 38	
	Top	Bottom	Top	Bottom	Top	Bottom
Mass Flows (kg/h)	32.33	31.02	35.91	27.44	40.15	23.20
Yield (%)	51.04	48.96	56.68	43.32	63.39	36.61
Mass Fraction (CO ₂ free basis)						
Hydrocarbons	0.9281	0.7641	0.9303	0.7399	0.9271	0.7106
Olefins	0.2318	0.1454	0.2288	0.1380	0.2187	0.1389
Oxygenates	0.0719	0.2359	0.0697	0.2601	0.0729	0.2894
Carboxylic acids	0.0147	0.0633	0.0142	0.0703	0.0149	0.0794
Alcohols	0.0181	0.0842	0.0170	0.0943	0.0178	0.1071
Ketones	0.0391	0.0884	0.0386	0.0955	0.0403	0.1030
Recovery (%)						
Hydrocarbons	55.87	44.13	62.20	37.80	69.31	30.69
Olefins	62.44	37.56	68.45	31.55	73.17	26.83
Oxygenates	24.11	75.89	25.97	74.03	30.36	69.64
Carboxylic acids	19.52	80.48	20.88	79.12	24.49	75.51
Alcohols	18.27	81.73	19.06	80.94	22.30	77.70
Ketones	31.56	68.44	34.57	65.43	40.36	59.64

Table 5.11 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in column 2 (Flowsheet 2- column 1, S/F=19 ratio).

	S/F = 33		S/F = 39	
	Top	Bottom	Top	Bottom
Mass Flows (kg/h)	50.47	24.52	57.33	17.66
Yield (%)	67.30	32.70	76.46	23.54
Mass fraction (CO ₂ free basis)				
Hydrocarbons	0.9377	0.7189	0.9334	0.6479
Olefins	0.2505	0.1375	0.2355	0.1421
Oxygenates	0.0623	0.2811	0.0666	0.3521
Carboxylic acids	0.0124	0.0766	0.0134	0.0985
Alcohols	0.0151	0.1036	0.0159	0.1354
Ketones	0.0347	0.1010	0.0374	0.1181
Recovery (%)				
Hydrocarbons	72.86	27.14	82.39	17.61
Olefins	78.94	21.06	84.33	15.67
Oxygenates	31.31	68.69	38.06	61.94
Carboxylic acids	25.07	74.93	30.61	69.39
Alcohols	23.10	76.90	27.59	72.41
Ketones	41.42	58.58	50.66	49.34

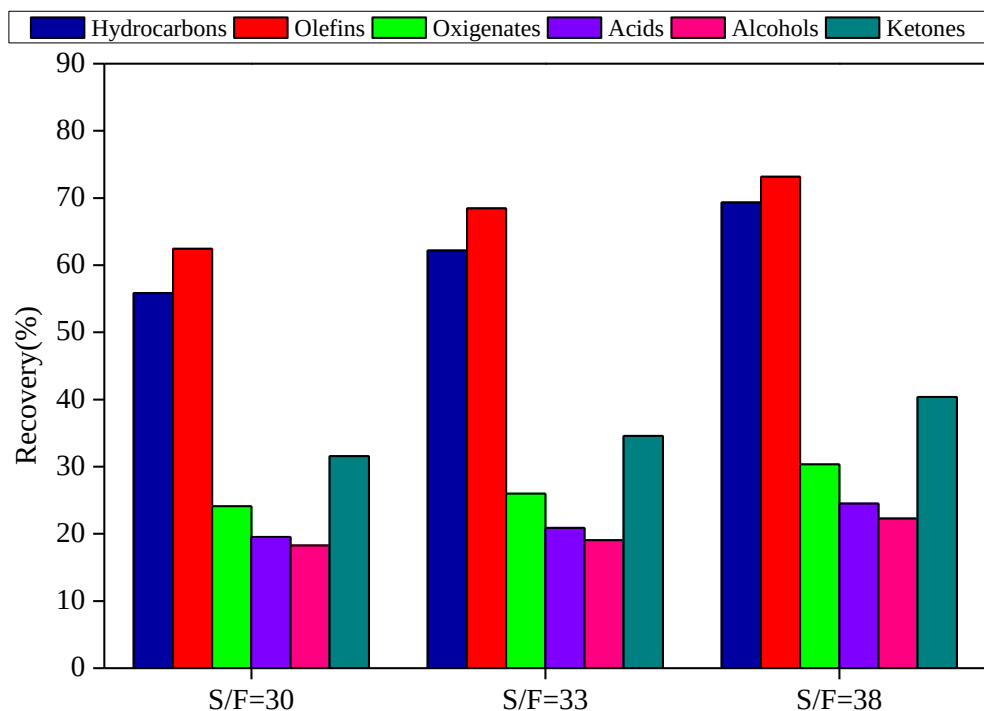


Figure 5.10 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the top of column 2 (Flowsheet 2- column 1, S/F=17 ratio).

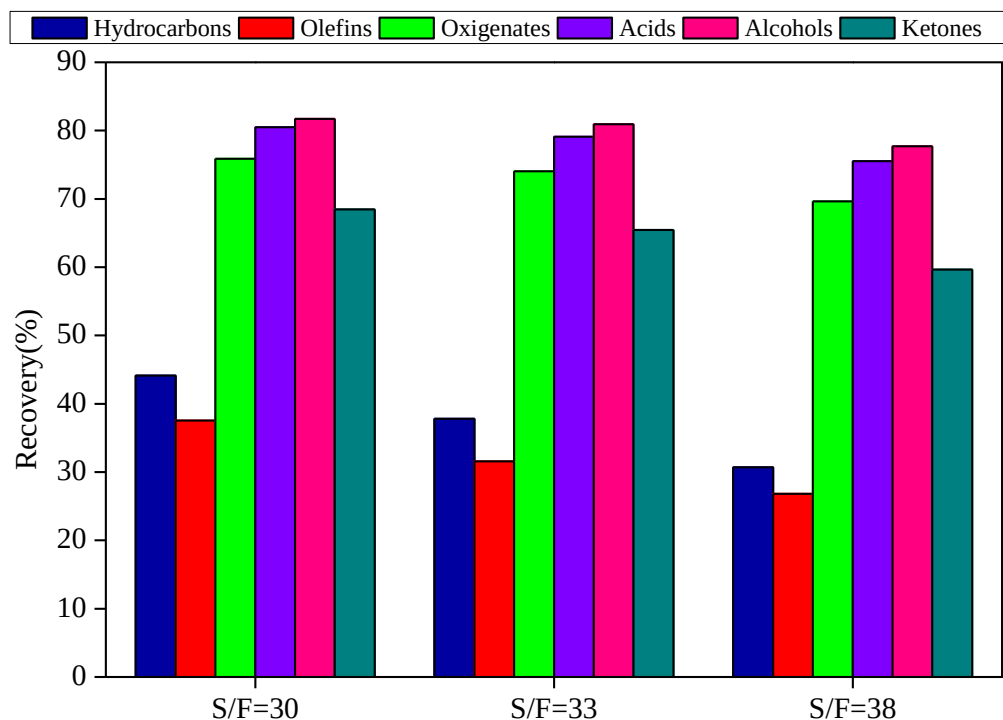


Figure 5.11 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the bottom of column 2 (Flowsheet 2- column 1, S/F=17 ratio).

The OLP fraction from the top stream of column 2 for the SFF simulations with the configuration described in flowsheet 2, at 333 K and 140 bar, using S/F=19 ratios in the column 1, showed composition in the same range of hydrocarbons content in the kerosene-like fraction obtained by fractional distillation of OLP produced in pilot scale, with lower contents of olefins and the same range of oxygenates. The kerosene-like with 93.63% hydrocarbons (24.89% paraffins, 42.62% olefins, 26.12% naphthenics) and 6.37% oxygenates. The simulations for S/F=33 ratio with top stream yield 67.30% showed OLP fraction with with 93.77% hydrocarbons (44.99% paraffins, 25.05% olefins, 23.73% naphthenics) and 6.23% oxygenates (1.24% FFA). The simulations for S/F =39 ratio, with the top stream yield 76.46% showed OLP fraction with 93.34% hydrocarbons (45.15% paraffins, 23.55% olefins, 24.64% naphthenics) and 6.66% oxygenates (1.34% FFA).

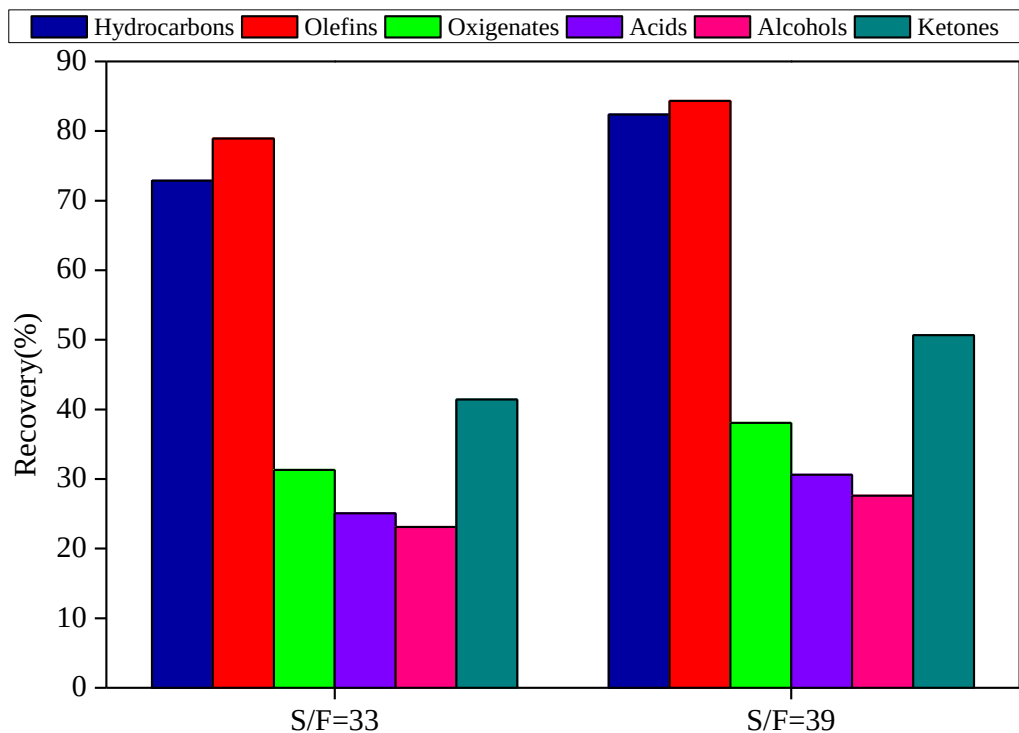


Figure 5.12 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the top of column 2 (Flowsheet 2- column 1, S/F=19 ratio).

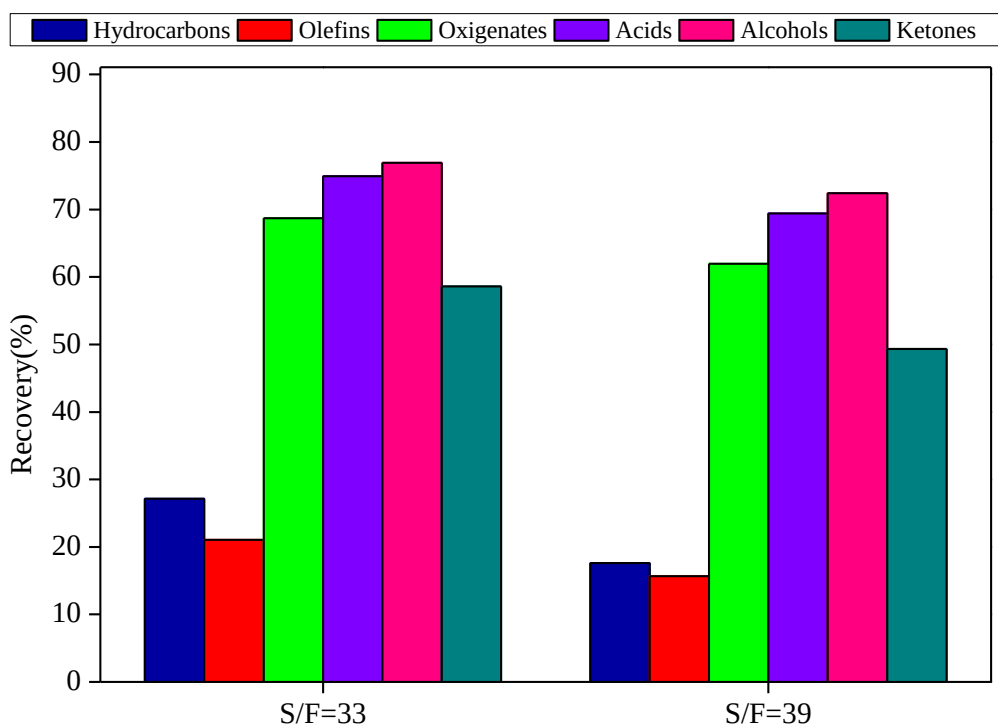


Figure 5.13 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the bottom of column 2 (Flowsheet 2 – column 1, S/F=19 ratio).

Figure 5.14 shows the top stream composition of OLP fractions in column 2 obtained from the simulations results of supercritical fluid fractionation (SFF) process, at different S/F ratios, with the configuration showed in flowsheet 3, using S/F=17 ratio in column 1. In this configuration the simulations of the second column were conducted at the same operations conditions from column 1 (P,T) using the RAF1 stream, in CO₂ free basis, as top stream input and pure CO₂ as bottom stream input. RAF1 stream, in CO₂ free basis, assumes the same mass flow and composition of stream 9 from flowsheet 1, as described before in this work.

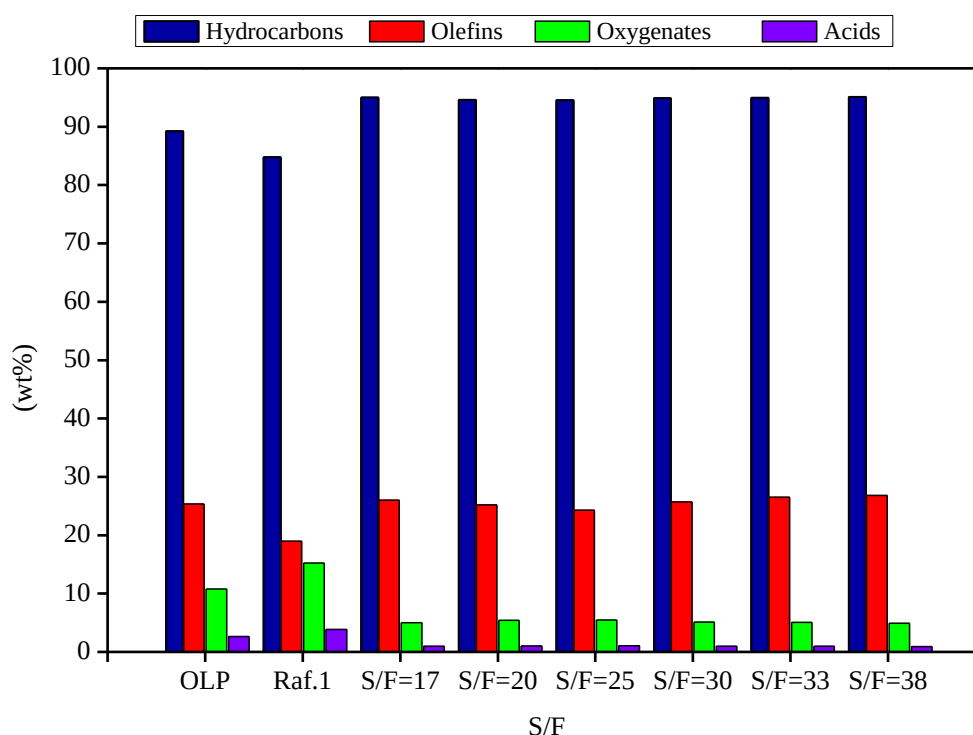


Figure 5. 14 – Top stream composition of OLP fractions in column 2 (Flowsheet 3—RAF1 in CO₂ free basis as feed top stream and CO₂ as feed bottom stream) at 140 bar, 333 K and S/F=17 ratio in column 1.

Tables 5.12 and 5.13 present the yield of the column 2 streams and recovery of organic liquid product (OLP) fraction for the supercritical fluid fractionation (SFF) process, at different S/F ratios, with the configuration showed in flowsheet 3 (figure 5.3) and using S/F=17 ratio in column 1. Figures 5.15 and 5.16 show the recovery distribution of OLP fractions for SFF simulations in the top and bottom of column 2 (flowsheet 3) using S/F=17 in column 1, respectively. The configuration of flowsheet 3, for S/F=17 ratio in column 1, showed that the yield of the column 2 top stream and the recovery of hydrocarbons and oxygenates in the top stream decreases, as the S/F ratio increases, with the lowest yield 17.13% for S/F=38; the opposite behavior was obtained for the yield of the bottom stream and the recovery of hydrocarbons and oxygenates in the bottom stream, increasing as the S/F ratio

increases, with the highest yield 82.87% for S/F=38. The highest hydrocarbon recovery (80.79%) and the highest olefins recovery (75.76%) were obtained at the bottom stream of column 2 with S/F=38 ratio; however the highest oxygenates recovery (94.48%) with 95.88% recovery of FFA, were obtained in the bottom of the column 2 for the same S/F=38 ratio.

The simulations results using the configuration of the flowsheet 3, using S/F=17 in column 1, show that the low yield performance of the column 2 top stream, as S/F increases, increases the capacity of carbon dioxide to be more selective to hydrocarbons over the oxygenates producing a OLP fraction with 95.10% hydrocarbons and lowering the oxygenates to 4.90%, for the highest S/F ratio (38) simulated. Therefore the fraction of OLP that can be compared to that kerosene-like with 93.63% hydrocarbons (24.89% paraffins, 42.62% olefins, 26.12% naphthenics) and 6.37% oxygenates, is the fraction of column 2 top stream (S/F=38) that present 95.10% hydrocarbons (26.81% olefins) and 4.90% oxygenates (0.93% FFA).

Figure 5.17 shows the top stream composition of OLP fractions in column 2 obtained from the simulations results of supercritical fluid fractionation (SFF) process, at different S/F ratios, with the configuration showed in flowsheet 3, using S/F=19 ratio in column 1. Table 5.14 presents the yield of the column 2 streams and recovery of organic liquid product (OLP) fraction for the supercritical fluid fractionation (SFF) process, at different S/F ratios, with the configuration showed in flowsheet 3 (figure 5.3) and using S/F=19 ratio in column 1. Figures 5.17 and 5.18 show the recovery distribution of OLP fractions for SFF simulations in the top and bottom of column 2 (flowsheet 3) using S/F=19 in column 1, respectively.

The simulations results using the configuration of the flowsheet 3, increasing S/F ratio (19) in column 1, shows that carbon dioxide was more selective to the column 2 top stream, increasing the yield stream and the recovery of hydrocarbons, as S/F increases, showing the highest yield 72.93% and the highest hydrocarbons recovery (79.70%) with lower recovery of oxygenates (29.14%) for the highest S/F ratio (39) studied. The composition can be compared to kerosene-like described in the literature with 94.65% hydrocarbons (23.77% olefins) and 5.35% oxygenates (1.02% FFA).

Table 5.12 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in column 2 (Flowsheet 3—RAF1 in CO₂ free basis as feed top stream and CO₂ as feed bottom stream) at S/F=17 ratio in column 1.

	S/F = 17		S/F = 20		S/F = 25	
	Top	Bottom	Top	Bottom	Top	Bottom
Mass Flows (kg/h)	18.92	44.42	21.90	41.45	30.92	32.43
Yield (%)	29.86	70.11	34.57	65.43	48.80	51.20
Mass Fraction						
Hydrocarbons	0.9499	0.8044	0.9460	0.7959	0.9453	0.7549
Olefins	0.2601	0.1594	0.2521	0.1564	0.2428	0.1387
Oxygenates	0.0501	0.1956	0.0540	0.2041	0.0547	0.2451
Carboxylic acids	0.0094	0.0508	0.0103	0.0534	0.0105	0.0651
Alcohols	0.0117	0.0670	0.0127	0.0704	0.0124	0.0867
Ketones	0.0290	0.0778	0.0309	0.0803	0.0318	0.0932
Recovery (%)						
Hydrocarbons	33.46	66.52	38.57	61.43	54.41	45.59
Olefins	41.00	58.99	45.99	54.01	62.53	37.47
Oxygenates	9.83	90.13	12.26	87.74	17.55	82.45
Carboxylic acids	7.33	92.63	9.24	90.76	13.34	86.66
Alcohols	6.92	93.04	8.72	91.28	12.00	88.00
Ketones	13.68	86.28	16.91	83.09	24.54	75.46

Table 5.13 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in column 2 (Flowsheet 3—RAF1 in CO₂ free basis as feed top stream and CO₂ as feed bottom stream) at S/F=17 ratio in column 1.

	S/F = 30		S/F = 33		S/F = 38	
	Top	Bottom	Top	Bottom	Top	Bottom
Mass Flows (kg/h)	20.39	42.96	12.56	50.92	10.85	52.50
Yield (%)	32.18	67.82	19.82	80.37	17.13	82.87
Mass Fraction						
Hydrocarbons	0.9488	0.7999	0.9492	0.8220	0.9510	0.8265
Olefins	0.2569	0.1575	0.2650	0.1708	0.2681	0.1732
Oxygenates	0.0512	0.2001	0.0508	0.1780	0.0490	0.1735
Carboxylic acids	0.0097	0.0522	0.0098	0.0458	0.0093	0.0445
Alcohols	0.0120	0.0687	0.0119	0.0603	0.0116	0.0585
Ketones	0.0295	0.0793	0.0291	0.0720	0.0282	0.0705
Recovery (%)						
Hydrocarbons	36.02	63.98	22.19	77.92	19.21	80.79
Olefins	43.64	56.36	27.72	72.46	24.24	75.76
Oxygenates	10.82	89.18	6.62	94.03	5.52	94.48
Carboxylic acids	8.07	91.93	5.06	95.65	4.12	95.88
Alcohols	7.68	92.32	4.66	96.05	3.93	96.07
Ketones	14.99	85.01	9.13	91.44	7.64	92.36

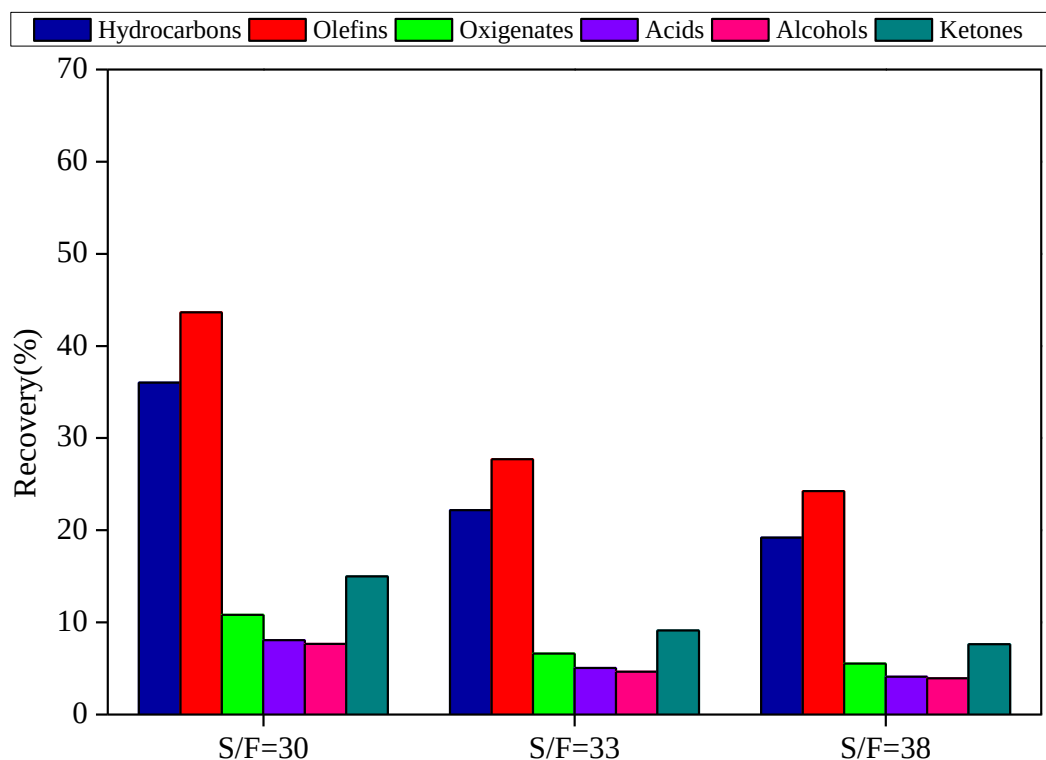


Figure 5.15 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the top of column 2 (Flowsheet 3- column 1, S/F=17 ratio).

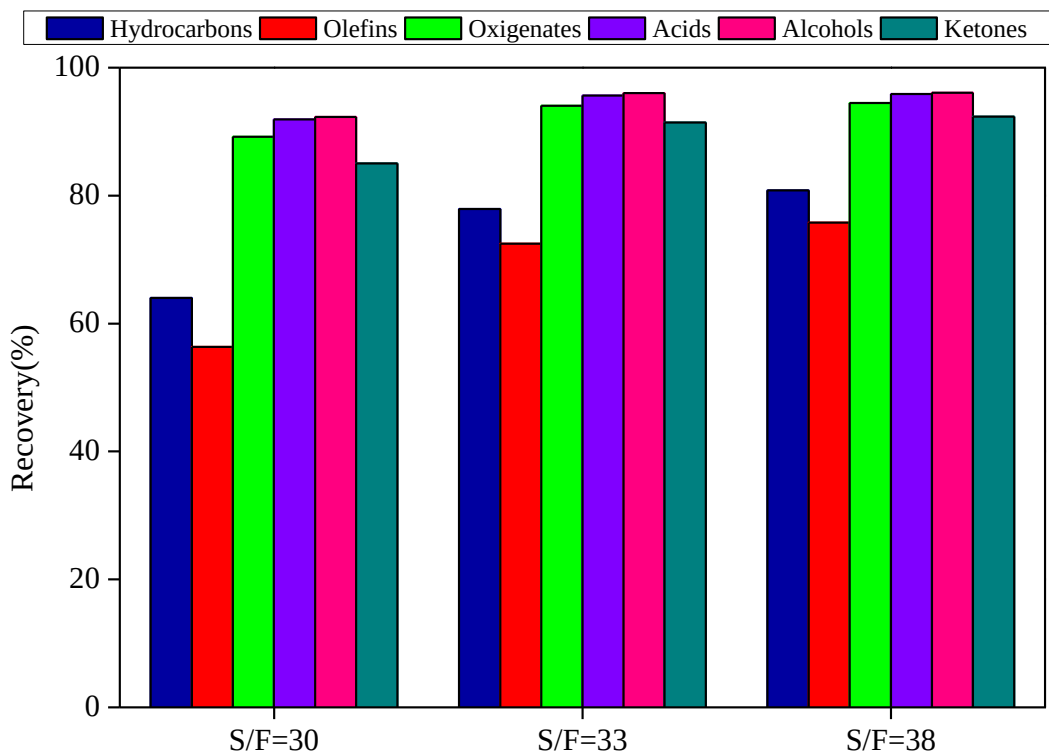


Figure 5.16 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the bottom of column 2 (Flowsheet 3- column 1, S/F=17 ratio).

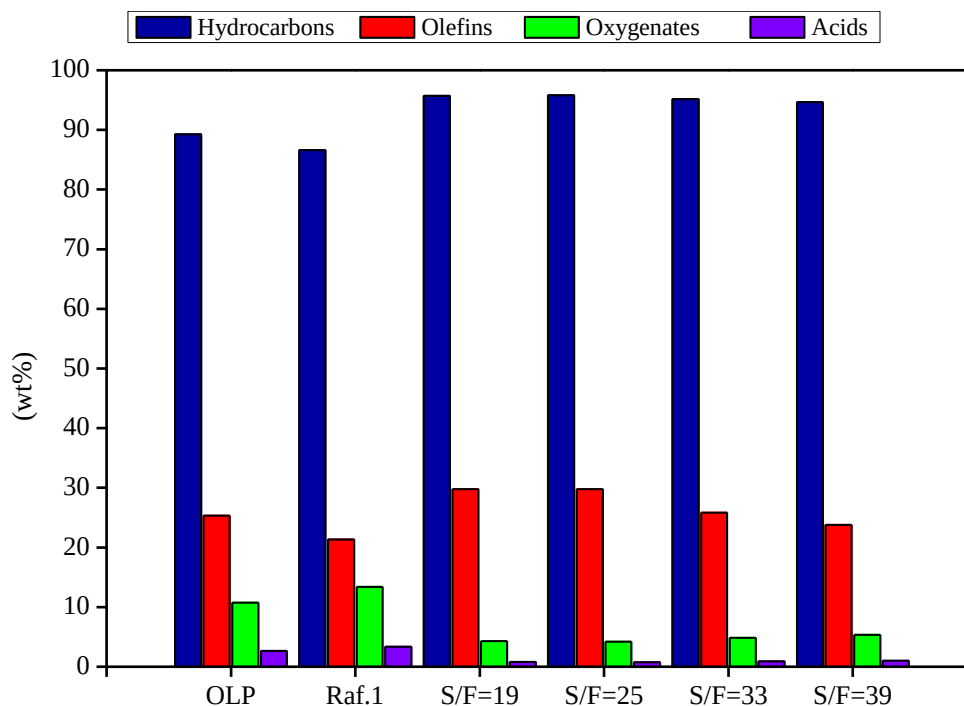


Figure 5.17 – Top stream composition of OLP fractions in column 2 for different S/F ratio (Flowsheet 3- column 1, S/F=19 ratio).

Table 5.14 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in column 2 (Flowsheet 3 – RAF1 in CO₂ free basis as feed top stream and CO₂ as feed bottom stream) at S/F=19 ratio in column 1.

	S/F = 19		S/F = 25		S/F = 33		S/F = 39	
	Top	Bottom	Top	Bottom	Top	Bottom	Top	Bottom
Mass Flows (kg/h)	33.13	41.86	32.62	42.37	46.70	28.29	54.69	20.30
Yield (%)	44.18	55.82	43.50	56.50	62.28	37.72	72.93	27.07
Mass Fraction								
Hydrocarbons	0.9568	0.7944	0.9582	0.7953	0.9516	0.7251	0.9465	0.6497
Olefins	0.2979	0.1468	0.2975	0.1489	0.2581	0.1399	0.2377	0.1484
Oxygenates	0.0432	0.2056	0.0418	0.2047	0.0484	0.2749	0.0535	0.3503
Carboxylic acids	0.0081	0.0534	0.0077	0.0532	0.0092	0.0734	0.0102	0.0960
Alcohols	0.0108	0.0704	0.0105	0.0699	0.0113	0.0982	0.0122	0.1298
Ketones	0.0243	0.0818	0.0236	0.0816	0.0280	0.1033	0.0311	0.1245
Recovery (%)								
Hydrocarbons	48.80	51.20	48.12	51.88	68.42	31.58	79.70	20.30
Olefins	61.63	38.37	60.60	39.40	75.28	24.72	81.19	18.81
Oxygenates	14.25	85.75	13.60	86.40	22.53	77.47	29.14	70.86
Carboxylic acids	10.76	89.24	10.06	89.94	17.12	82.88	22.21	77.79
Alcohols	10.81	89.19	10.37	89.63	15.92	84.08	20.24	79.76
Ketones	19.02	80.98	18.21	81.79	30.89	69.11	40.21	59.79

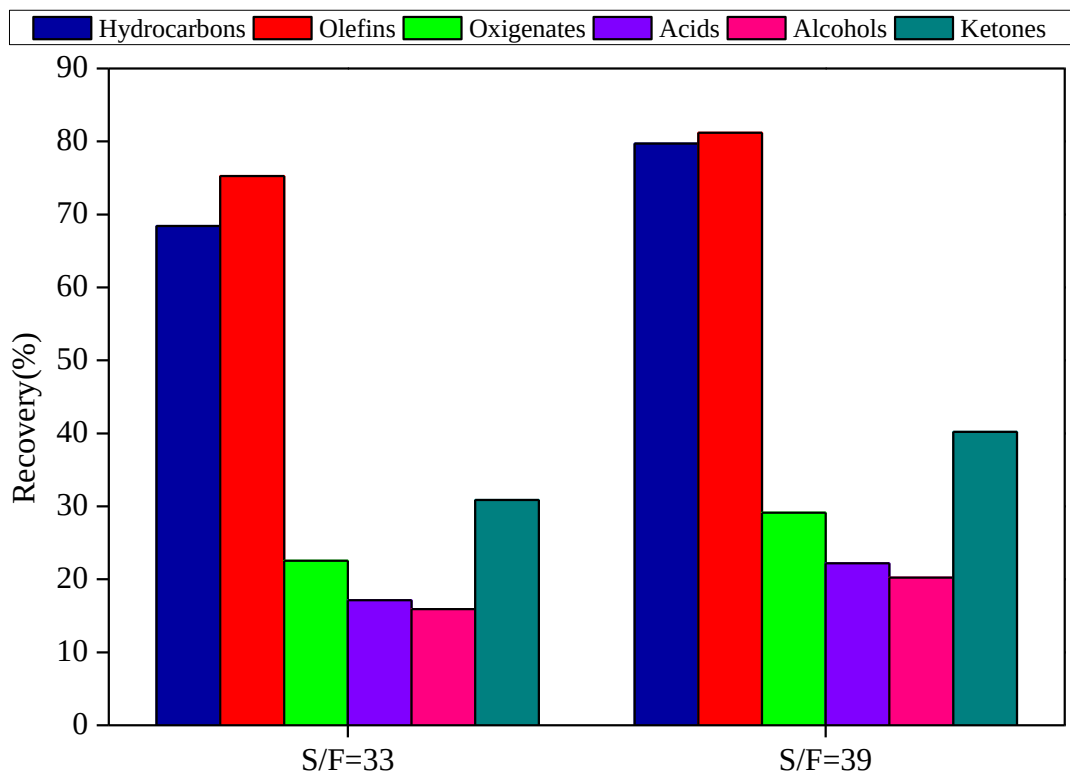


Figure 5.18 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the top of column 2 (Flowsheet 3- column 1, S/F=19 ratio).

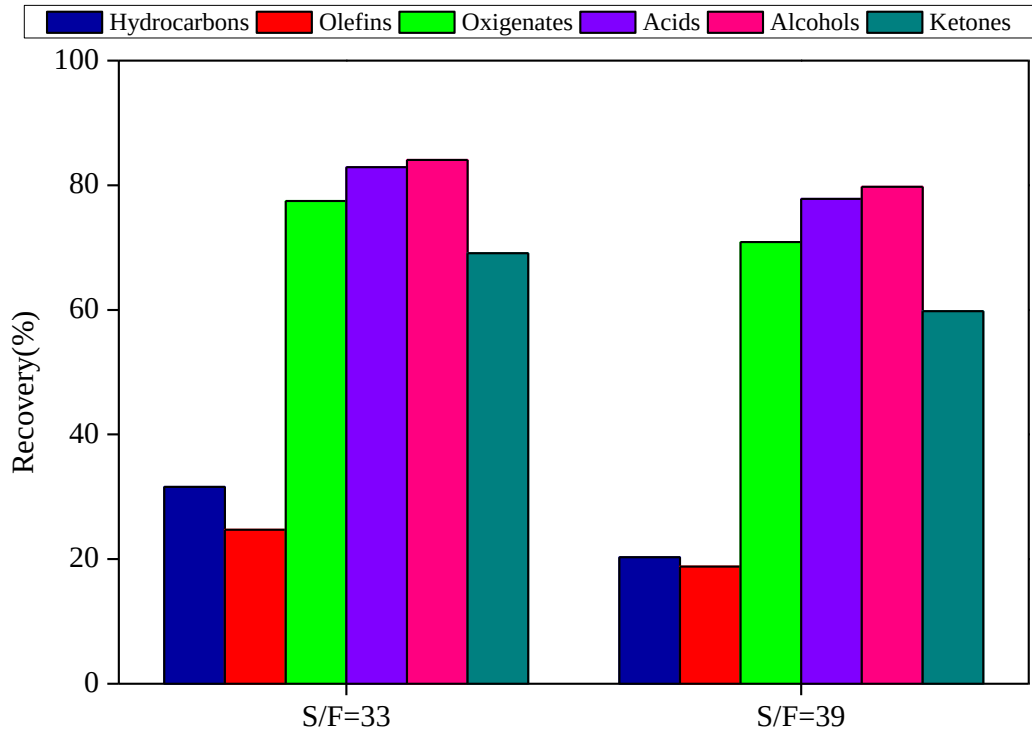


Figure 5.19 – Recovery of OLP fractions of SFF simulation in the bottom of column 2 (Flowsheet 3- column 1, S/F=19 ratio).

Figures 5.20 to 5.29 present the compositions profile of OLP fraction through columns stages of the countercurrent SFF simulation. The composition profile of OLP fraction through the column 1 (figures 5.20 and 5.21) shows a lower amount of hydrocarbons was dissolved in the gaseous phase at the stage 10, as CO₂ enter at the bottom of the column corresponding the first contact of the CO₂ with the liquid phase, as CO₂ flow along the column hydrocarbons were distributed to both phase lowering the yield of the top steam as S/F ratio increases.

The composition profile of OLP fraction through columns stages of the countercurrent SFF simulation using the flowsheet 2, which consist to apply the RAF1+CO₂ mass flow directly as the feed top stream in the column 2, at the same pressure and temperature used to simulate SFF of column 1 are presented in figures 5.22 to 5.25. It was observed that the hydrocarbons were more distributed in liquid than in vapor phase, considering that the top feed of the column 2 was in CO₂ basis.

The composition profile of OLP fraction through columns stages of the countercurrent SFF simulation using the flowsheet 3 is presented in figures 5.26 to 5.29. This configuration consist to use the column 1 bottom stream (RAF1), in CO₂ free basis, as top feed stream of column 2. Preserving the differences between the compositions of the OLP feed in the top of the column1, it was observed to the composition profile the same behavior showed in column 1.

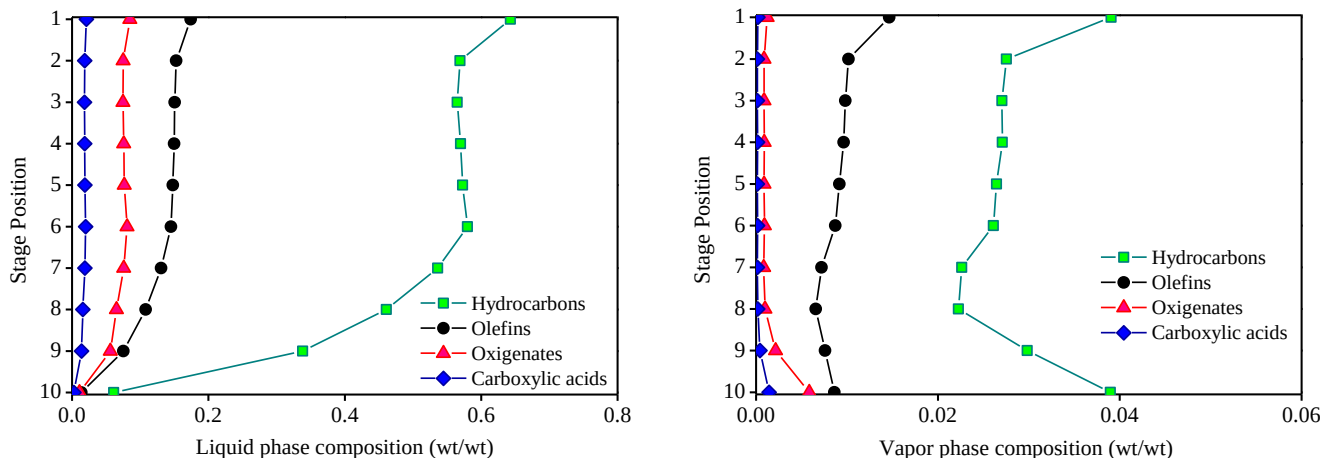


Figure 5.20 – OLP composition profile simulated in the SFF column 1 at 333 K and 140 bar for S/F=17 ratio (Flowsheet 1).

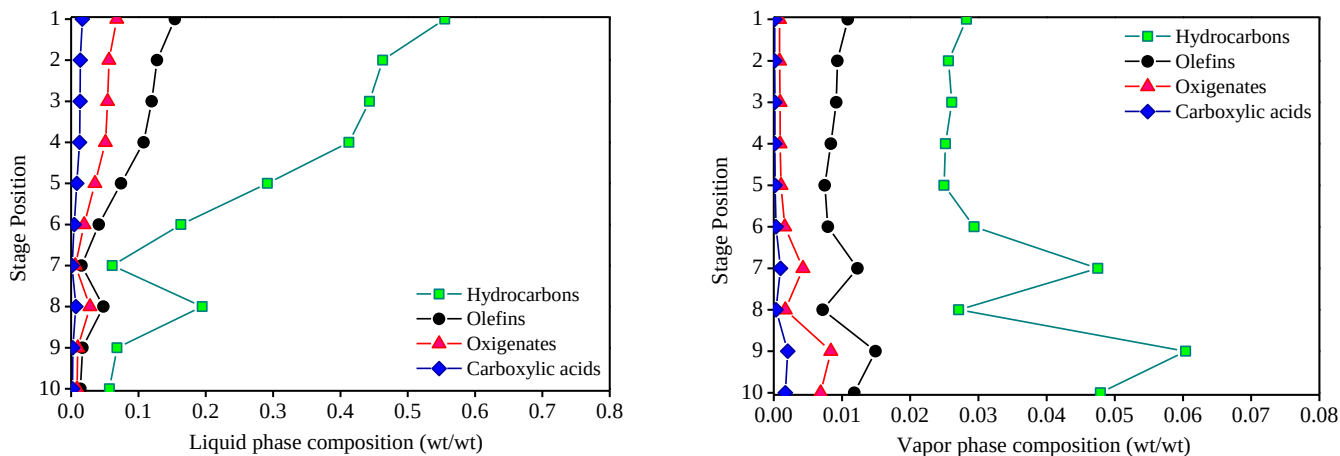


Figure 5.21 – OLP composition profile simulated in the SFF column 1, for S/F=19 ratio at 140 bar and 333 K (Flowsheet 1).

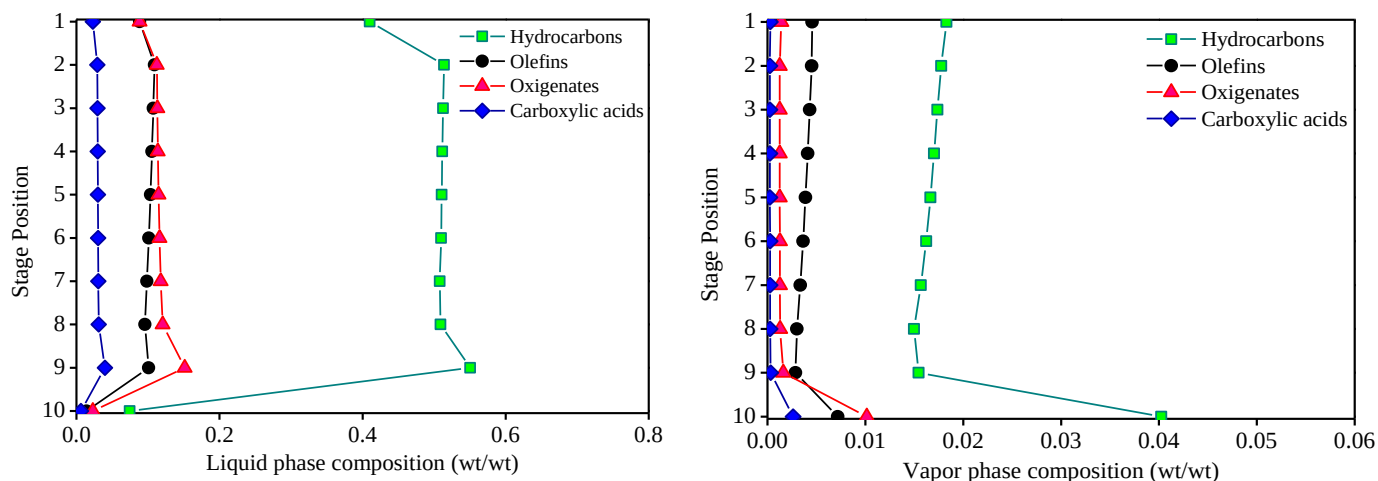


Figure 5.22 – OLP composition profile simulated in the SFF column 2 for S/F=30 ratio (Flowsheet 2- RAF1 with CO₂ as feed top stream and CO₂ make up as feed bottom stream for S/F=17 in column 1) at 140 bar and 333 K.

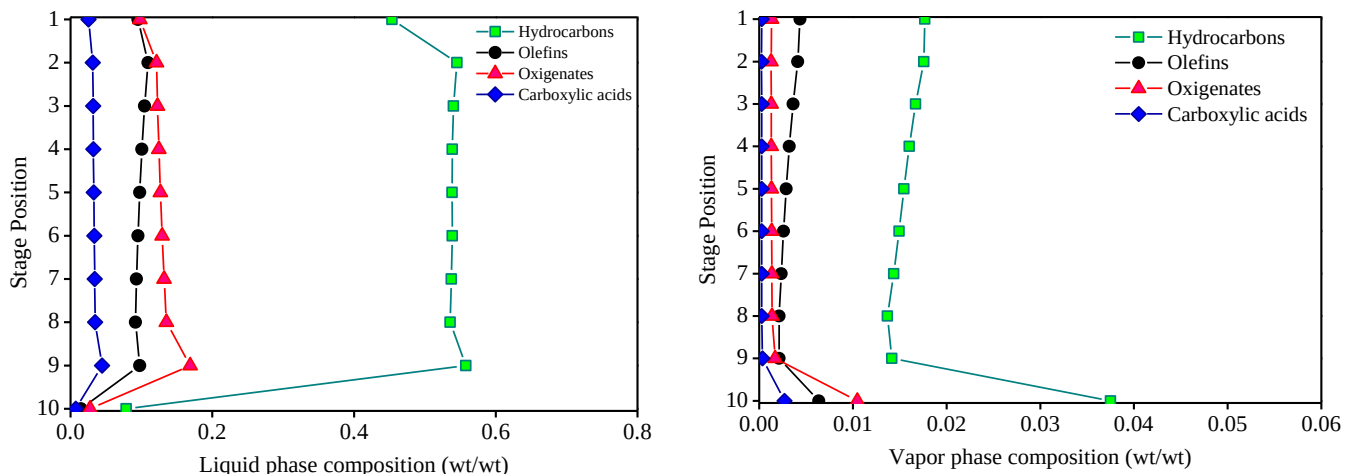


Figure 5.23 – OLP composition profile simulated in the SFF column 2 for S/F=33 ratio (Flowsheet 2- RAF1 with CO₂ as feed top stream and CO₂ make up as feed bottom stream for S/F=17 in column 1) at 140 bar and 333 K.

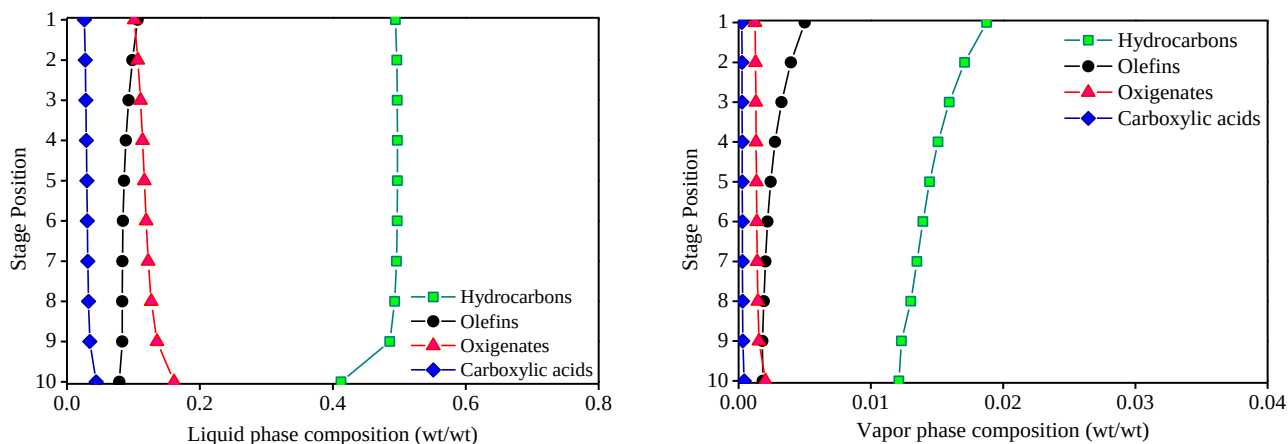


Figure 5.24 – OLP composition profile simulated in the SFF column 2 for S/F=33 ratio (Flowsheet 2- RAF1 with CO₂ as feed top stream and CO₂ make up as feed bottom stream, for S/F=19 column 1) at 140 bar and 333 K.

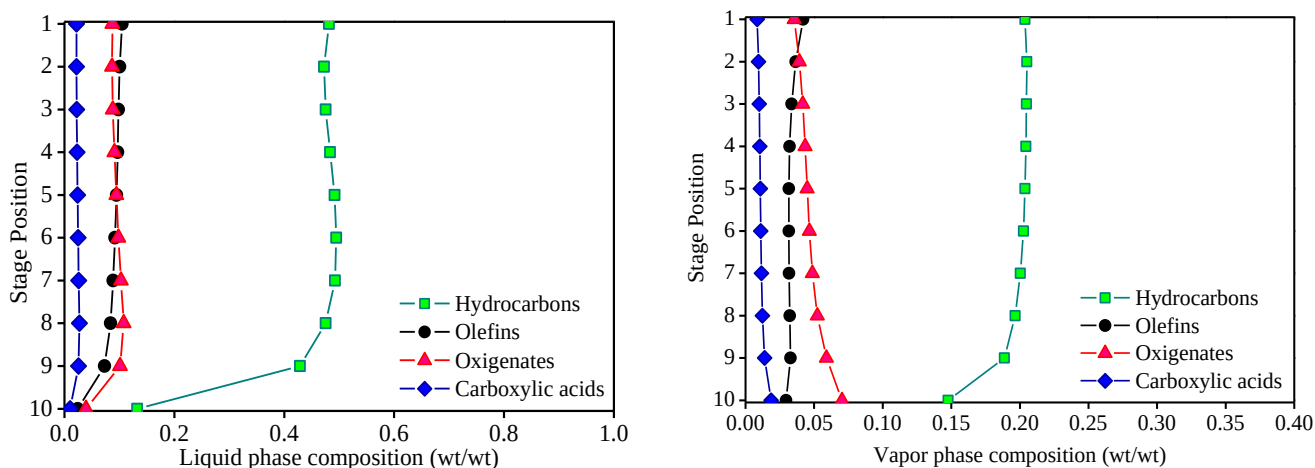


Figure 5.25 – OLP composition profile simulated in the SFF column 2 for S/F=39 ratio (Flowsheet 2- RAF1 with CO₂ as feed top stream and CO₂ make up as feed bottom stream, for S/F=19 column 1) at 140 bar and 333 K.

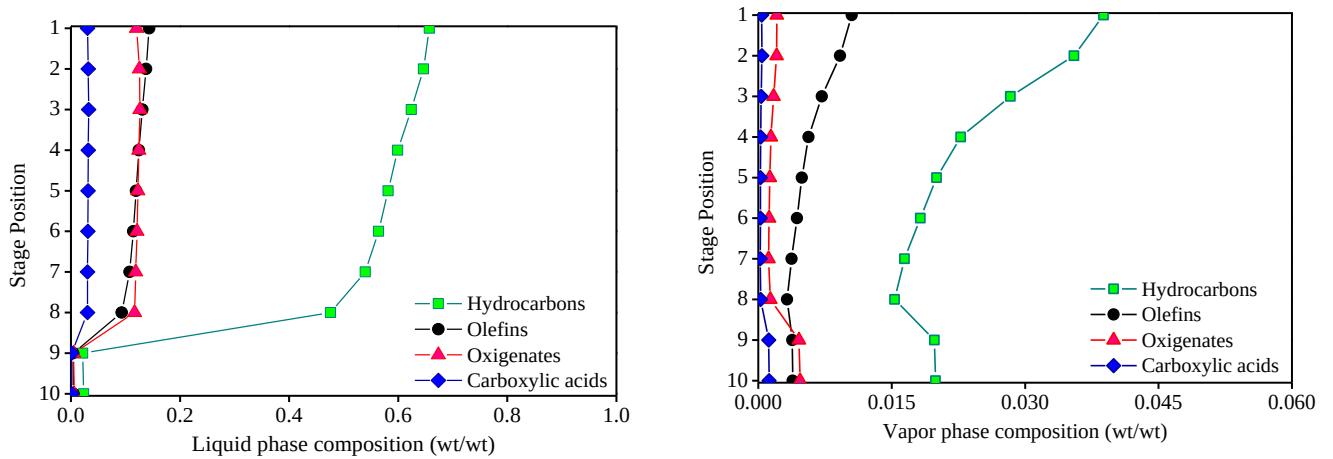


Figure 5.26 – OLP composition profile simulated in the SFF column 2 for S/F=30 ratio (Flowsheet 3—RAF1 in CO₂ free basis as feed top stream and CO₂ as feed bottom stream, for S/F=17 in column 1) at 140 bar and 333 K.

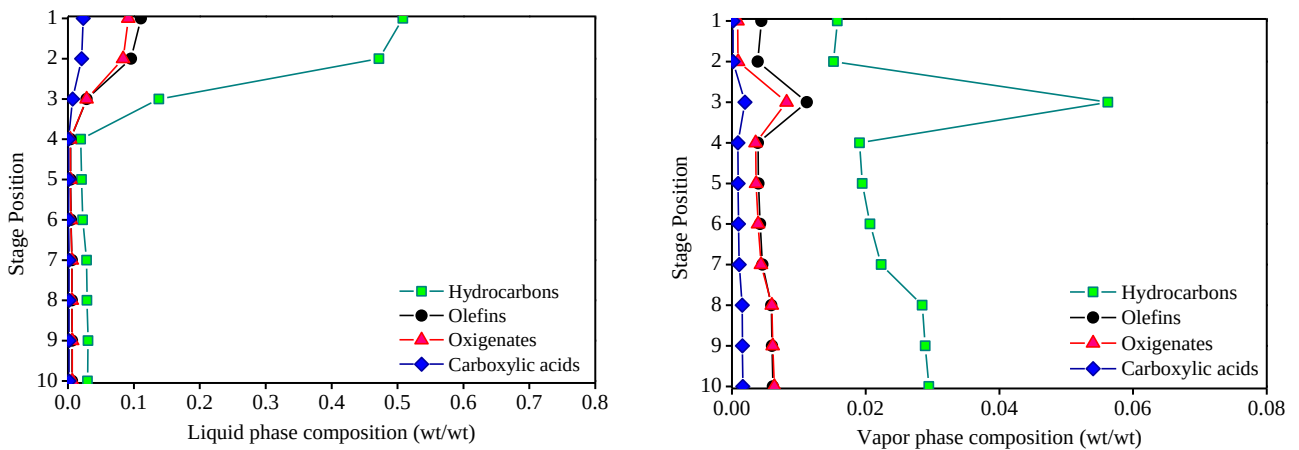


Figure 5.27 – OLP composition profile simulated in the SFF column 2 for S/F=33 ratio (Flowsheet 3—RAF1 in CO₂ free basis as feed top stream and CO₂ as feed bottom stream, for S/F=17 in column 1) at 140 bar and 333 K.

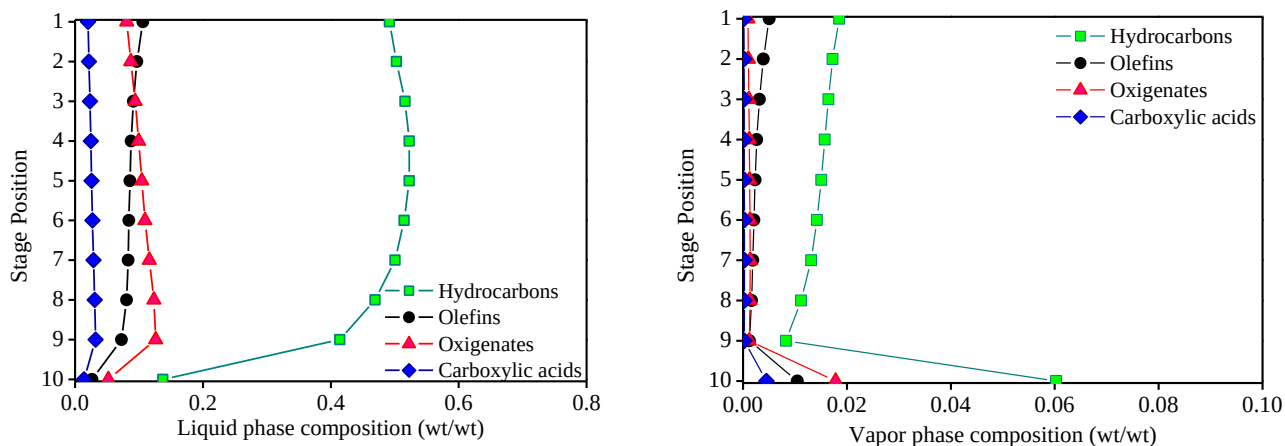


Figure 5.28 – OLP composition profile simulated in the SFF column 2 for S/F=33 ratio (Flowsheet 3 – RAF1 in CO₂ free basis as feed top stream and CO₂ as feed bottom stream, for S/F=19 in column 1) at 140 bar and 333 K.

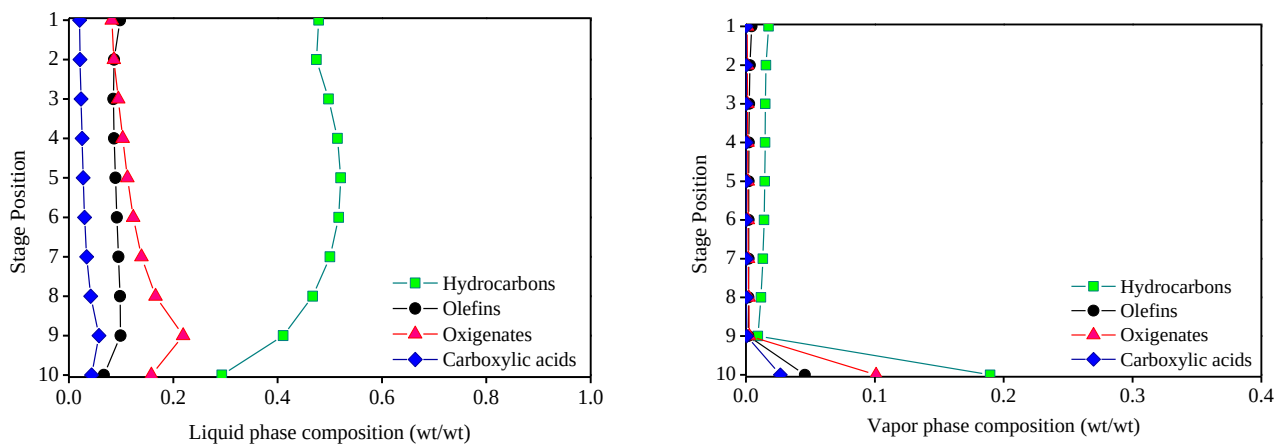


Figure 5.29 – OLP composition profile simulated in the SFF column 2 for S/F=39 ratio (Flowsheet 3—RAF1 in CO₂ free basis as feed top stream and CO₂ as feed bottom stream, for S/F=19 in column 1) at 140 bar and 333 K.

5.5 Conclusions

The objective of this work was to apply the commercial simulator Aspen Hysys 8.6 (Aspen One, 2015) to simulate the supercritical CO₂ fractionation of organic liquid product (OLP) obtained experimentally by catalytic cracking of palm oil using 10% (wt.) Na₂CO₃ as catalyst. The SFF simulations were realized by selecting the multistage countercurrent absorber/stripping unit operation column with ten theoretical stages. The Redlich-Kwong Aspen (RK-Aspen) equation of state (EOS) was used as the thermodynamic fluid package. The effect of the solvent to feed (S/F) ratios on the processes performance were evaluated based on yields and the hydrocarbons, olefins, oxygenates and carboxylic acid recovery parameters of the different OLP fraction streams.

The RK-Aspen temperature-independent binary interaction parameters were obtained, using the Aspen Properties computational package from Aspen Plus 8.6, by fitting the experimental phase equilibrium data from the literature of binary systems organic liquid product compound *i*/carbon dioxide. The regressions show that RK-Aspen model was able to describe the high pressures experimental phase equilibrium data for all systems studied with AAD for binary systems 0.8% to 1.25% to liquid phase and 8,9.10⁻⁵% to 0.9% to vapour phase.

The initial virtual assays using the flowsheet 1 (column 1) indicated that at 140 bar the extract (stream 1), described in CO₂ free basis, and representing lower than 40 wt% of OLP feed was deacidifying. In this way the raffinate (bottom stream) was conducted to simulations in the second SFF column using two approaches. In the first approach (flowsheet 2) the simulations of the second column at the same operations conditions from column 1 (P,T), consisted to use the bottom stream from column 1 named here RAF1, in CO₂ basis, directly as the feed top stream (RAF1+ CO₂) and CO₂ make up as the feed bottom stream for the column 2. To calculate the mass flow of CO₂ make-up, to complete the S/F ratios desired, the Aspen Hysys advanced tools spreadsheet 1 associate to the logical function SET 1 were applied. The different S/F ratios selected to simulate were that conduct to the CO₂ make up mass flows which were higher than the RAF1+ CO₂ mass flow used as the feed top stream in the column 2 preserving the countercurrent flow through the column with S/F > 1. In the second approach (flowsheet 3) the simulations of the second column were conducted at the same operations conditions from column 1 (P,T) using the RAF1 stream, in CO₂ free basis, as top input and

pure CO₂ as bottom input. RAF1 stream in CO₂ free basis assumes the same mass flow and composition of flash stream 9 from flowsheet 1. To set the RAF1 stream in CO₂ free basis and to calculate the pure CO₂ mass flow, for the S/F ratios desired, Aspen Hysys advanced tools spreadsheet 2 associate to the logical function SET 2 were applied.

All the simulations results for the column 1 described in this work are related to the operating conditions at 333 K, 140 bar, and S/F =17 and S/F =19 ratios, considering it were the best deacidifying conditions. The simulations for S/F =17 ratio showed to the top stream yield 36.65% with a OLP fraction that decrease the oxygenates composition of OLP feed from 10 wt%, with 2.63 wt% of free fatty acids (FFA) to 3 wt% of oxygenates with 0.5 wt % of FFA. The highest hydrocarbons recovery (60.19%), for S/F=17 ratio, was obtained in the bottom stream of column 1 consisting of 47.37% for the olefins recovery and the highest oxygenates recovery too, with 89.60%. For S/F=19 ratio the highest hydrocarbons recovery (72.79%) was obtained in the bottom stream (yield 74.99%) of column 1 too, consisting of 63.19% for the olefins recovery and 93.27% for oxygenates recovery consisting of 95.29% for the FFA recovery.

The OLP fraction from the top stream of column 1 for the SFF simulations with the configuration described in flowsheet 1, at 333 K and 140 bar showed composition in the same range of hydrocarbons content in the kerosene-like fraction obtained by fractional distillation of OLP produced in pilot scale described in the literature. The kerosene-like with 93.63% hydrocarbons (24.89% paraffins, 42.62% olefins, 26.12% naphthenics) and 6.37% oxygenates. The simulations for S/F =17 ratio, with the top stream yield 36.65% showed OLP fraction with 96.95% hydrocarbons (39.14% paraffins, 36.39% olefins, 21.42% naphthenics) and 3.05% oxygenates (0.52% FFA). The simulations for S/F =19 ratio, with the top stream yield 25.01% showed OLP fraction with 97.10% hydrocarbons (38.62% paraffins, 37.29% olefins, 21.19% naphthenics) and 2.90% oxygenates (0.50% FFA).

The simulation using the flowsheet 2, for S/F=17 ratio in column 1, showed the highest yield (63.38%) for the top stream of column 2 with S/F=38 ratio and the highest yield (48.97%) for the bottom stream of column 2 with S/F=30. For S/F=19 in column 1, were obtained the highest yield (76.46%) for the top stream of the column 2 with S/F=39 and the highest yield (32.70%) for the bottom stream of the column 2 with S/F=30. For S/F=17 ratio in column 1, were obtained the highest hydrocarbon recovery (69.31%) and the highest olefins recovery (73.17%) for the top stream of column 2 with S/F=38 ratio, however the

highest oxygenates recovery (75.89%) with 80.48% recovery of FFA, were obtained in the bottom of the column 2 for the same S/F=38 ratio. For S/F=19 ratio in column 1, were obtained the highest hydrocarbon recovery (82.39%) and the highest olefins recovery (93.34%) for the top stream of column 2 with S/F=39 ratio; the highest oxygenates recovery (68.69%) with 74.93% recovery of FFA, were obtained in the bottom of the column 2 for S/F=33 ratio. The OLP fraction from the top stream of column 2 for the SFF simulations with the flowsheet 2, using S/F=19 ratios in the column 1, showed composition in the same range of hydrocarbons content in the kerosene-like fraction obtained by fractional distillation of OLP produced in pilot scale. The simulations for S/F=33 ratio with top stream yield 67.30% showed OLP fraction with 93.77% hydrocarbons (44.99% paraffins, 25.05% olefins, 23.73% naphthenics) and 6.23% oxygenates (1.24% FFA). The simulations for S/F =39 ratio, with the top stream yield 76.46% showed OLP fraction with 93.34% hydrocarbons (45.15% paraffins, 23.55% olefins, 24.64% naphthenics) and 6.66% oxygenates (1.34% FFA).

The configuration of flowsheet 3, for S/F=17 ratio in column 1, showed that the yield of the column 2 top stream and the recovery of hydrocarbons and oxygenates in the top stream decreases, as the S/F ratio increases, with the lowest yield 17.13% for S/F=38; the opposite behavior was obtained for the yield of the bottom stream and the recovery of hydrocarbons and oxygenates in the bottom stream, increasing as the S/F ratio increases, with the highest yield 82.87% for S/F=38. The highest hydrocarbon recovery (80.79%) and the highest olefins recovery (75.76%) were obtained at the bottom stream of column 2 with S/F=38 ratio; however the highest oxygenates recovery (94.48%) with 95.88% recovery of FFA, were obtained in the bottom of the column 2 for the same S/F=38 ratio. The results show that the low yield performance of the column 2 top stream, as S/F increases, increases the capacity of carbon dioxide to be more selective to hydrocarbons over the oxygenates producing a OLP fraction with 95.10% hydrocarbons and lowering the oxygenates to 4.90%, for the highest S/F ratio (38) simulated. Therefore the OLP fraction of column 2 top stream (S/F=38) can be compared to that kerosene-like, with 95.10% hydrocarbons (26.81% olefins) and 4.90% oxygenates (0.93% FFA).

The simulations results using the configuration of the flowsheet 3, showed that increasing S/F ratio (19) in column 1, carbon dioxide was more selective to the column 2 top stream, increasing the yield stream and the recovery of hydrocarbons, as S/F increases, showing the highest yield 72.93% and the highest hydrocarbons recovery (79.70%) with

lower recovery of oxygenates (29.14%) for the highest S/F ratio (39) studied. The composition can be compared to kerosene-like described in the literature with 94.65% hydrocarbons (23.77% olefins) and 5.35% oxygenates (1.02% FFA).

The methodology described in this work applying the steady state simulation with Aspen Hysys to describe the supercritical fluid fractionation (SFF) process using a stripping column demonstrate that the carbon dioxide was able to deacidifying the OLP fractions obtained in addition decreasing the olefins content. The simulations results contribute to diminish the number fractionation experiments and to obtain relevant process design data.

Acknowledgement

E.C. Costa, A.A. Mancio, A.K. Takakura wish to acknowledge CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) for the scholarship. The authors would like to thank the ELETROBRAS (Centrais Elétricas Brasileiras S.A.-142796/2009-3) and the CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-486780/2012-0) for the financial support.

5.6 References

- [1] M. J. Haas. Animal Fats. *In*: F. Shahidi (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6th Edition, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005, Vol. 5, 267–284
- [2] Gunstone, F. D. The chemistry of oils and fats: sources, composition, properties and uses. UK: Blackwell Publishing Lmted, 2004
- [3] K. D. Maher, D. C. Bressler. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresour Technol.** 98 (2007) 2351–2368
- [4] E. Vonghia, D. G. B. Boocock, S. K. Konar, A. Leung. Pathways for the deoxygenation of triglycerides to aliphatic hydrocarbons over activated alumina. **Energy & Fuels.** 9 (1995)1090–1096
- [5] R. O. Idem, S. P. R. Katikaneni, N. N. Bakhshi. Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction Products in the Presence and Absence of Steam, **Energy Fuels.** 10 (1996) 1150–1162
- [6] L. Dandik, H. A. Aksoy, A. Erdem-Senatalar. Catalytic Conversion of Used Oil to Hydrocarbon Fuels in a Fractionating Pyrolysis Reactor. **Energy & Fuels.**12 (1998) 1148–1152

- [7] Dandik, L., Aksoy, H. A. Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor. *Fuel Processing Technology*. Vol.57 (2), 81-92, 1998
- [8] D. G. Lima, V. C. D. Soares, E. B. Ribeiro, D. A. Carvalho, E. C. V. Cardoso, F. C. Rassi. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 71 (2004) 987–996
- [9] T. Hua, L. Chunyi, Y. Chaohe, S. Honghong. Alternative processing technology for converting vegetable oil and animal fats to clean fuels and light olefins. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 16 (3) (2008) 394–400
- [10] C. M. R. Prado; N. R. Antoniosi Filho. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 86 (2009) 338–347
- [11] V. R. Wiggers, H. F. Meier, A. Wisniewski Jr., A. A. Chivanga Barros, M. R. Wolf Maciel. Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study. *Bioresource Technology*. 100 (2009) 6570–6577
- [12] X. Junming, J. Jianchun, S. Yunjuan, C. Jie. Production of hydrocarbon fuels from pyrolysis of soybean oils using a basic catalyst. *Bioresource Technology*. 101 (2010) 9803–9806
- [13] N. Taufiqurrahmi, S. Bhatia. Catalytic cracking of edible and non-edible oils for the production of biofuels. *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1087–1112
- [14] E. Buzetzki, K. Sidorová, Z. Cvengrošová, J. Cvengroš. Effects of oil type on products obtained by cracking of oils and fats. *Fuel Processing Technology*. 92 (2011) 2041–2047
- [15] E. Buzetzki, K. Sidorová, Z. Cvengrošová, A. Kaszonyi, J. Cvengroš. The influence of zeolite catalysts on the products of rapeseed oil cracking. *Fuel Processing Technology*. 92 (2011) 1623–1631
- [16] S. Yan, C. Dimaggio, H. Wang, S. Mohan, M. Kim, L. Yang, S. O. Salley, K. Y. Simon Ng. Catalytic Conversion of Triglycerides to Liquid Biofuels Through Transesterification, Cracking, and Hydrotreatment Processes. *Current Catalysis*. 1 (2012) 41–51
- [17] F. Yu, L. Gao, W. Wang, G. Zhang, J. Ji. Bio-fuel production from the catalytic pyrolysis of soybean oil over Me-Al-MCM-41 (Me = La, Ni or Fe) mesoporous materials. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 104 (2013) 325–329
- [18] V. P. Doronin, O. V. Potapenko, P. V. Lipin, T. P. Sorokina. Catalytic cracking of vegetable oils and vacuum gas oil. *Fuel*. 106 (2013) 757–765
- [19] V. R. Wiggers, G. R. Zonta, A. P. França, D. R. Scharf, E. L. Simionatto, L. Ender, H. F. Meier. Challenges associated with choosing operational conditions for triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality. *Fuel*. 107 (2013) 601–608
- [20] L. Li, K. Quan, J. Xu, F. Liu, S. Liu, S. Yu, C. Xie, B. Zhang, X. Ge. Liquid Hydrocarbon Fuels from Catalytic Cracking of Waste Cooking Oils Using Basic Mesoporous Molecular Sieves K2O/Ba-MCM-41 as Catalysts. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 1 (11) (2013) 1412–1416

- [21] S. A. P. Mota; A. A. Mancio, D. E. L. Lhamas, D. H. de Abreu, M. S. da Silva, W. G. dos Santos, D. A. R. de Castro, R. M. de Oliveira, M. E. Araújo, L. E. P. Borges, N. T. Machado. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. 110 (2014) 1–11
- [22] H. da Silva Almeida, O. A. Correa, J. G. Eid, H. J. Ribeiro, D. A. R. de Castro, M. S. Pereira, L. M. Pereira, A. de Andrade Mancio, M. C. Santos, J. A. da Silva Souza, Luiz E. P. Borges, N. M. Mendonca, N. T. Machado. Production of Biofuels by Thermal Catalytic Cracking of Scum from Grease Traps in Pilot Scale. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 118 (2016) 20–33
- [23] H. da Silva Almeida, O.A. Corrêa, J.G. Eid, H.J. Ribeiro, D.A.R. de Castro, M.S. Pereira, L.M. Pereira, A. de Andrade Aâncio, M.C. Santos, S.A.P da Mota, J.A. da Silva Souza, Luiz E.P. Borges, N.M. Mendonça, N.T. Machado. Performance of thermochemical conversion of fat, oils, and grease into kerosene-like hydrocarbons in different production scales. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, doi:10.1016/j.jaap.2016.04.017
- [24] H. da Silva Almeida, O.A. Corrêa, C. C. Ferreira, H. J. Ribeiro, D. A. R. de Castro, M. S. Pereira, A. de Andrade Aâncio, M.C. Santos, S.A.P da Mota, J.A. da Silva Souza, Luiz E.P. Borges, N.M. Mendonça, N.T. Machado. Diesel-like hydrocarbon fuels by catalytic cracking of fats, oils, and grease (FOG) from grease traps. *Journal of the Energy Institute*, doi: 10.1016/j.joei.2016.04.008
- [25] J. A. Melero, J. Iglesias, A. Garcia. Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges. *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7393–7420
- [26] Hanna Lappi, Raimo Alén. Production of vegetable oil-based biofuels-Thermochemical behavior of fatty acid sodium salts during pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 86 (2009) 274–280
- [27] Lappi, H., Alén, R. Pyrolysis of vegetable oil soaps-Palm, olive, rapeseed and castor oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 91, (2011), 154-158
- [28] S. Wang, Z. Guo, Q. Cai, L. Guo. Catalytic conversion of carboxylic acids in bio-oil for liquid hydrocarbons production. **Biomass Bioenergy**. 45 (2012) 138–143
- [29] P. Bielansky, A. Weinert, C. Schönberger, A. Reichhold. Gasoline and gaseous hydrocarbons from fatty acids via catalytic cracking. **Biomass Conv, Bioref.** 2 (2012) 53–61
- [30] Bernd Weber, Ernst A. Stadlbauer, Sabrina Stengl, Mohammad Hossain, Andreas Frank, Diedrich Steffens, Elmar Schlich, Gerhard Schilling. Production of hydrocarbons from fatty acids and animal fat in the presence of water and sodium carbonate. Reactor performance and fuel properties. *Fuel*, Vol. 94, April 2012, 262–269
- [31] Ooi Y. S, Ridzuan. Zakaria, Abdul Rahman Mohamed and Subhash Bhatia. Catalytic conversion of palm oil-based fatty acid mixture to liquid fuel. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 27, Issue 5, 2004, 477-484
- [32] Ooi Y. S., Zakaria R., Mohamed A. R., Bhatia S. Catalytic Conversion of Fatty Acids Mixture to Liquid Fuels over Mesoporous Materials. , Issue 2, 295-302, 2005

- [33] Ooi Y. S., Zakaria R., Mohamed A. R., Bhatia S. 2004c. Catalytic Cracking of Used Palm Oil and Palm Oil Fatty Acids Mixture for the Production of Liquid Fuel: Kinetic Modeling. *J. Am. Chem. Soc.* 18: 1555-1561
- [34] Ooi Y. S., Zakaria R., Mohamed A. R., Bhatia S. 2005b. Catalytic Conversion of Fatty Acids Mixture to Liquid Fuel and Chemicals over Composite Microporous/Mesoporous Catalysts. *Energy Fuels*, **2005**, *19* (3), 736–743
- [35] Witchakorn Charusiri and Tharapong Vitidsant. Kinetic Study of Used Vegetable Oil to Liquid Fuels over Sulfated Zirconia. *Energy Fuels*, **2005**, *19* (5), 1783–1789
- [36] Farouq A. Twaiq, Abdul Rahman Mohamed, Subhash Bhatia. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios. **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol. 64, Issues 1–3, 2003, 95–107
- [37] Fadouq A. Twaiq, Noor A. M. Zabidi, Subhash Bhatia. Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons: Performance of Various Zeolite Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38(9), 3230-3237
- [38] Farouq A.A Twaiq, A.R Mohamad, Subhash Bhatia. Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals. *Fuel Processing Technology*, Vol. 85, Issue 11, 2004, 1283–1300
- [39] Dessy Y. Siswanto, Giyanto W. Salim, Nico Wibisono, Herman Hindarso, Yohanes Sudaryanto and Suryadi Ismadji. Gasoline Production from Palm Oil via Catalytic Cracking using MCM41: Determination of Optimum Conditions. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, Vol.3, N° 6, 2008, 42-46
- [40] Pankaj K. Kanaujia, Desavath V. Naik, Deependra Tripathi, Raghuvir Singh, Mukesh K. Poddar, L.N. Siva Kumar Konathala, Yogendra K. Sharma. Pyrolysis of Jatropha Curcas seed cake followed by optimization of liquid–liquid extraction procedure for the obtained bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 118, March 2016, 202–224
- [41] V. R. Wiggers, A. Wisniewski Jr., L. A. S. Madureira, A. A. Chivanga Barros, H. F. Meier. Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant. *Fuel*, Vol. 88, Issue 11, 2009, 2135–2141
- [42] D. Konwer, S. E. Taylor, B. E. Gordon, J. W. Otvos, M. Calvin. Liquid fuels from *Mesua ferrea* L. seed oil. *JAOCs*. 66 (2) (1989) 223–226
- [43] F. A. Zaher, A. R. Taman. Thermally decomposed cottonseed oil as a diesel-engine fuel. *Energy Sources*. 15 (3) (1993) 499–504
- [44] Andréia de Andrade Mâncio. Production, Fractionation and De-acidification of Biofuels Obtained by Thermal Catalytic Cracking of Vegetable Oils. PhD Thesis, Graduate Program of Natural Resources Engineering, April 2015, UFPA, CDD 22, Ed. 660.2995, <http://proderna.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/teses/Andreia.pdf>
- [45] Andre L.F. Santos, Danilo U. Martins, Osvaldo K. Iha, Rafael A.M. Ribeiro, Rafael L. Quirino, Paulo A.Z. Suarez. Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking. *Bioresource Technology*, Vol. 101, Issue 15, August 2010, 6157–6162

- [46] Takwa Kraiem, Aida Ben Hassen-Trabelsi, Slim Naoui, Habib Belayouni, Mejdí Jeguirim. Characterization of the liquid products obtained from Tunisian waste fish fats using the pyrolysis process. *Fuel Processing Technology*, Vol. 138, October 2015, 404–412
- [47] L. Dandik, H. A. Aksoy. Effect of catalyst on the pyrolysis of used oil carried out in a fractionating pyrolysis reactor. ***Renew. Energy***. 16 (1–4) (1999) 1007–1010
- [48] Ooi Yean Sang. Biofuel Production from Catalytic Cracking of Palm Oil. ***Energy Sources***, Vol. 25, Issue 9, 2003, 859-869
- [49] Ooi Y. S., Zakaria R., Mohamed A. R., Bhatia S. Synthesis of Composite Material MCM-41/Beta and Its Catalytic Performance in Waste Used palm Oil Cracking. *Applied Catalysis A: General*, Volume 274, Issues 1–2, 2004, 15–23
- [50] W. H. Chang, C. T. Tye. Catalytic Cracking of Used Palm Oil Using Composite Zeolite. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, Vol 17 No 1 (2013), 176-184
- [51] B. Weber, E. A. Stadlbauer, S. Eichenauer, A. Frank, D. Steffens., S. Elmar, S. Gerhard. Characterization of Alkanes and Olefins from Thermo-Chemical Conversion of Animal Fat. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, Vol. 8, N° 5, 2014, 526-537 (12)
- [52] S. Eichenauer, B. Weber, E. A. Stadlbauer. Thermochemical Processing of Animal Fat and Meat and Bone Meal to Hydrocarbons based Fuels. ASME 2015, 9th International Conference on Energy Sustainability, Paper N° ES2015-49197, V001T02A001, doi: 10.1115/ES2015-49197
- [53] Silvio Alex Pereira da Mota. Thermal Catalytic Cracking of Vegetable Oils in Different Production Scales. PhD Thesis, Graduate Program of Natural Resources Engineering, September 2013, UFPA, CDD 22, Ed. 660.2995, <http://proderna.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/teses/Silvio.pdf>
- [54] Dyenny Ellen Lima Lhamas. Study of Biofuels Production Process by Thermal Catalytic Cracking of Palm Oil (*Elaeis guineensis*) and Buriti Oil (*Mauritia flexuosa* L.). PhD Thesis, Graduate Program of Natural Resources Engineering, December 2013, UFPA, CDD 22, Ed. 660.2995, <http://proderna.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/teses/Dyenny.pdf>
- [55] Marcelo Costa Santos. Study of Biofuels Production Process by Thermal Catalytic Cracking of the Soap Phase Residue of Palm Oil Neutralization. PhD Thesis, Graduate Program of Natural Resources Engineering, April 2015, UFPA, CDD 22, Ed. 660.2995, <http://proderna.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/teses/Marcelo.pdf>
- [56] Zuo-gang GUO, Shu-rong WANG, Ying-ying ZHU, Zhong-yang LUO, Ke-fa CEN. Separation of acid compounds for refining biomass pyrolysis oil. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Volume 37, Issue 1, February 2009, 49–52
- [57] X Guo, S Wang, Z Guo, Q Liu, Z Luo, K Cen. Pyrolysis characteristics of bio-oil fractions separated by molecular distillation. *Applied Energy*, 2010
- [58] Z Guo, S Wang, Y Gu, G Xu, X Li, Z Luo. Separation characteristics of biomass pyrolysis oil in molecular distillation. *Separation and Purification*, 2010
- [59] Earl D. Christensen, Gina M. Chupka, Jon Luecke, Tricia Smurthwaite, Teresa L. Alleman, Kristiina Iisa, James A. Franz, Douglas C. Elliott, Robert L. McCormick. *Analysis*

of Oxygenated Compounds in Hydrotreated Biomass Fast Pyrolysis Oil Distillate Fractions. *Energy Fuels*, **2011**, *25* (11), 5462–5471

[60] S.-Q. Li, Q. Yao, Y. Chi, J.-H. Yan, K.-F. Cen. Pilot-Scale Pyrolysis of Scrap Tires in a Continuous Rotary Kiln Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 5133-5145

[61] Ji-Lu Zheng, Qin Wie. Improving the quality of fast pyrolysis bio-oil by reduced pressure distillation. *Biomass and Bioenergy* *35* (2011) 1804-1810

[62] Xue-Song Zhang, Guang-Xi Yang, Hong Jiang, Wu-Jun Liu & Hong-Sheng Ding. Mass production of chemicals from biomass-derived oil by directly atmospheric distillation coupled with co-pyrolysis.

[63] Anil Kumar Sarma, D. Konwer. Feasibility Studies for Conventional Refinery Distillation with a (1:1) w/w of a Biocrude Blend with Petroleum Crude Oil. *Energy Fuels*, **2005**, *19* (4), 1755–1758

[64] Yaseen Elkasabi, Charles A. Mullen, Akwasi A. Boateng. Distillation and Isolation of Commodity Chemicals from Bio-Oil Made by Tail-Gas Reactive Pyrolysis. *Sustainable Chem. Eng.* 2014, *2*, 2042–2052

[65] Vispute, T. P., Huber, G. W. Production of hydrogen, alkanes and polyols by aqueous phase processing of wood-derived pyrolysis oils. *Green Chem.* *11*, 1433–1445 (2009)

[66] Brunner, G. Industrial Process Development Countercurrent Multistage Gas Extraction (SFE) Processes. *Journal of Supercritical Fluids* *13* (1998), 283-301

[67] Machado, N.T. Fractionation of PFAD-Compounds in Countercurrent Columns Using Supercritical Carbon Dioxide as Solvent. Doctoral Thesis, TU-Hamburg-Harburg, 1998

[68] Machado, N.T., Brunner, G. Separation of Saturated and Unsaturated Fatty Acids from Palm Fatty Acids Distillates in Continuous Multistage Countercurrent Columns with Supercritical Carbon Dioxide as Solvent: A Process Design Methodology. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. *17*(4), 361-370, 1997

[69] Säure, C. Untersuchungen zur Anreicherung von Squalen und Tocopherolen mittels Gegenstromextraktion mit überkritischem Kohlendioxid. Doctoral Thesis, TU-Hamburg-Harburg, Germany, 1996

[70] Brunner, G.; Countercurrent Separations. *Journal of Supercritical Fluids* *47* (2009), 574-582

[71] Moricet, M. Simulierung von Gasextraktion in Bodenkolumnen am Beispiel der Abtrennung von Monoglycerid aus einem Ölsäureglyceridgemisch sowie der Freien Fettsäure aus Palmöl. Doctoral Thesis, Universität Erlangen-Nürnberg, 1982

[72] Mendes, M. F, Uller, A.M.C, Pessoa, F.L.P. Simulation and Thermodynamic Modeling of The Extraction of Tocopherol from a Synthetic Mixture of Tocopherol, Squalene and CO₂. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* *17* (4-7), 761-770, 2000

[73] Benvenuti, F., Gironi, F., Lamberti, L. Supercritical Deterpenation of Lemon Essential Oil, Experimental Data and Simulation of Semicontinuous Extraction Process. *Journal of Supercritical Fluids* *20* (2001), 29-44

[74] Torres, E. B. M. Estudos dos Processos de Destilação Molecular para a Obtenção de a-Tocoferol (Vitamina E) e de Extração Supercrítica para a Obtenção de a-Tocoferol e Beta-Caroteno (Pró-Vitamina A). Doctoral Thesis, Faculty of Chemical Engineering, UNICAMP, Campinas, São-Paulo, Brazil, 2004

[75] Vásquez, L., Torres, C.F., Fornari, T., Senôrans, F.J., Reglero, G. Recovery of Squalene from Vegetable Oil Sources Using Countercurrent Supercritical CarbonDioxide Extraction. *Journal of Supercritical Fluids* 40 (2007), 59-66

[76] Fornari, T., Vazquez, L., Torres, C.F., Ibanez, E., Senôrans, F.J., Reglero, G. Countercurrent Supercritical Fluid Extraction of Different Lipid-typeMaterials: Experimental and Thermodynamic Modeling. *Journal of Supercritical Fluids* 45 (2008), 206-212

[77] Vásquez, L., Benavides-Hurtado, A.M., Reglero, G., Fornari, T., Ibáñez, E., Senorans, F.J. Deacidification of Olive Oil by Countercurrent SupercriticalCarbon Dioxide Extraction: Experimental and Thermodynamic Modeling. *Journal ofFood Engineering* 90 (2009), 463-470

[78] Skjold-Jorgensen, S. Gas Solubility Calculations. II. Application of a New Group Contribution Equation of State. *Fluid Phase Equilibria* 16 (1984), 317-351

[79] da Silva, H.V. Modelagem e Simulação do Fracionamento de Correntes Líquidas de Produtos Naturais em Colunas em Contracorrente Usando Dióxido de carbono Supercrítico. Master Thesis, Faculty of Chemical Engineering, UFPA, Belém-Pará-Brazil, 2011

[80] Mâncio, A.A., da Costa, K.M.B., Fereira, C.C., Santos, M.C., Lhamas, D.E.L., Mota, S.A.P., Leão, R.A.C., Souza, R.O.M.A., Araújo, M.E., Borges, L.E.P., Machado, N.T. Thermal Catalytic Cracking of Crude Palm Oil at Pilot Scale: Effect of the Percentage of Na₂CO₃ on the Quality of Biofuels. ***Industrial Crops and Products***, Vol.91, 32-43, 2016

[81] FERREIRA, C. C. Estudo sistemático do processo para obtenção de frações de gasolina verde, querosene verde e diesel verde via destilação fracionada. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFPA, 2016.

Conclusões Gerais

Conclusões Gerais

- Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido obtidos da literatura foram correlacionados para se obter parâmetros de interação binária dependentes da temperatura do modelo NRTL, utilizando-se o pacote computacional Aspen Properties. Os parâmetros obtidos foram utilizados em simulações do processo de desacidificação do óleo de palma por extração líquido-líquido em uma coluna de extração de múltiplos estágios em contracorrente, numerada do topo para o fundo, utilizando etanol anidro, etanol + água (6,10% em massa) e etanol + água (12,41% em massa) como solvente. Parâmetros obtidos a partir do método preditivo UNIFAC também foram utilizados em simulações com condições operacionais semelhantes e o comportamento do processo de desacidificação também foi avaliado.
- As regressões de diferentes sistemas formados por óleo vegetal, ácido graxo e solvente etanólico mostram que o modelo NRTL foi capaz de descrever os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para todos os sistemas estudados, com RMSD entre 0,15 e 1,72%.
- A utilização de parâmetros de interação binária do modelo NRTL, preditos pelo método UNIFAC, na simulação do processo de extração líquido-líquido, mostrou que a metodologia empregada neste trabalho é capaz de descrever qualitativamente a influência da razão solvente-alimentação (S/F) no processo de desacidificação do óleo de palma. Com o aumento de S/F a recuperação de óleo neutro diminui.
- A utilização de parâmetros obtidos a partir da correlação de dados experimentais de equilíbrio mostrou que as simulações descreveram o comportamento relatado na literatura para a influência do teor de água no solvente etanólico. O aumento do teor de água no solvente diminui a perda de óleo neutro. O comportamento em relação a razão solvente-alimentação (S/F) observado nas simulações também se apresentou em conformidade com a literatura. A maior recuperação de óleo de palma, que corresponde à mínima perda de óleo neutro, foi obtida utilizando a mistura etanol+água (12,41% em massa) como solvente e S/F=1. Os resultados também mostraram que não houve desvios significativos na extração de ácido palmítico com etanol anidro e etanol + água (6,10% em massa) para todas as proporções S/F simuladas. Este comportamento também é descrito na literatura.
- Dados experimentais de equilíbrio a alta pressão de sistemas binários (componentes do óleo de oliva *i*/ CO₂) e multicomponentes (trioleína+esqualeno+ácido oleico/CO₂) obtidos da literatura foram correlacionados para se obter parâmetros de interação binária dependentes da temperatura do modelo RK-Aspen, utilizando-se o pacote computacional Aspen Properties. Os parâmetros obtidos foram utilizados em simulações do processo de desacidificação de óleo

Conclusões Gerais

vegetal por fracionamento com fluido supercrítico utilizando CO₂ como solvente. As simulações, realizadas com o simulador de processos Aspen Hysys 8.6, selecionaram como unidade de operação uma coluna absorvedor/stripping de múltiplos estágios em contracorrente numerada do topo para o fundo. O pacote termodinâmico composto pela EDE RK-Aspen foi selecionado. Como correntes de entrada foram utilizados o solvente (composto por CO₂ puro) e misturas modelo do óleo de oliva (trioleína com 0,5% de esqualeno e diferentes concentrações de ácido oleico livre na composição). As simulações em estado estacionário foram comparadas com resultados deste tipo de processo publicados na literatura.

— As regressões dos dados experimentais mostraram que o modelo RK-Aspen foi capaz de descrever o equilíbrio de fases experimental a altas pressões, para todos os sistemas estudados, com um desvio absoluto médio para os sistemas binários entre 0,02 e 1,99% para a fase líquida e entre 0,01 e 0,67% para a fase gás; para os sistemas multicomponentes para cada porcentagem de ácido graxo livre na alimentação com RMSD entre $3,0 \cdot 10^{-5}$ e 0,58% para a fase líquida e entre $2,0 \cdot 10^{-6}$ e 0,02% para a fase vapor e, para os sistemas multicomponentes com 2,9 e 7,6% de ácido graxo livre na alimentação, ajustados em conjunto, com RMSD de 1,38% para a fase líquida e 0,09% para a fase vapor.

— Os desvios absolutos médios entre as simulações e os resultados experimentais publicados na literatura para o processo de fracionamento de óleo de oliva, com fluido supercrítico em coluna de múltiplos estágios, a 313K, S/F=20 e, diferentes pressões e porcentagens de ácido graxo livre na alimentação, foram de 5,86% para o rendimento de refinado e, de 0,38 para a porcentagem de ácido livre na corrente refinado, para as simulações utilizando parâmetros de interação binária da RK-Aspen obtidos pela regressão de dados de equilíbrio de fases experimentais de sistemas binários; e 2,25% para o rendimento de refinado e 0,15% para a porcentagem de ácido livre no refinado, para as simulações que utilizaram parâmetros de interação binária da RK-Aspen obtidos de dados de equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes com 2,9 e 7,6% de ácido na alimentação, ajustados em conjunto.

— Os resultados de todas as simulações apresentaram o mesmo comportamento do processo de fracionamento do óleo de oliva com fluido supercrítico experimental, de acordo com parâmetros que influenciam o desempenho do processo, como influência da pressão e concentração de ácido graxo livre na alimentação, sobre o rendimento de refinado, recuperação de ácidos graxos livres no extrato e concentração de ácido graxo livre no refinado. A recuperação de ácidos graxos livres no extrato aumenta com o aumento da pressão, conforme a densidade do CO₂ puro sobe, aumentando então o poder de solvatação;

no entanto, recuperação de óleo no refinado e consequente o rendimento do refinado decrescem, indicando que um aumento na pressão aumenta as perdas de óleo para a corrente extrato, esse comportamento ocorre para todas as concentrações de ácido graxo livre na alimentação utilizadas.

— A metodologia descrita neste trabalho aplicando a simulação em estado estacionário com Aspen Hysys para descrever o processo de fracionamento com fluidos supercríticos (SFF) usando uma coluna de extração contribui para determinar as condições operacionais ótimas diminuindo o número de medidas experimentais em colunas piloto, que podem ser onerosas e demoradas. Os cenários de perfil de composição elucidam o comportamento da solubilidade mútua mostrando como o gás e a fase líquida, fluem através dos estádios da coluna, confirmando a influência da densidade do dióxido de carbono em sua capacidade e seletividade entre os compostos da mistura modelo. Adicionalmente, pode-se obter muito mais informação dos resultados da simulação do que a descrita neste trabalho, considerando que o balanço energético foi obtido simultaneamente e poderia ser aplicado para calcular o custo da reciclo do dióxido de carbono.

— Neste trabalho foi realizada uma avaliação de métodos preditivos para temperatura normal de ebulição, temperatura e pressão críticas e, fator acêntrico de diferentes funções que estão presentes no PLO obtido por craqueamento termocatalítico de óleos. Os métodos foram selecionados considerando o desvio percentual relativo, desvio padrão e faixa de erro. Tal avaliação possibilitou a seleção dos métodos de contribuição mais indicados de acordo com cada grupo funcional e propriedade predita.

— Os resultados mostraram que: para n-alcanos o método Marrero-Gani é o mais indicado, dentro dos critérios adotados neste trabalho, para a predição de todas as propriedades críticas e que o método Han-Peng é o mais indicado para a predição do fator acêntrico; para os alcenos, o método Marrero-Gani foi selecionado para a predição da temperatura normal de ebulição e crítica, Marrero-Pardillo para a pressão e volume críticos, e Han-Peng para a predição do fator acêntrico; para os hidrocarbonetos cíclicos sem ramificações o método Constantinou-Gani foi selecionado como o mais indicado para a predição da temperatura normal de ebulição, Marrero-Gani para a temperatura crítica, Joback para pressão e volumes críticos e o método indireto que utiliza a correlação de Vetere para o fator acêntrico; para os hidrocarbonetos cíclicos com ramificações o método de Constantinou-Gani foi selecionado para a predição da temperatura normal de ebulição e pressão crítica, Marrero-Gani para a temperatura e volume críticos e o método que utiliza Vetere, para o fator

Conclusões Gerais

acêntrico; para os hidrocarbonetos aromáticos o método de Joback foi selecionado para a predição da temperatura normal de ebulição, Constantinou-Gani para a temperatura e volume críticos, Marrero-Gani para pressão crítica e o método indireto de Vetere para o fator acêntrico.

— Uma base de dados experimentais foi utilizada para realizar testes de consistência, com o intuito de verificar a estabilidade do método selecionado, a partir da extrapolação de valores das propriedades para compostos de maior peso molecular, cujos dados experimentais não estão comumente disponíveis. Estes testes mostraram que os métodos selecionados são capazes de descrever as propriedades das principais funções químicas presentes em amostras de PLO. Um banco de dados das propriedades termofísicas foi então elaborado para algumas substâncias presentes em amostras de PLO.

— O mesmo procedimento realizado para as simulações de fracionamento de óleo vegetal com fluido supercrítico foi realizado para simular o fracionamento de PLO com CO₂ como fluido supercrítico. Parâmetros de interação binária dependentes da temperatura do modelo RK-Aspen foram obtidos utilizando o pacote computacional Aspen Properties, a partir do ajuste de dados de equilíbrio de fases experimentais publicados na literatura de sistemas binários de compostos do PLO *i*/CO₂. As simulações foram realizadas selecionando como unidade de operação uma coluna absoverdor/stripping de múltiplos estágios em contracorrente operando com 10 estágios teóricos. A EDE RK-Aspen foi utilizada como pacote termodinâmico. O efeito da razão solvente/alimentação (S/F) sobre o desempenho do processo foi avaliado com base nos rendimentos e parâmetros de recuperação de hidrocarbonetos, olefinas, oxigenados e ácidos carboxílicos das diferentes frações das correntes.

— As regressões mostraram que o modelo RK-Aspen foi capaz de descrever os dados de equilíbrio de fases a altas pressões para todos os sistemas estudados, com desvio absoluto médio para os sistemas binários entre 0,8 e 1,25% para a fase líquida e, $8,9 \times 10^{-5}$ e 0,9% para a fase vapor. A metodologia descrita neste trabalho aplicando a simulação em estado estacionário com Aspen Hysys para descrever o processo de fracionamento com fluido supercrítico (SFF) usando uma coluna de extração demonstrou que o dióxido de carbono foi capaz de fracionar/desacidificar as frações PLO obtidas, e adicionalmente diminuir o teor de olefinas.

— Os ensaios virtuais iniciais com configuração do flowsheet 1 (1ª coluna) indicam que a 140 bar a corrente de topo (corrente 1), descrita em base livre de CO₂, e que representa menos

Conclusões Gerais

que 40% da alimentação do PLO, foi desacidificada; e que para o flowsheet 1 (1ª coluna) a pressão de 140 bar e a temperatura de 333 K e, as razões S/F iguais a 17 e 19 apresentaram os melhores resultados no que se refere a desacidificação. Para o flowsheet 2 (2ª coluna) foram obtidas frações de PLO com a mesma gama de concentração de hidrocarbonetos da fração correspondente ao querosene obtida por destilação em escala piloto descrita em literatura. Foram obtidas frações com porcentagens de hidrocarbonetos de até 93,34% com 23,55% de olefinas. Para o flowsheet 3 (2ªcoluna) também foram obtidas frações de PLO com a mesma gama de concentração de hidrocarbonetos da fração correspondente ao querosene obtida por destilação em escala piloto descrita em literatura, com porcentagens de hidrocarbonetos entre 95,8% e 94,6 e de olefinas entre 29,7% e 23,7%.

- Os resultados das simulações contribuem para diminuir o número de experimentos de fracionamento e para obter dados relevantes do projeto do processo.

ANEXOS A

Tabela A.1 – Parâmetros otimizados para a EDE RK-Aspen para os sistemas CO₂/Ésteres metílicos; CO₂/Ácidos graxos; CO₂/triacilgliceróis e CO₂/esqualeno.

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Kaij0	Kbij0	AADx	AADy
Methyl Oleate	313,15 ^(a)	0,110068	0,050468	0,0022	0,0110
	333,15 ^(a)	0,117457	0,154123	0,0029	0,0019
	353,15 ^(a)	0,116995	0,110461	0,0028	0,0064
	313,00 ^(b)	0,109112	0,090645	0,0039	0,0023
	313,15 ^(c)	0,107468	0,091254	0,0020	0,0038
	323,15 ^(c)	0,108265	0,070144	0,0043	0,0007
	333,15 ^(c)	0,132853	0,146658	0,0048	0,0012
	343,15 ^(c)	0,120757	0,087966	0,0058	0,0044
Methyl Stearate	313,15 ^(c)	0,094057	0,066691	0,0007	0,0045
	323,15 ^(c)	0,089949	-0,007427	0,0045	0,0116
	343,15 ^(c)	0,109130	0,115902	0,0033	0,0007
Methyl Palmitate	323,15 ^(c)	0,066655	-0,048549	0,0022	0,0022
	333,15 ^(c)	0,084332	0,083290	0,0007	0,0006
Methyl Myristate	313,15 ^(c)	0,064286	-0,082244	0,0001	0,0002
	323,15 ^(c)	0,059006	-0,055439	0,0008	0,0005
	333,15 ^(c)	0,089039	0,067726	0,0029	0,0019
Palmitic acid	423,2 ⁽ⁱ⁾	-0,179556	-0,042625	0,0037	0,0001
	473,2 ⁽ⁱ⁾	-0,059218	-0,013329	0,0008	0,0002
Oleic acid	313,15 ^(d)	0,115801	0,130956	0,0199	0,0031
	333,15 ^(d)	0,116604	0,054485	0,0084	0,0035
	353,15 ^(d)	0,117892	0,049413	0,0062	0,0046
	313,15 ^(e)	0,070093	-0,006360	0,0094	0,0051
	333,15 ^(e)	0,089088	0,041100	0,0002	0,0067
Triolein	313,15 ^(d)	0,071209	0,099779	0,0094	0,0027
	333,15 ^(d)	0,077653	0,096221	0,0126	0,0030
	333,15 ^(f)	0,078059	0,083746	0,0088	0,0003
	353,15 ^(f)	0,103763	0,132745	0,0050	0,0001
Tripalmitin	333,0 ^(f)	0,00557	-0,09999	0,1579	0,6553
	353,0 ^(f)	0,04918	-0,04285	0,1713	0,0541
Squalene	333,15 ^(g)	0,054090	-0,023325	0,0022	0,0025
	363,15 ^(g)	0,047825	-0,032640	0,0031	0,0014
	313 ^(h)	0,065395	-0,030832	0,0151	0,0016
	333 ^(h)	0,067249	-0,032589	0,0128	0,0013

(a) Fang et al. (2003); (b) Chang et al. (2005); (c) Inomata et al. (1989); (d) Bharath et al. (1992); (e) Zou et al. (1990); (f) Weber et al. (1999); (g) Brunner et al. (2009); (h) Hernandez et al. (2010); (i) Yau et al. (1992)

Tabela A.2 – Parâmetros otimizados para a EDE RK-Aspen para os sistemas CO₂/Hidrocarbonetos.

Sistema: CO ₂ +	T (K)	K _{aij0}	K _{bij0}	AAD _x	AAD _y
Decane	319,11	0,113535	-0,011048	0,0007	0,0006
	344,74	0,100250	-0,021336	0,0010	0,0021
	372,94	0,112998	-0,008154	0,0023	0,0063
Undecane	314,98	0,116458	-0,008014	0,0029	0,0003
	344,46	0,103282	-0,029465	0,0030	0,0036
Tetradecane	344,28	0,099874	-0,000546	0,0003	0,0011
Pentadecane	313,15	0,093344	0,026454	0,0125	0,0020
	333,15	0,101805	0,014904	0,0067	0,0030
1-Hexadecene	531,26	-0,061771	-0,032680	0,0009	0,0046
Hexadecane	314,14	0,083111	-0,075317	0,0117	0,0090
	333,13	0,082146	-0,081056	0,0013	0,0034
Octadecane	534,86	0,246616	0,073306	0,0010	0,0024
	605,36	0,107125	0,015525	0,0002	0,0064
Nonadecane	393,15	0,125507	-0,019988	0,0109	0,0151

Figura A.1 – Experimental and predicted phase equilibrium for the system oleic acid/carbon dioxide (Zou et al.,1990)

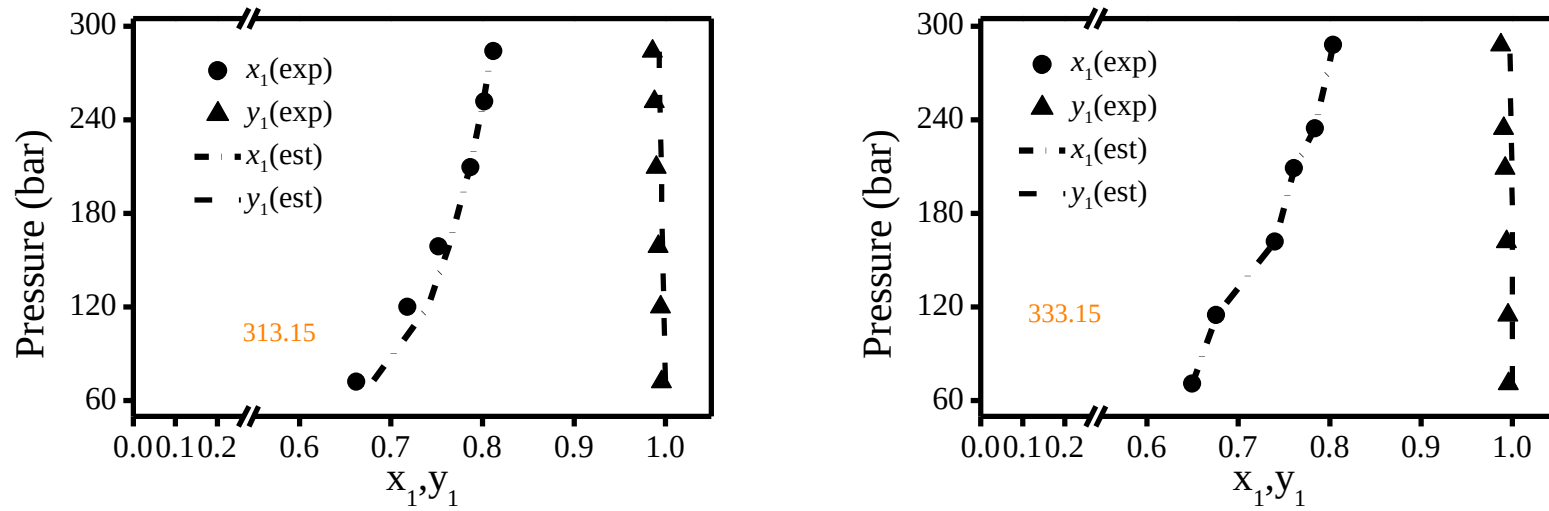


Figura A.2 - Experimental and predicted phase equilibrium for the squalene /carbon dioxide (Hernandez et al.,2010)

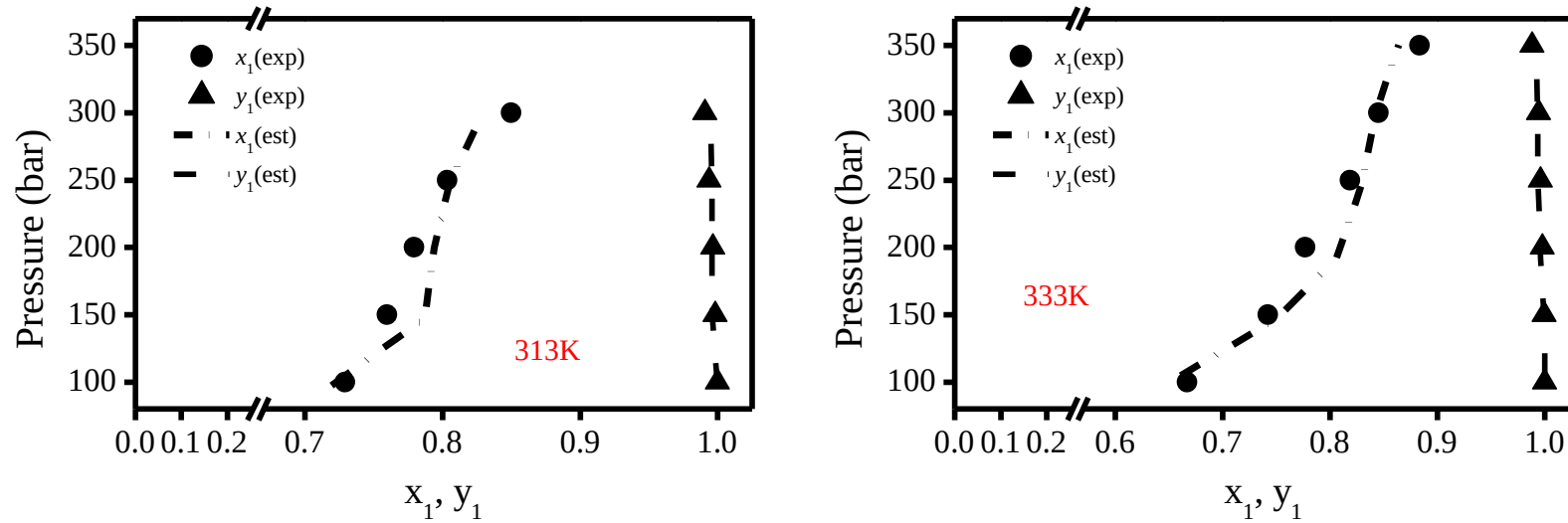


Figura A.3 – Experimental and predicted phase equilibrium for the system triolein/carbon dioxide (Bharath et al.,1992)

