

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL



TESIS

**“MODELAMIENTO DEL EQUILIBRIO DE FASES
DE ACEITES VEGETALES Y DIÓXIDO DE CARBONO
SUPERCRÍTICO A PARTIR DE LA TEORÍA ESTADÍSTICA
DE FLUIDOS ASOCIADOS”**

**PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO
EN: INGENIERÍA DE PROCESOS**

ELABORADO POR:

WILLIAM EDGAR TORRES HUAYTA

ASESOR:

M.Sc. Ing. FREDY VICENTE HUAYTA SOCANTAYPE

LIMA - PERÚ

2021

ÍNDICE DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE TABLAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
RESUMEN	viii
ABSTRACT	ix
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1: GENERALIDADES	
1.1. Antecedentes de la Investigación	3
1.2. Descripción de la Realidad Problemática	5
1.3. Formulación del Problema	7
1.4. Justificación e Importancia de la Investigación	8
1.5. Objetivos	10
1.5.1. Objetivo General	10
1.5.2. Objetivos Específicos	10
1.6. Hipótesis	10
1.7. Variables e Indicadores	10
1.8. Unidades de Análisis	11
1.9. Tipo y Nivel de Investigación	12
1.10. Fuentes de Información e Instrumentos Utilizados	12
1.11. Técnicas de Recolección y Procesamiento de Datos	13
CAPÍTULO 2: BASES TEÓRICAS	
2.1. Marco Teórico	18
2.1.1. Teoría Estadística de Fluidos Asociados	19
2.1.2. Ecuaciones de Estado SAFT	23
2.1.3. Reglas de Mezcla	26
2.2. Marco Conceptual	28
2.2.1. Equilibrio de Fases	28
2.2.2. Función Objetivo y Optimización de Parámetros	33
2.2.3. Caracterización de Aceites Vegetales	36
2.2.4. Simulación Montecarlo	39
CAPÍTULO 3: DESARROLLO	
3.1. Determinación de Parámetros	40
3.1.1. Datos Experimentales de Fluidos Puros	41

3.1.2.	Ajuste de Parámetros SAFT para AGs	42
3.1.3.	Ajuste de Parámetros SAFT para TGs	45
3.1.4.	Ajuste de Parámetros SAFT para el CO ₂	50
3.2.	Determinación de los BIP	51
3.2.1.	Datos Experimentales de Sistemas Binarios	52
3.2.2.	Ajuste de BIP de Sistemas Binarios AG-CO ₂	55
3.2.3.	Ajuste de BIP de Sistemas Binarios TG-CO ₂	57
3.2.4.	Correlación de los BIP	59
3.3.	Predicción de la Solubilidad de Aceites Vegetales	61
3.3.1.	Datos Experimentales de Solubilidad	62
3.3.2.	Perfiles de AGs y TGs	63
3.3.3.	Pseudocomponentes	68
3.3.4.	Solubilidades Calculadas	71
CAPÍTULO 4: ANÁLISIS DE RESULTADOS		
4.1.	Análisis de los Datos	73
4.1.1.	Parámetros SAFT de Fluidos Puros	73
4.1.2.	Parámetros de Interacción Binaria	79
4.1.3.	Solubilidad de Aceites Vegetales en CO ₂ SC	84
4.2.	Contrastación de la Hipótesis	86
4.3.	Resultado de la Investigación	92
CONCLUSIONES		101
RECOMENDACIONES		104
NOMENCLATURA		105
GLOSARIO		107
REFERENCIAS		108
ANEXO A: ECUACIONES COMPLEMENTARIAS		117
ANEXO B: ALGORITMOS		120
ANEXO C: INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA		122

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Variables e indicadores	11
Tabla 2: Ácidos grasos considerados en el modelamiento	37
Tabla 3: Datos Experimentales de ácidos grasos para el ajuste de parámetros SAFT	41
Tabla 4: Datos experimentales de triglicéridos para el ajuste de parámetros SAFT	42
Tabla 5: Parámetros SAFT ajustados para el aS, aP, aM y aL	43
Tabla 6: Constantes para determinar los parámetros SAFT de AGs saturados	44
Tabla 7: Reajuste del parámetro de m debido al doble enlace	45
Tabla 8: Parámetros SAFT ajustados para TGs (Modelo Molecular TG _A)	46
Tabla 9: Constantes para estimar parámetros m y ϵ/k , según TG _A	47
Tabla 10: Parámetros SAFT ajustados para TGs (Modelo Molecular TG _B)	49
Tabla 11: Constantes para estimar parámetros σ y ϵ/k , según TG _B	50
Tabla 12: Parámetros SAFT ajustados para TGs (Modelo Molecular TG _C)	50
Tabla 13: Parámetros SAFT ajustados para el CO ₂	51
Tabla 14: Datos experimentales del sistema aO-CO ₂ , para el ajuste de BIP	52
Tabla 15: Datos experimentales del sistema aS-CO ₂ , para el ajuste de BIP	53
Tabla 16: Datos experimentales del sistema aP-CO ₂ , para el ajuste de BIP	53
Tabla 17: Datos experimentales del sistema aM-CO ₂ , para el ajuste de BIP	54
Tabla 18: Datos experimentales del sistema aL-CO ₂ , para el ajuste de BIP	54
Tabla 19: Datos experimentales del sistema OOO-CO ₂ , para el ajuste de BIP	54
Tabla 20: Datos experimentales de sistemas TG _{saturados} -CO ₂ , para el ajuste de BIPs	55
Tabla 21: BIP ajustados para el binario aS-CO ₂	56
Tabla 22: BIP ajustados para el binario aP-CO ₂	56
Tabla 23: BIP ajustados para el binario aL-CO ₂	56
Tabla 24: BIP ajustados para el binario aM-CO ₂	57
Tabla 25: BIP ajustados para el binario aO-CO ₂	57
Tabla 26: BIP ajustados para el binario SSS-CO ₂	57
Tabla 27: BIP ajustados para el binario PPP-CO ₂	58
Tabla 28: BIP ajustados para los binarios MMM-CO ₂ y LLL-CO ₂	58
Tabla 29: BIP ajustados para el binario OOO-CO ₂	58
Tabla 30: Constantes para determinar los BIP, binarios con CO ₂ : EoS SAFT-0	59
Tabla 31: Constantes para determinar los BIPs, binarios con CO ₂ : EoS CK-SAFT	60
Tabla 32: Constantes para determinar los BIPs, binarios con CO ₂ : EoS PC-SAFT	61
Tabla 33: Datos experimentales de solubilidad en CO ₂ SC	62
Tabla 34: Referencias de datos experimentales de solubilidad	63
Tabla 35: Fuentes bibliográficas con perfiles de AGs para el aceite de olivo	63
Tabla 36: Fuentes bibliográficas con perfiles de AGs para el aceite de palma	64
Tabla 37: Fuentes bibliográficas con perfiles de AGs para el aceite de palmiste	64
Tabla 38: Fuentes bibliográficas con perfiles de AGs para el aceite de soya	64

Tabla 39: Fuentes bibliográficas con perfiles de TGs	67
Tabla 40: Grado de predicción de AGs no usados en el ajuste	74
Tabla 41: Parámetros estimados para la OOO y la predicción de la densidad líquida	77
Tabla 42: Comparación del error obtenido con BIP de Arce y éste trabajo, mediante PC-SAFT para el binario aO-CO ₂	83
Tabla 43: Errores promedios de solubilidades calculadas (%) con SAFT-0	85
Tabla 44: Errores promedios de solubilidades calculadas (%) con CK-SAFT	85
Tabla 45: Errores promedios de solubilidades calculadas (%) con PC-SAFT	86
Tabla 46: ANOVA (al 95%) para los resultados obtenidos con la EoS SAFT-0	87
Tabla 47: ANOVA (al 95%) para los resultados obtenidos con la EoS CK-SAFT	87
Tabla 48: ANOVA (al 95%) para los resultados obtenidos con la EoS PC-SAFT	87
Tabla 49: Término de asociación permanente para fluidos puros	117
Tabla 50: Elementos del vector β para fluidos puros	117
Tabla 51: Otros parámetros para fluidos puros	117
Tabla 52: Derivadas de a^{res} respecto a la densidad, EoS SAFT-0	118
Tabla 53: Derivadas de a^{res} respecto a la densidad, EoS CK-SAFT	118
Tabla 54: Derivadas de a^{res} respecto a la densidad, EoS PC-SAFT	118

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema general de la función del modelo en el cálculo de la solubilidad	7
Figura 2: Proceso general del modelamiento	13
Figura 3: Secuencia del modelamiento de parámetros SAFT	15
Figura 4: Arreglo de errores absolutos promedios para el diseño de bloques completos al azar	15
Figura 5: Determinación del error absoluto promedio para el análisis de varianza	16
Figura 6: Determinación de la solubilidad calculada, para cada dato experimental	17
Figura 7: Etapas en la formación de un sistema de moléculas no esféricas y asociadas, según la EoS SAFT	21
Figura 8: Etapas en la formación de un sistema de moléculas no esféricas y asociadas, según la EoS PC-SAFT	26
Figura 9: Diagrama general del equilibrio de fases para el sistema aceite vegetal-CO ₂	28
Figura 10: Tipos de isoterms que forman las EoS	32
Figura 11: FO promedio e integral, en el ajuste de datos	35
Figura 12: Distribución media de concentraciones a partir de diferentes fuentes	38
Figura 13: Solubilidad calculada de los perfiles de distribución mediante Simulación Montecarlo	39
Figura 14: Representación TG _A , TG _B y TG _C para el modelado de triglicéridos	46
Figura 15: Relación de m entre TGs y AGs (Modelo Molecular TG _A)	47
Figura 16: Relación de ϵ/k entre TGs y AGs (Modelo Molecular TG _A)	48
Figura 17: Relación de σ entre TGs y AGs (Modelo Molecular TG _B)	49
Figura 18: Relación de ϵ/k entre TGs y AGs (Modelo Molecular TG _B)	49
Figura 19: Isóbaras experimentales y calculadas con parámetros ajustados para el CO ₂	51
Figura 20: Perfiles de AGs, aceite de: A) olivo, B) palma, C) palmiste, D) soya	65
Figura 21: Frecuencias acumuladas de AG en aceite de: A) olivo, B) palma, C) palmiste, D) soya	66
Figura 22: Perfiles de TGs, aceites de: A) olivo, B) palma, C) palmiste, D) soya	67
Figura 23: Ejemplo de cálculo de parámetros SAFT del SOP, para los tres modelos moleculares y la EoS SAFT-0	69
Figura 24: Semejanza entre BIP	70
Figura 25: Ejemplo de cálculo de BIP: pAG-CO ₂ y pTG-CO ₂ , para los modelos: TG _A y SAFT-0, a 320 K	70
Figura 26: Resultados expresados en histogramas de la simulación Montecarlo para el aceite de palmiste a 60°C, usando el modelo molecular pTG _A	71
Figura 27: Resultados expresados en histogramas de la simulación Montecarlo para el aceite de palma a 50°C, usando el modelo molecular pAG	72
Figura 28: Densidad líquida y presión de vapor del aO, a partir de la EoS PC-SAFT	75
Figura 29: Comparación de resultados entre parámetros ajustados y estimados, bajo el modelo TG _A : A) presión de vapor, B) densidad líquida	76

Figura 30: Comparación de resultados entre parámetros ajustados y estimados, bajo el modelo TG _B : A) presión de vapor, B) densidad líquida	76
Figura 31: Densidad líquida y presión de vapor de la PPP, a partir de la EoS PC-SAFT	78
Figura 32: Ajuste del BIP k_{ij} versus la temperatura: A) aS-CO ₂ , B) aP-CO ₂ , C) aO-CO ₂	79
Figura 33: Comparación de resultados entre BIP ajustados y estimados, para AG-CO ₂	80
Figura 34: Predicción del equilibrio de fases de tres sistemas binarios AG-CO ₂	81
Figura 35: Comparación de resultados entre BIP ajustados y estimados, para TG-CO ₂ . Modelos moleculares: A) TG _A , B) TG _B , C) TG _C	82
Figura 36: Predicción del equilibrio de fases de tres sistemas binario TG-CO ₂	82
Figura 37: Predicción de la región de equilibrio de fases del sistema aO-CO ₂ , con PC-SAFT a 60°C	83
Figura 38: Región de solubilidades calculadas más probable, aceite de palmiste a 40°C, modelos moleculares: A) pTG _A , B) pTG _B , C) pTG _C	84
Figura 39: Región de solubilidades calculadas más probables, modelo molecular pAG, aceite: A) de olivo a 40°C, B) de palma a 40°C, C) de soya a 50°C	85
Figura 40: Verificación del supuesto de varianza constante, para el diseño aplicado	88
Figura 41: Intervalos de confianza del error promedio, con diferentes tratamientos	89
Figura 42: Comparación del error de los modelos tipo Chrastil con los mejores modelos pTG	90
Figura 43: Efecto de los BIP sobre el error de la solubilidad calculada con SAFT-0 y el modelo pTG _A , aceite: A) de olivo a 40°C y 300 bar, B) de palma a 80°C y 220 bar	91
Figura 44: Sobrevaloración de los parámetros k_{ij} estimados para SAFT-0 y pTG _A	92
Figura 45: Cálculo de los parámetros usados en el modelo pTG _A	93
Figura 46: Solubilidad calculada del aceite de canola, a partir del modelo pTG _A y SAFT-0	95
Figura 47: Aproximación de los parámetros del modelo pTG _A a partir del perfil de AGs	96
Figura 48: Parámetros SAFT más probables estimados a partir de perfiles de TGs y AGs	97
Figura 49: BIPs estimados a partir de perfiles de TGs y AGs: A) olivo, B) palma	97
Figura 50: Errores promedio de la solubilidad calculada, a partir de diferentes tipos de perfiles	98
Figura 51: Equilibrio de fases experimental y calculado, del aceite de colza en CO ₂ SC: A) Fase Oleosa, B) Fase Supercrítica	99
Figura 52: Predicción del sistema aceite de girasol y CO ₂ SC, a partir del modelo pTG _A y SAFT-0: A) Región de equilibrio, B) Solubilidad	99

RESUMEN

En este trabajo se modela los parámetros de ecuaciones de estado basadas en la Teoría Estadística de Fluidos Asociados: SAFT-0, CK-SAFT y PC-SAFT, para predecir el equilibrio de fases en la extracción de aceites vegetales con CO₂ supercrítico.

Los parámetros SAFT de fluidos puros se obtienen por ajuste de datos experimentales de los ácidos grasos y triglicéridos más representativos. Los parámetros de los ácidos grasos se correlacionan en función al número de átomos de carbono y al número de enlaces dobles. Para los triglicéridos se proponen dos modelos basados en los parámetros de los ácidos grasos que constituyen el triglicérido, denominados modelos TG_A y TG_B.

Los parámetros de interacción binaria con CO₂ se obtienen por ajuste de datos experimentales de equilibrios binarios. Estos parámetros de interacción se correlacionan en función a la temperatura, para cada ecuación de estado SAFT.

Se proponen cuatro modelos de representación del aceite vegetal, reduciendo la mezcla multicomponente a un único pseudocomponente, denominados: pAG, pTG_A, pTG_B y pTG_C. Los parámetros del pseudocomponente se obtienen a partir de los parámetros de cada componente y su respectiva concentración.

La evaluación de los cuatro modelos se realiza calculando la solubilidad en CO₂ supercrítico de cuatro aceites vegetales: olivo, palma, palmiste y soya; mediante una simulación Montecarlo, en donde la concentración de los componentes del aceite cambia aleatoriamente dentro de ciertos rangos o perfiles más probables.

Los modelos pTG presentan menor error que el modelo pAG, y un error similar a los modelos tipo Chrastil. Se concluye que la ecuación de estado SAFT-0 y el modelo pTG_A son los más apropiados. Por tanto, se tiene un mecanismo para estimar los parámetros SAFT a partir de la composición y la naturaleza química de los componentes del aceite vegetal.

ABSTRACT

This research work models the equation of state parameters based on the Statistical Associating Fluid Theory: SAFT-0, CK-SAFT and PC-SAFT to predict the phase equilibrium in the extraction of vegetable oils with supercritical CO₂.

SAFT parameters of pure fluids are obtained by adjusting experimental data for the most representative fatty acids and triglycerides. The fatty acid parameters are correlated based on the number of carbon atoms and the number of double bonds. For triglycerides, two models are proposed based on the parameters of the fatty acids that make up the triglyceride, called TGA and TGB models.

The binary interaction parameters with CO₂ are obtained by adjusting experimental data of binary equilibrium. These interaction parameters are correlated as a function of temperature, for each equation of state SAFT.

Four models of representation of vegetable oil are proposed, reducing the multicomponent mixture to a single pseudocomponent, called: pAG, pTG_A, pTG_B and pTG_C. The pseudocomponent parameters are obtained from the parameters of each component and their respective concentration.

The evaluation of the four models is carried out by calculating the solubility in supercritical CO₂ of four vegetable oils: olive, palm, palm kernel and soybean; using a Montecarlo simulation, where the concentration of the oil components changes randomly within certain ranges or most likely profiles.

The pTG models present less error than the pAG model, and an error similar to the type Chrastil models. It is concluded that the SAFT-0 equation of state and the pTG_A model are the most appropriate. Therefore, there is a mechanism to estimate the SAFT parameters from the composition and chemical nature of the components of the vegetable oil.

INTRODUCCIÓN

Los aceites vegetales son lípidos constituidos principalmente por triglicéridos, sustancias apolares de cadena carbonada larga saturada y/o insaturada, producto de la esterificación del glicerol con ácidos grasos. En menor proporción contienen ácidos grasos libres y otras especies. Aunque la composición química del aceite depende de la matriz de donde se extrae, los radicales acilos que forman los triglicéridos son unos cuantos pocos, por ejemplo los radicales del ácido oleico, del ácido palmítico, etc.

El procesamiento de materias primas con fluidos supercríticos es una tecnología emergente y probada en la industria de los procesos de extracción, con un costo de procesamiento que puede llegar a ser competitivo a otras técnicas clásicas como: la extracción líquido-líquido, la destilación, etc., y más aún en situaciones en donde ésta tecnología es única para la obtención de productos libres de solventes no deseados.

La aplicación de la extracción supercrítica en aceites vegetales a nivel industrial requiere de herramientas termodinámicas que permitan un diseño eficiente del proceso. Específicamente, el equilibrio de fases es un aspecto importante porque establece los límites de extracción a una determinada condición de operación; es decir, la máxima cantidad de aceite que puede disolver el fluido supercrítico. Esta condición límite puede determinarse mediante pruebas

experimentales; sin embargo, en el diseño de procesos se requiere de modelos matemáticos para realizar predicciones que, aunque tengan asociadas ciertos márgenes de error, son suficientes para el inicio del diseño.

El equilibrio de fases a condición supercrítica se describe a través de modelos termodinámicos denominados ecuaciones de estado. De la Teoría Estadística de Fluidos Asociados (SAFT) se obtienen varias ecuaciones de estado, y la particularidad de estas es la conceptualización de la molécula como una cadena de esferas, algo similar a las cadenas carbonadas en las moléculas de triglicéridos.

En este trabajo se propone un modelo, que junto a la ecuación de estado SAFT, predice el equilibrio de fases entre un aceite vegetal y el CO₂ a condición supercrítica. El modelo comprende la predicción de los parámetros propios de la ecuación de estado y los parámetros de interacción binaria, ambos necesarios en el cálculo del equilibrio de fases; además, se propone el modelamiento de la mezcla multicomponente del aceite a través de un único pseudocomponente representativo. De esta forma, a partir del perfil de constituyentes del aceite vegetal a procesar se podrá estimar la solubilidad en CO₂ a condiciones supercríticas.

En el Capítulo 1 se establecen los aspectos generales del trabajo. En el Capítulo 2 se desarrollan los aspectos teóricos relacionados a la ecuación de estado SAFT, el equilibrio de fases, la técnica de optimización de parámetros y la caracterización del aceite vegetal. En el Capítulo 3 se presentan los parámetros ajustados y su correlación, así como la determinación de los pseudocomponentes a partir de los perfiles de constituyentes del aceite. En el Capítulo 4 se establece el modelo más apropiado para predecir la solubilidad de aceites vegetales.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1. Antecedentes de la Investigación

El modelo más utilizado para predecir la solubilidad de un soluto en CO₂ supercrítico (CO₂SC) es la correlación empírica de Chrastil (Knox 2005), y las modificaciones propuestas por: Del Valle y Aguilera (1988), Yu et al. (1994), y Del Valle, De la Fuente y Uquiche (2012). Los parámetros de estos modelos se determinan mediante el ajuste de datos experimentales de aceites vegetales, o de algunos de sus principales componentes: ácidos grasos y/o triglicéridos; así se tienen los trabajos de Adachi y Lu (1983), Guclu-Üstundag y Temelli (2000) y Jokić et al. (2011).

Las ecuaciones de estado cúbicas (EoS), como el modelo de Peng-Robinson, se han utilizado en el tratamiento del equilibrio de fases entre el CO₂SC y aceites vegetales o sus constituyentes, tales como: aceite de palma (Lim, Manan y Sarmidi 2003), aceite de sacha inchi (Do Prado et al. 2011), ácidos grasos

(Bartle, Clifford y Shilstone 1992; Madras, Kulkarni y Modak 2003), y triglicéridos (Bharath et al. 1993). Adicionalmente, se ha estudiado Reglas de Mezcla diferentes a la de van der Waals, que en algunos casos incluyen modelos de actividad (Yu et al. 1994; Coniglio, Knudsen y Gani 1995; Glišić et al. 2007; Hong et al. 2010).

Entre los modelos denominados teóricos se tienen aquellos que están basados en la Teoría Estadística de Fluidos Asociados (SAFT), y se han aplicado a diferentes sistemas en equilibrio con CO₂SC, conteniendo: hidrocarburos (Guerfel et al. 2012; Fu y Sandler 1995; Pinzón, Valderrama y Vélez 2013; Ma, Chen y Abedi 2015; Yan, Varzandeh y Stenby 2015), aceites esenciales (Augelletti et al. 2016), y ésteres de ácidos grasos presentes en la producción de biodiesel (Perdomo y Gil-Villegas 2010; Llovel y Vega 2015).

Son pocas las referencias en donde se aplica el modelo SAFT a la predicción del equilibrio de fases entre aceites vegetales y CO₂SC. En el trabajo presentado por Arce et al. (2005) se utiliza el modelo SAFT de cadena perturbada para el sistema CO₂SC-ácido oleico-ácido linoleico, y compara sus resultados con datos experimentales de presión de vapor y fracciones molares. Recientemente, Llovel (2019) aplica el modelo soft-SAFT en la predicción de la solubilidad del aceite de oliva en CO₂SC, a partir de parámetros correlacionados de ácidos grasos y triglicéridos; sin embargo, no compara sus resultados con datos experimentales.

1.2. Descripción de la Realidad Problemática

Las composiciones de las fases en equilibrio de un sistema soluto-fluido supercrítico, a una determinada temperatura y presión, se determinan mediante pruebas de laboratorio clasificadas en: métodos estáticos (incluido el método de punto de burbuja y de rocío), métodos dinámicos (recirculación, de flujo y de saturación), y método cromatográfico; siendo el primero el que predomina en sistemas con solutos líquidos (Knox 2005), como los aceites vegetales.

En la ingeniería de procesos, conocer el comportamiento termodinámico del sistema en estudio permite realizar el diseño óptimo para el proceso a escala industrial. Normalmente la solubilidad se obtiene experimentalmente, dada la naturaleza de los aceites vegetales que son mezclas multicomponentes, estos datos serían de uso específico para una determinada materia prima y una condición de operación. La predicción del equilibrio de fases puede realizarse a partir de modelos termodinámicos; sin embargo, como lo indica Knox (2005), la obtención de buenas estimaciones depende de la precisión de las EoS disponibles y sus reglas de mezcla.

El uso de EoS implica disponer de los parámetros de cada fluido puro en tablas o mediante alguna expresión general a partir de la cual se puedan estimarlos; por ejemplo, en la EoS de Peng-Robinson éstos se obtienen de propiedades críticas. Además, son necesarios los parámetros de interacción binaria (BIP), que son específicos para cada pareja de componentes y suelen ser dependientes de la temperatura. Los modelos SAFT también requieren de estos parámetros. En este trabajo se propone alternativas para estimar estos parámetros en relación a la estructura molecular del ácido graso y de los triglicéridos. Por otro lado, los

aceites vegetales son principalmente triglicéridos (TG), aproximadamente 95%, y en menor grado contienen ácidos grasos (AG) libres, monoacilgliceroles, diacilgliceroles, fosfolípidos, etc.; los tres grupos acilos dominantes provienen de los ácidos palmítico, oleico y linoleico, y en menor grado provienen de los ácidos esteárico, linolénico, mirístico, laúrico, entre otros (Gunstone 2005).

Los modelos empíricos por su simplicidad suelen ser la primera opción en la predicción de la solubilidad de aceite vegetales en CO_2SC , pero no siempre son generalizables y no tienen un sustento que permitan ser la base para determinar otras propiedades termodinámicas de interés. Ésta situación no ocurre con los modelos teóricos en donde se puede trabajar en sistemas con diferentes especies y en mezclas multicomponentes, como son los aceites vegetales; sin embargo, las estimaciones obtenidas no siempre son satisfactorias.

La caracterización de los aceites vegetales se puede realizar a través del perfil de TGs, o del perfil de AGs que componen los diferentes radicales acilos de los TGs, omitiendo los otros componentes. En un cálculo de equilibrio de fases multicomponente, además de evaluar la eficiencia de la EoS, es importante también determinar la manera de modelar la mezcla multicomponente. En algunos casos se considera solo al componente más abundante de la mezcla y se reduce el sistema multicomponente a un sistema binario (el TG más importante y el CO_2) o uno ternario (el TG y AG más importantes, y el CO_2).

En los aceites vegetales no existe un TG o un AG más abundante, tal que los demás se puedan despreciar. La alternativa que se usará en éste trabajo es modelar el comportamiento del aceite vegetal según una de las siguientes opciones, que en adelante se denominará Modelo Molecular del aceite vegetal:

- Modelo pseudoácido graso (pAG): a partir del perfil de AG se obtiene un único pseudoácido graso, que junto al CO₂ forman un sistema binario.
- Modelo pseudotriglicérido (pTG): a partir del perfil de TG se obtiene un único pseudotriglicérido, que junto al CO₂ forman un sistema binario.

En este trabajo, modelar el equilibrio de fases sobre la base de las EoS SAFT implica establecer un conjunto de expresiones matemáticas y un mecanismo a través del cual se propone:

- Estimar los parámetros de la EoS SAFT en mezclas, tanto de fluidos puros y de interacción binaria.
- Reducir la mezcla multicomponente del aceite vegetal a un solo pseudocomponente.

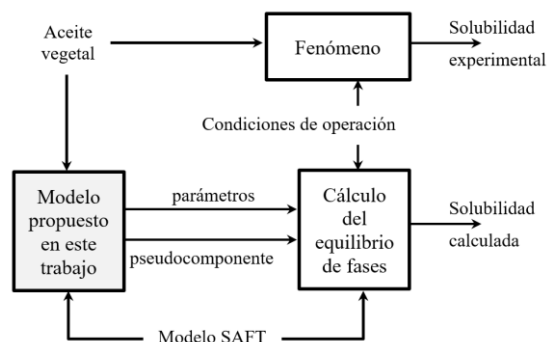


Figura 1: Esquema general de la función del modelo en el cálculo de la solubilidad
Fuente: Elaboración propia

1.3. Formulación del Problema

Sobre la base de la descripción anterior, se formula el siguiente problema:

¿El modelo propuesto en este trabajo, basado en la Teoría Estadística de Fluidos Asociados, predice el equilibrio de fases del sistema aceite vegetal y CO₂ supercrítico?

1.4. Justificación e Importancia de la Investigación

La extracción supercrítica es un proceso que permite recuperar componentes valiosos, como aceites, fármacos, etc., desde fuentes naturales o matrices, o purificar mezclas, como la remoción de hexano de aceites; para ello se utiliza CO₂ a condiciones de temperatura y presión por encima de su respectivo punto crítico. Éstas extracciones pueden realizarse principalmente por tres vías: cambio de temperatura, cambio de presión y/o lavado (Rozzi y Singh 2002).

El CO₂ es el principal solvente utilizado en los procesos de extracción supercrítica de aceites vegetales, porque: i) disuelve sustancias apolares o ligeramente polares; ii) su capacidad de disolución decrece con el aumento de la masa molar del soluto; iii) tiene buena afinidad con compuestos orgánicos oxigenados de mediana masa molar; iv) baja disolución del agua; v) no disuelve proteínas, polisacáridos, azúcares y sales; vi) puede separar componentes con la variación de la presión (Sahena et al. 2009).

Se reportan extracciones supercríticas de aceites vegetales con 95 a 98% de rendimiento, libre de fosfolípidos, con una composición similar a la obtenida en los procesos convencionales de extracción con hexano (Mangold 1982). Se ha realizado estudios de extracción supercrítica de aceites vegetales a partir de diferentes matrices, tales como: orujo de oliva (De Lucas, Rincón y Gracia 2002), jojoba (Salgin, Calimli y Zühtü 2004), semilla de palma (Zaidul et al. 2007), semilla de calabaza (Bernardo-gil et al. 2009), coco (Nik et al. 2009), soya (Jokić et al. 2010), bayas (Ertas, Senyay y Yesil-Celiktas 2011), semilla de sacha inchi (Dávila y Zanabria 2013), cumbaru (De Aguiar et al. 2016), semilla de zanahoria (Gao, Yang y Birch 2016), café (Hurtado-Benavides, Dorado y

Sánchez-Camargo 2016), ganoderma (Li, Zhang y Liu 2016), almendra (Roncero et al. 2016), álamo negro (Soares et al. 2016), etc. En todos los casos se estudió experimentalmente el efecto de la presión, la temperatura y el flujo de solvente sobre la cinética de extracción del aceite vegetal.

Además de obtener aceite de la matriz vegetal, la extracción supercrítica también se aplica en la desacidificación de aceites, es decir, la remoción de ácidos grasos libres de la mezcla de triglicéridos. La hidrólisis enzimática de los triglicéridos a ácidos grasos no deseados tiene una importancia económica significativa por los altos costos que involucra la desacidificación (Türkay et al. 1996). Pruebas realizadas con aceite de orujo de aceituna indican que la extracción supercrítica logra la separación de los ácidos grasos libres sin alterar significativamente la composición química de los triglicéridos (Brunetti et al. 1989; Gonçalves et al. 1991). Otros estudios ratifican la extracción supercrítica como un proceso para la desacidificación de aceites vegetales (Esquível 1993; Esquível y Bernardo-Gil 1993; Ziegler y Liaw 1993; Türkay et al. 1996; Vázquez et al. 2009).

Todos estos estudios dedicados a la extracción supercrítica de aceite vegetales demuestra la importancia de tener las herramientas necesarias para consolidar la industrialización de ésta técnica, y uno de los pilares en el diseño de todo proceso de separación es la capacidad de predecir el equilibrio de fases (Rubio-Rodríguez et al. 2010). Debido a la complejidad de la mezcla multicomponente que forman los aceites vegetales, resulta importante un enfoque sistemático para predecir el comportamiento de la solubilidad de éstas mezclas en CO₂SC, a través del desarrollo de modelos termodinámicos predictivos del equilibrio de fases (Temelli 2009).

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo General

Determinar el modelo que predice el equilibrio de fases del sistema aceite vegetal-CO₂ supercrítico, a partir de la Teoría Estadística de Fluidos Asociados.

1.5.2. Objetivos Específicos

- a) Modelar los parámetros característicos de la EoS SAFT para los componentes más significativos de los aceites vegetales.
- b) Determinar los parámetros de interacción binaria entre componentes y su correlación con la temperatura.
- c) Modelar la solubilidad de aceites vegetales en CO₂ supercrítico.

1.6. Hipótesis

Por tanto, en este trabajo se busca probar que:

Sobre la base de la Teoría Estadística de Fluidos Asociados, el modelo propuesto permite predecir el equilibrio de fases de sistemas formados por aceites vegetales y CO₂ supercrítico.

1.7. Variables e Indicadores

La descripción del equilibrio de fases, con modelos matemáticos, busca alcanzar un alto grado de predicción de la solubilidad del aceite vegetal en el CO₂SC, que se mide a través del porcentaje de error obtenido entre la solubilidad calculada y la real (experimental). A menor porcentaje de error de la solubilidad calculada

(producto del modelamiento del equilibrio) mayor es el grado de predicción del modelo.

Los factores que influyen en el grado de predicción de la solubilidad del aceite son los modelos utilizados, que en este trabajo son de dos tipos:

- Las EoS SAFT, que dan el soporte matemático en el cálculo de la solubilidad.
- Los modelos moleculares del aceite vegetal, que son la manera cómo la naturaleza multicomponente del aceite se adecúa a un sistema reducido de un pseudocomponente.

En la siguiente tabla se presentan las variables e indicadores del presente trabajo.

Tabla 1: Variables e indicadores

Variable		Indicador			
Dependiente	Grado de predicción de la solubilidad de aceites vegetales en CO ₂ SC	Porcentaje de error obtenido en el cálculo de la solubilidad respecto a valores experimentales			
Independiente	Modelo SAFT	SAFT-0	CK-SAFT	PC-SAFT	
	Modelo molecular del aceite vegetal	pAG	pTG _A	pTG _B	pTG _C

1.8. Unidades de Análisis

Este trabajo se enfoca en la solubilidad de los aceites de origen vegetal (población) en CO₂ a condición supercrítica, con temperaturas comprendidas entre 40 y 100°C, y presiones que van desde los 100 a 400 bar.

Para el análisis de los modelos se utilizaron datos experimentales de solubilidad correspondientes a cuatro aceites vegetales (muestra): aceite de olivo, aceite de palma, palmiste y aceite de soya.

1.9. Tipo y Nivel de Investigación

Este trabajo es una investigación de tipo Aplicada, porque aplica los conocimientos que surgen de la investigación pura para resolver problemas de carácter práctico, empírico y tecnológico para el avance y beneficio de los sectores productivos (Muñoz 2011).

La investigación alcanza un nivel Correlacional, porque tiene por finalidad conocer la relación o grado de asociación que existe entre dos o más conceptos, categorías o variables en un contexto en particular (Hernández, Fernández y Baptista 2010).

1.10. Fuentes de Información e Instrumentos Utilizados

En la bibliografía especializada de equilibrio de fases y extracción supercrítica existen datos de solubilidad en CO₂SC de diversos aceites vegetales, de los triglicéridos y ácidos grasos más importantes, en un amplio rango de presión y temperatura. Algunas de las fuentes de información de datos experimentales más importantes utilizadas en este trabajo son las siguientes revistas:

- Fluid Phase Equilibria
- The Journal of Supercritical Fluids
- Journal of the American Oil Chemist's Society
- Journal of Chemical and Engineering Data
- The Journal of Chemical Thermodynamics, etc.

La información se sistematizó usando la hoja de cálculo Microsoft Excel. Los cálculos de equilibrios de fase y de optimización de parámetros se realizaron usando el lenguaje de programación LabVIEW v12.

1.11. Técnicas de Recolección y Procesamiento de Datos

La Figura 2 describe las diferentes etapas seguidas en el desarrollo del trabajo.

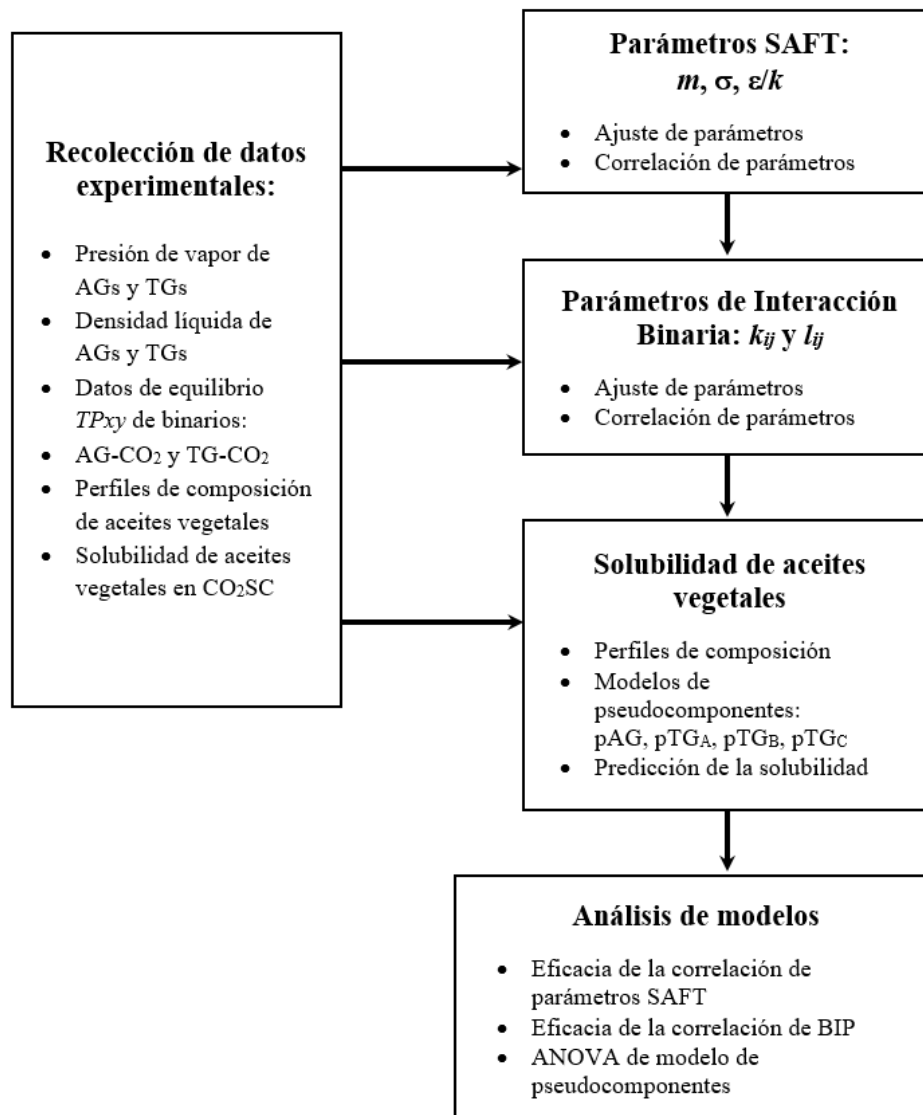


Figura 2: Proceso general del modelamiento
Fuente: Elaboración propia

La búsqueda, clasificación y depuración de datos experimentales se dividió en:

- 1) Datos de presión de vapor y densidad de líquido saturado de los ácidos grasos y triglicéridos más importantes.

- 2) Datos de presión de vapor y densidad a condiciones subcrítica y supercrítica del CO₂.
- 3) Datos de equilibrio de fases de sistemas binarios AG-CO₂ y TG-CO₂, a las condiciones de operación de los procesos de extracción supercrítica.
- 4) Datos de solubilidad de aceites vegetales en CO₂SC.

Se programó rutinas de cómputo para el cálculo de los equilibrios de fases, según los algoritmos indicados en el Anexo B, así como los procedimientos de optimización de parámetros indicados en el ítem 2.2.2, y la estimación de la solubilidad mediante la simulación Montecarlo del ítem 2.2.4.

El modelamiento de los parámetros: m , σ , ϵ/k , se realizó en función del número de átomos de carbono para los AG; mientras que los parámetros de los TG se modelaron en función a sus AG constituyentes, como se indica en la Figura 3.

El análisis de los resultados se realizó para cada EoS SAFT, es decir: SAFT-0, CK-SAFT y PC-SAFT; y en cada caso se analizó los dos modelos moleculares del aceite vegetal: pAG y pTG. Como se explica en el ítem 3.1.3, por cada modelo pTG se plantean 3 formas de representación del TG; por tanto, el análisis se amplía a cuatro tratamientos: pAG, pTG_A, pTG_B y pTG_C. La comprobación de la hipótesis se realizó mediante un diseño de bloques completos al azar para cada EoS SAFT, donde los tratamientos a analizar son los cuatro modelos moleculares del aceite vegetal, y los bloques son los cuatro tipos de aceite vegetal usados, como se indica en la Figura 4. Los datos usados son el error absoluto promedio de la solubilidad calculada, para cada EoS SAFT, cada modelo molecular del aceite vegetal (tratamiento) y cada tipo de aceite vegetal (bloque).

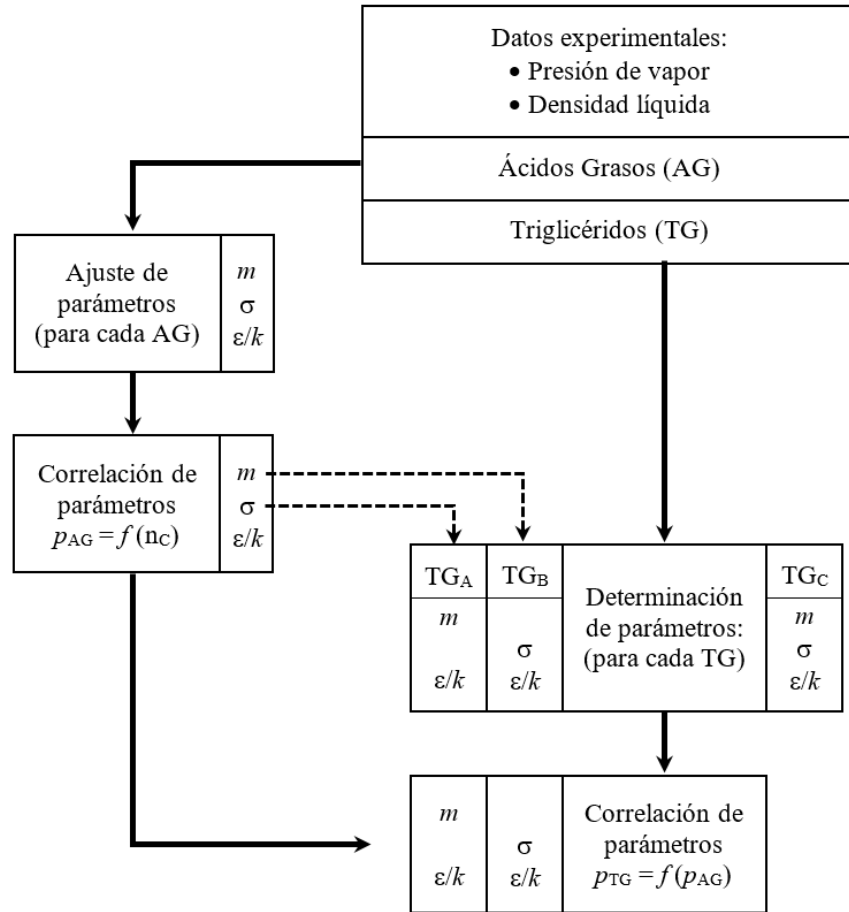


Figura 3: Secuencia del modelamiento de parámetros SAFT
Fuente: Elaboración propia

para cada EoS SAFT:

Tratamientos: <i>modelo molecular del aceite vegetal</i>		Bloques: <i>tipo de aceite vegetal</i>					
		1	2	3	4		
		Olivo	Palma	Palmiste	Soya		
- SAFT-0	1	pAG	E_{11}	E_{12}	E_{13}	E_{14}	
- CK-SAFT		pTG	A	E_{21}	E_{22}	E_{23}	E_{24}
- PC-SAFT			B	E_{31}	E_{32}	E_{33}	E_{34}
			C	E_{41}	E_{42}	E_{43}	E_{44}

Figura 4: Arreglo de errores absolutos promedios para el diseño de bloques completos al azar
Fuente: Elaboración propia

A partir del análisis de varianza se determina el efecto del tratamiento (para una determinada EoS SAFT) sobre la predicción de la solubilidad y se identifica qué modelo es el idóneo, con independencia del tipo de aceite (efecto de bloque nulo).

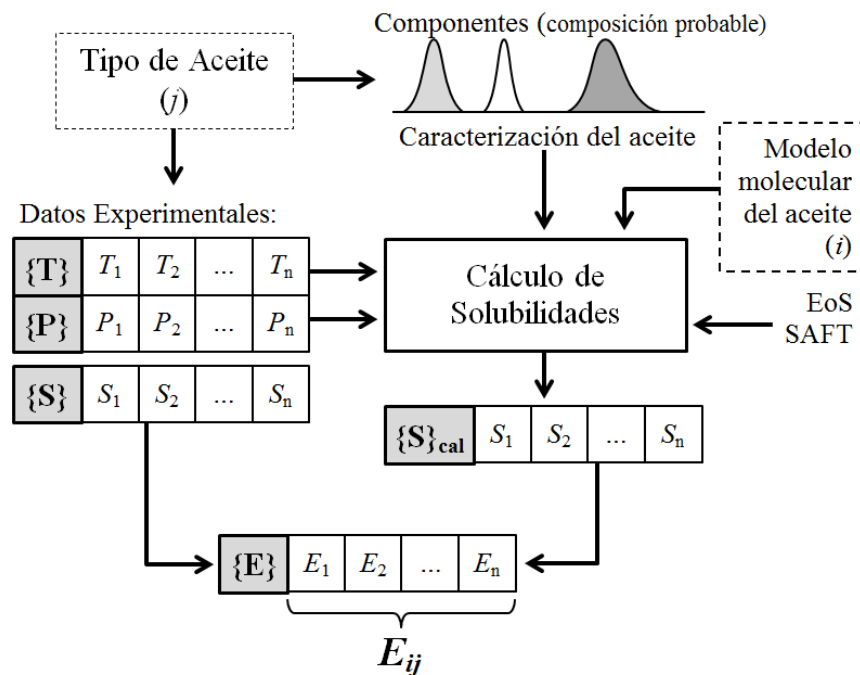


Figura 5: Determinación del error absoluto promedio para el análisis de varianza
Fuente: Elaboración propia

Cada dato E_{ij} es el error absoluto promedio de las solubilidades calculadas para un conjunto de datos experimentales correspondiente a uno de los cuatro aceites vegetales utilizados y a uno de los cuatro modelos moleculares (para cada EoS SAFT), como se muestra en la Figura 5.

Cada dato experimental comprende: un tipo de aceite, una temperatura, una presión y una solubilidad. A partir de los tres primeros se realiza la simulación Montecarlo con 1000 repeticiones en donde la composición del aceite cambia

aleatoriamente, según lo indicado en el ítem 2.2.3 y, por tanto, cambian los valores de los parámetros SAFT del pseudocomponente y sus respectivos BIP. El conjunto de resultados se aproxima a una distribución normal, como se indica en la Figura 6, de donde se utiliza la solubilidad calculada promedio que servirá para estimar el error.

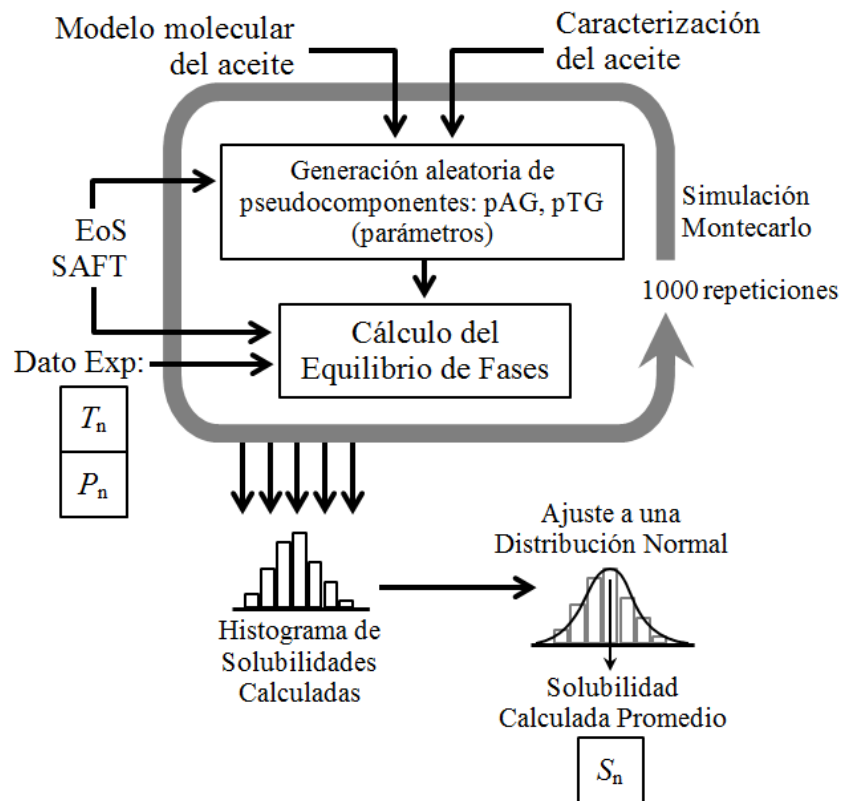


Figura 6: Determinación de la solubilidad calculada, para cada dato experimental
Fuente: Elaboración propia

CAPÍTULO 2

BASES TEÓRICAS

2.1. Marco Teórico

El equilibrio de fases es el resultado macroscópico de la actividad a nivel microscópico del conjunto de moléculas en cada fase; es decir, la predicción del equilibrio de un sistema se obtiene si se resuelve el sistema de ecuaciones que gobierna a cada molécula (conservación de movimiento, fuerzas de repulsión y atracción). Esto es impracticable debido al alto número de moléculas que existen por cada mol de sustancia y a la imposibilidad de determinar las condiciones iniciales de cada especie. Ante esto, la mecánica estadística permite formular modelos de aplicación macroscópica en base a postulados de naturaleza microscópica, a través de mecanismos probabilísticos.

2.1.1. Teoría Estadística de Fluidos Asociados

Según Wertheim (1984a; 1984b), un reto persistente de la teoría clásica de los fluidos son las moléculas que ejercen fuerzas altamente direccionadas, que pueden conducir a la asociación de segmentos originando conformaciones que dependerán de cómo se orienten las fuerzas de repulsión y atracción. Es por ello que, Wertheim reformuló la termodinámica estadística en términos de dos densidades: la molecular y la de segmentos, sobre la base del modelo consistente en un núcleo repulsivo y una fuerza atractiva de corto alcance direccionada hacia un solo punto. Posteriormente se amplió el modelo a especies que contienen más de un sitio de enlace atractivo (Wertheim 1986). Denominada como Teoría de Perturbaciones Termodinámicas, en el modelo de Wertheim, la estructura y el comportamiento de las moléculas es el resultado de las interacciones de especies más simples, llamadas segmentos (también se les denomina monómeros), que eventualmente se pueden asociar por cierto periodo (que equivale al enlace puente de hidrógeno), o incluso si la atracción es lo suficientemente alta, estas asociaciones se vuelven permanentes (que equivale a la formación del enlace covalente) formando cadenas de segmentos (García 2013).

Para segmentos con múltiples sitios de asociación, la ubicación de estos determina la geometría de la cadena de segmentos. En el formalismo de Wertheim más simplificado, denominado Teoría de Perturbaciones Termodinámicas de Primer Orden (TPT1), los sitios de asociación son independientes entre sí, lo que conduce a la formación de cadenas

lineales rígidas; sin embargo, en un análisis más riguroso, denominado Teoría de Perturbación Termodinámica de Segundo Orden, no hay tal independencia, por tanto, el ángulo que forman las asociaciones tiene un efecto significativo en la no linealidad de la cadena y ello en las predicciones del modelo (Müller y Gubbins 2000). A partir de la formulación TPT1, Chapman et al. (1989; 1990) derivan una EoS en términos de la energía de Helmholtz, como la suma de tres fuerzas diferentes, que en adelante se denomina EoS SAFT.

En la EoS SAFT el estado termodinámico de un fluido es el resultado de un proceso de tres etapas, en donde inicialmente el fluido se representa como un conjunto de esferas rígidas individuales de igual tamaño (segmentos). En la primera etapa, las fuerzas atractivas intermoleculares se representan como el resultado de las atracciones entre segmentos. Luego, en la segunda etapa, se asignan sitios de atracción permanente a cada segmento, por lo que éstos pueden unirse para formar cadenas. Finalmente, en la tercera etapa se introducen sitios de interacción específica en algún segmento de la cadena, para representar los fenómenos de asociación entre moléculas, como el puente de hidrógeno. Cada etapa aporta una contribución a la energía de Helmholtz del sistema (Prausnitz, Lichtenthaler y Gomes de Azevedo 2000).

$$a^{res} = a^{seg} + a^{cad} + a^{asoc} \quad (1)$$

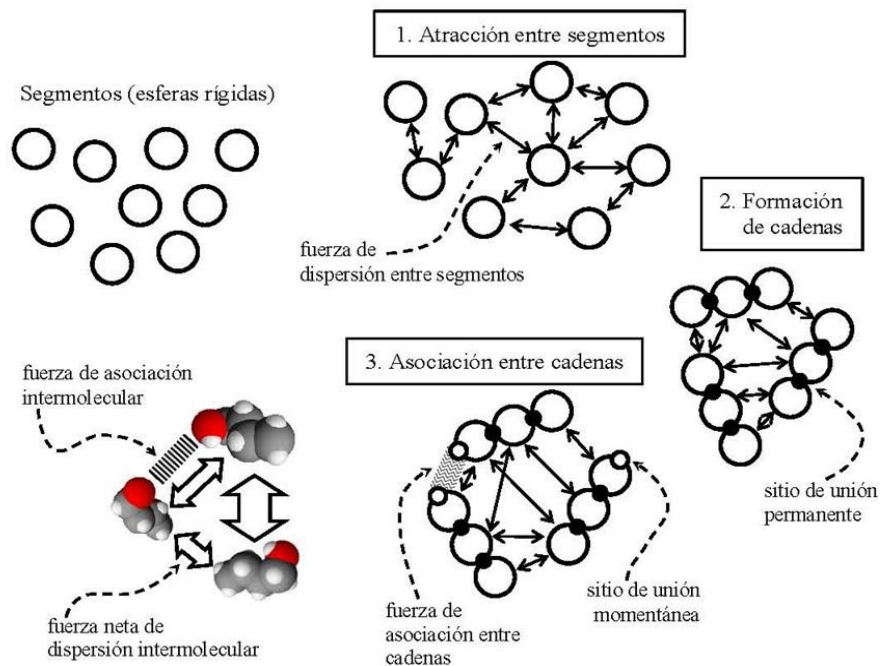


Figura 7: Etapas en la formación de un sistema de moléculas no esféricas y asociadas, según la EoS SAFT
Fuente: Elaboración propia

Como explica Müller y Gubbins (2001), cada tipo de cadena (que representa a la molécula) está formada por m segmentos, y el término a^{seg} comprende la suma de todos los segmentos, por cadena y tipo de cadena. La formulación de este término no es parte del formalismo SAFT y usualmente se usa una EoS basada en un fluido de referencia de esferas rígidas; por otro lado, del modelo TPT1 se obtienen los términos a^{cad} y a^{asoc} , que en esencia corresponde al modelamiento SAFT.

El término de cadena se deriva del desarrollo de Chapman, Jackson y Gubbins (1988), en donde se tiene una expresión para cadenas homonucleares de diferentes diámetros de segmentos y longitud, pero con una función de distribución radial (g) usando el diámetro de potencial

cero (σ) constante, que posteriormente se sustituyó por un diámetro efectivo (d) dependiente de la temperatura.

$$a^{cad} = \sum_{i=1}^N x_i (1 - m_i) \ln(g_{ii}^{hs}) \equiv \beta_1 \quad (2)$$

En el término de asociación, derivado también por Chapman, Jackson y Gubbins (1988), los sitios de atracción no permanentes se representan mediante modelos de potencial tipo pozo cuadrado, caracterizado por la energía de asociación (ε) o profundidad de pozo, y el volumen de asociación (κ) relacionado al ancho del pozo. Cada cadena tiene un conjunto de M_i sitios ubicados en algún segmento, que forman las asociaciones sujetas a las restricciones estéricas explicadas por Chapman et al. (1990), donde la fracción de cadenas no asociadas en un determinado sitio se designa como X^A .

$$a^{asoc} = \sum_{i=1}^N x_i \left[\sum_{A_i=1}^{M_i} \left(\ln X^{A_i} - \frac{1}{2} X^{A_i} \right) + \frac{1}{2} M_i \right] \equiv \beta_2 \quad (3)$$

$$X^{A_i} = \left(1 + N_A \rho \sum_{j=1}^N x_j \sum_{A_j=1}^{M_j} X^{A_j} \Delta^{A_i A_j} \right)^{-1} \quad (4)$$

La fuerza de atracción entre sitios de asociación (Δ) depende de la energía y volumen de atracción, así como de la función de distribución radial utilizada en a^{cad} (Jackson, Chapman y Gubbins 1988; Chapman, Jackson y Gubbins 1988; Chapman et al. 1990).

$$\Delta^{A_i A_j} = d_{ij}^3 g_{ij}^{hs} \kappa^{A_i A_j} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i A_j}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (5)$$

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \frac{3d_i d_j}{2d_{ij}} \frac{\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{d_i d_j}{d_{ij}} \right)^2 \frac{\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (6)$$

$$\zeta_k = \frac{\pi}{6} N_A \rho \sum_{i=1}^N x_i m_i d_{ii}^k \quad k = 2, 3 \quad (7)$$

2.1.2. Ecuaciones de Estado SAFT

En base al formalismo SAFT se han desarrollado modificaciones y/o extensiones que apuntan a: combinaciones con EoS cúbicas para representar los efectos dispersivos y de cadena, manejo simplificado del término de asociación, aplicación a electrolitos, e integración con la teoría de contribución de grupos (Kontogerogis y Folas 2010).

A continuación, se presentan las EoS SAFT utilizadas en este trabajo (SAFT-0, CK-SAFT y PC-SAFT) sobre la base del método de parametrización descrito por Topliss (1985), es decir, se reescribe el término $a^{res} = f(T, \rho, \mathbf{x})$ de la Ec. (1) en función del vector de parámetros $\boldsymbol{\beta} = [\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_p, \dots]$.

$$a^{res} = f(T, \rho, \boldsymbol{\beta}(T, \rho, \mathbf{x})) \quad (8)$$

La primera EoS SAFT es el trabajo de Chapman et al. (1990), que fue publicado en términos más manejables para el cálculo del equilibrio, y en adelante se denomina SAFT-0. En esta EoS, el término a^{seg} se deriva considerando a los segmentos como esferas rígidas tipo Lennard-Jones perturbadas, donde el diámetro efectivo se representa mediante el modelo de Cotterman, Schwarz y Prausnitz (1986).

$$a^{seg} = (a_0^{hs} + a_0^{dhs})\beta_3 \quad (9)$$

$$a_0^{hs} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad a_0^{dhs} = \frac{\beta_5}{\beta_4 T} \left(a_{01}^{dhs} + \frac{\beta_5}{\beta_4 T} a_{02}^{dhs} \right) \quad (10)$$

$$a_{01}^{dhs} = \eta (a_0 + a_1\eta + a_2\eta^2 + a_3\eta^3) \quad (11)$$

$$a_{02}^{dhs} = \eta (b_0 + b_1\eta + b_2\eta^2 + b_3\eta^3)$$

$$\eta = \frac{\pi}{6} N_A \rho \frac{\beta_4}{\beta_3} f_x^3 \quad (12)$$

$$f_x = \frac{1 + c_0 \left(\frac{kT}{\epsilon_x} \right)}{1 + c_1 \left(\frac{kT}{\epsilon_x} \right) + f_m \left(\frac{kT}{\epsilon_x} \right)^2} \quad \frac{\epsilon_x}{k} = \frac{\beta_5}{\beta_4} \quad (13)$$

La segunda EoS SAFT se denomina CK-SAFT y fue presentada por Huang y Radosz (1990; 1991); aquí se realizaron dos modificaciones al término a^{seg} : en el estado de referencia de esferas rígidas, basado en los resultados de Mansoori et al. (1971), y en el término de dispersión entre segmentos usando el modelo de Alder, Young y Mark (1972).

$$a^{seg} = \frac{a^{hs}}{RT} + \frac{a^{dhs}}{RT} \quad (14)$$

$$a^{hs} = \frac{3\zeta \frac{\beta_4\beta_5}{\beta_6} - \frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{1-\zeta} + \frac{\frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{(1-\zeta)^2} + \left(\frac{\beta_5^3}{\beta_6^2} - \beta_3 \right) \ln(1-\zeta) \quad (15)$$

$$a^{dhs} = \beta_3 \sum_m \sum_w D_{mw} \beta_7^m \left(\frac{\zeta}{\tau} \right)^w \quad (16)$$

Donde D_{mw} son constantes universales obtenidas por Chen y Kreglewski (1977), $\tau = \pi\sqrt{2}/6$ y:

$$\beta_k = \sum_{i=1}^N x_i m_i d_{ii}^{k-3} \quad k = 3, 4, 5, 6 \quad (17)$$

$$\zeta = \frac{\pi}{6} N_A \rho \beta_6$$

Donde ζ es igual a ζ_3 de la Ec. (7). Huang y Radosz (1991) utilizan la distancia de potencial cero en lugar del diámetro efectivo en la Ec. (5).

$$\Delta^{A_i A_j} = \sigma_{ij}^3 g_{ij}^{hs} \kappa^{A_i A_j} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i A_j}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (18)$$

La última EoS SAFT se denomina PC-SAFT y fue presentada por Gross y Sadowski (2001), basada en datos simulados para cadenas homonucleares que interactúan entre sí según el potencial de pozo cuadrado obtenidos por Gross y Sadowski (2000). PC-SAFT se diferencia de otros modelos SAFT en las dos primeras etapas de la formación de un sistema molecular (ver Figura 8), esto significa que primero se forman las cadenas a partir de esferas rígidas y luego se estima las fuerzas dispersivas entre cadena, y no entre segmentos. Los términos a^{hs} , ζ , β_3 y $\Delta^{A_i A_j}$ son iguales a CK-SAFT.

$$a^{seg} = a^{hs} + a^{dcad} \quad (19)$$

$$a^{dcad} = -2\pi N_A \rho I_1 \beta_7 - \pi N_A \rho C_1 I_2 \beta_8 \quad (20)$$

$$I_1 = \sum_{m=0}^6 a_m \zeta^m \quad I_2 = \sum_{m=0}^6 b_m \zeta^m \quad (21)$$

$$C_1 = \left[1 + \frac{2\beta_3 \zeta (4 - \zeta)}{(1 - \zeta)^4} + (1 - \beta_3) \frac{(20\zeta - 27\zeta^2 + 12\zeta^3 - 2\zeta^4)}{(1 - \zeta)^2 (2 - \zeta)^2} \right]^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 a_m &= a_{0m} + \left(1 - \frac{1}{\beta_3}\right) a_{1m} + \left(1 - \frac{1}{\beta_3}\right) \left(1 - \frac{2}{\beta_3}\right) a_{2m} \\
 b_m &= b_{0m} + \left(1 - \frac{1}{\beta_3}\right) b_{1m} + \left(1 - \frac{1}{\beta_3}\right) \left(1 - \frac{2}{\beta_3}\right) b_{2m}
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

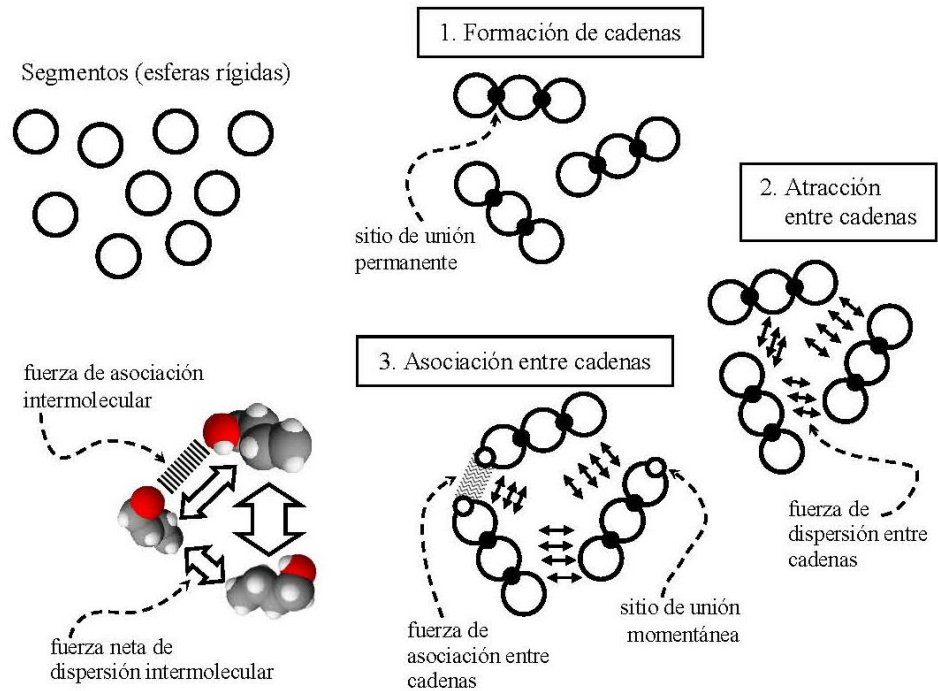


Figura 8: Etapas en la formación de un sistema de moléculas no esféricas y asociadas, según la EoS PC-SAFT
Fuente: Elaboración propia

2.1.3. Reglas de Mezcla

Cada EoS puede aplicarse a mezclas multicomponente, siempre que se tenga los parámetros SAFT de cada componente de la mezcla, sus respectivas Reglas de Mezcla (RM) y los Parámetros de Interacción Binaria (BIP). Son cinco los parámetros SAFT por componente: $m, \sigma, \varepsilon, \varepsilon^{AA}$ y κ^{AA} , siendo los dos últimos necesarios solo en compuestos que presentan asociación intermolecular. Estos parámetros se obtienen

por ajuste de datos experimentales, generalmente la presión de vapor y la densidad líquida del componente puro y, dependiendo de la EoS SAFT, el valor numérico de éstos parámetros es diferente. Aunque las EoS se desarrollan para fluidos puros, estas se pueden extender a mezclas multicomponente a través de las RM. Para la EoS SAFT-0 se tiene que:

$$\beta_3 = \sum_{i=1}^N x_i m_i \quad \beta_4 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_i m_j \sigma_{ij}^3 \quad (23)$$

$$\beta_5 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_i m_j \sigma_{ij}^3 \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)$$

Los parámetros cruzados se obtienen mediante reglas de combinación.

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (24)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) (1 - l_{ij})$$

Para la EoS CK-SAFT se tiene

$$\beta_7 = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_i m_j v_{ij}^o \left(\frac{u_{ij}}{kT} \right)}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_i m_j v_{ij}^o} \quad (25)$$

$$u_{ij} = \sqrt{u_i u_j} (1 - k_{ij}) \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (26)$$

$$v_{ij}^o = \frac{1}{8} \left(v_i^o{}^{1/3} + v_j^o{}^{1/3} \right)^3 (1 - l_{ij})$$

Para la EoS PC-SAFT se tiene

$$\beta_7 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_i m_j \sigma_{ij}^3 \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \quad \beta_8 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_i m_j \sigma_{ij}^3 \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \quad (27)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) (1 - l_{ij}) \quad (28)$$

En todos los modelos, los BIP son: k_{ij} y l_{ij} , y además:

$$d_{ij} = \frac{1}{2} (d_i + d_j) \quad (29)$$

2.2. Marco Conceptual

2.2.1. Equilibrio de Fases

Fortunatti, Sánchez y Pereda (2018) indican que las mezclas CO_2 y aceites vegetales forman sistemas de equilibrios de fases tipo III. Esto significa que una curva crítica se extiende desde el punto crítico del componente más pesado (punto 2, en la Figura 9A) hasta una presión superior (punto 4), mientras que otra curva crítica empieza en el punto crítico del componente más volátil (punto 1) hasta un punto en donde la región de equilibrio vapor-líquido rico en el volátil (punto 3) desaparece. Este comportamiento es consecuencia de la gran diferencia de tamaño molecular entre el CO_2 y los componentes del aceite vegetal, además de las interacciones moleculares que existen entre ellos (Gañan et al. 2015).

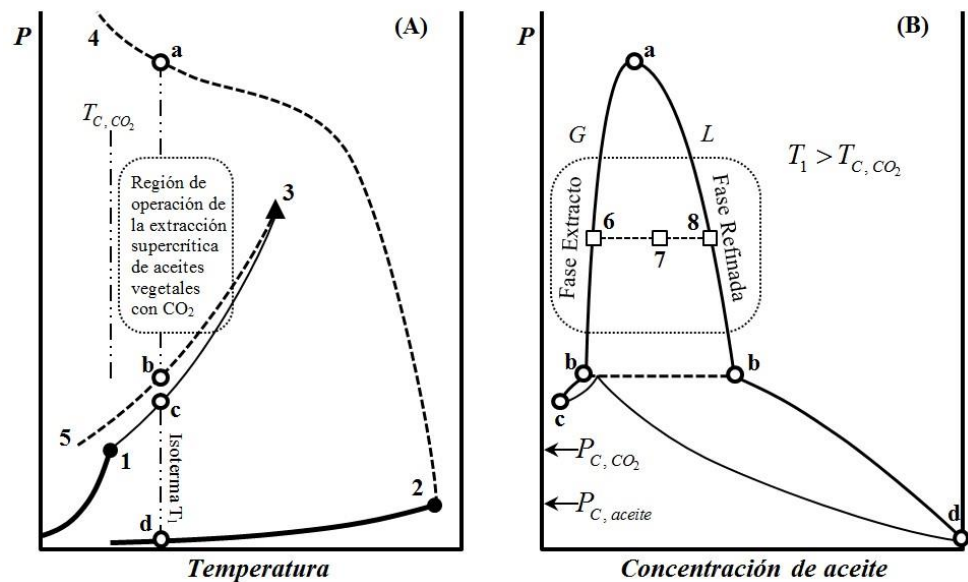


Figura 9: Diagrama general del equilibrio de fases para el sistema aceite vegetal- CO_2
Fuente: Elaboración propia, adaptado de Deiters y Kraska (2012)

Los procesos de extracción supercrítica de aceites vegetales con CO₂ se desarrollan a temperaturas por encima del punto crítico del CO₂ (31°C) hasta aproximadamente 100°C, y a presiones por encima del punto de equilibrio LLV (punto b, Figura 9). A esas condiciones se tiene dos fases densas, L es “rica” en aceite (fase refinada o fase oleosa) y G es rica en CO₂ (fase extracto o fase supercrítica).

Además del equilibrio térmico y mecánico entre ambas fases, el equilibrio químico de cada componente se expresa mediante:

$$y_i \varphi_i^G = x_i \varphi_i^L$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^G}{\varphi_i^L} \quad (30)$$

La solución de la ecuación de equilibrio se realiza en base al método de Rachford y Rice (1952) modificado por Topliss (1985), en donde a partir de una composición global se obtienen las composiciones de equilibrio (puntos 7, 6 y 8, de la Figura 9B, respectivamente). Para ello debe estimarse la fracción molar de la fase oleosa (α), resolviendo el siguiente polinomio, y luego la fracción molar de la fase supercrítica:

$$G(\alpha) = \sum_{i=1}^N z_i \left[\prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left(\alpha - \frac{K_j}{K_j - 1} \right) \right] = 0 \quad (31)$$

$$y_i = \frac{z_i}{1 + \alpha \left(\frac{1}{K_i} - 1 \right)} \quad (32)$$

El coeficiente de fugacidad de un componente en la mezcla, a una determinada temperatura, se puede calcular a partir de una EoS que

dependa de la densidad y la composición. Estas fugacidades se pueden obtener por diferenciación de a^{res} de la mezcla, en lugar del usual método integral (Prausnitz, Lichtenthaler y Gomes de Azevedo 2000).

$$\ln \varphi_i = z - 1 - \ln z + a^{res} + \left(\frac{Da^{res}}{Dx_i} \right) - \sum_{j=1}^N x_j \left(\frac{Da^{res}}{Dx_j} \right) \quad (33)$$

Según el método de parametrización los operadores diferenciales (D/Dx_i) dependen de la densidad y el vector β (vector específico para cada EoS SAFT).

$$\left(\frac{Da^{res}}{Dx_i} \right) = \sum_{p=1} (a^{res})_{\beta_p} (\beta_p)_{x_i} \equiv (a^{res})_{\beta} \cdot (\beta)_{x_i} \quad (34)$$

En este trabajo se utiliza la siguiente notación:

$$\frac{dZ}{dX} \equiv (Z)_X \quad \frac{d^2Z}{dX^2} \equiv (Z)_{XX} \quad (35)$$

Sobre la base del método de parametrización, Topliss (1985) desarrolla un procedimiento para determinar la densidad de las fases en equilibrio. Dada una temperatura y composición, la densidad de la fase puede seguir alguno de los tres tipos de comportamiento indicados en la Figura 10; para ello se determina $\partial^2 P / \partial \rho^2$ en $\rho=0$, si el resultado es positivo se tiene solo una raíz (curva tipo C), en caso contrario debe determinarse la densidad de inflexión de la curva (punto b o d), es decir ρ_{inf} tal que $\partial^2 P / \partial \rho^2 = 0$. Luego si $\partial P / \partial \rho$ en ρ_{inf} es positivo entonces se tiene la curva tipo B, con una sola raíz; en el caso contrario, se tendrá tres raíces (curva tipo A) y por tanto se debe determinar las densidades de los extremos (puntos a y c) a partir de $\partial P / \partial \rho = 0$.

Para una curva tipo A la densidad de la fase ligera se obtiene entre el punto a y el origen (punto 1, en la Figura 10), y la densidad de la fase pesada entre el punto c y ρ_{lim} . Para curvas tipo B, dependiendo de la presión, la densidad se obtiene por encima o debajo de ρ_{inf} (punto d); mientras que para curvas tipo C la densidad se halla entre ρ_{lim} y el origen. La presión y sus derivadas se obtienen de a^{res} y el vector β .

$$P = RT \rho \left[1 + \rho \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial \rho} \right) \right] \quad (36)$$

$$\rho \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial \rho} \right) = \rho (a^{res})_{\rho} + (a^{res})_{\beta} \cdot \rho (\beta)_{\rho}$$

$$\frac{\partial P}{\partial \rho} = RT \left[1 + 2\rho \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial \rho} \right) + \rho^2 \left(\frac{\partial^2 a^{res}}{\partial \rho^2} \right) \right] \quad (37)^1$$

$$\rho^2 \left(\frac{\partial^2 a^{res}}{\partial \rho^2} \right) = \rho^2 (a^{res})_{\rho\rho} + (a^{res})_{\beta} \cdot \rho^2 (\beta)_{\rho\rho}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} = \frac{RT}{\rho} \left[2\rho \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial \rho} \right) + 4\rho^2 \left(\frac{\partial^2 a^{res}}{\partial \rho^2} \right) + \rho^3 \left(\frac{\partial^3 a^{res}}{\partial \rho^3} \right) \right] \quad (38)^2$$

$$\rho^3 \left(\frac{\partial^3 a^{res}}{\partial \rho^3} \right) = \rho^3 (a^{res})_{\rho\rho\rho} + (a^{res})_{\beta} \cdot \rho^3 (\beta)_{\rho\rho\rho}$$

¹ La expresión completa es:

$$\left(\frac{\partial^2 a^{res}}{\partial \rho^2} \right) = (a^{res})_{\rho\rho} + (a^{res})_{\rho\beta} \cdot (\beta)_{\rho} + (a^{res})_{\beta} \cdot (\beta)_{\rho\rho} + \left[(a^{res})_{\rho\beta} + (\beta)_{\rho} \cdot (a^{res})_{\beta\beta} \right] \cdot (\beta)_{\rho}$$

pero para los modelos SAFT usados queda simplificado a la forma escrita en (37).

² La expresión completa es:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^3 a^{res}}{\partial \rho^3} \right) = & (a^{res})_{\rho\rho\rho} + 3(a^{res})_{\rho\rho\beta} \cdot (\beta)_{\rho} + (a^{res})_{\beta} \cdot (\beta)_{\rho\rho\rho} + 3(a^{res})_{\rho\beta} \cdot (\beta)_{\rho\rho} \\ & + 3(a^{res})_{\beta\beta} \cdot (\beta)_{\rho} \cdot (\beta)_{\rho\rho} + 3(a^{res})_{\beta\beta\beta} \cdot (\beta)_{\rho} \cdot (\beta)_{\rho} + (\beta)_{\rho} \cdot (a^{res})_{\beta\beta\beta} \cdot (\beta)_{\rho} \cdot (\beta)_{\rho} \end{aligned}$$

pero para los modelos SAFT usados queda simplificado a la forma escrita en (38).

$$\left. \frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right|_{\rho=0} = 2RT \left[(a^{res})_{\rho} + (a^{res})_{\beta} \cdot (\beta)_{\rho} \right]_{\rho=0} \quad (39)$$

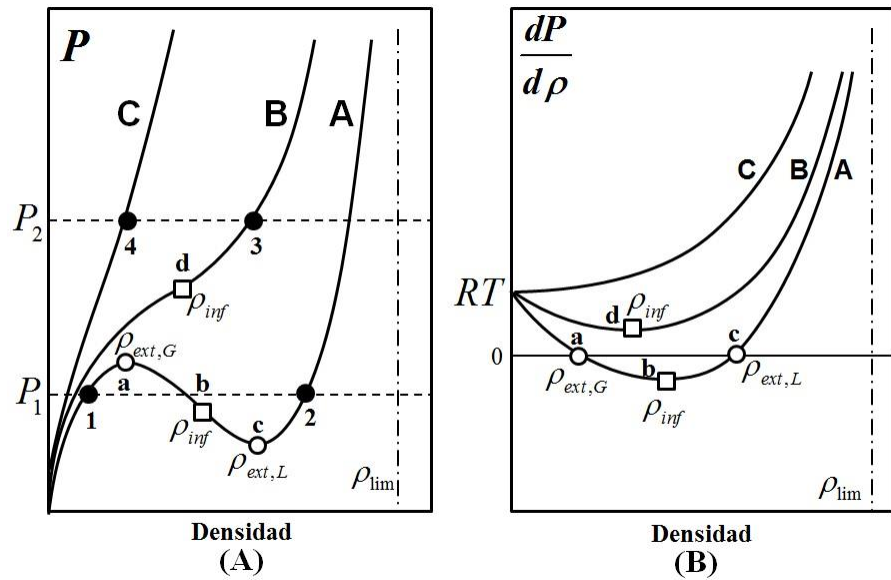


Figura 10: Tipos de isotermas que forman las EoS
Fuente: Topliss (1985)

La solubilidad es la composición de una solución saturada, por tanto, es una consecuencia del equilibrio de fases. La solubilidad de aceites vegetales en CO_2SC comúnmente se expresa en términos de masa de aceite por volumen de solvente (unidades: g/L), y puede determinarse a partir de las fracciones masa o molar de la fase supercrítica.

$$S = \rho_{CO_2} M_{CO_2} \frac{w_{oil}}{w_{CO_2}} = \rho_{CO_2} \frac{\sum_i^{aceite} y_i M_i}{y_{CO_2}} \quad (40)$$

2.2.2. Función Objetivo y Optimización de Parámetros

La aplicación de las EoS SAFT en sistemas multicomponentes requiere de dos tipos de constantes: parámetros SAFT de cada fluido puro (m , σ y ε/k), y BIP específicos para parejas de componentes (k_{ij} y l_{ij}).

Para evaluar si estos valores son apropiados se comparan datos experimentales, tales como: presión de vapor y densidad para fluidos puros, y fracciones molares de las fases en equilibrio para mezclas, con los resultados calculados por la EoS. El grado de proximidad entre lo calculado y lo experimental se realiza a través de una Función Objetivo (FO). Para los parámetros SAFT de fluidos puros se utilizó la Ec. (42).

$$E_k = 100 \frac{|Y_{k,calc} - Y_{k,exp}|}{Y_{k,exp}} \quad (41)$$

$$FO = \frac{1}{n} \sum_{k=0}^n p_k E_k \quad (42)$$

La FO pondera los errores porcentuales de cada dato Y_k considerando el peso del dato. Por defecto a cada dato se le asigna el mismo peso ($p_k=1$), y se penaliza según la antigüedad de publicación (con -0,1 entre 2000-1990; -0,2 entre 1990-1970; -0,3 entre 1970-1930; y -0,4 para más antiguos), y según la pureza del reactivo usado (con -0,1 entre 97-90%; -0,2 entre 90-70%; y -0,4 para purezas menores). Pero también se favorece aquellos datos publicados después del 2005 (con +0,1), con purezas mayores a 99% (con +0,2), y de corridas con mayor número de datos obtenidos (corridas entre 5-15 datos con +0,02; entre 30-15 datos con +0,05; y con más de 30 datos con +0,1).

Los BIP se ajustan utilizando un criterio diferente a la Ec. (42). La FO se estimó a partir de la integral de los errores E_k respecto a la presión. En la Figura 11 (A) se observa que cuando los datos se concentran en un pequeño rango el ajuste de parámetros usando la FO de la Ec. (42) produce un sobreajuste del modelo en esa región, perdiendo la tendencia que manifiestan los datos dispersos. Al utilizar una FO basada en la Ec. (43), en donde se utiliza la integral del error en función a una variable (en este caso la presión), se da más importancia al ajuste de la tendencia de los valores. El ajuste de la tendencia se puede visualizar a través del área que se forma bajo la curva de los errores como función de la presión. En la Figura 11 (B) y (C) se muestra la diferencia de usar ambas FO.

$$FO = \frac{1}{2(P_n - P_1)} \sum_{k=1}^{n-1} (E_{k+1} + E_k)(P_{k+1} - P_k) \quad (43)$$

Cuando los datos se encuentran aproximadamente distribuidos de manera uniforme ambas FO dan el mismo resultado; ésta situación ocurre en el ajuste de los parámetros SAFT de fluidos puros, es por ello que en ese caso se usó la FO de la Ec. (42), mientras que en el ajuste de los BIP se empleó la Ec. (43).

Independientemente de la FO, el procedimiento de optimización empleado en el ajuste de los parámetros SAFT o de los BIP fue el método Simplex Nelder-Mead. El politopo original de $p+1$ vértices se construye con la Ec. (44), alrededor de un punto inicial \mathbf{p}_0 , con un radio menor a \mathbf{r} y usando la matriz adimensional Θ de la Ec. (45).

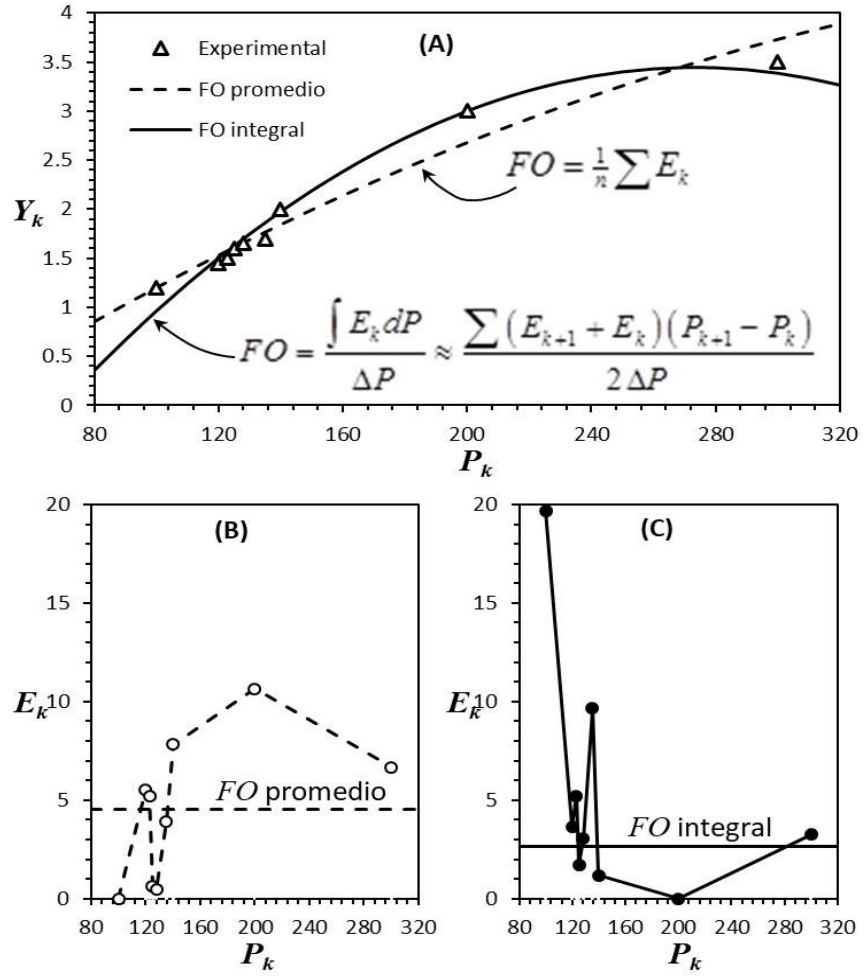


Figura 11: FO promedio e integral, en el ajuste de datos
Fuente: Elaboración propia

$$p_k^{(n)} = p_{0,k} + \Theta_{n,k} r_k \quad (44)$$

$$\Theta = \begin{bmatrix} \theta^{(1)} & \theta^{(2)} & \dots & \theta^{(p-1)} & \theta^{(p)} \\ -\theta^{(1)} & \theta^{(2)} & & \theta^{(p-1)} & \theta^{(p)} \\ \vdots & & & & \vdots \\ 0 & 0 & & -(p-1)\theta^{(p-1)} & \theta^{(p)} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & -p\theta^{(p)} \end{bmatrix}_{p+1 \times p} \quad (45)$$

$$\theta^{(k)} = \frac{1}{\sqrt{2k(k+1)}}$$

El vector $\mathbf{p}^{(n)}$ contiene las coordenadas del n -ésimo vértice del politopo. La búsqueda de los parámetros óptimos se realiza mediante reflexión o contracción, Ec. (46), de tal manera que se busca minimizar la FO .

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{\text{reflejado}} &= \frac{2,3}{p} \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq \text{peor}}}^{p+1} \mathbf{p}^{(n)} - 1,3\mathbf{p}_{\text{peor}} \\ \mathbf{p}_{\text{contraido}} &= \frac{0,5}{p} \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq \text{peor}}}^{p+1} \mathbf{p}^{(n)} + 0,5\mathbf{p}_{\text{peor}} \end{aligned} \quad (46)$$

2.2.3. Caracterización de Aceites Vegetales

Debido a los diferentes componentes y composiciones, los aceites vegetales se denominan según su fuente natural: aceite de soya, de algodón, de girasol, de olivo, de palma, etc., o según el ácido graso dominante: aceites láuricos, palmíticos, oleicos, etc. (Gunstone 2005). En este trabajo se considera que los aceites vegetales son una mezcla solo de AGs o TGs, y pueden caracterizarse de dos formas.

La primera forma de caracterizar al aceite es a partir de su perfil de AGs, es decir la concentración de los grupos acilos de los TGs expresado en términos de los AGs de la Tabla 2. La concentración de AGs para un mismo tipo de aceite vegetal no es constante, porque depende de la variedad del vegetal, la zona geográfica, etc.; sin embargo, de diferentes fuentes se tienen rangos de concentración para cada AG, según el tipo de aceite. A partir de estos rangos se puede estimar una distribución de concentraciones más probable.

Tabla 2: Ácidos grasos considerados en el modelamiento

Nombre común	Símbolo		Fórmula Nombre IUPAC
ácido cáprico	aC	10:0	CH ₃ [CH ₂] ₈ COOH ácido decanoico
ácido láurico	aL	12:0	CH ₃ [CH ₂] ₁₀ COOH ácido dodecanoico
ácido mirístico	aM	14:0	CH ₃ [CH ₂] ₁₂ COOH ácido tetradecanoico
ácido palmítico	aP	16:0	CH ₃ [CH ₂] ₁₄ COOH ácido hexadecanoico
ácido palmitoléico	aPo	16:1	CH ₃ [CH ₂] ₅ CH=CH[CH ₂] ₇ COOH ácido 9-hexadecenoico
ácido esteárico	aS	18:0	CH ₃ [CH ₂] ₁₆ COOH ácido octadecanoico
ácido oleico	aO	18:1(9)	CH ₃ [CH ₂] ₇ CH=CH[CH ₂] ₇ COOH ácido <i>cis</i> -9-octadecenoico
ácido linoleico	aLi	18:2(9,12)	CH ₃ [CH ₂] ₃ (CH ₂ CH=CH) ₂ [CH ₂] ₇ COOH ácido <i>cis,cis</i> -9,12-octadecadienoico
ácido linolénico	aLn	18:3(9,12,15)	CH ₃ (CH ₂ CH=CH) ₃ [CH ₂] ₇ COOH ácido 9,12,15-octadecatrienoico
ácido araquídico	aA	20:0	CH ₃ [CH ₂] ₁₈ COOH ácido icosanoico

En este trabajo se asume que en el rango de concentración de un determinado AG hay una distribución normal con desviación estándar igual a la cuarta parte del rango. La distribución media (*DM*), para un determinado AG, se estima a partir de la combinación de las distribuciones normales de los rangos disponibles en las fuentes bibliográficas. Con esto se puede caracterizar al aceite vegetal con un perfil de AGs, en términos de sus respectivas distribuciones medias.

$$DM(c) = \frac{\sum_k \exp \left[-\frac{(c - \bar{c}_k)^2}{2\sigma_k^2} \right]}{\sqrt{2\pi} \sum_k \sigma_k} \quad (47)$$

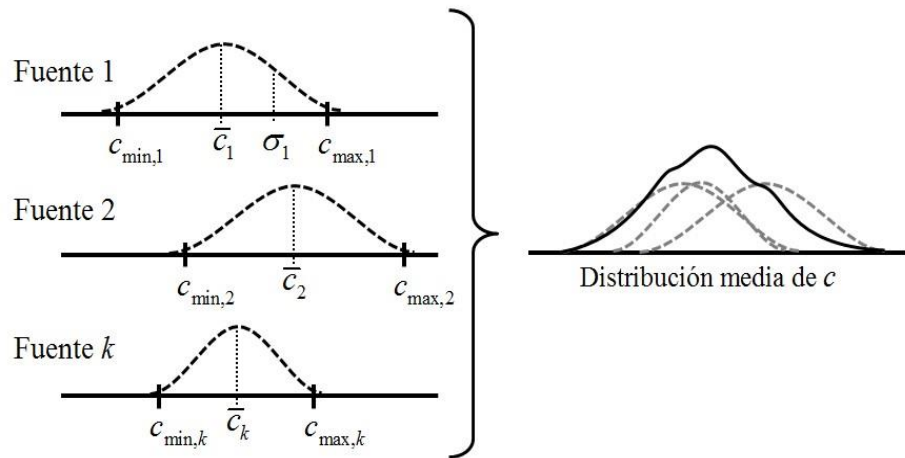


Figura 12: Distribución media de concentraciones a partir de diferentes fuentes
Fuente: Elaboración propia

La segunda forma de caracterizar al aceite es a partir del perfil de TGs, es decir la concentración de los TGs que componen el aceite, aunque la información disponible de estos perfiles es menor en comparación a los perfiles de AGs. Existen teorías que estiman la concentración de un determinado TG a partir de la concentración de los tres AGs que lo constituyen, es decir se puede tener un estimado del perfil de TGs a partir del perfil de AGs (Litchfield 1972; Nawar 1996).

Para fines de evaluación de las EoS SAFT, en este trabajo se utiliza cuatro aceites vegetales: de olivo, de palma, de palmiste y de soya. En todos los casos se tiene un perfil de TGs de referencia, con valores mínimos y máximos, y a partir de ello se asume una distribución normal.

2.2.4. Simulación Montecarlo

El equilibrio de fases calculado con las EoS SAFT se compara con los datos experimentales publicados, para el sistema aceite vegetal-CO₂SC; sin embargo, en tales publicaciones solo se reportan las condiciones de operación y la solubilidad, mas no así el perfil de AGs o el perfil de TGs del aceite usado.

Como las concentraciones de los componentes de un determinado aceite vegetal no son constantes, pero sí están dentro de un rango posible, y además se tiene una distribución de concentraciones más probables dentro de este rango, entonces se pueden establecer las concentraciones para cada componente en forma aleatoria y calcular el equilibrio de fases. Esta selección aleatoria de la concentración de cada componente se realiza varias veces; es decir, se aplica una simulación Montecarlo. Los resultados obtenidos, producto de cada selección aleatoria, es una distribución de solubilidades calculadas sobre las que se analiza el grado de predicción de la EoS SAFT.

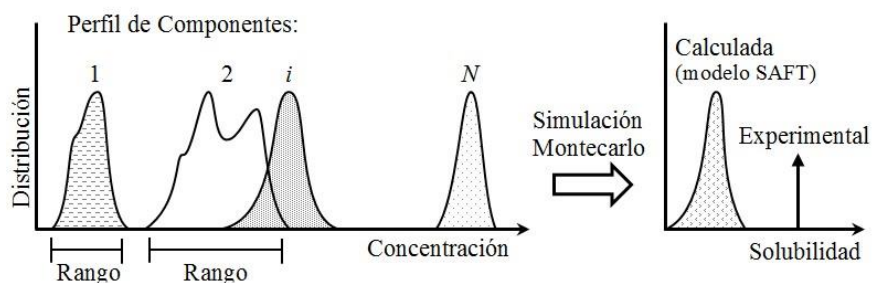


Figura 13: Solubilidad calculada de los perfiles de distribución mediante Simulación Montecarlo

Fuente: Elaboración propia

CAPÍTULO 3

DESARROLLO

3.1. Determinación de Parámetros

Los componentes considerados en el modelamiento del equilibrio de fases son los AGs (indicados en la Tabla 2), los TGs derivados de estos AGs, y el CO₂. Para fines de modelamiento, los AGs se consideran como sustancias apolares debido a la longitud de la cadena carbonada, a pesar de tener un grupo carboxilo; es decir, la mutua asociación que pudiera darse entre grupos carboxilos de moléculas distintas, pero del mismo compuesto, es despreciable o su efecto es mucho menor a las fuerzas dispersivas entre moléculas. Los TGs son sustancias apolares, al igual que el CO₂, por tanto, los parámetros SAFT requeridos para modelar el comportamiento termodinámico de cada una de estas sustancias, como fluidos puros, son: el número de segmentos (m), el diámetro de segmento (σ), y la energía de dispersión entre segmentos (ϵ).

3.1.1. Datos Experimentales de Fluidos Puros

Para los AGs y TGs, los parámetros SAFT se obtienen por ajuste entre valores experimentales de la presión de vapor y la densidad líquida de fluidos puros reportados por diferentes autores y los calculados con la EoS SAFT. En total se utilizaron 675 datos experimentales para ajustar los parámetros SAFT de los AG (Tabla 3) y 130 datos experimentales para los TG (Tabla 4).

Tabla 3: Datos Experimentales de ácidos grasos para el ajuste de parámetros SAFT

Ácido Graso	aS		aO		aP		aM		aL	
	DL	PV	DL	PV	DL	PV	DL	PV	DL	PV
Tipo de dato	DL	PV	DL	PV	DL	PV	DL	PV	DL	PV
Temperatura mínima, °C	60	76	12	166	60	67	54	55	42	46
Temperatura máxima, °C	300	300	180	286	300	300	300	295	300	300
Número total de datos	94	65	31	20	55	68	54	114	67	107
Referencia	Número de datos por referencia									
Stull (1947)		7		7		8		9		10
Lide (2005)		1		3		1		1		2
Frenkel et al. (2002)	71	28	13	8	36	30	30	77	48	64
Shreve et al. (1950)				1						
Matricarde et al. (2012)		7		7		7		7		7
Eijkman (1893)	2		2		1				1	
Keffler y McLean (1935)			6							
Albert (1938)			2							
Yanes, Pérez-Tejeda y Maestre (1989)			1							
Bernardo-Gil, Esquivel y Ribeiro (1990)			7							
Pool y Ralston (1942)		8				8		9		11
Dorinson, McCorkle y Ralston (1942)	1				1		1		1	
AspenTech (2014)	2	4			1	4		1	2	3
De Kruif et al. (1982)		10				10		10		10
Hunten y Maass (1929)	9				11		11			
Berchlesi, Berchlesi y Gloia-Lobbla (1981)	9									
Banipal, Garg y Ahluwalia (1992)					5		5		6	
Liew, Seng y Lau (1991)							7		9	
DL: Densidad Líquida; PV: Presión de Vapor										

Tabla 4: Datos experimentales de triglicéridos para el ajuste de parámetros SAFT

Triglicérido	SSS		OOO		PPP		MMM		LLL	
	DL	PV	DL	PV	DL	PV	DL	PV	DL	PV
Tipo de dato	DL	PV	DL	PV	DL	PV	DL	PV	DL	PV
Temperatura mínima, °C	98	253	10	-	64	239	98	216	58	188
Temperatura máxima, °C	243	297	201	-	300	298	243	275	243	244
Número total de datos	10	12	20	-	21	16	4	16	15	16
Referencia	Número de datos por referencia									
Frenkel et al. (2002)	6		10		16				11	
Dickinson, McLure y Al-Nakash (1980)			2							
Eduljee y Boyes (1980)			1							
Exarchos, Tasioula-Margari y Demetropoulos (1995)			7							
Phillips y Mattamal (1978)	4				4		4		4	
Perry, Weber y Daubert (1949)		12				16		16		16
Li et al. (2006)					1					
DL: Densidad Líquida; PV: Presión de Vapor										

3.1.2. Ajuste de Parámetros SAFT para AGs

Las EoS SAFT presentadas en el Marco Teórico se pueden reescribir para fluidos puros, como se indica en el Anexo A.1, y a partir de ello se resuelve la ecuación de equilibrio para fluidos puros según el algoritmo planteado en el Anexo B.1. El ajuste se realizó con un programa de computadora, que además de calcular el equilibrio de fases para cada punto experimental, evalúa la convergencia de todo el conjunto de datos y desarrolla el método de búsqueda de los parámetros óptimos, según lo indicado en el ítem 2.2.2.

En la Tabla 5 se presentan los parámetros SAFT ajustados de los siguientes AGs saturados: aS, aP, aM y aL. A partir de estos valores se realizó la correlación de cada parámetro SAFT en función al número de

átomos de carbono del AG, según el modelo indicado en la Ec. (48). Las constantes empíricas de esta correlación se indican en la Tabla 6.

Tabla 5: Parámetros SAFT ajustados para el aS, aP, aM y aL

AG	peso	m	$\sigma, \text{Å}$	$\varepsilon/k, \text{K}$	FO, % Error	
					P^{sat}	ρ_L
EoS SAFT-0						
aS	l	15,9816	3,07867	184,811	7,5	0,8
	f	15,8594	3,08709	185,498	7,5	0,8
aP	l	15,2886	3,00713	182,150	7,9	0,5
	f	15,1342	3,01786	182,949	7,9	0,5
aM	l	14,4062	2,94219	180,278	5,8	0,5
	f	14,3614	2,94574	180,517	5,8	0,5
aL	l	13,3727	2,87765	178,770	5,9	0,5
	f	13,2032	2,89061	179,728	5,9	0,5
EoS CK-SAFT						
aS	l	20,9242	2,57671	190,027	7,2	2,9
	f	20,8515	2,5814	190,313	7,5	2,6
aP	l	20,1418	2,52201	186,580	5,5	2,8
	f	20,1446	2,5232	186,55	5,5	2,6
aM	l	19,0555	2,46287	184,254	7,0	2,8
	f	19,0395	2,4649	184,31	7,5	2,6
aL	l	17,5298	2,41813	183,325	5,5	2,8
	f	17,664	2,41174	182,673	5,5	2,6
EoS PC-SAFT						
aS	l	12,7294	3,26133	226,195	7,8	0,6
	f	12,6873	3,26545	226,56	7,8	0,6
aP	l	12,1652	3,19056	222,960	8,1	0,7
	f	12,1501	3,19211	223,067	8,1	0,7
aM	l	11,5326	3,11567	220,126	5,9	0,8
	f	11,5255	3,1164	220,191	5,9	0,8
aL	l	10,6964	3,04841	218,443	6,2	0,6
	f	10,5759	3,06105	219,485	6,3	0,6
Donde l indica que cada dato tiene el mismo peso, y f corresponde a datos penalizados o favorecidos según lo detallado en la pág. 33.						

$$p = a_0 + \frac{a_1}{n_C} + a_2 n_C \quad (48)$$

Tabla 6: Constantes para determinar los parámetros SAFT de AGs saturados

constante de (48)	Parámetro SAFT		
	m	$\sigma, \text{Å}$	$\varepsilon/k, \text{K}$
EoS SAFT-0			
a_0	18,9495	2,1848	126,3063
a_1	-78,548	2,165	295,704
a_2	0,07391	0,04323	2,35754
R^2	0,9954	0,9958	0,9747
EoS CK-SAFT			
a_0	30,5963	1,8625	104,7020
a_1	-141,221	1,596	461,824
a_2	-0,10304	0,03492	3,32024
R^2	0,9989	0,9985	0,9947
EoS PC-SAFT			
a_0	16,2325	2,3161	142,4228
a_1	-69,931	2,288	443,112
a_2	0,01966	0,04562	3,29889
R^2	0,9979	0,9977	0,9898

Por la similitud entre el aO y el aS se considera al primero como un derivado del segundo, en donde sólo el parámetro m cambia; entonces utilizando la Ec. (48), y las constantes de la Tabla 6, se fijaron los parámetros de diámetro y energía, para luego proceder al ajuste de solo el parámetro m , obteniendo un valor para el aO menor al valor m estimado para el aS. Se estableció que el valor de m para un AG insaturado depende del número de enlaces dobles según la Ec. (49), donde n_{ed} es el número de enlaces dobles. Los resultados se indican en la Tabla 7.

$$m_{AG,insat} = m_{AG,sat} + n_{ed}\Delta m \quad (49)$$

Tabla 7: Reajuste del parámetro de m debido al doble enlace

Parámetros del aO		SAFT-0	CK-SAFT	PC-SAFT
Ajustado	m	15,5512	20,4796	12,4729
De (48) y Tabla 6	$\sigma, \text{Å}$	3,083	2,580	3,264
	$\varepsilon/k, \text{K}$	185,17	190,12	226,42
$FO (P^{sat}), \% \text{ Error}$		10,9	10,5	11,2
$FO (\rho_L), \% \text{ Error}$		0,9	4,1	0,8
Constante de reajuste de (49)				
Δm		-0,3648	-0,416	-0,2281

3.1.3. Ajuste de Parámetros SAFT para TGs

El ajuste de parámetros SAFT de los TGs se realizó en base a tres modelos de representación de la molécula del triglicérido, que se ha denominado Modelo Molecular (Figura 14). El primer modelo representa los tres radicales acilos del TG como una sola cadena de segmentos, con un diámetro igual al segmento del AG que forma el radical acilo, en adelante se denomina Modelo Molecular TGA. El segundo modelo de representación, denominada Modelo Molecular TGB, considera que los tres radicales acilos forman una sola cadena de esferas con un número de segmentos que debe estimarse a partir del número de átomos de carbono del AG constituyente más uno (porque el glicerol aporta un átomo de carbono a cada cadena). Finalmente, en el tercer modelo la molécula de TG se representa como una cadena de esfera independiente del AG que forma los radicales acilos, Modelo Molecular TGC. En el primer modelo se usa la Ec. (48) para fijar σ y solo se ajustan m y ε/k . En el segundo modelo se fija m con las Ecs. (48) y (49), ajustando solo σ y ε/k . En el tercer modelo se ajustan los tres parámetros SAFT.

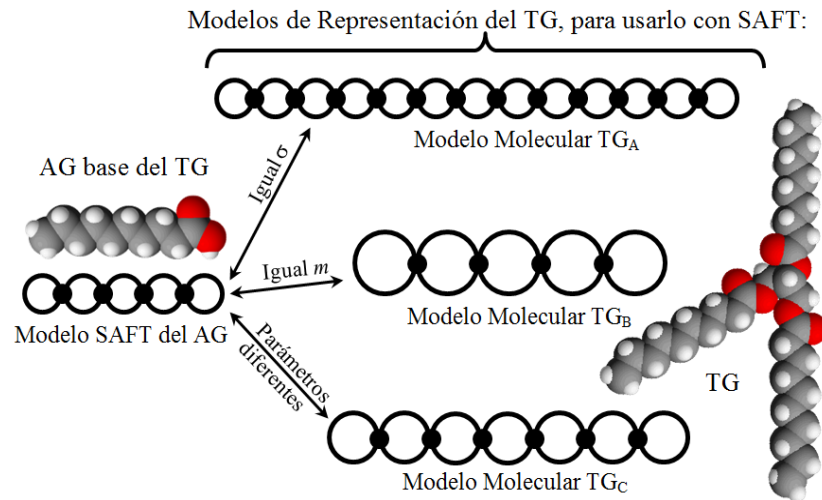


Figura 14: Representación TG_A , TG_B y TG_C para el modelado de triglicéridos
Fuente: Elaboración propia

Tabla 8: Parámetros SAFT ajustados para TGs (Modelo Molecular TG_A)

TG	m	$\sigma, \text{Å}$	$\epsilon/k, \text{K}$	FO, % Error	
				P^{sat}	ρ_L
EoS SAFT-0					
SSS	49,1547	3,083	164,323	19,8	1,0
PPP	47,3412	3,012	162,850	24,6	1,0
MMM	44,5797	2,945	159,552	27,8	1,0
LLL	41,1767	2,884	155,328	26,9	4,6
EoS CK-SAFT					
SSS	58,8815	2,578	175,511	18,8	2,7
PPP	57,5819	2,519	172,902	23,7	4,1
MMM	50,5229	2,465	173,932	25,0	6,7
LLL	49,5220	2,417	165,450	25,8	4,0
EoS PC-SAFT					
SSS	37,7831	3,264	204,462	22,1	0,8
PPP	36,5248	3,189	202,051	27,4	1,3
MMM	31,7820	3,119	203,669	27,8	8,8
LLL	31,6549	3,054	192,781	28,8	4,0

Los parámetros SAFT bajo el modelo molecular TG_A se muestran en la Tabla 8, en donde el parámetro σ se obtiene del AG que forma el TG; por ejemplo: el valor del parámetro σ de la SSS se calcula a partir del aS, con la Ec. (48) y $n_C = 18$.

Como se observa en la Figura 15, existe una relación lineal entre el parámetro ajustado m del TG con el parámetro m de su AG constituyente, con una pendiente aproximadamente igual a 3. El parámetro m del TG se puede estimar a partir de m del AG mediante la Ec. (50), siendo K_m una constante cuyo valor se indica en la Tabla 9.

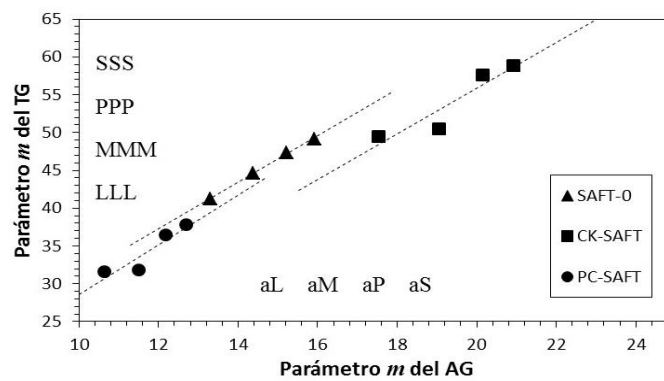


Figura 15: Relación de m entre TGs y AGs (Modelo Molecular TG_A)
Fuente: Elaboración propia

$$m_{TG} = K_m + 3m_{AG} \quad (50)$$

Los parámetros de energía ε/k de los TGs indicados en la Tabla 8 se han correlacionado con los correspondientes parámetros de energía de los AGs. La Figura 16 muestra esta relación, que se ha ajustado a la Ec. (51) y cuyas constantes se indican en la Tabla 9.

Tabla 9: Constantes para estimar parámetros m y ε/k , según TG_A

EoS SAFT	K_m	a_0	a_1	a_2
SAFT-0	1,4061	7056,84	-645995	-19,307
CK-SAFT	-3,0658	6704,73	-626690	-17,954
PC-SAFT	-0,2675	11344,33	-1265038	-25,460

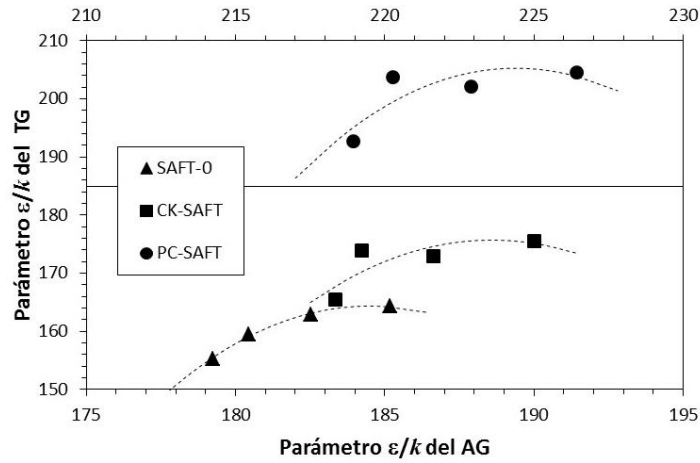


Figura 16: Relación de ε/k entre TGs y AGs (Modelo Molecular TG_A)
Fuente: Elaboración propia

$$\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_{TG} = \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_{AG} + 3 \left[a_0 + a_1 \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_{AG}^{-1} + a_2 \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_{AG} \right] \quad (51)$$

Los parámetros SAFT bajo el modelo molecular TG_B se muestran en la Tabla 10. El parámetro m se obtiene a partir de la Ec. (48) y las constantes del AG respectivo; por ejemplo: el parámetro m de la SSS se calcula de la Ec. (48) con $n_C = 19$ (18 átomos de carbono del aS más 1 átomo de carbono del glicerol). Los parámetros ajustados σ y ε/k , obtenidos mediante el modelo molecular TG_B, guardan relación con los correspondientes a los AGs (Figura 17 y Figura 18), y fueron correlacionados mediante las Ecs. (52) y (51), respectivamente. Las constantes de estas correlaciones se muestran en la Tabla 11.

$$\sigma_{TG} = K_{\sigma} \sigma_{AG} \quad (52)$$

Tabla 10: Parámetros SAFT ajustados para TGs (Modelo Molecular TG_B)

TG	m	$\sigma, \text{Å}$	$\epsilon/k, \text{K}$	$FO, \% \text{ Error}$	
				P^{sat}	ρ_L
EoS SAFT-0					
SSS	16,220	4,5680	256,303	5,1	1,6
PPP	15,586	4,4560	254,308	7,1	2,0
MMM	14,822	4,3564	249,844	3,9	1,8
LLL	13,868	4,2355	244,304	3,5	1,4
EoS CK-SAFT					
SSS	21,236	3,8844	264,997	5,4	0,6
PPP	20,563	3,7930	261,810	7,4	1,1
MMM	19,643	3,6796	256,701	3,9	1,2
LLL	18,362	3,6020	250,813	3,6	1,3
EoS PC-SAFT					
SSS	12,925	4,8682	313,373	5,4	0,8
PPP	12,453	4,7574	310,519	7,5	0,7
MMM	11,865	4,6388	304,993	4,3	0,6
LLL	11,109	4,5168	298,268	4,1	0,4

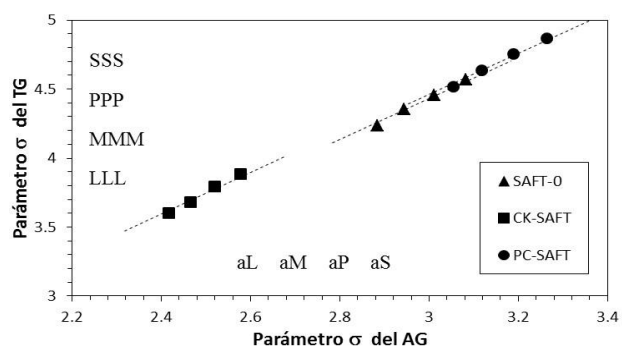


Figura 17: Relación de σ entre TGs y AGs (Modelo Molecular TG_B)
Fuente: Elaboración propia

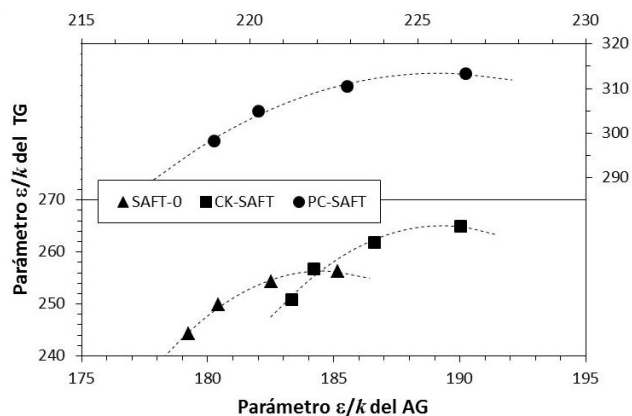


Figura 18: Relación de ϵ/k entre TGs y AGs (Modelo Molecular TG_B)
Fuente: Elaboración propia

Tabla 11: Constantes para estimar parámetros σ y ε/k , según TG_B

modelo SAFT	K_σ	a_0	a_1	a_2
SAFT-0	1,4794	9290,94	-849466	-25,273
CK-SAFT	1,4926	8880,57	-832093	-23,559
PC-SAFT	1,4877	10931,47	-1221376	-24,327

Finalmente, los parámetros SAFT bajo el modelo molecular TG_C se muestran en la Tabla 12, estos parámetros al no guardar relación con los AGs no se han correlacionado.

Tabla 12: Parámetros SAFT ajustados para TGs (Modelo Molecular TG_C)

TG	m	$\sigma, \text{Å}$	$\varepsilon/k, \text{K}$	FO, % Error	
				P^{sat}	ρ_L
modelo SAFT-0					
SSS	21,154	4,162	227,215	0,6	1,5
PPP	20,473	4,047	224,642	1,1	1,9
MMM	17,358	4,146	231,851	1,1	1,7
LLL	16,226	4,008	226,573	1,0	4,7
OOO	21,154	4,032	176,894	-	0,3
modelo CK-SAFT					
SSS	27,641	3,503	235,003	0,6	0,9
PPP	27,062	3,406	230,998	1,1	1,8
MMM	22,773	3,482	239,316	1,1	1,6
LLL	21,066	3,411	234,707	1,1	1,6
OOO	27,641	3,512	243,560	-	8,5
modelo PC-SAFT					
SSS	16,766	4,426	278,154	0,6	0,6
PPP	16,454	4,292	273,293	1,0	0,5
MMM	13,981	4,373	282,088	1,0	0,3
LLL	13,875	4,162	268,079	1,7	4,0
OOO	16,766	4,496	368,850	-	0,4

3.1.4. Ajuste de Parámetros SAFT para el CO₂

Las condiciones de temperatura y presión en la extracción supercrítica superan el punto crítico del CO₂, es por ello que además de utilizar datos de presión de vapor, en las proximidades del punto crítico (entre 274-304

K), se utilizó datos P_{Tp} por debajo del punto crítico y a condiciones supercríticas entre 285-400 K y 10-1000 bar, tomados de Span y Wagner (1996). Los parámetros ajustados se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13: Parámetros SAFT ajustados para el CO₂

EoS	m	$\sigma, \text{\AA}$	$\epsilon/k, \text{K}$	FO, % Error
SAFT-0	3,8036	2,2893	113,743	5,4
CK-SAFT	1,1358	3,4519	245,601	2,9
PC-SAFT	2,0864	2,7624	168,072	1,7

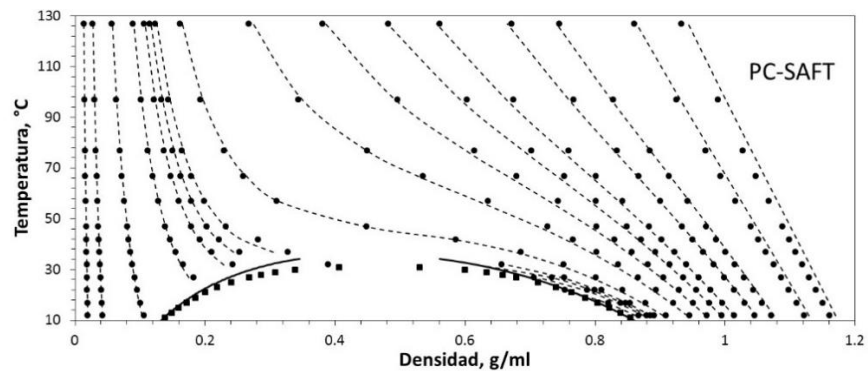


Figura 19: Isobaras experimentales y calculadas con parámetros ajustados para el CO₂
Fuente: Elaboración propia

3.2. Determinación de los BIP

En consecuencia, en las Reglas de Mezcla, indicadas en 2.1.3, solo se consideran las interacciones binarias del sistema en equilibrio. Los Parámetros de Interacción Binaria, BIP, son: k_{ij} y l_{ij} , y se utilizan en las Ecs. (24), (26) o (28) según la EoS SAFT utilizada.

Un sistema de N componentes (CO₂ más los componentes del aceite vegetal) requerirá $\frac{1}{2}N(N-1)$ BIPs; es decir, se requiere disponer de datos experimentales para todas estas posibles parejas. En este trabajo, solo se

determinó los BIPs entre el CO₂ y los AGs: aO, aS, aP, aM y aL; además entre el CO₂ y los TGs: OOO, SSS, PPP, MMM, LLL, bajo los tres modelos moleculares señalados en 3.1.3 (TG_A, TG_B y TG_C). Adicionalmente se determinó los BIPs entre algunos AGs.

3.2.1. Datos Experimentales de Sistemas Binarios

La información recopilada corresponde a datos de fracción molar de ambas fases en equilibrio, y en algunos casos de la densidad de las fases, para los diferentes sistemas binarios AG-CO₂ y TG-CO₂, los mismos que fueron ordenados en isotermas, de tal manera que se ajustaron los BIPs para cada una de estas temperaturas. En total se utilizaron 672 datos experimentales de binarios AG-CO₂ y 206 datos experimentales para binarios TG-CO₂.

Tabla 14: Datos experimentales del sistema aO-CO₂, para el ajuste de BIP

Isotermas		Referencia	n°	T, °C	P, bar	ρ _G	ρ _L	y	x
T, °C	n°								
40	43	Skerget, Knez y Habulin (1995)	16	40-50	105-280	√			
43	6								
50	30	Bharath et al. (1992)	14	40-80	107-300			√	√
60	29	Maheshwari et al. (1992)	6	40-50	138-276			√	
80	5	Nilsson, Gauglitz y Hudson (1991)	10	50-60	124-200			√	
100	9								
		Zou et al. (1990)	12	40-60	71-288				√
		Yu, Rizvi y Zollweg (1992)	17	40-60	33-311	√	√	√	√
		Lockemann (1994)	31	40-60	10-125	√			√
		Fernández-Ronco et al. (2010)	6	42,5	92-281			√	√
		Hong et al. (2010)	9	100	97-336			√	√
		Al-Darmaki et al. (2011)	1	40	100			√	
Total			122	40-100	10-336				

Tabla 15: Datos experimentales del sistema aS-CO₂, para el ajuste de BIP

Isotermas		Referencia	n°	T, °C	P, bar	ρ_G	ρ_L	y	x
T, °C	n°								
35	33	Maheshwari et al. (1992)	9	40-55	138-412			√	
37	7	Kramer y Thodos (1989)	12	45-65	154-467			√	
45	39	Iwai et al. (1993)	8	35	90-237			√	
55	14	Garlapati y Madras (2008)	10	35-45	128-226			√	
65	16	Zhong, Han y Yan (1997)	9	45	96-162			√	
72	6	Garlapati y Madras (2010)	10	55-65	128-226			√	
80	15	Schmitt y Reid (1988)	16	37-47	113-364			√	
85	6	Cho et al. (1993)	21	35-45	77-311			√	
100	9	Zhong et al. (1997)	11	45	96-165			√	
120	9	Guan et al. (1998)	9	35	80-160			√	
		Schiemann, Weidner y Peter (1993)	27	80-120	21-261	√	√		√
		Schwarz y Knoetze (2012)	24	65-85	128-272				√
Total			166	35-120	21-467				

Tabla 16: Datos experimentales del sistema aP-CO₂, para el ajuste de BIP

Isotermas		Referencia	n°	T, °C	P, bar	ρ_G	ρ_L	y	x
T, °C	n°								
25	12	Maheshwari et al. (1992)	3	35	138-414			√	
35	31	Garlapati y Madras (2010)	15	35-55	128-226			√	
34	32	Cho et al. (1993)	11	35	83-276			√	
45	22	Bamberger et al. (1988)	9	40	80-248			√	
55	11	Bharath et al. (1993)	4	100	136-304				√
65	14	Yau et al. (1992)	15	100-200	10-50				√
73	12	Iwai et al. (1991)	6	35	100-230			√	
78	8	Kramer y Thodos (1988)	3	65	142-213			√	
85	10	Ohgaki et al. (1987)	22	25-40	80-187			√	
100	9	Gordillo, Pereyra y Martínez (2004)	18	35-55	100-350			√	
150	5	Brandt et al. (2010)	11	40-45	101-233	√		√	
200	5	Elizalde-Solis y Galicia-Luna (2011)	13	40-45	100-260			√	
		Schwarz y Knoetze (2012)	41	65-85	105-260			√	√
Total			171	25-200	10-414				

Tabla 17: Datos experimentales del sistema aM-CO₂, para el ajuste de BIP

Isotermas		Referencia	n°	T, °C	P, bar	ρ_G	ρ_L	y	x
T, °C	n°								
35	24	Brunetti et al. (1989)	2	40-50	200			√	
40	17	Maheshwari et al. (1992)	15	35-60	139-276			√	
45	7								
50	4	Cho et al. (1993)	16	35-40	83-242			√	
55	12	Bamberger et al. (1988)	7	40	82-249			√	
60	3								
65	10	Garlapati y Madras (2008)	11	35-45	100-226			√	
75	10	Iwai et al. (1991)	6	35	81-228			√	
85	9	Schwarz y Knoetze (2012)	39	55-85	104-259			√	√
Total			96	35-85	81-276				

Tabla 18: Datos experimentales del sistema aL-CO₂, para el ajuste de BIP

Isotermas		Referencia	n°	T, °C	P, bar	ρ_G	ρ_L	y	x
T, °C	n°								
35	6	Bamberger et al. (1988)	7	40	91-248			√	
40	13								
45	13	Bharath et al. (1993)	16	60-80	25-276			√	√
50	6								
55	12	Yau et al. (1992)	5	100	10-50				√
60	16	Garlapati y Madras (2008)	6	35	100-226			√	
65	13								
70	6	Ferreira et al. (2011)	24	40-70	100-238			√	√
75	13								
80	6	Schwarz y Knoetze (2012)	59	45-85	96-268			√	√
85	8								
100	5								
Total			117	35-100	10-276				

Tabla 19: Datos experimentales del sistema OOO-CO₂, para el ajuste de BIP

Isotermas		Referencia	n°	T, °C	P, bar	ρ_G	ρ_L	y	x
T, °C	n°								
35	10	Brunetti et al. (1989)	1	60	200			√	
40	15	Fernández-Ronco et al. (2010)	7	42	98-302			√	√
42	7								
60	33	Chen, Chang y Yang (2000)	20	40-60	101-242	√	√	√	√
70	9								
90	9	Nilsson y Hudson (1993)	5	40	172-310			√	
		Weber, Petkov y Brunner (1999)	4	60	200-500			√	√
		Perko, Knez y Škerget (2012)	29	60-90	19-507				√
		Gonçalves et al. (1991)	10	35	96-220			√	
		Kassim y Davarnejad (2007)	7	60	44-124				√
Total			83	35-90	19-507				

Tabla 20: Datos experimentales de sistemas TG saturados-CO₂, para el ajuste de BIPs

Isotermas		Referencia	n°	T, °C	P, bar	ρ_G	ρ_L	y	x
T, °C	n°								
SSS-CO ₂									
60	19	Brunetti et al. (1989)	2	60	200-300			√	
70	17	Weber, Petkov y Brunner (1999)	9	60-80	200-500			√	
80	9								
90	12	Perko, Knez y Škerget (2012)	31	60-90	19-429			√	√
100	5	Ilieva, Kilzer y Weidner (2016)	20	70-100	49-251				√
Total			62	60-100	19-500				
PPP-CO ₂									
40	11	Bamberger et al. (1988)	7	40	122-297			√	
60	10	Nilsson y Hudson (1993)	9	40-60	172-310			√	
69	5								
80	9	Weber, Petkov y Brunner (1999)	9	60-80	100-500			√	√
		Münüklü et al. (2006)	10	60-80	32-231				√
Total			35	40-80	32-500				
MMM-CO ₂									
40	8	Bamberger et al. (1988)	8	40	95-304			√	
LLL-CO ₂									
40	12	Bamberger et al. (1988)	6	40	91-253			√	
80	6	Bharath et al. (1993)	6	80	102-318			√	√
		Ashour y Hamman (1993)	6	40	150-400			√	
Total			18	40-80	91-400				

3.2.2. Ajuste de BIP de Sistemas Binarios AG-CO₂

El ajuste de los BIP: k_{ij} y l_{ij} , se realizó siguiendo el procedimiento de búsqueda señalado en 2.2.2 y resolviendo la Ec. (30) según el algoritmo planteado en el Anexo B.2. Al igual que el ajuste de los parámetros SAFT para fluidos puros, fue necesario el desarrollo de un programa de computadora. De la Tabla 21 a la Tabla 25 se presentan los resultados de los binarios AG-CO₂ a diferentes temperaturas y modelos SAFT.

Tabla 21: BIP ajustados para el binario aS-CO₂

T, °C	datos	SAFT-0			CK-SAFT			PC-SAFT		
		<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	FO, %	<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	FO, %	<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	FO, %
35	33	0,2218	0,0048	6,6	0,2766	0,0044	5,7	0,1041	0,0086	4,5
37	7	0,2016	-0,015	5,9	0,3270	0,1100	3,5	0,1034	0,0055	6,9
45	39	0,1984	-0,007	10,1	0,2568	0,0002	13,2	0,1092	-0,0005	12,4
55	14	0,1473	0,0287	15,7	0,2450	-0,004	26,4	0,0819	-0,001	22,5
65	16	0,1508	-0,006	7,2	0,1957	-0,046	7,5	0,0692	-0,0003	7,3
72	6	0,1615	0,0013	0,7	0,2020	-0,010	1,4	0,0715	-0,0006	1,0
80	15	0,1333	-0,021	4,2	0,2087	-0,031	5,1	0,0775	-0,0002	4,5
85	6	0,1680	0,0040	0,6	0,2061	-0,0003	1,1	0,0703	-0,0004	0,9
100	9	0,1625	-0,011	2,6	0,2235	-0,123	1,9	0,0867	-0,0003	2,0
120	9	0,1989	0,0024	2,9	0,2309	-0,204	1,7	0,0932	-0,0006	1,9

Tabla 22: BIP ajustados para el binario aP-CO₂

T, °C	datos	SAFT-0			CK-SAFT			PC-SAFT		
		<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	FO, %	<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	FO, %	<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	FO, %
25	12	0,2066	-0,0002	2,7	0,2890	0,0005	2,7	0,1237	-0,0007	1,7
35	31	0,1944	-0,0003	18,0	0,2750	0,0006	6,2	0,1087	-0,0005	13,1
40	32	0,1816	0,0058	7,1	0,2693	0,0041	8,2	0,0978	-0,0003	10,5
45	22	0,1775	-0,0165	6,1	0,2687	-0,0010	8,7	0,0948	0,0002	10,1
55	11	0,1634	-0,0392	9,5	0,2694	-0,0004	18,3	0,0964	-0,0008	23,1
65	14	0,1415	-0,0027	5,7	0,2083	-0,0666	7,3	0,0628	0,0006	6,2
73	12	0,1426	-0,0032	1,3	0,2101	-0,0680	3,4	0,0634	0,0004	2,6
78	8	0,1401	-0,0055	1,8	0,2122	-0,0640	3,2	0,0625	0,0001	3,0
85	10	0,1398	-0,0052	1,4	0,2143	-0,0620	2,2	0,0619	0,0005	3,7
100	9	0,2448	0,0260	2,1	0,2430	-0,0090	1,4	0,0828	-0,0001	4,3
150	5	0,1781	-0,0001	1,5	0,2699	-0,0503	1,8	0,0956	-0,0006	1,8
200	5	0,2045	-0,0004	1,3	0,3102	-0,0505	2,0	0,1157	-0,0007	1,9

Tabla 23: BIP ajustados para el binario aL-CO₂

T, °C	datos	SAFT-0			CK-SAFT			PC-SAFT		
		<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	FO, %	<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	FO, %	<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	FO, %
35	6	0,1040	0,0019	2,0	0,2231	-0,0635	3,1	-0,6142	0,1722	2,2
40	13	0,0923	0,0015	11,7	0,2125	-0,0722	8,3	-0,3547	0,1151	6,4
45	13	0,0971	-0,0029	8,8	0,2092	-0,0783	9,2	-0,4131	0,1282	5,0
50	6	0,0870	0,0009	5,5	0,2154	-0,0692	6,3	-0,4330	0,1323	2,3
55	12	0,0985	-0,0074	5,5	0,2127	-0,0787	8,2	-0,3364	0,1095	7,1
60	16	0,1001	-0,0089	10,2	0,2222	-0,0591	11,0	-0,3339	0,1105	10,4
65	13	0,0945	-0,0167	9,0	0,2161	-0,0628	15,6	-0,3674	0,1170	20,4
70	6	0,0981	-0,0128	2,9	0,2247	-0,0565	6,0	-0,3500	0,1142	9,1
75	13	0,0960	-0,0119	6,4	0,2183	-0,0739	10,6	-0,3593	0,1145	7,1
80	6	0,0991	-0,0128	5,7	0,2266	-0,0647	8,4	-0,2536	0,0910	8,3
85	8	0,0833	-0,0235	22,2	0,2235	-0,0381	14,1	-0,3319	0,1078	24,1
100	5	-0,0405	-0,0635	0,1	0,2502	-0,0218	2,6	-0,3300	0,1151	2,5

Tabla 24: BIP ajustados para el binario aM-CO₂

T, °C	datos	SAFT-0			CK-SAFT			PC-SAFT		
		<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	<i>FO, %</i>	<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	<i>FO, %</i>	<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	<i>FO, %</i>
35	24	0,1460	0,0014	47,9	0,2574	-0,0124	12,1	0,0609	0,0060	19,7
40	17	0,1221	0,0298	12,2	0,2428	0,0002	16,3	0,0602	0,0003	11,1
45	7	0,1233	-0,0004	9,3	0,2466	-0,0005	10,8	0,0559	-4x10 ⁻⁵	9,3
50	4	0,1204	-0,0141	5,4	0,2484	0,0304	4,1	0,0505	0,0003	10,4
55	12	0,1198	-0,0046	10,2	0,2122	-0,0684	7,1	0,0525	0,0001	9,5
60	3	0,1053	-0,0004	4,5	0,2129	-0,0609	7,8	0,0426	0,0002	12,2
65	10	0,1175	-0,0092	5,6	0,2167	-0,0598	10,4	0,0377	0,0063	14,2
75	10	0,1159	-0,0105	7,7	0,2189	-0,0578	9,9	0,0375	0,0063	13,8
85	9	0,1145	-0,0131	9,7	0,2222	-0,0555	10,1	0,0375	0,0062	12,8

Tabla 25: BIP ajustados para el binario aO-CO₂

T, °C	datos	SAFT-0			CK-SAFT			PC-SAFT		
		<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	<i>FO, %</i>	<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	<i>FO, %</i>	<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	<i>FO, %</i>
40	43	0,1547	-0,0035	9,1	0,1961	-0,0511	5,6	0,1077	-0,0126	4,6
43	6	0,1538	0,0029	7,1	0,1914	-0,0739	8,9	0,0784	-0,0001	8,3
50	30	0,1520	0,0060	10,5	0,1971	-0,0502	5,8	0,0399	0,0114	4,9
60	29	0,1526	-0,0081	7,3	0,1991	-0,0559	7,2	-0,0159	0,0322	5,2
80	5	0,1592	-0,0082	7,0	0,2099	-0,0423	8,1	-0,0296	0,0373	5,8
100	9	0,1681	0,0137	15,7	0,1896	-0,1303	14,9	-0,0068	0,0288	28,1

3.2.3. Ajuste de BIP de Sistemas Binarios TG-CO₂

En el ajuste de los BIP para los binarios TG-CO₂, se utilizó los tres modelos moleculares: TG_A, TG_B y TG_C, indicados en la Figura 14. De la Tabla 26 a la Tabla 29 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 26: BIP ajustados para el binario SSS-CO₂

T, °C	datos	Mod TG	SAFT-0			CK-SAFT			PC-SAFT		
			<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	<i>FO, %</i>	<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	<i>FO, %</i>	<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>	<i>FO, %</i>
60	19	A	0,1510	-0,0261	9,6	0,1994	-0,0456	22,1	-0,0227	0,0314	22,2
		B	0,3465	-0,0290	23,2	0,1402	-0,0006	15,1	0,1950	0,0003	19,2
		C	0,2910	-0,0369	13,7	0,1336	0,0678	16,3	-0,1993	0,1157	19,0
70	17	A	0,1429	-0,0294	7,9	0,2054	0,0023	10,5	-0,4001	0,1321	9,3
		B	0,3360	-0,0354	6,5	0,1403	-0,0014	16,4	0,1931	0,00001	15,1
		C	0,2951	-0,0351	9,6	0,1419	0,0986	16,0	-0,2017	0,1169	14,6
80	9	A	0,1586	-0,0264	8,2	0,2168	-0,0274	7,3	-0,8895	0,2239	4,7
		B	0,3414	-0,0352	9,5	0,1430	-0,0003	14,1	0,2013	0,0001	19,7
		C	0,2984	-0,0321	16,5	0,1516	0,0877	4,7	-0,2072	0,1196	11,1
90	12	A	0,1919	-0,0110	8,2	0,2171	0,0316	10,2	-1,3566	0,2813	9,4
		B	0,3712	-0,0217	7,8	0,1475	0,0001	16,9	0,1940	-0,0002	15,5
		C	0,3027	-0,0209	16,0	0,1403	0,0986	13,1	-0,2019	0,1163	15,5
100	5	A	0,2893	0,0140	1,6	0,2366	0,1108	1,5	-1,4796	0,2961	1,3
		B	0,4392	0,0055	2,5	0,1692	0,00001	2,1	0,2063	-0,0001	2,4
		C	0,3100	-0,0280	3,8	0,1586	0,0988	3,0	-0,2000	0,1203	2,0

Tabla 27: BIP ajustados para el binario PPP-CO₂

T, °C	datos	Mod TG	SAFT-0			CK-SAFT			PC-SAFT		
			k_{ij}	l_{ij}	FO, %	k_{ij}	l_{ij}	FO, %	k_{ij}	l_{ij}	FO, %
60	10	A	0,1361	-0,0266	5,5	0,2320	-0,0071	12,6	0,0005	0,0173	19,0
		B	0,3199	-0,0503	6,8	0,1454	0,0932	9,5	0,1930	-0,0100	13,0
		C	0,2718	-0,0439	5,6	0,1479	0,1097	10,6	0,1568	-0,0089	12,5
70	5	A	0,1800	-0,0088	2,1	0,2279	-0,0103	4,1	0,0075	0,0139	24,1
		B	0,3248	-0,0342	3,2	0,1575	-0,0014	4,1	0,1987	-0,0015	2,1
		C	0,2879	-0,0258	1,8	0,1557	0,1099	4,6	0,1475	-0,0045	16,4
80	9	A	0,1406	-0,0293	9,0	0,2316	-0,0179	11,3	0,0500	0,0003	20,0
		B	0,3299	-0,0360	14,3	0,1259	-0,0018	11,0	0,1923	-0,0111	15,2
		C	0,2762	-0,0309	13,2	0,1494	0,1096	6,9	0,1347	-0,0003	14,8

Tabla 28: BIP ajustados para los binarios MMM-CO₂ y LLL-CO₂

T, °C	datos	Mod TG	SAFT-0			CK-SAFT			PC-SAFT		
			k_{ij}	l_{ij}	FO, %	k_{ij}	l_{ij}	FO, %	k_{ij}	l_{ij}	FO, %
MMM-CO ₂											
40	8	A	0,1306	-0,0114	7,4	0,2451	-0,0204	20,4	0,104	-0,0200	28,8
		B	0,3013	-0,0374	8,0	0,1589	0,1468	3,2	-0,0948	0,0954	1,0
		C	0,2763	-0,0302	8,0	0,1635	0,1667	4,1	-0,1880	0,1135	1,1
LLL-CO ₂											
40	12	A	0,103	0,0178	35,8	0,2549	-0,00001	24,0	0,0230	0,0050	23,3
		B	0,2484	-0,0084	24,7	0,1202	0,0995	24,9	0,0977	0,0199	14,0
		C	0,1815	0,0204	36,1	0,1147	0,1090	39,6	0,0966	0,0085	14,8
80	6	A	0,1233	-0,0277	4,7	0,2443	-0,0499	8,6	0,0300	0,0094	15,7
		B	0,2875	-0,0370	5,2	0,1408	0,1000	6,3	0,0929	0,0297	9,8
		C	0,2587	-0,0336	5,1	0,1370	0,0835	5,6	0,0809	0,0136	18,0

Tabla 29: BIP ajustados para el binario OOO-CO₂

T, °C	datos	Mod TG	SAFT-0			CK-SAFT			PC-SAFT		
			k_{ij}	l_{ij}	FO, %	k_{ij}	l_{ij}	FO, %	k_{ij}	l_{ij}	FO, %
35	10	A	0,1410	-0,0314	4,6	0,2383	0,0390	24,0	0,0391	0,0065	27,4
		B	0,3223	-0,0523	6,5	0,1353	0,0003	10,6	0,1966	-0,0045	14,4
		C	0,2694	0,0161	4,8	0,1368	0,1170	17,3	0,0213	0,0009	62,6
40	15	A	0,1428	-0,0230	17,5	0,2441	-0,1924	21,4	0,0392	0,0078	21,5
		B	0,3204	-0,0353	21,0	0,1326	0,0001	18,8	0,1967	-0,0051	20,6
		C	0,2663	-0,0469	17,4	0,1369	0,1197	20,1	0,1074	0,0004	28,7
42	7	A	0,1466	-0,0245	8,5	0,2099	-0,0346	11,4	0,0425	0,0133	15,1
		B	0,3276	-0,0416	9,0	0,1637	0,1166	6,9	0,2005	0,0029	12,9
		C	0,2779	-0,0521	5,8	0,1447	0,1242	10,8	0,1975	0,0204	16,1
60	33	A	0,1493	-0,0307	14,5	0,2149	-0,0197	12,4	0,0439	0,0136	18,9
		B	0,3551	-0,0321	23,9	0,1515	-0,0019	17,0	0,2074	0,0000	18,9
		C	0,2815	-0,0591	13,8	0,1432	0,1197	14,7	0,1784	-0,0108	23,6
70	9	A	0,1591	-0,0325	12,8	0,2322	0,0130	15,6	0,0568	0,0135	16,3
		B	0,3600	-0,0426	16,1	0,1738	-0,0005	16,2	0,2032	0,0075	16,0
		C	0,2989	-0,0617	10,7	0,1635	0,1199	18,6	0,1804	-0,0101	12,8
90	9	A	0,2777	0,0150	20,2	0,2070	-0,4149	13,9	0,0493	0,0118	20,2
		B	0,4714	0,0201	22,0	0,1695	-0,0004	17,6	0,2065	-0,0006	17,6
		C	0,1900	-0,0206	23,3	0,1704	0,1191	17,5	0,1982	-0,0248	24,0

3.2.4. Correlación de los BIP

Se estableció una correlación general entre los BIP y la temperatura según la Ec. (53), donde las constantes empíricas se determinaron para cada pareja de componentes y EoS SAFT. Estas constantes se presentan en la Tabla 30 a la Tabla 32.

Tabla 30: Constantes para determinar los BIP, binarios con CO₂: EoS SAFT-0

Binario		BIP	T, °C	a_0	a_1 x10 ²	a_2 x10 ⁴	a_3 x10 ⁷	a_4	a_5 x10 ⁻²	
aS + CO ₂		k_{ij}	35-120	4,0787	-2,221	0,314				
		l_{ij}		-5,15x10 ⁻³						
aP + CO ₂		k_{ij}	25-200	5,8916	-4,283	1,047	-0,837			
		l_{ij}		-1,31x10 ⁻³						
aM + CO ₂		k_{ij}	35-85	0,1095				0,194	-3,028	
		l_{ij}		0,0772	-0,025					
aL + CO ₂		k_{ij}	35-80	0,0967						
		l_{ij}		0,1245	-0,04					
aO + CO ₂		k_{ij}	40-100	6,6040	-5,471	1,535	-1,424			
		l_{ij}		4,57x10 ⁻⁴						
SSS + CO ₂	A	k_{ij}	60-100	19,2397	-11,135	1,623				
		l_{ij}		5,7017	-3,342	0,487				
	B	k_{ij}		15,605	-8,866	1,287				
		l_{ij}		6,7943	-3,951	0,571				
	C	k_{ij}		0,1389	0,045					
		l_{ij}		-0,1430	0,032					
PPP + CO ₂	A	k_{ij}	60-80	0,1522						
		l_{ij}		-0,0215						
	B	k_{ij}	40-80	0,3284						
		l_{ij}		-0,0398						
	C	k_{ij}		0,2839						
		l_{ij}		-0,0237						
MMM + CO ₂	A	k_{ij}		40	0,1305					
		l_{ij}			-0,0114					
	B	k_{ij}	0,3013							
		l_{ij}	-0,0374							
	C	k_{ij}	0,2763							
		l_{ij}	-0,0302							
LLL + CO ₂	A	k_{ij}	40-80	0,1131						
		l_{ij}		-0,0049						
	B	k_{ij}		0,2679						
		l_{ij}		-0,0227						
	C	k_{ij}		0,2201						
		l_{ij}		-0,0066						
OOO + CO ₂	A	k_{ij}	35-70	8,63x10 ⁻⁴	0,046					
		l_{ij}		-0,0284						
	B	k_{ij}	35-87	-0,4657	0,251					
		l_{ij}		-0,3569	0,099					
	C	k_{ij}	40-70	0,0030	0,085					
		l_{ij}		0,0914	-0,045					

$$p = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + \frac{a_4}{T + a_5} \quad (53)$$

Tabla 31: Constantes para determinar los BIPs, binarios con CO₂: EoS CK-SAFT

Binario	BIP	T, °C	a ₀	a ₁ x10 ²	a ₂ x10 ⁵	a ₄	a ₅ x10 ⁻²	
aS + CO ₂	k _{ij}	35-120	3,9147	-2,067	2,879			
	l _{ij}		-4,4309	2,742	-4,240			
aP + CO ₂	k _{ij}	25-200	1,7450	-0,809	1,075			
	l _{ij}		-0,0305					
aM + CO ₂	k _{ij}	35-85	0,1969			1,191	-2,888	
	l _{ij}		-0,2008			18,21	-2,199	
aL + CO ₂	k _{ij}	35-80	1,7483	-0,944	1,451			
	l _{ij}		2,0440	-1,308	2,022			
aO + CO ₂	k _{ij}	40-100	0,1972					
	l _{ij}		-0,0673					
SSS + CO ₂	A	60-100	k _{ij}	-0,0883	0,086			
			l _{ij}	-1,1910	0,341			
	B		k _{ij}	3,8923	-2,190	3,193		
			l _{ij}	-4,38x10 ⁻⁴				
C	k _{ij}	-0,0249	0,048					
	l _{ij}	-0,1280	0,062					
PPP + CO ₂	A	40-80	k _{ij}	0,2291			0,0389	-3,126
			l _{ij}	0,13015	-0,041			
	B		k _{ij}	0,1389				
			l _{ij}	-2,84x10 ⁻³				
C	60-80	k _{ij}	0,1510					
		l _{ij}	0,1097					
MMM + CO ₂	A	40	k _{ij}	0,2451				
			l _{ij}	-0,0204				
	B		k _{ij}	0,1589				
			l _{ij}	0,1468				
C	k _{ij}	0,1635						
	l _{ij}	0,1667						
LLL + CO ₂	A	40-80	k _{ij}	0,2496				
			l _{ij}	-0,0249				
	B		k _{ij}	0,1305				
			l _{ij}	0,0198				
C	k _{ij}	0,1258						
	l _{ij}	0,0962						
OOO + CO ₂	A	35-70	k _{ij}	0,2238				
			l _{ij}	0,0019			-0,1313	-3,117
	B	35-87	k _{ij}	-0,1032	0,077			
			l _{ij}	4,63x10 ⁻⁴				
C	35-70	k _{ij}	-0,0578	0,063				
		l _{ij}	0,1199					

Tabla 32: Constantes para determinar los BIPs, binarios con CO₂: EoS PC-SAFT

Binario	BIP	T, °C	a ₀	a ₁ x10 ³	a ₂ x10 ⁵	a ₃ x10 ⁸	a ₄ x10 ³	a ₅ x10 ⁻²	
aS + CO ₂	k _{ij}	35-120	2,0856	-11,34	1,598				
	l _{ij}		-0,0012			24,74	-3,057		
aP + CO ₂	k _{ij}	25-200	4,9594	-36,62	9,013	-7,263			
	l _{ij}		-1,5x10 ⁻⁴						
aM + CO ₂	k _{ij}	35-85	0,2322	-0,558					
	l _{ij}		0,0028						
aL + CO ₂	k _{ij}	35-100	-0,3245				-592,3	-3,059	
	l _{ij}		0,1141						
aO + CO ₂	k _{ij}	40-100	11,012	-62,63	8,873				
	l _{ij}		-3,8973	22,32	-3,162				
SSS + CO ₂	A	60-100	k _{ij}	12,801	-38,61				
			l _{ij}	-20,50	110,6	-14,70			
	B		k _{ij}	0,1152	0,234				
			l _{ij}	0,0037	-0,011				
	C		k _{ij}	-0,2020					
			l _{ij}	0,1177					
PPP + CO ₂	A	60-80	k _{ij}	14,915	-89,41	13,40			
			l _{ij}	-3,9764	24,12	-3,643			
	B		40-80	k _{ij}	0,2043				
				l _{ij}	-0,0105				
	C			k _{ij}	0,5324	-1,126			
				l _{ij}	-0,1541	0,436			
MMM + CO ₂	A	40		k _{ij}	0,104				
				l _{ij}	-0,02				
	B		k _{ij}	-0,0948					
			l _{ij}	0,0954					
	C		k _{ij}	-0,188					
			l _{ij}	0,1135					
LLL + CO ₂	A	40-80	k _{ij}	0,0265					
			l _{ij}	0,0072					
	B		k _{ij}	0,0953					
			l _{ij}	0,0248					
	C		k _{ij}	0,0888					
			l _{ij}	0,0111					
OOO + CO ₂	A	35-70	k _{ij}	-0,0364	0,248				
			l _{ij}	0,0138			-32,13	-3,039	
	B	35-87	k _{ij}	0,1415	0,183				
			l _{ij}	-0,0322	0,098				
	C	40-70	k _{ij}	0,2014				-448,3	
			l _{ij}	0,1906	-0,591			-3,057	

3.3. Predicción de la Solubilidad de Aceites Vegetales

Con los parámetros SAFT de cada componente puro, correlacionados en términos del número de átomos de carbono y enlaces dobles, y los BIP correlacionados en función a la temperatura, se procedió a verificar el grado de

precisión de la solubilidad calculada con las EoS SAFT, según se esquematiza de la Figura 4 a la Figura 6.

3.3.1. Datos Experimentales de Solubilidad

Los datos recopilados (en total 71 datos) corresponden a la solubilidad de cuatro aceites vegetales: de olivo, de palma, de palmiste y de soya, en CO₂SC. Cada dato experimental comprende: la temperatura, la presión, y la solubilidad (g/L de solvente).

Tabla 33: Datos experimentales de solubilidad en CO₂SC

Aceite de olivo			Aceite de palma			Aceite de palmiste			Aceite de soya		
T °C	P bar	S g/L	T °C	P bar	S g/L	T °C	P bar	S g/L	T °C	P bar	S g/L
40,45	105	1,626	40	140	0,539	40	150,8	9,668	50	138,9	0,442
40,45	130	3,239	40	220	3,345	40	204	15,100	50	207,9	2,782
40,45	142	3,872	40	300	5,759	40	246,4	22,753	50	276,8	6,450
40,45	153	4,933	60	140	0,145	40	301,2	35,864	50	345,7	11,049
40,45	176	6,377	60	220	1,842	40	323,3	42,069	50	414,7	16,163
40,45	207	6,822	60	300	5,476	50	152	9,616	50	483,6	21,706
40,45	217	7,188	80	220	3,080	50	201	9,215	50	552,6	27,320
40	200	15,450	80	300	3,378	50	248,2	19,594	50	621,5	32,086
40	200	8,481	40	87	0,233	50	300,4	33,826	50	690,5	35,635
40	300	28,296	40	102	0,488	50	345,5	47,276	60	207,9	0,881
40	300	19,380	40	127	1,318	60	157,1	3,246	60	276,8	4,150
60	200	7,018	40	151	1,814	60	195,2	6,830	60	345,7	9,623
60	200	3,473	40	176	3,154	60	267,4	17,109	60	414,7	15,597
60	200	2,677	40	202	4,831	60	303	29,444	60	483,6	24,534
60	300	25,305	40	228	5,440	60	318,7	32,766	60	566,4	34,583
60	300	16,345	40	252	9,944	80	204,9	0,423			
			50	127	0,872	80	241,9	6,166			
			50	150	1,239	80	300,5	18,266			
			50	178	2,571	80	310,8	24,122			
			50	200	4,055						
			50	227	4,865						

Tabla 34: Referencias de datos experimentales de solubilidad

Aceite	Referencia	n° datos	Rango	
			T, °C	P, bar
Olivo	Gonçalves et al. (1991)	7	40	105 217
	Brunetti et al. (1989)	9	40 60	200 300
Palma	Puah et al. (2011)	8	40 80	140 300
	Lee et al. (2018)	13	40 50	87 252
Palmiste	Bharath et al. (1992)	19	40 80	150 345
Soya	Friedrich y Pryde (1984)	15	50	139
			60	690
		71	40 80	87 690

3.3.2. Perfiles de AGs y TGs

Como se indicó en 2.2.3, los aceites vegetales se caracterizarán a través de un perfil de AGs o un perfil de TGs. Para determinar el perfil de AGs se recurrió a las composiciones y rangos de concentración reportados en diferentes fuentes bibliográficas, las mismas que se indican de la Tabla 35 a la Tabla 38.

Tabla 35: Fuentes bibliográficas con perfiles de AGs para el aceite de olivo

Referencia	Perfil de AGs						
	aA	aS	aO	aLi	aLn	aP	aPo
Quigley (1992)		√	√	√	√	√	
Fuentes et al. (2015)	√	√	√	√	√	√	√
Tanilgan, Özcanb y Ünverb (2007)		√	√	√	√	√	
Homapour, Ghavami y Hosseini (2014)	√	√	√	√	√	√	√
Guerfel et al. (2012)	√	√	√	√	√	√	√
Geerds (2005)		√	√	√	√	√	
Calvo (2019)		√	√	√	√	√	√
Sheppard, Iverson y Weihrauch (1978)	√	√	√	√	√	√	√
Boskou, Blekas y Tsimidou (2006)	√	√	√	√	√	√	√
Gunstone (2004)		√	√	√	√	√	

Tabla 36: Fuentes bibliográficas con perfiles de AGs para el aceite de palma

Referencia	Perfil de AGs								
	aA	aS	aO	aLi	aLn	aP	aPo	aM	aL
Calvo (2019)		√	√	√		√		√	
Sheppard, Iverson y Weihrauch (1978)	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Lin (2002)		√	√	√	√	√	√	√	√
Tan y Nehdi (2012)	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Rincón y Martínez (2009)		√	√	√		√		√	

Tabla 37: Fuentes bibliográficas con perfiles de AGs para el aceite de palmiste

Referencia	Perfil de AGs							
	aS	aO	aLi	aP	aM	aL	aC	
Calvo (2019)	√	√	√	√	√	√	√	
Sheppard, Iverson y Weihrauch (1978)	√	√	√	√	√	√	√	
Lin (2002)	√	√	√	√	√	√	√	
Tan y Nehdi (2012)	√	√	√	√	√	√	√	

Tabla 38: Fuentes bibliográficas con perfiles de AGs para el aceite de soya

Referencia	Perfil de AGs						
	aA	aS	aO	aLi	aLn	aP	aM
Calvo (2019)		√	√	√	√	√	√
Sheppard, Iverson y Weihrauch (1978)	√	√	√	√	√	√	√
Boskou, Blekas y Tsimidou (2006)	√	√	√	√	√	√	√
Lin (2002)	√						

En base a los rangos de concentración, para cada componente, de las diferentes fuentes bibliográficas, y usando la Ec. (47) se determinó la distribución media de cada AG. Estos perfiles de concentraciones más probables se muestran en la Figura 20, en donde la altitud representa la probabilidad de la concentración del componente en cada aceite. Como se observa la concentración del aO, en el aceite de olivo, está entre 58% y 82%; esto implica que durante la simulación Montecarlo se generan

concentraciones aleatorias de este componente donde la concentración más repetida o probable será aproximadamente 70%.

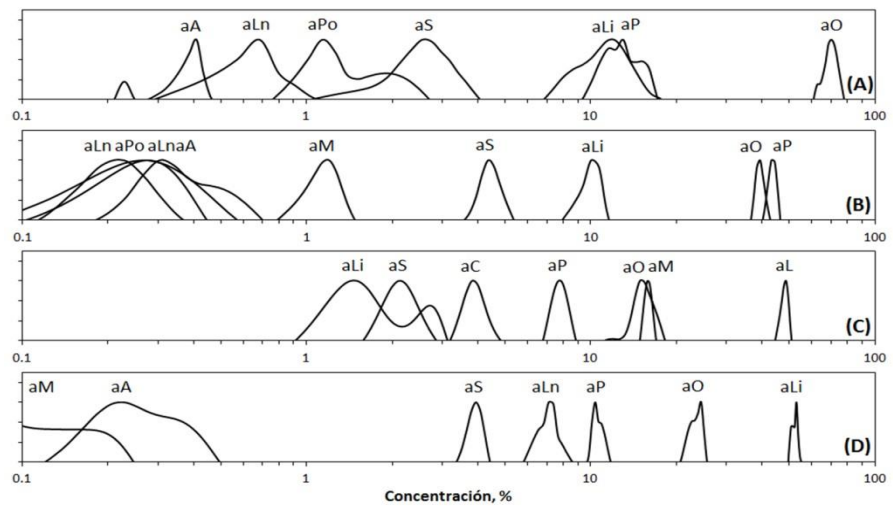


Figura 20: Perfiles de AGs, aceite de: A) olivo, B) palma, C) palmiste, D) soya
Fuente: Elaboración propia

De estos diagramas de probabilidad se obtuvo una relación entre la concentración de cada componente y su frecuencia acumulada o frecuencia de no-excedencia; así al generarse un valor aleatorio entre 0 y 1 se obtiene, de estos diagramas, la concentración de un determinado componente.

Por otro lado, los perfiles de TGs usados en este trabajo se obtuvieron de reportes bibliográficos, según se indica en la Tabla 39 y se representa en la Figura 22. El rango de los perfiles de los aceites de palmiste y soya se determinaron a partir del perfil de AGs y los modelos empíricos presentados por Litchfield (1972). De los perfiles de TGs se puede obtener en forma aleatoria diferentes concentraciones de TG del aceite.

En consecuencia se tiene dos maneras de caracterizar el aceite vegetal, (ver Figura 5): a través de su perfil AG (Figura 20), o a través de su perfil TG (Figura 22); el primer perfil se usa en el modelo molecular tipo pAG, y el segundo en los modelos moleculares tipo pTG (ver Figura 4).

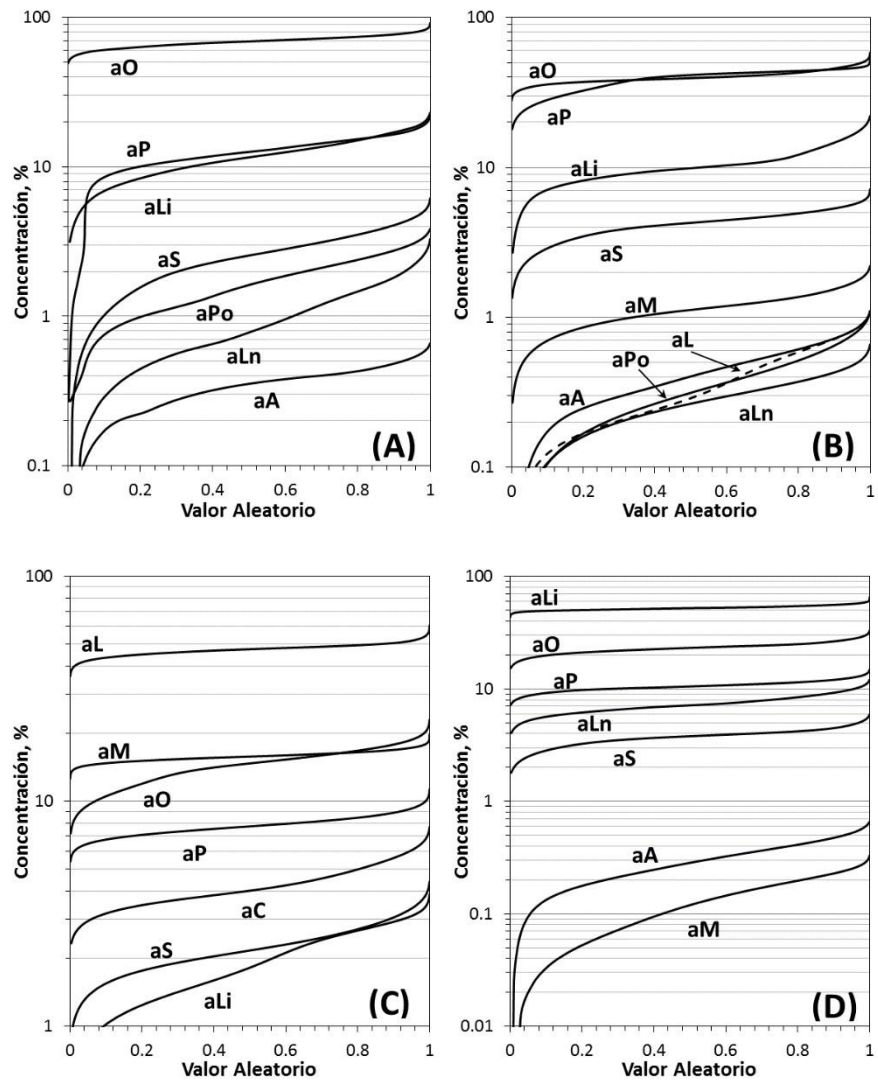


Figura 21: Frecuencias acumuladas de AG en aceite de: A) olivo, B) palma, C) palmiste, D) soya
Fuente: Elaboración propia

Tabla 39: Fuentes bibliográficas con perfiles de TGs

Aceite de Olivo		Aceite de Palma		Aceite de Palmiste		Aceite de Soya	
Referencias							
Fuentes et al. (2015)		Lin (2002)		Tan y Nehdi (2012) complementada con Litchfield (1972)		Gunstone (2004) complementada con Litchfield (1972)	
Perfil de TGs y concentraciones en %							
TGs	Rango	TGs	Rango	TGs	Rango	TGs	Rango
OOO	30,1-40,1	PPP	0,7-7,2	PPP	0,13-0,133	LiLiLi	20,1-28
LiLiLi	0,14-0,27	OOO	3,3-6,6	LLL	19,7-36	OOLi	7,8-9,4
PPP	0,35-0,56	SSO	0,1-1,4	OOO	0-4,2	LiLiS	4,7-6,8
OOS	5,58-6,2	PPS	0,1-1,8	PPO	1,4-1,5	LiLiP	13,6-14,3
OOLi	12,4-14,4	PPO	27,1-31	LLM	17-27,6	LiLiO	20,3-21,5
OOLn	1,75-2,27	PPLi	6,5-11	LLO	6,5-7,4	LiLiLn	9,6-12
OOP	24,1-25,8	OOS	1-3,6	LMM	9,8-13,3	POLi	8,8-10,1
LiLiS	3,36-4,33	OOP	20,5-26,2	LLP	0-3,4	OLiLn	5,4-7,7
LiLiO	2,28-3,4	OOLi	1,3-2,3	LMO	5,9-6,2		
LiLiP	0,59-1,06	LILiP	1,3-3,4	LMP	5,5-6,6		
OLiLn	0,25-0,34	LiLiO	0,2-0,9	LOO	0-16,4		
PLiLn	0,08-0,12	SPO	4,6-5,9	LPO	5,6-5,7		
POLi	3,36-4,33	POLi	9-11,2	OOS	0-2		
SSLi	0,78-0,81	PMLi	0,2-1	OOP	0-5,3		
PPO	3,68-3,81			SPO	0,5-0,6		
PPLi	0,59-1,92						
SPO	0,78-0,81						

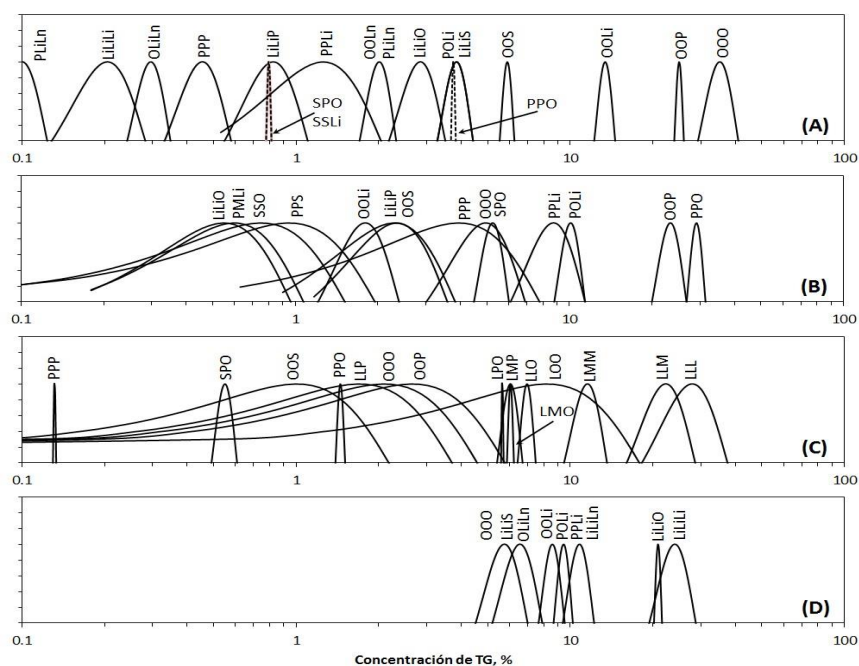


Figura 22: Perfiles de TGs, aceites de: A) olivo, B) palma, C) palmiste, D) soya
Fuente: Elaboración propia

3.3.3. Pseudocomponentes

A partir de la caracterización del aceite se generan los pseudocomponentes: pAG o pTG, según el modelo molecular usado; para ello, del perfil AG o TG se escogen aleatoriamente las concentraciones de los componentes del aceite, luego de normalizar las concentraciones se calculan los parámetros SAFT: m , σ y ε/k , de cada componente. Finalmente, los parámetros SAFT del pseudocomponente se obtienen a partir de las siguientes relaciones.

$$\begin{aligned}
 m_{pComp} &= \sum_{i=1} x_i m_i \\
 \sigma_{pComp}^3 &= \sum_{i=1} x_i \sigma_i^3 \\
 \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_{pComp} &= \sum_{i=1} x_i \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_i
 \end{aligned} \tag{54}$$

Los parámetros SAFT de cada AG se obtienen de las ecuaciones indicadas en el ítem 3.1.2. Para los TGs se recurre a las ecuaciones del ítem 3.1.3; sin embargo, si el TG está formado por radicales acilo diferentes (como: SOP, PPO, LiOS, etc.), se emplean los valores promedio de estos radicales. Es decir, para el modelo molecular TG_A el término m_{AG} de la Ec. (50) debe ser reemplazado por el m promedio de los tres AG que forman el TG, y en forma similar con los otros parámetros. En la Figura 23 se muestra un ejemplo de cómo determinar los parámetros SAFT del SOP, para los tres modelos moleculares: TG_A, TG_B y TG_C.

TG: SOP

AGs	n_c	m	$\sigma, \text{Å}$	$\varepsilon/k, \text{K}$
aS	18	15,92	3,08	185,17
aO	18	15,55*	3,08	185,17
aP	16	15,22	3,01	182,51
Estimados a partir de la Ec. 48 * más la Ec. 49 con $n_{\text{eq}}=1$				
Promedio		15,56	3,06	184,28

AGs	n_c	m^{**}	$\sigma, \text{Å}$	$\varepsilon/k, \text{K}$
aS	18	16,22	3,08	185,17
aO	18	15,85*	3,08	185,17
aP	16	15,59	3,01	182,51
Estimados a partir de la Ec. 48 ** con $n_c = n_c + 1$ * más la Ec. 49 con $n_{\text{eq}}=1$				
Promedio		15,89	3,06	184,28

parámetros	m	$\sigma, \text{Å}$	$\varepsilon/k, \text{K}$
TG _A del SOP	48,10	3,06	163,88

parámetros	m	$\sigma, \text{Å}$	$\varepsilon/k, \text{K}$
TG _B del SOP	15,89	4,53	255,70

TGs	m	$\sigma, \text{Å}$	$\varepsilon/k, \text{K}$
SSS	21,15	4,16	227,22
OOO	21,15	4,03	176,89
PPP	20,47	4,05	224,64
Promedio	20,93	4,08	209,58
parámetros TG _C del SOP			

Figura 23: Ejemplo de cálculo de parámetros SAFT del SOP, para los tres modelos moleculares y la EoS SAFT-0
Fuente: Elaboración propia

Luego de estimar los parámetros SAFT de los pseudocomponentes se determinan los BIP: pAG-CO₂ o pTG-CO₂, según sea el caso. Al usar la Ec. (53), con las constantes de las Tabla 30 a la Tabla 32, solo se puede estimar los BIP de ciertos binarios, CO₂ con aS, aP, aM, aL, aO, SSS, PPP, MMM, LLL y OOO. Para aquellos binarios sin información se utilizó los BIP de binarios semejantes, según se indica en la Figura 24.

Para los binarios TG-CO₂ en donde el TG tiene radicales acilos diferentes se trabaja con valores promedio; por ejemplo, para el binario SOP-CO₂ se estima los BIP de los binarios: SSS-CO₂, OOO-CO₂ y PPP-CO₂, y luego se promedian.

	aA	aS	aO	aLi	aLn	aP	aPo	aM	aL	aC	SSS	OOO	LiLiLi	PPP	MMM	LLL
CO ₂	[1]	1	2	[2]	[2]	3	[2]	4	5	[5]	6	7	[7]	8	9	10
aA		[11]	[11]	[11]	[11]	[11]	[11]	[12]	[12]	[12]	[11]	[11]	[11]	[11]	[12]	[12]
aS			[11]	[11]	[11]	11	[11]	12	[12]	[12]	(0)	[11]	[11]	[11]	[12]	[12]
aO				[11]	[11]	[11]	(0)	[12]	[12]	[12]	[11]	(0)	(0)	[11]	[12]	[12]
aLi					[11]	[11]	[11]	[12]	[12]	[12]	[11]	[11]	[11]	[11]	[12]	[12]
aLn						[11]	[11]	[12]	[12]	[12]	[11]	[11]	[11]	[11]	[12]	[12]
aP							[11]	13	[13]	[13]	[11]	[11]	[11]	(0)	[13]	[13]
aPo								[12]	[12]	[12]	[11]	(0)	(0)	[11]	[12]	[12]
aM									14	[14]	[12]	[12]	[12]	[13]	(0)	[14]
aL										[14]	[12]	[12]	[13]	[14]	(0)	(0)
aC											[12]	[12]	[12]	[13]	[14]	(0)
SSS												[11]	[11]	[11]	[12]	[12]
OOO													[11]	[11]	[12]	[12]
LiLiLi														[11]	[12]	[12]
PPP															[13]	[13]
MMM																[14]

(0) indica que el BIP = 0
Los corchetes indican que es similar al binario indicado por el número

Figura 24: Semejanza entre BIP
Fuente: Elaboración propia

Con los BIP de todos los binarios y la concentración de cada componente se aproxima los BIP del pseudocomponente con el CO₂. Un ejemplo de cómo se estima los BIP a partir de los binarios correlacionados en este trabajo se muestra en la Figura 25.

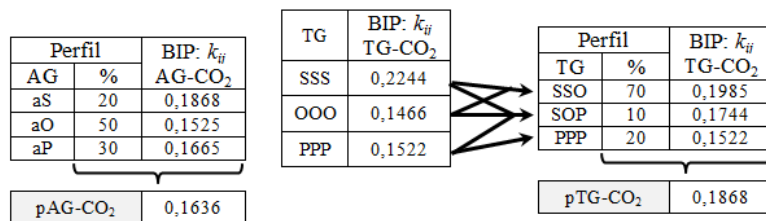


Figura 25: Ejemplo de cálculo de BIP: pAG-CO₂ y pTG-CO₂, para los modelos: TG_A y SAFT-0, a 320 K
Fuente: Elaboración propia

De esta manera se tiene un procedimiento para determinar los parámetros SAFT de los pseudocomponentes pAG o pTG, así como sus respectivos BIP. Estos parámetros son dependientes de la concentración de cada especie: AGs o TGs, que constituyen o son parte del perfil de

componentes del aceite vegetal; por tanto, se recalculan para cada cálculo del equilibrio de fases que se realiza en la simulación Montecarlo (ver Figura 6).

3.3.4. Solubilidades Calculadas

Establecida la EoS SAFT, el modelo molecular y la caracterización del aceite (diagramas de concentraciones más probables) se calcula la solubilidad mediante un procedimiento de simulación Montecarlo (ver Figura 6). En cada iteración se genera aleatoriamente un perfil de concentraciones y a partir de este se calculan los parámetros SAFT y los BIP de los pseudocomponentes pAG o pTG; luego se calcula el equilibrio de fases, en donde a partir de la Ec. (40) se estima la solubilidad.

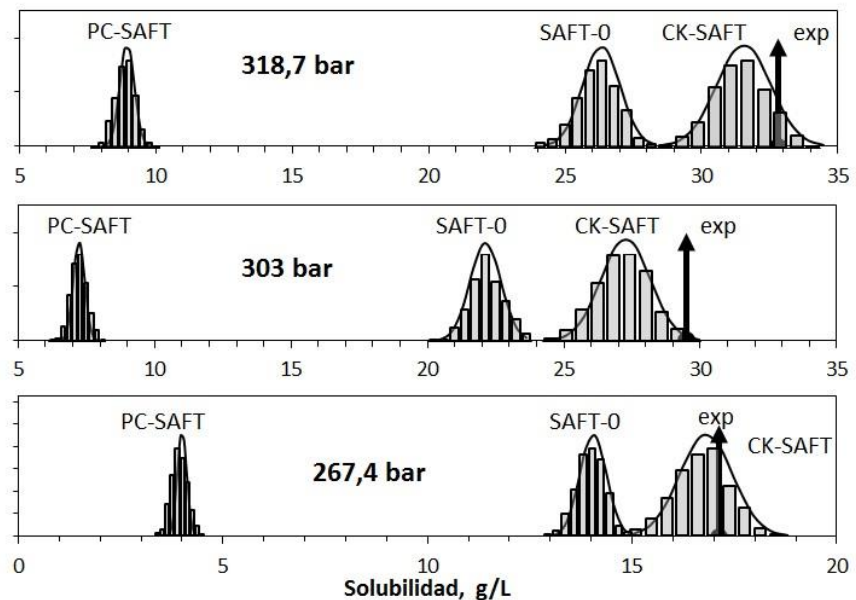


Figura 26: Resultados expresados en histogramas de la simulación Montecarlo para el aceite de palmiste a 60°C, usando el modelo molecular pTG_A
Fuente: Elaboración propia

Se estableció arbitrariamente 1000 iteraciones en la simulación Montecarlo, para cada dato experimental de la Tabla 33 (aceite vegetal, temperatura y presión), obteniéndose resultados como los que se muestran en la Figura 26 y la Figura 27. Estos resultados se asocian a una función de distribución normal, donde existe una solubilidad media más probable (tal como se observa en los diagramas de campana) y su respectiva desviación estándar, para un tipo de aceite vegetal a una temperatura y presión específica.

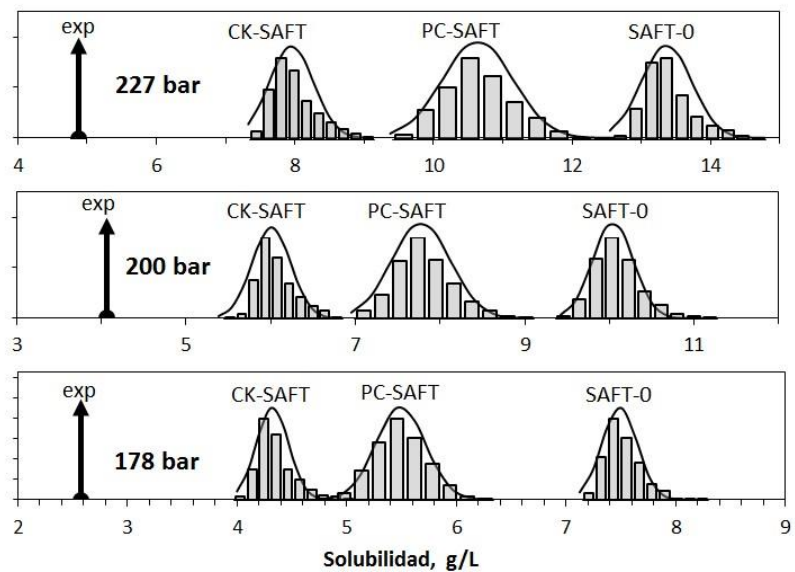


Figura 27: Resultados expresados en histogramas de la simulación Montecarlo para el aceite de palma a 50°C, usando el modelo molecular pAG
Fuente: Elaboración propia

Las solubilidades medias de las distribuciones normales, obtenidas de la simulación Montecarlo, son las que se usan en el cálculo del error absoluto respecto a la solubilidad experimental. En el anexo C se presentan los resultados obtenidos para cada tipo de aceite, tipo del modelo molecular y EoS SAFT.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. Análisis de los Datos

4.1.1. Parámetros SAFT de Fluidos Puros

Los parámetros SAFT: m , σ y ε/k , de los AGs: aS, aP, aM y aL se ajustaron a un modelo empírico, Ec. (48), como función del número de átomos de carbono del AG. El coeficiente de correlación R^2 , presentado en Tabla 6, indica que el ajuste de los parámetros, para cada EoS SAFT, es satisfactorio; por tanto, la Ec. (48) y sus respectivas constantes son suficientes para predecir los parámetros SAFT de cada fluido puro.

Para verificar lo indicado en el párrafo anterior, se procedió a estimar la presión de vapor y la densidad del ácido araquídico (aA, 20:0); este ácido no fue considerado en el ajuste de parámetros. Los resultados se compararon con datos experimentales presentados por Frenkel et al.

(2002), De Kruif et al. (1982) y AspenTech (2014), obteniéndose errores aceptables en la presión de vapor y la densidad, según se indica en la Tabla 40, para cada EoS SAFT. Este grado de predicción está en el mismo orden que se obtuvo en los otros AGs saturados.

Para los AGs insaturados se ha considerado que los parámetros σ y ε/k son iguales a los AGs saturados con igual número de átomos de carbono; solo el parámetro m debe recalcularse en función al número de enlace dobles mediante la Ec. (49). Se comparó los resultados de las EoS SAFT con presiones de vapor y densidades del ácido linoleico (aLi, 18:2) y el ácido linolénico (aLn, 18:3) obtenidos de un simulador comercial de procesos químicos. Como se observa en la Tabla 40, se tiene resultados favorables para la predicción de la densidad.

Tabla 40: Grado de predicción de AGs no usados en el ajuste

Modelo	Parámetro	aA	aLi	aLn
SAFT-0	m	16,5	15,186	14,822
	$\sigma, \text{Å}$	3,158	3,083	
	$\varepsilon/k, \text{K}$	188,242	185,17	
	$FO,$ % Error	P^{sat} ρ_L	9,1 0,9	57,6 1,0
CK-SAFT	m	21,475	20,10	19,687
	$\sigma, \text{Å}$	2,641	2,578	
	$\varepsilon/k, \text{K}$	194,198	190,013	
	$FO,$ % Error	P^{sat} ρ_L	9,3 1,9	27,5 2,0
PC-SAFT	m	13,129	12,245	12,017
	$\sigma, \text{Å}$	3,343	3,264	
	$\varepsilon/k, \text{K}$	230,556	226,42	
	$FO,$ % Error	P^{sat} ρ_L	8,8 0,1	66,0 0,4

En la literatura no hay referencias sobre parámetros SAFT para AGs o TGs, salvo el trabajo de Arce et al. (2005) donde se presentan los parámetros PC-SAFT del aO ($m = 4,96$; $\sigma = 4,54 \text{ \AA}$; $\varepsilon/k = 302,61 \text{ K}$) y del aLi ($m = 4,25$; $\sigma = 4,87 \text{ \AA}$; $\varepsilon/k = 320,42 \text{ K}$). Al usar estos valores se obtienen presiones de vapor muy altas (800% de error) y densidades líquidas con errores en el orden de 4,5%. En la Figura 28 se observa la predicción del modelo PC-SAFT en el aO con los parámetros obtenidos de las Ecs. (48) y (49) versus los reportados por Arce et al. (2005).

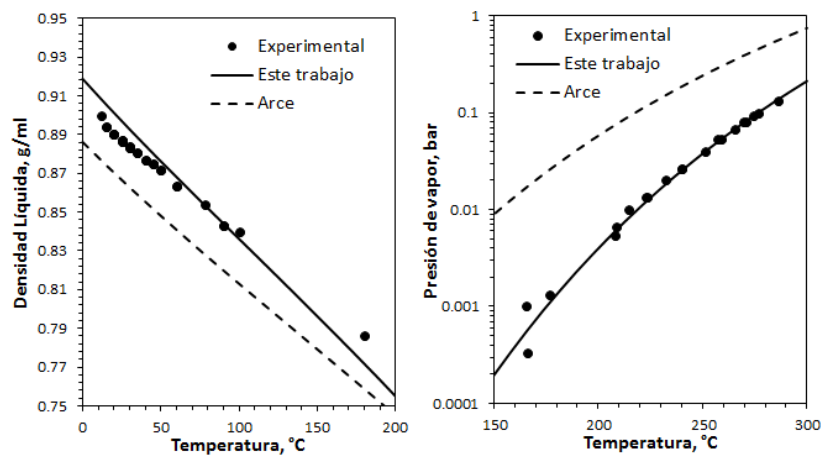


Figura 28: Densidad líquida y presión de vapor del aO, a partir de la EoS PC-SAFT
Fuente: Elaboración propia

Los parámetros SAFT para los TGs se calcularon a partir de los parámetros de sus AGs. En el modelo TG_A el diámetro de segmento es igual a su AG, mientras que m y ε/k se estiman a partir de las Ecs. (50) y (51), respectivamente. Los parámetros de esta correlación generan errores similares a los originales parámetros ajustados (Figura 29), salvo en la presión de vapor de la PPP y la LLL donde el error se incrementa.

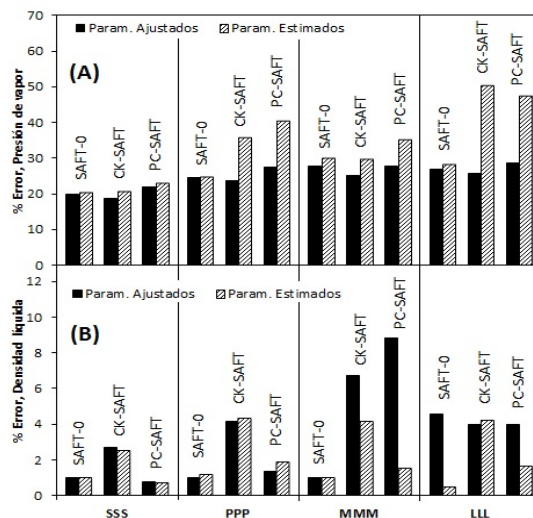


Figura 29: Comparación de resultados entre parámetros ajustados y estimados, bajo el modelo TG_A : A) presión de vapor, B) densidad líquida
Fuente: Elaboración propia

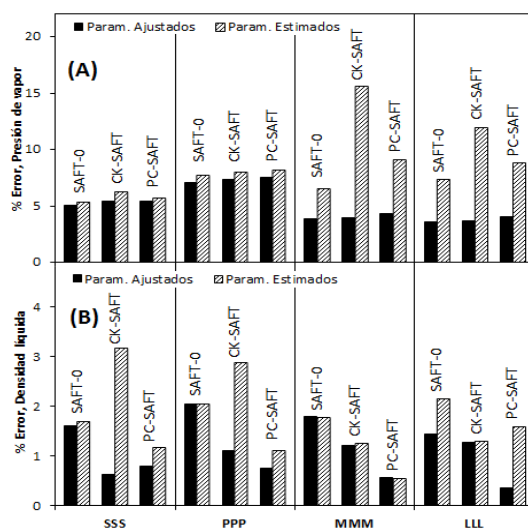


Figura 30: Comparación de resultados entre parámetros ajustados y estimados, bajo el modelo TG_B : A) presión de vapor, B) densidad líquida
Fuente: Elaboración propia

En el modelo molecular TG_B el número de segmentos se determina a partir del AG que forma el radical acilo¹, mientras que σ y ε/k se estiman

¹ Ejemplo: La SSS está formada por 3 radicales del aS con $n_C=18$; sin embargo, a cada radical acilo le corresponde 1 átomo de carbono del glicerol, entonces la SSS está formada por 3 cadenas de $n_C=18+1$ átomos de carbono cada una. En (48) se utiliza $n_C=19$.

a partir de las Ecs. (52) y (51), respectivamente. En la Figura 30 se observa que los parámetros estimados generan errores aproximadamente iguales a los parámetros ajustados, salvo en la presión de vapor de la MMM y la LLL, en donde se incrementa. Los parámetros SAFT de la OOO estimados bajo el modelo molecular TG_A o TG_B predicen densidades con bajos errores (Tabla 41), salvo en la EoS CK-SAFT con el modelo TG_B , en donde el error supera la media.

Tabla 41: Parámetros estimados para la OOO y la predicción de la densidad líquida

Modelo molecular del TG	Parámetros estimados	SAFT-0	CK-SAFT	PC-SAFT
TG_A	m	48,060	58,373	37,152
	$\sigma, \text{Å}$	3,083	2,58	3,264
	$\varepsilon/k, \text{K}$	164,255	175,156	203,889
	% Error, ρ_L	1,3	6,8	2,0
TG_B	m	15,855	20,789	12,697
	$\sigma, \text{Å}$	4,561	3,850	4,856
	$\varepsilon/k, \text{K}$	256,219	264,871	313,247
	% Error, ρ_L	2,6	27,8	0,5

Con todas estas verificaciones se tiene un procedimiento que permite determinar los parámetros SAFT de cualquier AG en función al número de átomos de carbono y el número de enlaces dobles, si fuese el caso. En cuanto a los TG se ha determinado los parámetros SAFT solo de los siguientes TGs (modelo TG_C): SSS, PPP, MMM y LLL.

También se puede determinar los parámetros SAFT de los TGs a partir de los AGs que lo forman (modelos TG_A y TG_B), y en estos dos casos se generan buenos resultados. Además, con estos dos modelos se puede estimar los parámetros SAFT de TGs con diferentes radicales acilo, como

el: SOP, OOS, POLi, etc., que es la principal característica de los triglicéridos en los aceites vegetales (ver perfiles TG, Figura 22).

En la literatura se tienen trabajos, como el de Huang y Radosz (1990) y el de Gross y Sadowski (2001), en donde los parámetros SAFT se estiman con una ecuación empírica dependiente de la masa molar del componente; sin embargo, son aplicables solo a hidrocarburos. En otros trabajos los parámetros se obtienen de los grupos funcionales, pero solo son aplicables a hidrocarburos o ésteres. No se tiene modelos para los parámetros SAFT que sean específicos para AGs y/o TGs.

El trabajo de Peters, Laube y Sadowski (2012), está enfocado en polímeros, sin embargo presenta grupos funcionales que pueden ser utilizados en TGs saturados, y generan errores promedios de 31% en la PPP, 47% en la SSS, 35% en la LLL y 51% en la MMM. En la Figura 31 se compara la predicción de la densidad líquida y la presión de vapor de la PPP usando los parámetros obtenidos de Peters, Laube y Sadowski (2012) versus los parámetros obtenidos en este trabajo (Tabla 12).

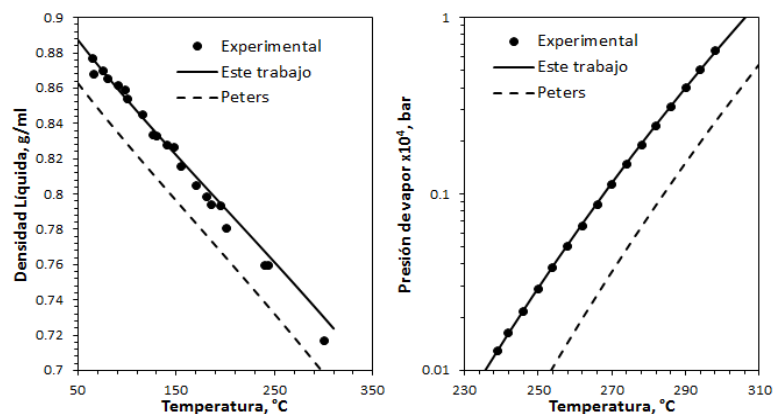


Figura 31: Densidad líquida y presión de vapor de la PPP, a partir de la EoS PC-SAFT
Fuente: Elaboración propia

4.1.2. Parámetros de Interacción Binaria

Los BIPs: k_{ij} y l_{ij} , se ajustaron a un modelo empírico, Ec. (53), como función de la temperatura, cuyos valores estimados diferirán en cierto grado de los valores ajustados, como se observa en Figura 32. Dado que los BIPs ajustados, para las parejas indicadas en los ítem 3.2.2 y 3.2.3, son valores óptimos que minimizan el error entre los datos de equilibrio experimental y calculado, entonces se espera que el uso de los BIPs, estimados a partir del modelo empírico, generen un mayor error en la predicción del equilibrio de los sistemas binarios usados.

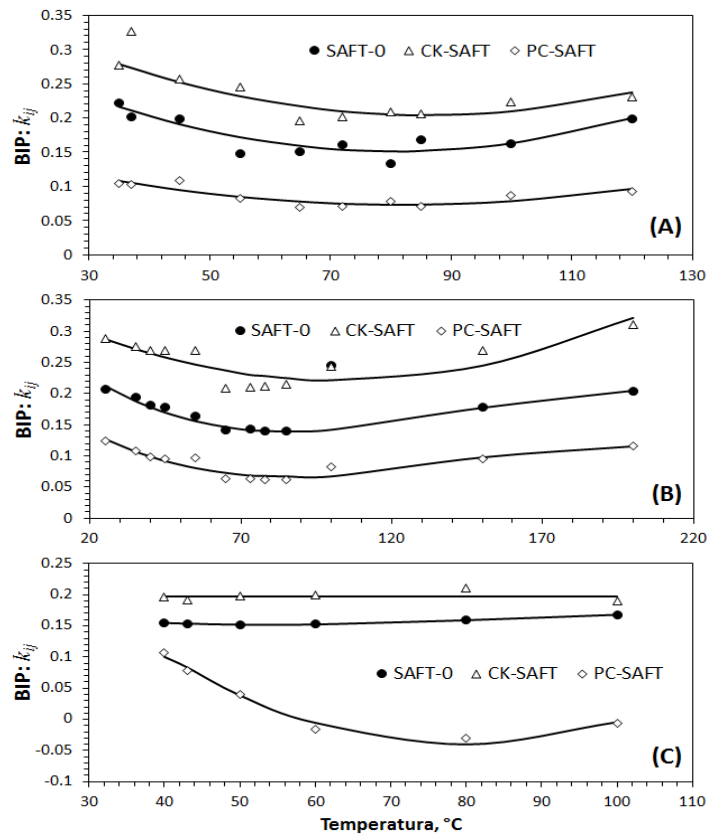


Figura 32: Ajuste del BIP k_{ij} versus la temperatura: A) aS-CO₂, B) aP-CO₂, C) aO-CO₂
Fuente: Elaboración propia

Al recalcular el equilibrio de los sistemas binarios con los BIPs estimados por la Ec. (53) y compararlos con lo obtenido aplicando los BIPs ajustados (Tabla 21 a la Tabla 29), en términos del error promedio entre las diferentes isothermas, se obtienen incrementos que en algunos casos pueden duplicar el error. En la Figura 33 se observa el incremento del error promedio en la predicción del equilibrio de las parejas AG-CO₂, con las tres EoS SAFT. En la Figura 34 se presenta la región de coexistencia de fases de tres sistemas binarios AG-CO₂, con diferentes EoS SAFT, y se observa el efecto del BIP obtenido de la Ec. (53).

Como ejemplo, en el sistema aS-CO₂ a 65°C los BIPs ajustados para la EoS SAFT-0 ($k_{ij} = 0,1508$ y $l_{ij} = -0,006$) generan un error de 7,2% respecto a los datos experimentales; mientras que al usar la Ec. (53) los BIPs estimados ($k_{ij} = 0,15936$ y $l_{ij} = -0,005149$) producen un error de 15%. Para el binario aP-CO₂ a 73°C, usando la EoS CK-SAFT, el error en el cálculo del equilibrio se incrementa de 3,4% a 14,2%. En otro caso como el binario aO-CO₂ a 42,5°C, usando la EoS PC-SAFT, se obtiene un aumento del error de 8,3% a 12,2%.

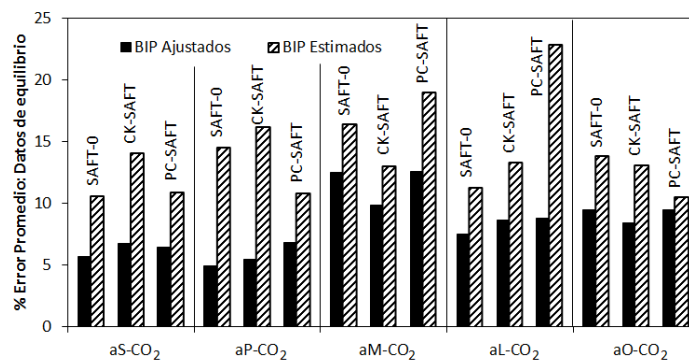


Figura 33: Comparación de resultados entre BIP ajustados y estimados, para AG-CO₂
Fuente: Elaboración propia

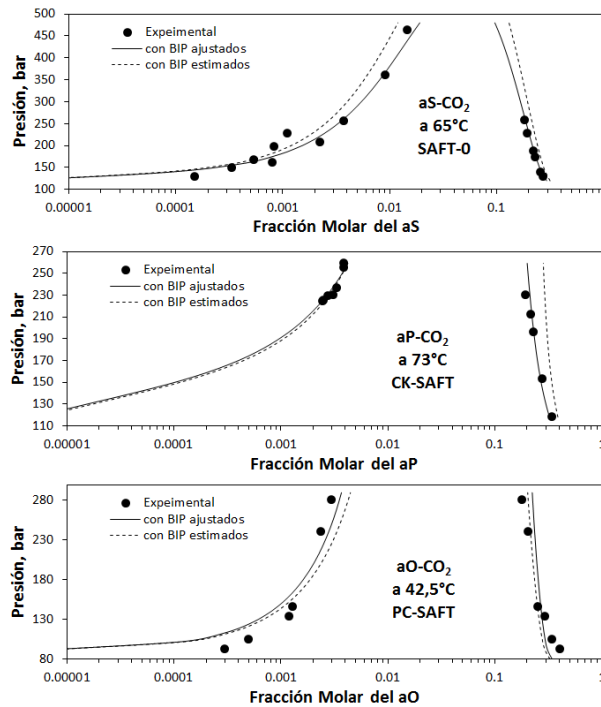


Figura 34: Predicción del equilibrio de fases de tres sistemas binarios AG-CO₂
Fuente: Elaboración propia

En el caso de los binarios TG-CO₂ se realizó un análisis similar a los AG-CO₂, es decir, se calculó el equilibrio de las diferentes parejas usando los BIPs estimados por la Ec. (53) y se realizó una comparación del error promedio, usando los BIP ajustados y los BIP estimados (ver Figura 35). En estos casos también se obtiene un incremento del error.

En la Figura 36 se muestran algunos casos de binarios TG-CO₂ en donde se compara la predicción del equilibrio usando los BIPs ajustados y los estimados por la Ec. (53). En los sistemas AG-CO₂ y TG-CO₂, el uso de la Ec. (53) para predecir los valores de los BIPs incrementa el error de la predicción. Aún con ello se logra mantener una predicción de la región de coexistencia bastante aceptable y se puede considerar que la Ec. (53) es una herramienta útil para estimar los BIPs.

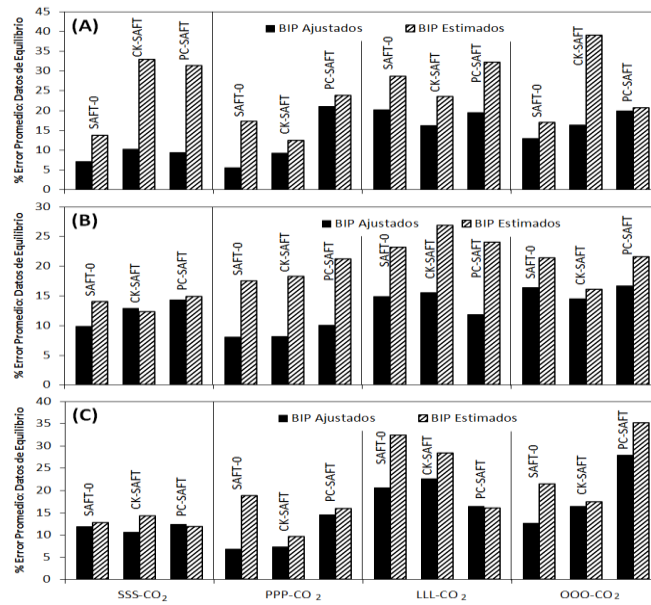


Figura 35: Comparación de resultados entre BIP ajustados y estimados, para TG-CO₂.
Modelos moleculares: A) TG_A, B) TG_B, C) TG_C
Fuente: Elaboración propia

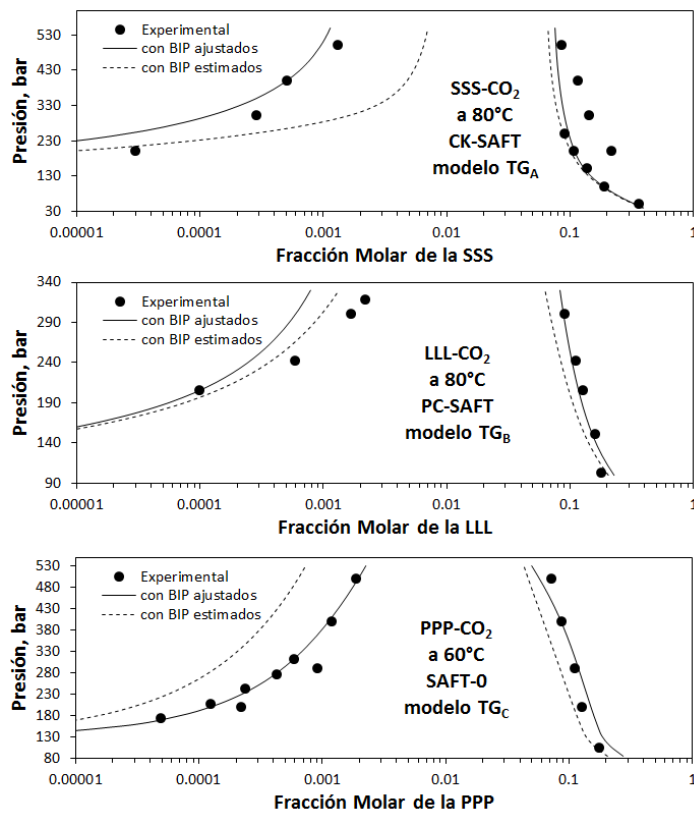


Figura 36: Predicción del equilibrio de fases de tres sistemas binario TG-CO₂
Fuente: Elaboración propia

La bibliografía no reporta valores de BIPs para las parejas de componentes, de sistemas aceite vegetal-CO₂, salvo lo presentado por Arce et al. (2005), sistemas: aO-CO₂ y aLi-CO₂. Al comparar los resultados obtenidos con los BIP de Arce et al. (2005) y los BIP estimados de este trabajo, estos últimos producen una mejor predicción de la región de coexistencia de fases en equilibrio (ver Tabla 42).

Tabla 42: Comparación del error obtenido con BIP de Arce y éste trabajo, mediante PC-SAFT para el binario aO-CO₂

Temperatura, °C	BIP obtenido de:	% Error promedio			
		Fracción molar		Densidad	
		gaseosa	líquida	gaseosa	líquida
40	Arce	1313,8	25,4	5,3	2,6
	Este trabajo	32,1	3,6	1,3	2,9
60	Arce	428,2	12,9	2,7	1,8
	Este trabajo	37,1	1,8	1,4	3,6

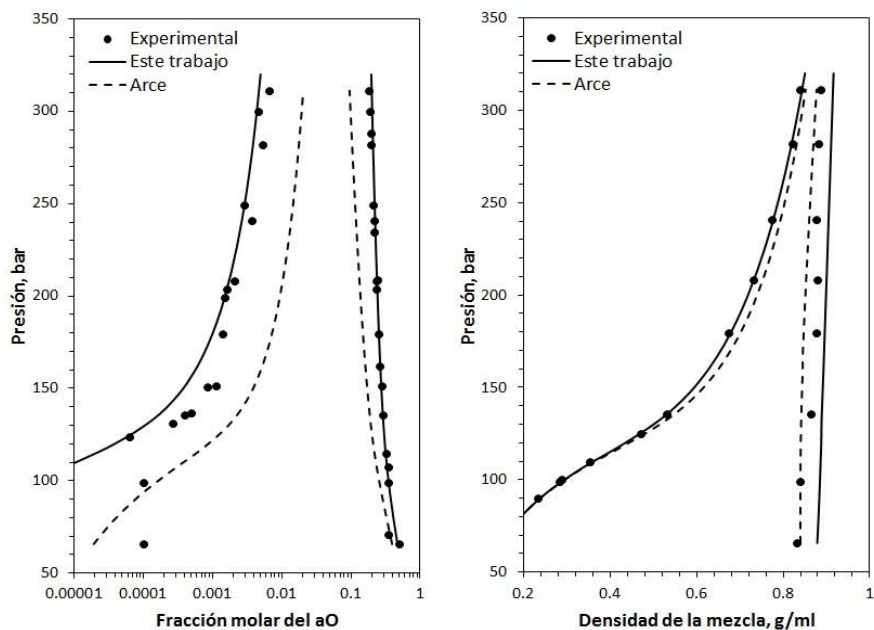


Figura 37: Predicción de la región de equilibrio de fases del sistema aO-CO₂, con PC-SAFT a 60°C
Fuente: Elaboración propia

4.1.3. Solubilidad de Aceites Vegetales en CO₂SC

De los resultados de la simulación Montecarlo se tiene un valor medio de la solubilidad calculada, así como la desviación estándar y el error de la solubilidad media respecto a la solubilidad experimental (Anexo C). La dispersión de los resultados calculados se debe a la variabilidad de las concentraciones de los diferentes componentes en un tipo de aceite vegetal (ver perfiles de cada aceite, desarrollados en el ítem 3.3.2); es por ello que las solubilidades calculadas “caerán” dentro de una región más probable. Como se observa en la Figura 38 y la Figura 39, aunque las regiones de solubilidades calculadas guardan la tendencia del comportamiento real de la solubilidad, respecto a la presión, no siempre se aproximan a los valores experimentales.

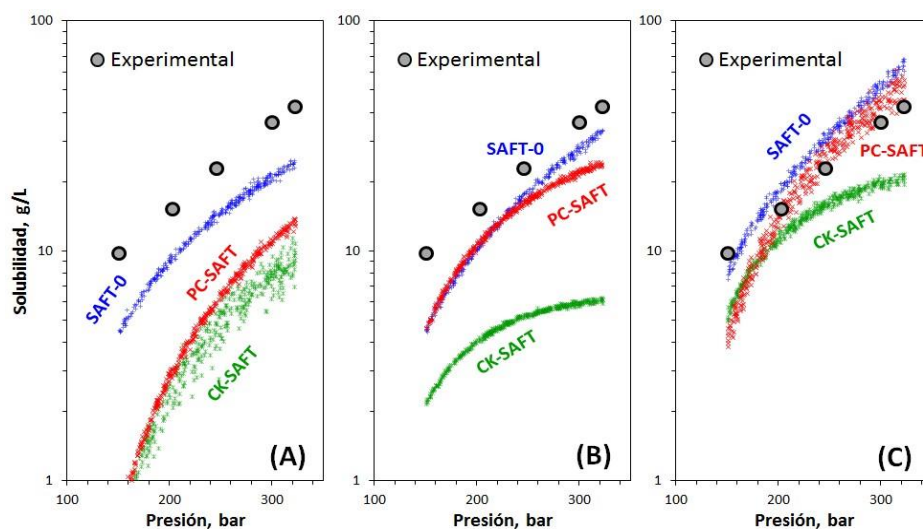


Figura 38: Región de solubilidades calculadas más probable, aceite de palmiste a 40°C, modelos moleculares: A) pTG_A, B) pTG_B, C) pTG_C

Fuente: Elaboración propia

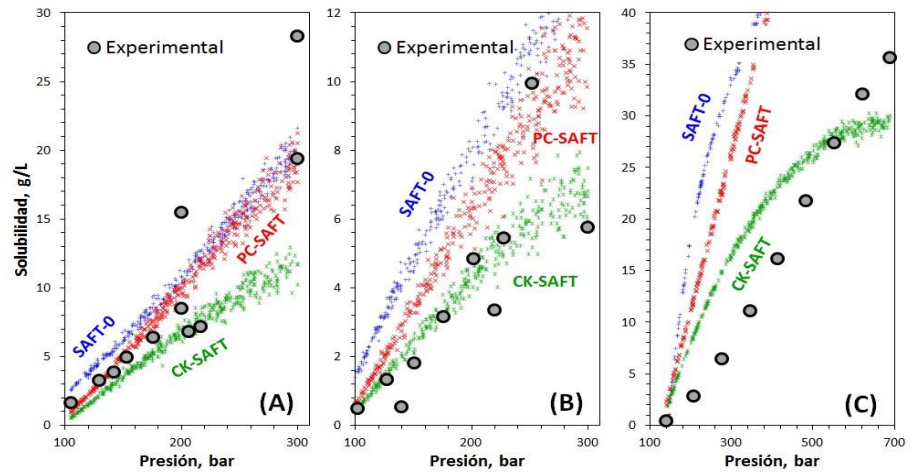


Figura 39: Región de solubilidades calculadas más probables, modelo molecular pAG, aceite: A) de olivo a 40°C, B) de palma a 40°C, C) de soya a 50°C
Fuente: Elaboración propia

Para la evaluación de cada uno de los cuatro tratamientos se han promediado los errores medios según el tipo de aceite vegetal (los bloques), así el arreglo indicado en la Figura 4 queda definido de la Tabla 43 a la Tabla 45.

Tabla 43: Errores promedios de solubilidades calculadas (%) con SAFT-0

Tratamientos:		Bloques:				Promedio	
		1	2	3	4		
		Olivo	Palma	Palmiste	Soya		
1	pAG	57,5	249,3	379,3	435,0	280,3	
2	pTG	A	75,6	63,3	38,9	47,5	56,3
3		B	77,4	72,5	43,8	81,8	68,8
4		C	51,6	58,1	40,7	126,3	69,1

Tabla 44: Errores promedios de solubilidades calculadas (%) con CK-SAFT

Tratamientos:		Bloques:				Promedio	
		1	2	3	4		
		Olivo	Palma	Palmiste	Soya		
1	pAG	39,2	118,2	313,3	150,4	155,3	
2	pTG	A	95,0	87,6	50,2	48,2	70,3
3		B	79,2	62,1	74,0	68,8	71,0
4		C	78,6	52,8	40,1	63,6	58,8

Tabla 45: Errores promedios de solubilidades calculadas (%) con PC-SAFT

Tratamientos:		Bloques:				Promedio	
		1	2	3	4		
		Olivo	Palma	Palmiste	Soya		
1	pAG	40,9	158,1	325,7	268,5	198,3	
2	pTG	A	94,4	88,2	79,9	85,7	87,1
3		B	89,1	68,4	51,9	82,4	73,0
4		C	99,8	95,5	40,4	99,9	83,9

4.2. Contrastación de la Hipótesis

En base a los resultados de las Tabla 43, Tabla 44 y Tabla 45 se realizó el análisis de varianza (ANOVA) para un diseño de bloques al azar, donde los bloques son los aceite vegetales (olivo, palma, palmiste y soya) y los tratamientos son los modelos moleculares (pAG, pTG_A, pTG_B y pTG_C), para cada EoS SAFT. Se busca determinar si los cuatro tratamientos generan, estadísticamente, los mismos resultados (hipótesis nula); de no ser así se determina qué tratamientos son diferentes. Además, se puede determinar en forma aproximada el efecto del bloque, es decir si el resultado del modelo está sujeto al tipo de aceite vegetal.

El ANOVA de los resultados obtenidos con la EoS SAFT-0, mostrado en la Tabla 46, indica que al menos un tratamiento genera resultados estadísticamente diferentes (valor $p = 1,4\% < 5\%$). Al aplicar el método de Diferencia Mínima Significativa, o LSD, se tiene que el tratamiento pAG es el único modelo que genera resultados diferentes y, según la Tabla 43, tiene un error alto. Este resultado se confirma si se usa un método más conservador, como el método de Tukey, en donde se obtiene lo mismo. Adicionalmente, el ANOVA indica que no hay un efecto del tipo de aceite en la predicción del equilibrio, usando la EoS SAFT-0.

Tabla 46: ANOVA (al 95%) para los resultados obtenidos con la EoS SAFT-0

Fuentes de Variabilidad	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	Estadístico F_0	Significancia p
Tratamientos	139718	3	46573	6,24	0,014
Bloques	23399	3	7800	1,04	0,418
Error	67132	9	7459		
Total	230249	15			

Para los resultados obtenidos con la EoS CK-SAFT que se muestran en la Tabla 47, el ANOVA indica que los cuatro tratamientos generan resultados estadísticamente similares (valor $p = 19,7\% > 5\%$). Adicionalmente, no hay un efecto significativo del tipo de aceite en el uso de la EoS CK-SAFT. Lo mismo ocurre en la EoS PC-SAFT (Tabla 48), es decir todos los tratamientos dan resultados similares (valor $p = 10\% > 5\%$) y no hay efecto del tipo de aceite.

Tabla 47: ANOVA (al 95%) para los resultados obtenidos con la EoS CK-SAFT

Fuentes de Variabilidad	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	Estadístico F_0	Significancia p
Tratamientos	23917	3	7972	1,92	0,197
Bloques	5193	3	1731	0,42	0,745
Error	37398	9	4155		
Total	66508	15			

Tabla 48: ANOVA (al 95%) para los resultados obtenidos con la EoS PC-SAFT

Fuentes de Variabilidad	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	Estadístico F_0	Significancia p
Tratamientos	41490	3	13830	2,81	0,10
Bloques	6734	3	2244	0,46	0,719
Error	44253	9	4917		
Total	92477	15			

Para verificar el supuesto de normalidad, del diseño de bloques al azar, se utilizó la prueba de Shapiro-Wilks sobre los residuos; obteniéndose para las tres EoS SAFT un estadístico W menor al tabulado $W_{1-\alpha}=0,981$ (SAFT-0: $W=0,837$; CK-SAFT: $W=0,804$; PC-SAFT: $W=0,859$), verificándose que los valores de las Tabla 43 a la Tabla 45 siguen una distribución normal, en cada tratamiento. Como los valores usados en los ANOVA son producto de simulaciones, y no de pruebas experimentales realizadas en un periodo de tiempo, entonces no es necesario verificar el supuesto de independencia. El supuesto de varianza constante se verifica mediante un diagrama de residuos versus los valores predichos por el modelo de diseño como se muestra en la Figura 40, y aunque los puntos no se distribuyen claramente de una manera aleatoria, sin mostrar patrones, tampoco se puede indicar la formación de un patrón claro, es por ello que se da por verificado el supuesto de varianza constante.

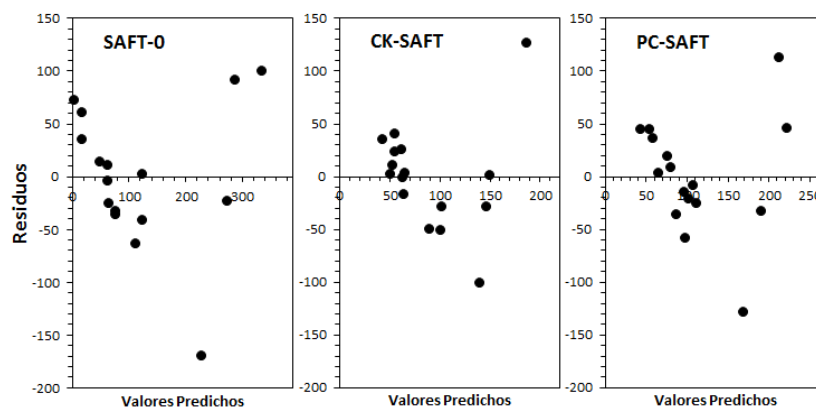


Figura 40: Verificación del supuesto de varianza constante, para el diseño aplicado
Fuente: Elaboración propia

En la Figura 41 se muestran los intervalos de confianza de los errores esperados al calcular la solubilidad con los diferentes modelos tratados en este trabajo.

Aunque el ANOVA de las EoS CK-SAFT y PC-SAFT indican que no hay diferencia significativa entre los cuatro tratamientos, los modelos pAG son los que presentan un mayor error medio. Estos resultados indican que al describir el comportamiento del aceite vegetal solo mediante su perfil de AGs, que se reduce a un pseudocomponente pAG, se generan solubilidades calculadas con un error no menor al doble que se obtendría con cualquiera de los tres modelos pTG, para cualquiera de las tres EoS SAFT.

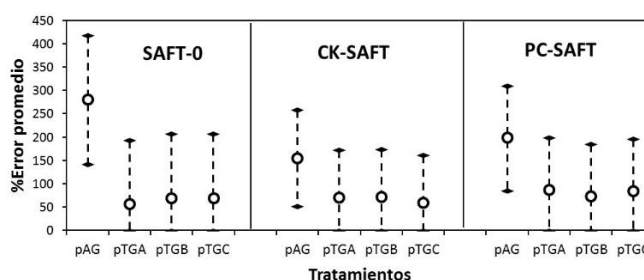


Figura 41: Intervalos de confianza del error promedio, con diferentes tratamientos
Fuente: Elaboración propia

Los resultados indican que el modelo pTG es mejor que el pAG. Al comparar los modelos pTGA, pTGB y pTGC, los menores errores promedio en el cálculo de la solubilidad son: para SAFT-0 el modelo pTGA con 56,3%, para CK-SAFT el modelo pTGC con 58,8%, y para PC-SAFT el modelo pTGB con 73%.

Como se indica en el ítem 1.1, los modelos más utilizados para predecir solubilidades en CO₂SC son las ecuaciones tipo Chrastil. Se ha comparado los resultados obtenidos por los modelos pTG con los resultados que se obtienen a través de estas ecuaciones tipo Chrastil. Para la solubilidad del aceite de olivo, De Lucas et al. (2007) determina las constantes del modelo propuesto por Adachi

y Lu (1983); para el aceite de palmiste, Setianto, Atmaji y Anggoro (2013) determinan las constantes del modelo de Chrastil (1982); para el aceite de soya, Jokić et al. (2011) presenta las constantes de un modelo modificado de Adachi y Lu; para el aceite de palma no hay un modelo específico en la literatura por ello se utilizó el modelo general para aceites vegetales propuesto por Del Valle, De la Fuente y Uquiche (2012). Al calcular las solubilidades con estos modelos y determinar el error respecto a los valores experimentales se tienen los errores promedios indicados en la Figura 42. Aunque con el aceite de palmiste y de soya los modelos tipos Chrastil usados dan mayores errores, en forma global, los mejores modelos pTG, de cada modelo SAFT, dan errores similares a los obtenidos con los modelos empíricos tipo Chrastil.

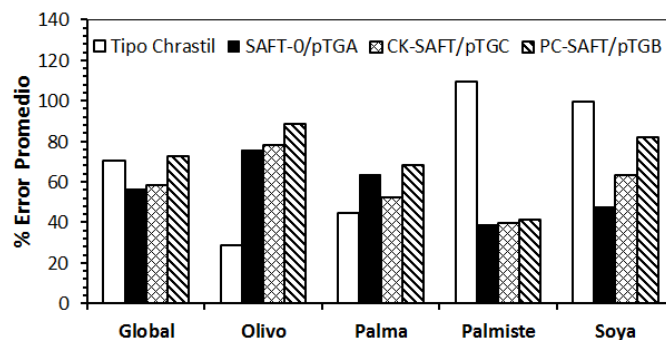


Figura 42: Comparación del error de los modelos tipo Chrastil con los mejores modelos pTG
Fuente: Elaboración propia

El modelo propuesto pTG permite predecir el equilibrio de fases de sistemas formados por aceites vegetales y CO_2SC , con una precisión que, en términos generales, es similar a la obtenida con los modelos empíricos tipo Chrastil.

La exactitud de la solubilidad calculada depende de los BIP: k_{ij} y l_{ij} , porque a través de ellos se busca que la EoS sea capaz de reproducir el efecto de las interacciones moleculares sobre el equilibrio de fases. En este trabajo se plantea un procedimiento para estimar los BIP del binario pseudocomponente-CO₂SC; sin embargo, un análisis del efecto de los valores de k_{ij} y l_{ij} en la predicción de la solubilidad indica que los valores estimados son la principal fuente de error.

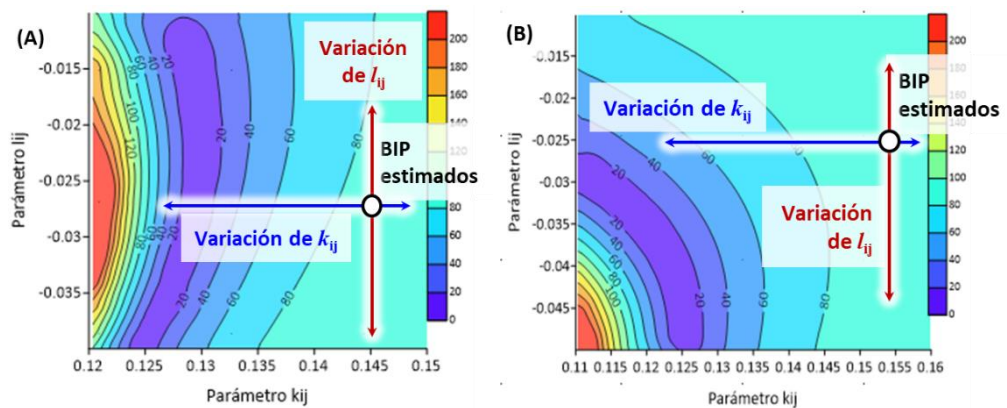


Figura 43: Efecto de los BIP sobre el error de la solubilidad calculada con SAFT-0 y el modelo pTG_A, aceite: A) de olivo a 40°C y 300 bar, B) de palma a 80°C y 220 bar
Fuente: Elaboración propia

Un análisis de sensibilidad realizado sobre aquellos datos del Anexo C, que tienen el mayor porcentaje error obtenido con el modelo SAFT-0 y pTG_A, indica que el efecto de k_{ij} es más significativo que del parámetro l_{ij} . En la Figura 43 se observa que variando solo l_{ij} no se asegura predecir la solubilidad; sin embargo, solo la variación de k_{ij} , manteniendo constante el valor de l_{ij} estimado, permite alcanzar el valor correcto de la solubilidad.

Se considera que la principal fuente de error en la predicción de la solubilidad radica en el valor estimado de k_{ij} . Al determinar los valores óptimos k_{ij} que

predicen las solubilidades experimentales de la Tabla 33, se observa que los k_{ij} estimados están sobrevalorados hasta 10%, y en algunos caso hasta 20%, como se observa en la Figura 44.

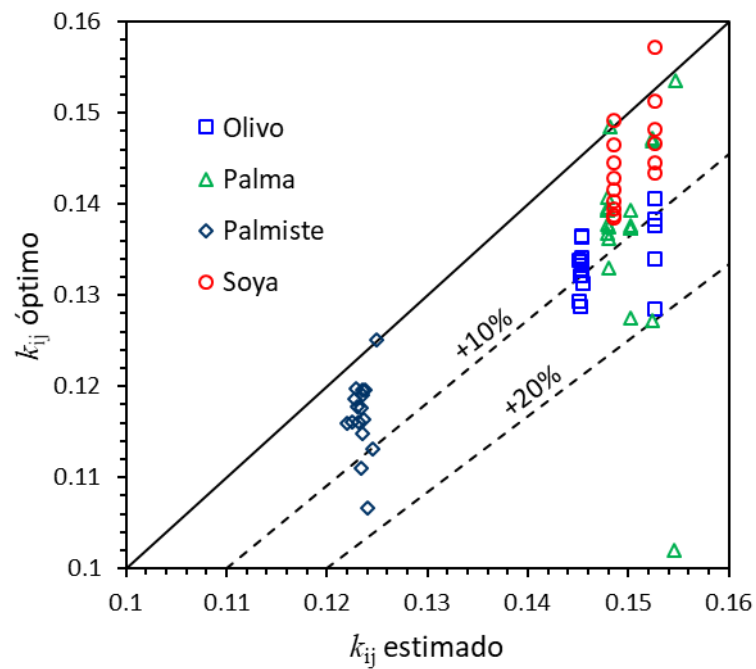


Figura 44: Sobrevaloración de los parámetros k_{ij} estimados para SAFT-0 y pTG_A
Fuente: Elaboración propia

4.3. Resultado de la Investigación

Sobre los resultados obtenidos, se establece que la EoS SAFT-0 junto al modelo pTG_A son los más apropiados para la predicción de la solubilidad del aceite vegetal en CO₂SC. El modelo se esquematiza en la Figura 45 y comprende los siguientes pasos:

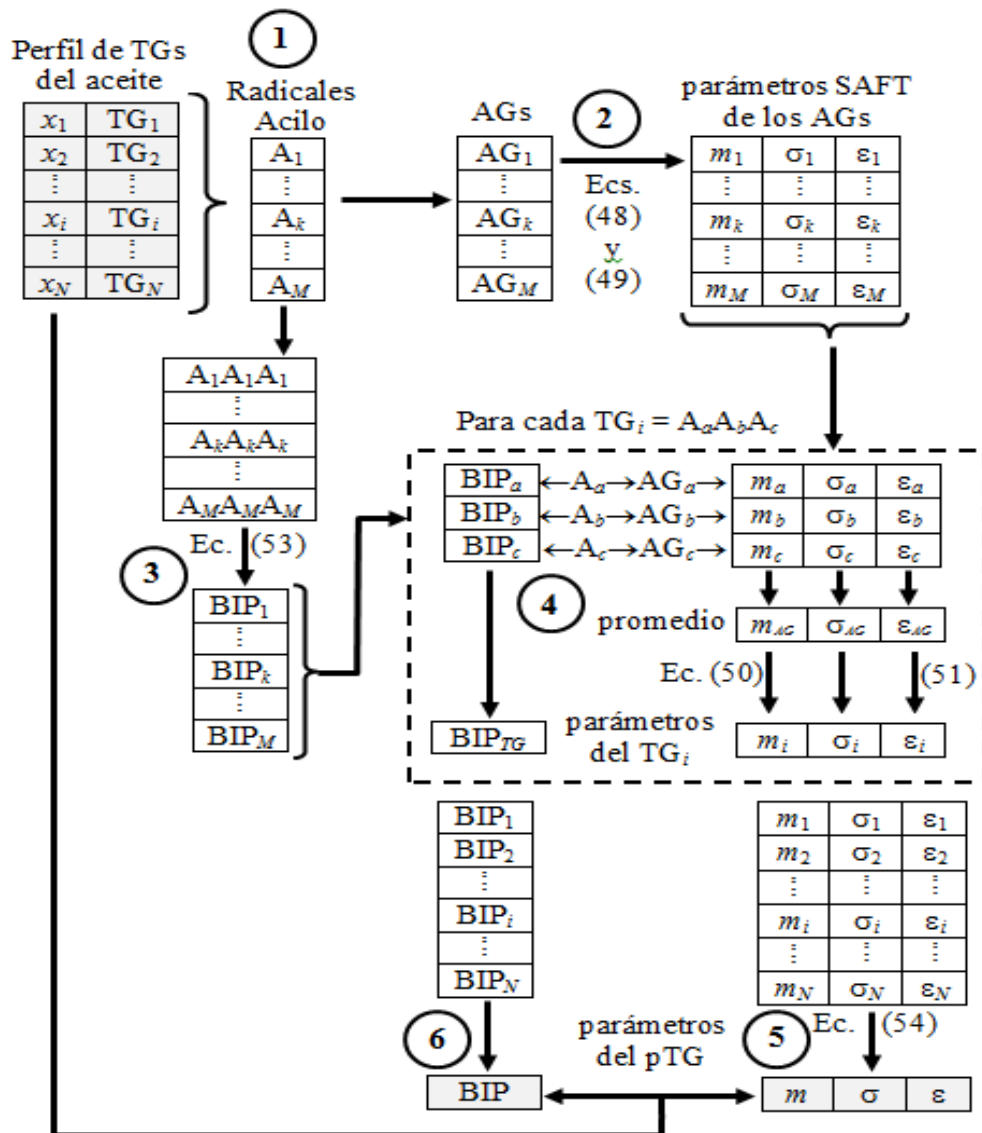


Figura 45: Cálculo de los parámetros usados en el modelo pTG_A
Fuente: Elaboración propia

- (1) A partir del perfil de TGs del aceite vegetal se identifican los radicales acilos presentes en el perfil.
- (2) De los radicales acilos, en la forma de AG, se calcula los parámetros SAFT de cada AG con las Ecs. (48) y (49).
- (3) De los radicales acilos, se construye todos los TG con radicales iguales, luego se calcula los BIPs con la Ec. (53).

- (4) Para cada TG del perfil, se identifican los 3 radicales acilos y sus parámetros SAFT obtenidos en (2). Luego se promedian. Con el promedio y las Ecs. (50) y (51) se estiman los parámetros SAFT del TG. Finalmente se identifican los BIP asociados a cada radical con los BIP obtenidos en (3) y se promedian para obtener el BIP del TG.
- (5) Los parámetros SAFT del pseudocomponente pTG se obtiene a partir de los parámetros de cada TG y la composición, mediante la Ec. (54).
- (6) Los BIPs del binario pTG-CO₂ se obtiene mediante un promedio ponderado de los BIPs de cada TG y su composición.

Con este modelo, la predicción de la solubilidad de cualquier aceite vegetal en CO₂SC es posible si se tiene el perfil de TGs y su respectiva composición. Por ejemplo, al calcular la solubilidad del aceite de canola con el modelo pTG_A y SAFT-0, usando el perfil de TGs proporcionado por Przybylski y Mag (2002) y luego comparando con las solubilidades experimentales reportadas por Fattoria, Bulley y Meisen (1988), se obtienen errores del 29% a 40°C, 22% a 55°C y 32% a 70°C (ver Figura 46). La dependencia que tiene el modelo propuesto con el perfil de TGs es una desventaja porque la mayoría de las caracterizaciones de los aceites vegetales se realizan en términos del perfil de AGs y no del perfil de TGs. Aunque existen procedimientos empíricos que aproximan el perfil de TGs a partir del perfil de AGs, como se indica en el ítem 2.2.3, las concentraciones que se obtienen con este procedimiento presentan errores muy grandes.

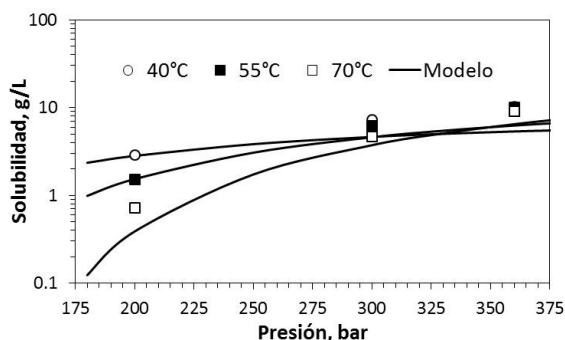


Figura 46: Solubilidad calculada del aceite de canola, a partir del modelo pTG_A y SAFT-0
Fuente: Elaboración propia

Sin embargo, el modelo pTG_A también se podría aplicar en aceites en donde solo se tenga su perfil de AGs. En la Figura 1 y la Figura 45 se observa que el objetivo del modelo propuesto es obtener los parámetros SAFT (m , σ y ε/k) del pseudocomponente pTG, que representan a todos los TGs que constituyen el aceite, así como los BIP (k_{ij} y l_{ij}) de la pareja pTG-CO₂.

Como se esquematiza en la Figura 47, primero se determina los parámetros SAFT de cada AG del perfil, con las Ecs. (48) y (49), para que junto a la composición de AGs y la Ec. (54) se estimen los parámetros SAFT del pseudocomponente pAG. Luego a partir del pseudocomponente pAG y las Ecs. (50) y (51) se estiman los parámetros SAFT del pseudocomponente pTG. Para los BIPs, se identifican los radicales acilos del perfil de AGs y con ellos se identifican los TG con radicales iguales; luego con la Ec. (53) se determinan sus respectivos BIPs; para finalmente promediarlos con la composición del perfil de AGs.

Los parámetros SAFT y los BIPs calculados de esta manera son una aproximación a los valores que se obtendrían con el procedimiento descrito en la Figura 45; por tanto, esta alternativa debe emplearse solo en ausencia del perfil

de TGs. Cuando se comparan los parámetros obtenidos a partir del perfil de TGs (Figura 45) con los obtenidos a partir del perfil de AGs (Figura 47), para los aceites usados en el presente trabajo, se observa que el último es una buena aproximación, salvo en el parámetro ε/k en donde hay una diferencia importante (ver Figura 48). Al comparar los BIPs se obtiene un promedio diferente entre 0,2% a 1,7% para el k_{ij} , y entre 0,5% y 9,1% para el l_{ij} . En la Figura 49 se muestra los BIPs obtenidos a partir de ambos perfiles para el aceite de olivo y de palma, a diferentes temperaturas.

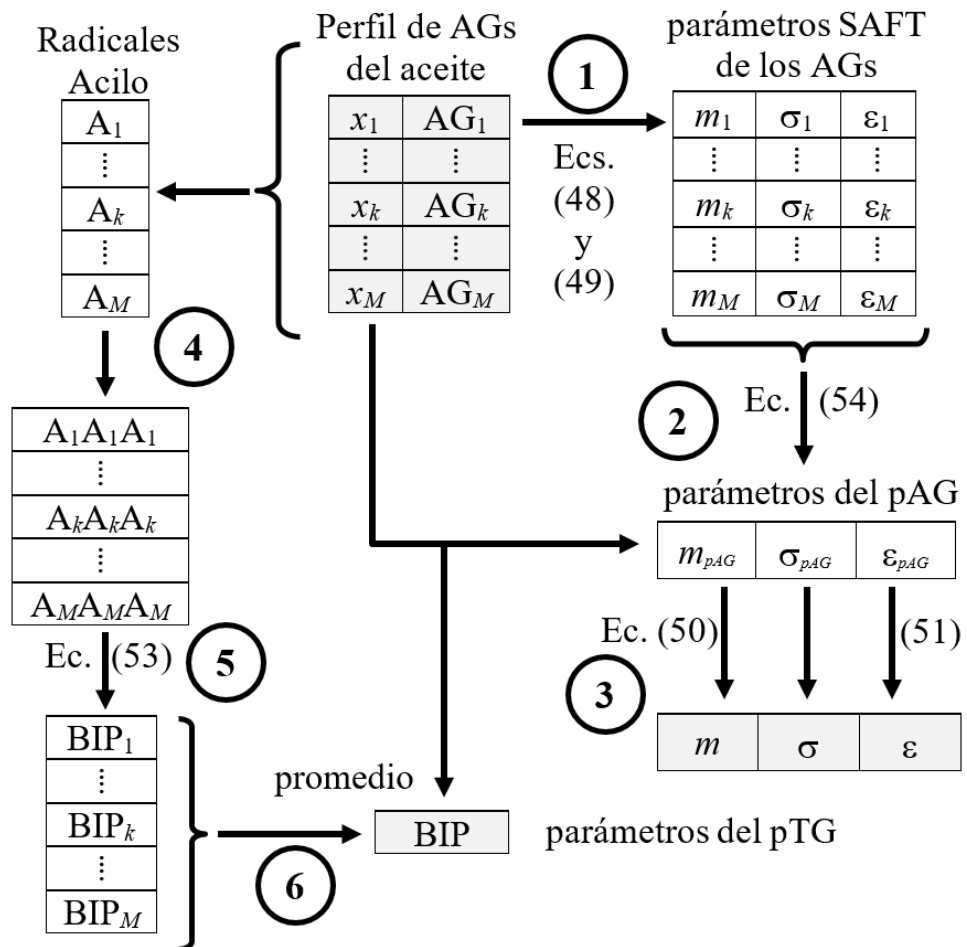


Figura 47: Aproximación de los parámetros del modelo pTG_A a partir del perfil de AGs
Fuente: Elaboración propia

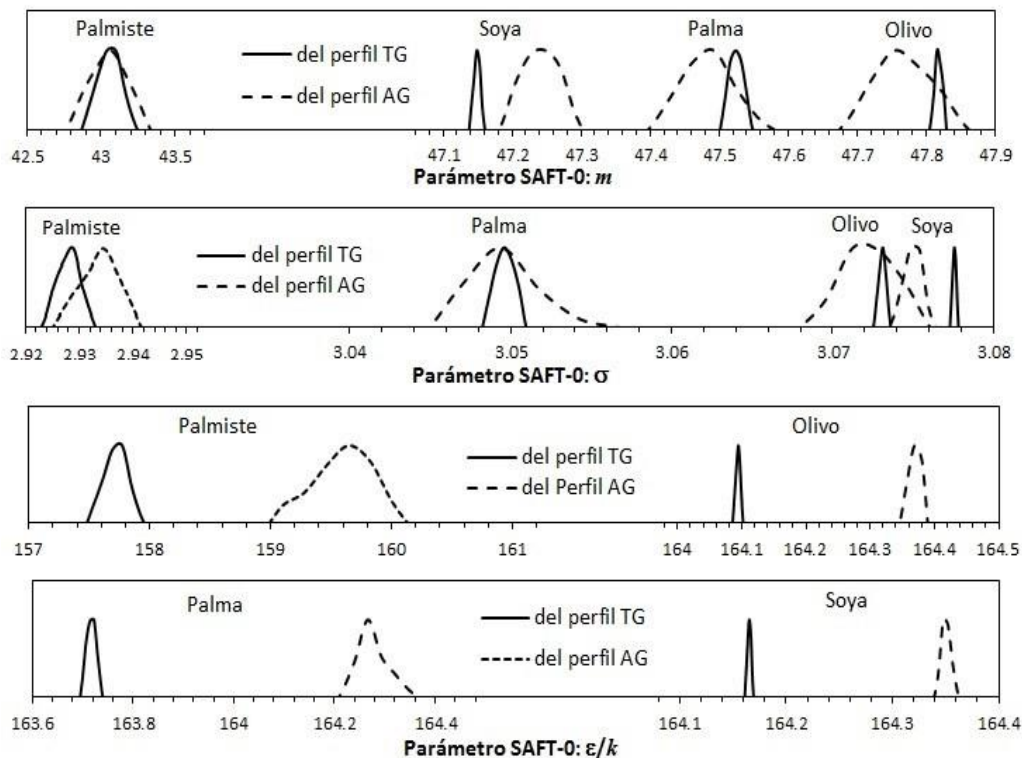


Figura 48: Parámetros SAFT más probables estimados a partir de perfiles de TGs y AGs
Fuente: Elaboración propia

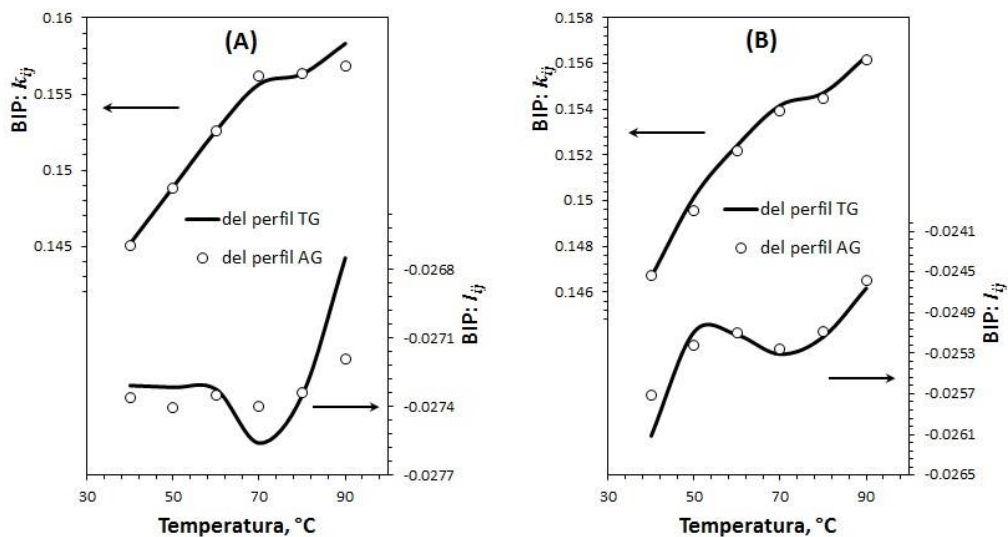


Figura 49: BIPs estimados a partir de perfiles de TGs y AGs: A) olivo, B) palma
Fuente: Elaboración propia

Si se utilizan los perfiles de AGs en la determinación de los parámetros del modelo pTGA en lugar de los perfiles de TGs (como se ha realizado en el desarrollo del trabajo), junto a la EoS SAFT-0, se obtienen errores promedios un poco mayores a los indicados en la Tabla 43: 60,8% versus 56,3%.

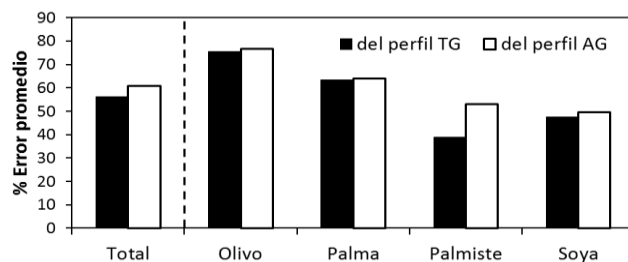


Figura 50: Errores promedio de la solubilidad calculada, a partir de diferentes tipos de perfiles
Fuente: Elaboración propia

La Figura 50 indica que estimar los parámetros SAFT y los BIPs a partir del perfil de AGs es una alternativa ante la ausencia del perfil de TGs del aceite vegetal. Por ejemplo, Sheppard, Iverson y Weihrauch (1978) presentan la composición del aceite de colza en términos del: aA, aS, aP, aO, aPo, aLi y aLn, mientras que Klein y Schulz (1989) presentan datos experimentales de las composiciones en equilibrio del aceite de colza y CO₂SC. Las predicciones obtenidas con el modelo pTGA y la EoS SAFT-0 se presentan en la Figura 51. De esta manera, el modelo propuesto pTGA, junto a la EoS SAFT-0 puede emplearse para predecir el equilibrio de fases, y por tanto la solubilidad de un aceite vegetal en CO₂SC. En la Figura 52 se presentan los resultados obtenidos para el sistema aceite de girasol y CO₂SC usando el modelo propuesto pTGA y la EoS SAFT-0, a diferentes temperaturas.

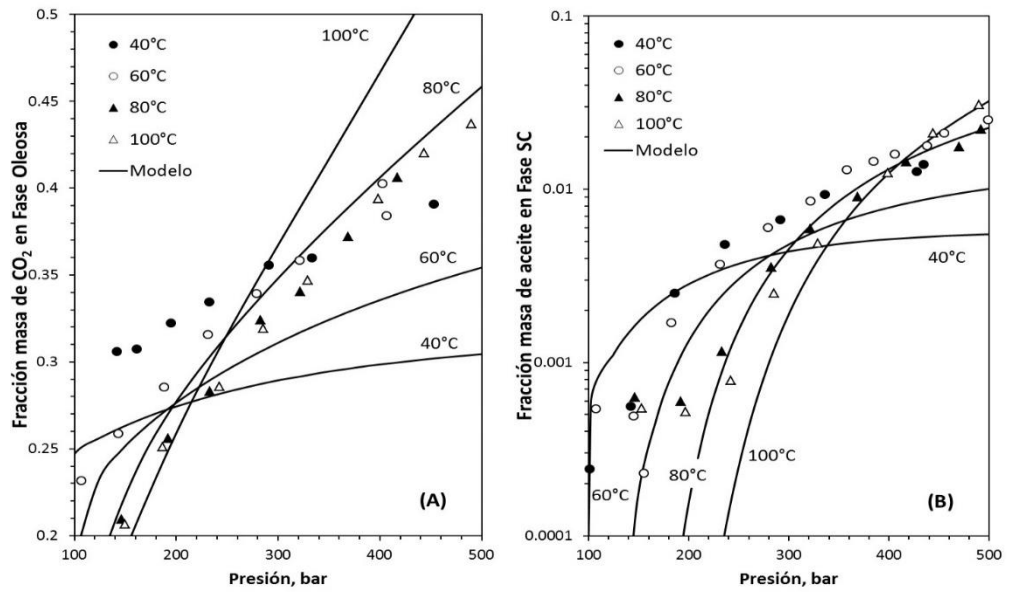


Figura 51: Equilibrio de fases experimental y calculado, del aceite de colza en CO₂SC: A) Fase Oleosa, B) Fase Supercrítica
Fuente: Elaboración propia

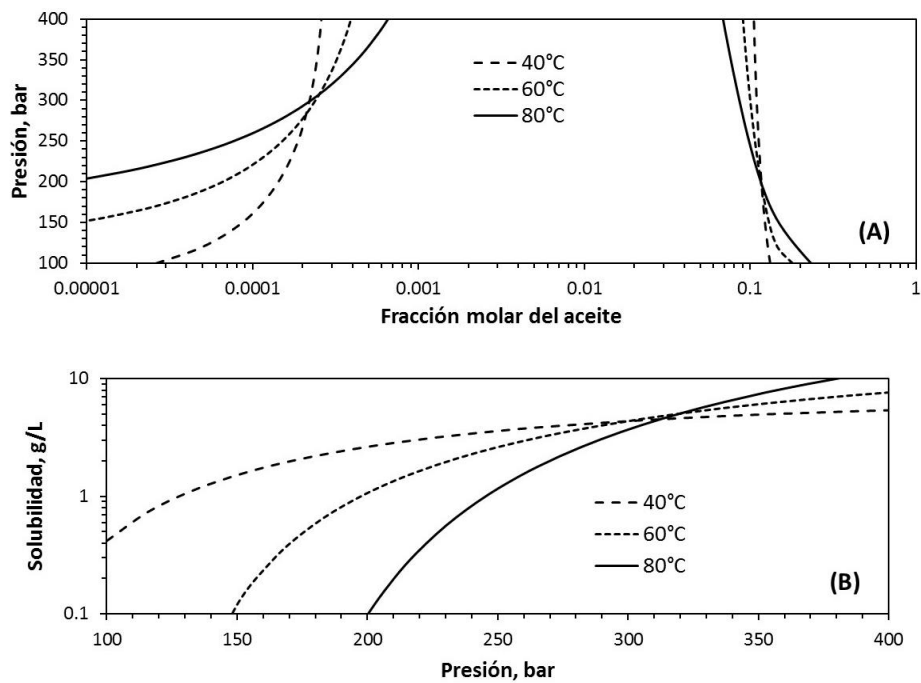


Figura 52: Predicción del sistema aceite de girasol y CO₂SC, a partir del modelo pTGA y SAFT-0: A) Región de equilibrio, B) Solubilidad
Fuente: Elaboración propia

Otro aspecto importante producto del modelamiento es la predicción de la cantidad de CO₂ que se disuelve en el aceite, es decir la composición de la fase oleosa. Aunque este aspecto no es abordado en el estudio de la extracción supercrítica, resulta importante en el diseño del proceso de extracción a nivel industrial, para fines de inventario o en el balance de materia a gran escala.

CONCLUSIONES

1. En este trabajo se utilizan tres ecuaciones de estado: SAFT-0, CK-SAFT y PC-SAFT; y para cada una de ellas se determinó los parámetros: m , σ y ε/k , de los ácidos grasos más representativos en los aceites vegetales mediante el ajuste de datos experimentales, obteniéndose errores entre 5,5% y 8,1% para la presión de vapor, y 0,5% y 2,9% para la densidad líquida. Estos parámetros se generalizaron en función al número de átomos de carbono y el número de enlaces dobles del ácido graso. Por tanto, se propone un modelo para estimar los parámetros SAFT de cualquier ácido graso.
2. Se proponen dos maneras de modelar un triglicérido como una cadena de esferas: en el modelo TGA, se mantiene el parámetro σ del radical acilo representativo y se determina los otros dos parámetros, obteniéndose errores del 18,8% al 28,8% para la presión de vapor, y 0,8% al 8,8% para la densidad líquida. En el modelo TGB, se especifica el parámetro m a partir del radical acilo representativo y se

determina σ y ε/k , obteniéndose errores del 3,5% al 7,5% para la presión de vapor, y 0,4% al 2% para la densidad líquida. Los parámetros m y ε/k , del modelo TG_A , y los parámetros σ y ε/k , del modelo TG_B , se generalizaron en función a los parámetros del ácido graso representativo del triglicérido; de tal manera que estos dos modelos permiten estimar los parámetros SAFT de cualquier triglicérido. Además, se determinó los parámetros específicos para cada triglicérido de radicales acilos iguales (modelo TG_C), alcanzando errores del 0,6% al 1,7% para la presión de vapor, y 0,3% al 4,7% para la densidad del líquido.

3. Se determinó los parámetros de interacción binaria, BIP: k_{ij} y l_{ij} , de las parejas AG-CO₂ y TG-CO₂, para cada EoS SAFT, mediante el ajuste de datos experimentales de composición de equilibrios de fases. Los BIPs se generalizaron en función a la temperatura. Por tanto, se propone un modelo para estimar los BIPs de cualquier binario con CO₂.
4. Se ensayó el cálculo de la solubilidad de cuatro aceites vegetales en CO₂SC usando cuatro modelos, denominados: pAG, pTG_A, pTG_B y pTG_C; en todos los casos el aceite, que es una mezcla multicomponente, se redujo a un solo pseudocomponente. De los cuatro modelos, el pAG genera solubilidades con un alto error, mientras que los otros tres producen errores estadísticamente similares. La EoS SAFT-0 presenta el menor error con el modelo pTG_A, mientras que la EoS CK-SAFT lo hace con pTG_C, y la EoS PC-SAFT con pTG_B. En estos tres casos, el error obtenido es similar al que se obtiene con los modelos empíricos tipo

Chrastil. Se establece que el modelo más apropiado para predecir el equilibrio de fases es la EoS SAFT-0 con el modelo propuesto pTG_A.

5. El modelo pTG_A requiere del perfil de triglicéridos del aceite vegetal, y sus concentraciones, para determinar los parámetros del pseudocomponente; sin embargo, adicionalmente se propone un mecanismo por el cual se puede aproximar estos parámetros a partir del perfil de ácidos grasos característico del aceite.

RECOMENDACIONES

1. Nuevos modelos SAFT se desarrollan con el fin de mejorar la representación termodinámica de los equilibrios de fases, es por ello la necesidad de ampliar el estudio a otras ecuaciones de estado tipo SAFT como: VR-SAFT-0, soft-SAFT, etc.; incluso aquellas modificaciones que involucran los modelos sobrecruzados en las proximidades del punto crítico.
2. El uso de co-solvente polares en los procesos de extracción supercrítica es un aspecto que empieza a ganar importancia; por tanto, se recomienda ampliar el estudio incluyendo el efecto del componente polar. Esto significa determinar los parámetros SAFT relacionados con los efectos de asociación.

NOMENCLATURA

a^{res} , a^{seg} , a^{cad} , a^{asoc} : Energía residual adimensional de Helmholtz del sistema, de contribución de segmentos, de formación de cadena, y de asociación entre cadenas, respectivamente.

a^{hs} , a^{dhs} , a^{dcad} : Energía adimensional de Helmholtz para el conjunto de segmentos como esferas rígidas, de dispersión entre esferas rígidas, y de dispersión entre cadenas, respectivamente.

a_0^{hs} , a_0^{dhs} : Energía adimensional de Helmholtz para un segmento como esfera rígida, y de dispersión entre esferas rígidas, respectivamente.

d_{ii} , d_{ij} : Diámetro o distancia intersegmentos efectiva del componente i , y del pseudocomponente ij .

DM : Distribución media de la concentración de un componente.

D_{mw} : Constantes universales de Chen y Kreglewski.

FO : Función objetivo.

g_{ii}^{hs} , g_{ij}^{hs} : Función de distribución radial entre sitios de segmentos (esferas rígidas, hs) del mismo compuesto, y de compuestos diferentes, respectivamente.

k , K_i : Constante de Boltzmann, constante de equilibrio químico del componente i , respectivamente.

m_i : Número de segmentos por cadena del componente i .
 M_i : Número de sitios de asociación por cada cadena i , masa molar del componente i .
 n_C : Número de átomos de carbono.
 N : Número de componentes.
 N_A : Número de Avogadro.
 p, \mathbf{p} : Parámetro, vector de parámetros a ajustar, respectivamente.
 P : Presión.
 R : Constante universal de los gases ideales.
 T : Temperatura.
 w_i : Fracción masa del componente i .
 x_i : Fracción molar del componente i , según el caso representa la fase oleosa.
 X^{A_i} : Fracción molar de cadenas i no asociados en el sitio A_i .
 y_i : Fracción molar del componente i de la fase supercrítica
 z, z_i : Factor de compresibilidad, fracción molar global del componente i , respectivamente.
 α : Fracción molar de la fase oleosa.
 β : Vector de parámetros
 $\Delta^{A_i A_j}$: Fuerza de asociación entre un sitio de la cadena i y otro de la cadena j .
 $\varepsilon^{A_i A_j}$: Energía de asociación entre un sitio de la cadena i y otro de la cadena j .
 ε : Energía de dispersión entre segmentos.
 η : Densidad reducida
 φ_i : Coeficiente de fugacidad del componente i .
 $\kappa^{A_i A_j}$: Volumen de asociación entre un sitio de la cadena i y otro de la cadena j .
 $\rho, \rho_{lim}, \rho_{inf}$: Densidad molar, densidad molar límite, y de inflexión, respectivamente.
 σ : Diámetro o distancia intersegmentos en donde el potencial intermolecular es cero.
 ζ, ζ_k : Funciones de densidad.

GLOSARIO

AG: Ácido graso

BIP: Parámetro de Interacción Binaria (*Binary Interaction Parameter*)

CO₂SC: Dióxido de carbono supercrítico

EoS: Ecuación de Estado (*Equation of State*)

LJ: Lennard-Jones

CK-SAFT: ecuación de estado basada en la Teoría Estadística de Fluidos Asociados usando datos de Chen y Kreglewski

FO: Función Objetivo

pAG: Modelo pseudoácido graso

pTG: Modelo pseudotriglicérido

PC-SAFT: Teoría Estadística de Fluidos Asociados con Cadenas Perturbadas (*Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory*)

SAFT: Teoría Estadística de Fluidos Asociados (*Statistical Associating Fluid Theory*)

SAFT-0: Teoría Estadística de Fluidos Asociados original

TG: Triglicérido

TPT1: Teoría de Perturbación Termodinámica de primer orden

REFERENCIAS

- ADACHI, Y. y LU, B.C.-Y., 1983. Supercritical fluid extraction with carbon dioxide and ethylene. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 14, pp. 147-156. ISSN 0378-3812. DOI 10.1016/0378-3812(83)80120-4.
- AL-DARMAKI, N., LU, T., AL-DURI, B., HARRIS, J.B., FAVRE, T.L.F., BHAGGAN, K. y SANTOS, R.C.D., 2011. Solubility measurements and analysis of binary, ternary and quaternary systems of palm olein, squalene and oleic acid in supercritical carbon dioxide. *Separation and Purification Technology*, vol. 83, no. 1, pp. 189-195. ISSN 1383-5866. DOI 10.1016/j.seppur.2011.09.043.
- ALBERT, O., 1938. Viscosity measurements on homologous ester series with special regard to the relations of Thorpe and Roger. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 182A, pp. 421-429. ISSN 2196-7156. DOI 10.1515/zpch-1938-18248.
- ALDER, B.J., YOUNG, D.A. y MARK, M.A., 1972. Studies in Molecular Dynamics. X. Corrections to the Augmented van der Waals Theory for the Square Well Fluid. *Journal of Chemical Physics*, vol. 56, no. 6, pp. 3013-3029. ISSN 0021-9606. DOI 10.1063/1.1677637.
- ARCE, P., LOYOLA, W., AZNAR, M. y VALDERRAMA, J., 2005. Estudio del Comportamiento del Equilibrio de Fases de Sistemas que Contienen CO₂ Supercrítico y Componentes Presentes en Productos Naturales Usando Ecuaciones de Estado Cúbicas (PR) y No Cúbicas (PC-SAFT). *XXI Congreso Interamericano de Ingeniería Química*. Lima: Confederación Interamericana de Ingeniería Química, pp. 1-12.
- ASHOUR, I. y HAMMAN, H., 1993. Equilibrium Solubility of Pure Mono-, Di-, and Trilaurin in supercritical carbon dioxide - Experimental Measurements and Model Prediction. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 6, no. 1, pp. 3-8. ISSN 0896-8449. DOI 10.1016/0896-8446(93)90003-G.
- ASPENTECH, 2014. *Aspen Plus*. 2014. S.I.: Aspen Technology, Inc. 8.8.
- AUGELLETTI, R., FRATTARI, S., GIRONI, F. y GUERANI, W., 2016. Phase equilibria and thermodynamic modeling of systems CO₂-Bergamot oil and CO₂-Linalyl acetate. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 116, pp. 1-9. ISSN 0896-8446. DOI 10.1016/j.supflu.2016.04.016.
- BAMBERGER, T., ERICKSON, J.C., COONEY, C.L. y KUMAR, S.K., 1988. Measurement and Model Prediction of Solubilities of Pure Fatty Acids, Pure Triglycerides, and Mixtures of Triglycerides in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 33, no. 3, pp. 327-333. ISSN 1520-5134. DOI 10.1021/je00053a029.
- BANIPAL, T.S., GARG, S.K. y AHLUWALIA, J.C., 1992. Densities of some higher alkan-1-oic acids at temperatures from 343.15 K to 373.15 K and at pressures up to 9 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 24, no. 7, pp. 729-735. ISSN 1096-3626. DOI 10.1016/S0021-9614(05)80080-1.
- BARTLE, K.D., CLIFFORD, A.A. y SHILSTONE, G.F., 1992. Estimation of solubilities in supercritical carbon dioxide: A correlation for the peng-robinson interaction parameters. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 5, no. 3, pp. 220-225. ISSN 0896-8446. DOI 10.1016/0896-8446(92)90011-8.
- BERCHLESI, G., BERCHLESI, M.A. y GLOIA-LOBBLA, G., 1981. Density and Viscosity in the Binary System Octadecanoic Acid-Hexanedioic Acid. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 26, no. 1, pp. 20-22. ISSN 1520-5134. DOI 10.1021/je00023a009.
- BERNARDO-GIL, G., ESQUÍVEL, M. y RIBEIRO, A., 1990. Densities and Refractive Indices of Pure Organic Acids as a Function of Temperature. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 35, no. 2, pp. 202-204. ISSN 1520-5134. DOI 10.1021/je00060a032.
- BERNARDO-GIL, M.G., CASQUILHO, M., ESQUÍVEL, M.M. y RIBEIRO, M.A., 2009. Supercritical fluid extraction of fig leaf gourd seeds oil: Fatty acids composition and extraction kinetics. En: estudio exSC de aceite de semilla de calabaza, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 49, pp. 32-36. ISSN 0896-8449. DOI

10.1016/j.supflu.2008.12.004.

- BHARATH, R., INOMATA, H., ADSCHIRI, T. y ARAI, K., 1992. Phase equilibrium study for the separation and fractionation of fatty oil components using supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 81, pp. 307-320. ISSN 0378-3812. DOI 10.1016/0378-3812(92)85159-6.
- BHARATH, R., YAMANE, S., INOMATA, H., ADSCHIRI, T. y ARAI, K., 1993. Phase equilibria of supercritical CO₂ - fatty oil component binary systems. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 83, no. C, pp. 183-192. ISSN 0378-3812. DOI 10.1016/0378-3812(93)87021-R.
- BOSKOU, D., BLEKAS, G. y TSIMIDOU, M., 2006. Olive oil composition. En: D. BOSKOU (ed.), *Olive Oil: Chemistry and Technology*. 2da. Illinois: AOCS Press, pp. 41-72. ISBN 9781893997882.
- BRANDT, L., ELIZALDE-SOLIS, O., GALICIA-LUNA, L.A. y GMEHLING, J., 2010. Solubility and density measurements of palmitic acid in supercritical carbon dioxide+alcohol mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 289, no. 1, pp. 72-79. ISSN 0378-3812. DOI 10.1016/j.fluid.2009.11.007.
- BRUNETTI, L., DAGHETTA, A., FEDELI, E., KIKIC, I. y ZANDERIGHI, L., 1989. Deacidification of Olive Oils by Supercritical Carbon Dioxide. En: comportamiento de la solubilidad en la desacidificación aceite de oliva, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 66, no. 2, pp. 209-217. ISSN 0003-021X. DOI 10.1007/BF02546062.
- CALVO, M., 2019. Principales grasas comestibles. *Bioquímica de los Alimentos* [en línea]. [Consulta: 20 septiembre 2008]. Disponible en: <http://milksci.unizar.es/bioquimica/temas/lipidos/vegcomunes.html>.
- CHAPMAN, W.G., GUBBINS, K.E., JACKSON, G. y RADOSZ, M., 1989. SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 52, pp. 31-38. ISSN 0378-3812. DOI 10.1016/0378-3812(89)80308-5.
- CHAPMAN, W.G., GUBBINS, K.E., JACKSON, G. y RADOSZ, M., 1990. New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 29, no. 8, pp. 1709-1721. ISSN 0888-5885. DOI 10.1021/ie00104a021.
- CHAPMAN, W.G., JACKSON, G. y GUBBINS, K., 1988. Phase equilibria of associating fluids. Chain Molecules with Multiple Bonding Sites. *Molecular Physics*, vol. 65, no. 5, pp. 1057-1079. ISSN 1362-3028. DOI 10.1080/00268978800101601.
- CHEN, C.-C., CHANG, C.-M. y YANG, P.-W., 2000. Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with linoleic acid, [α]-tocopherol and triolein at elevated pressures. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 175, no. 1-2, pp. 107-115. ISSN 0378-3812. DOI 10.1016/S0378-3812(00)00442-8.
- CHEN, S.S. y KREGLEWSKI, A., 1977. Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids. I. Pure Fluids. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 81, no. 10, pp. 1048-1052. ISSN 0005-9021. DOI 10.1002/bbpc.19770811037.
- CHO, Y.-S., YANG, H., CHOI, B.-O., KANG, J.-W. y LEE, C.-S., 1993. Solubilities of Stearic Acid, Palmitic Acid, Myristic Acid and Their Binary Mixtures in Supercritical Carbon Dioxide. *Hwahak Konghak*, vol. 31, no. 3, pp. 352-360. ISSN 0304-128X.
- CHRASIL, J., 1982. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 86, no. 5, pp. 3016-3021. ISSN 0021-9606. DOI 10.1021/j100212a041.
- CONIGLIO, L., KNUDSEN, K. y GANI, R., 1995. Model Prediction of Supercritical Fluid-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide and Fish Oil Related Compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 34, no. 7, pp. 2473-2484. ISSN 0888-5885. DOI 10.1021/ie00046a032.
- COTTERMAN, R.L., SCHWARZ, B.J. y PRAUSNITZ, J.M., 1986. Molecular thermodynamics for fluids at low and high densities: 1. pure fluids containing small or large molecules. *AIChE Journal*, vol. 32, no. 11, pp. 1787-1798. ISSN 1547-5905. DOI 10.1002/aic.690321104.
- DÁVILA, D.C. y ZANABRIA, Y.D., 2013. Extracción de aceite de las semillas de plukenetia volubilis Sacha Inchi rico en ácido linoleico, linoleico y oleico por fluidos supercríticos. En: estudio exSC sacha inchi, *II Encuentro de Investigadores Ambientales*. Arequipa: s.n., pp. 1-6.
- DE AGUIAR, A.C., DOS SANTOS, P., VIGANÓ, J., SCHUELTER, J., VISENTAINER, J. V. y MARTÍNEZ, J., 2016. Supercritical CO₂ extraction of cumbaru oil (*Dipteryx alata* Vogel) assisted by ultrasound: Global yield, kinetics and fatty acid composition. En: estudio exSC de cumbaru, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 107, pp. 75-83. ISSN 0896-8446. DOI 10.1016/j.supflu.2015.08.018.
- DE KRUIF, C.G., SCHAAKE, R.C., VAN MILTENBURG, J.C., VAN DER KLAUW, K. y BLOK, J.G., 1982. Thermodynamic properties of the normal alkanic acids III. Enthalpies of vaporization and vapour pressures of 13 normal alkanic acids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 14, no. 8, pp. 791-798. ISSN 1096-3626. DOI 10.1016/0021-9614(82)90176-8.
- DE LUCAS, A., GRACIA, I., RINCÓN, J. y GARCIA, M.T., 2007. Solubility Determination and Model Prediction of Olive Husk Oil in Supercritical Carbon Dioxide and Cosolvents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, no. 1, pp. 5061-5066. ISSN 0888-5885. DOI 10.1021/ie061153j.

- DE LUCAS, A., RINCÓN, J. y GRACIA, I., 2002. Influence of operating variables on yield and quality parameters of olive husk oil extracted with supercritical carbon dioxide. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 79, no. 3, pp. 237-243. ISSN 0003-021X. DOI 10.1007/s11746-002-0467-9.
- DEITERS, U.K. y KRASKA, T., 2012. *High-pressure fluid phase equilibria*. S.I.: Elsevier B.V. ISBN 9780444563477.
- DEL VALLE, J.M. y AGUILERA, J.M., 1988. An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 27, no. 4, pp. 1551-1553. ISSN 0888-5885. DOI 10.1021/ie00080a036.
- DEL VALLE, J.M., DE LA FUENTE, J.C. y UQUICHE, E., 2012. A refined equation for predicting the solubility of vegetable oils in high-pressure CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 67, pp. 60-70. ISSN 0896-8446. DOI 10.1016/j.supflu.2012.02.004.
- DICKINSON, E., MCLURE, I.A. y AL-NAKASH, A., 1980. Equation of state of glycerol trioleate. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 12, no. 4, pp. 349-354. ISSN 1096-3626. DOI 10.1016/0021-9614(80)90147-0.
- DO PRADO, I.M., GIUFRIDA, W.M., ALVAREZ, V.H., CABRAL, V.F., QUISPE-CONDORI, S., SALDAÑA, M.D.A. y CARDOZO-FILHO, L., 2011. Phase equilibrium measurements of sacha inchi oil (*Plukenetia volubilis*) and CO₂ at high pressures. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 88, no. 8, pp. 1263-1269. ISSN 0003-021X. DOI 10.1007/s11746-011-1786-z.
- DORINSON, A., MCCORKLE, M.R. y RALSTON, A.W., 1942. Refractive Indices and Densities of Normal Saturated Fatty Acids in the Liquid State. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 64, no. 12, pp. 2739-2741. ISSN 0002-7863. DOI 10.1021/ja01264a004.
- EDULJEE, G.H. y BOYES, A.P., 1980. Viscosity of some binary liquid mixtures of oleic acid and triolein with selected solvents. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 25, no. 3, pp. 249-252. ISSN 1520-5134. DOI 10.1021/je60086a007.
- EIJKMAN, M.J., 1893. Refractometric Research. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, vol. 12, no. 6-7, pp. 157-197. ISSN 0165-0513. DOI 10.1002/recl.18930120604.
- ELIZALDE-SOLIS, O. y GALICIA-LUNA, L.A., 2011. New apparatus for solubility measurements of solids in carbon dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 1, pp. 207-212. ISSN 0888-5885. DOI 10.1021/ie1009537.
- ERTAS, H., SENYAY, D. y YESIL-CELIK TAS, O., 2011. Effects of Supercritical Fluid Extraction Parameters on Unsaturated Fatty Acid Yields of Pistacia terebinthus Berries. En: estudio exSC bayas, condiciones de operac. comparacion con soxhlet, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 88, pp. 1061-1069. ISSN 0003-021X. DOI 10.1007/s11746-010-1753-0.
- ESQUÍVEL, M., 1993. El uso de fluidos supercríticos en la industria de aceites alimentarios. En: estudio exSC del aceite de orujo, *Grasas y Aceites*, vol. 44, no. 1, pp. 1-5. ISSN 0017-3495. DOI 10.3989/gya.1993.v44.i1.1112.
- ESQUÍVEL, M. y BERNARDO-GIL, G., 1993. Extraction of olive husk oil with compressed carbon dioxide. En: estudio exSC de aceite de orujo, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 6, no. 2, pp. 91-94. ISSN 0896-8449. DOI 10.1016/0896-8446(93)90023-Q.
- EXARCHOS, N.C., TASIOULA-MARGARI, M. y DEMETROPOULOS, I.N., 1995. Viscosities and Densities of Dilute Solutions of Glycerol Trioleate + Octane, + p-Xylene, + Toluene, and + Chloroform. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 40, no. 3, pp. 567-571. ISSN 1520-5134. DOI 10.1021/je00019a005.
- FATTORIA, M., BULLEY, N.R. y MEISEN, A., 1988. Carbon dioxide extraction of canola seed: Oil solubility and effect of seed treatment. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 65, no. 6, pp. 968-974. ISSN 0003-021X. DOI 10.1007/BF02544522.
- FERNÁNDEZ-RONCO, M.P., CISMONTI, M., GRACIA, I., DE LUCAS, A. y RODRÍGUEZ, J.F., 2010. High-pressure phase equilibria of binary and ternary mixtures of carbon dioxide, triglycerides and free fatty acids: Measurement and modeling with the GC-EOS. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 295, no. 1, pp. 1-8. ISSN 0378-3812. DOI 10.1016/j.fluid.2010.03.016.
- FERREIRA, F.M., RAMOS, L.P., NDIAYE, P.M. y CORAZZA, M.L., 2011. Phase behavior of (CO₂+methanol+lauric acid) system. *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 43, no. 7, pp. 1074-1082. ISSN 0021-9614. DOI 10.1016/j.jct.2011.02.017.
- FORTUNATTI, M., SÁNCHEZ, F.A. y PEREDA, S., 2018. Equilibrium in pressurized systems. En: C. GAMBINI (ed.), *Thermodynamics of phase equilibria in food engineering*. S.I.: Elsevier, pp. 682. ISBN 978-0-12-811556-5.
- FRENKEL, M., HONG, X., DONG, Q., YAN, X. y CHIRICO, R.D., 2002. *Thermodynamic properties of organic compounds and their mixtures. Subvolume I*. S.I.: Springer. ISBN 3540428836.
- FRIEDRICH, J.P. y PRYDE, E.H., 1984. Supercritical CO₂ extraction of lipid-bearing materials and characterization of the products. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 61, no. 2, pp. 223-228. ISSN 0003-021X. DOI 10.1007/BF02678773.
- FU, Y.-H. y SANDLER, S.I., 1995. A Simplified SAFT Equation of State for Associating Compounds and Mixtures.

- Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 34, no. 5, pp. 1897-1909. ISSN 0888-5885. DOI 10.1021/ie00044a042.
- FUENTES, M., MIGUEL, C., RANALLI, A., FRANCO, M.N., MARTÍNEZ, M. y MARTÍN-VERTEDOR, D., 2015. Chemical composition and sensory evaluation of virgin olive oils from “Morisca” and “Carrasqueña” olive varieties. En: *componentes en la aceituna, Grasas y Aceites*, vol. 66, no. 1, pp. 1-16. ISSN 0017-3495. DOI 10.3989/gya.0702142.
- GAÑAN, N., HEGEL, P., PEREDA, S. y BRIGNOLE, E.A., 2015. High pressure phase equilibrium engineering. En: T. FORNARI y R.P. STATEVA (eds.), *High pressure fluid technology for green food processing*. S.I.: Springer, pp. 521. ISBN 9783319106106.
- GAO, F., YANG, S. y BIRCH, J., 2016. Physicochemical characteristics, fatty acid positional distribution and triglyceride composition in oil extracted from carrot seeds using supercritical CO₂. *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 45, pp. 26-33. ISSN 0889-1575. DOI 10.1016/j.jfca.2015.09.004.
- GARCÍA, J.M., 2013. *Termodinámica estadística de fluidos moleculares y sus interfases*. S.I.: Universidad Complutense de Madrid.
- GARLAPATI, C. y MADRAS, G., 2008. Solubilities of Hexadecanoic and Octadecanoic Acids in Supercritical CO₂ With and Without Cosolvents. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 53, pp. 2913-2917. ISSN 1520-5134. DOI 10.1021/jc8007149.
- GARLAPATI, C. y MADRAS, G., 2010. Solubilities of palmitic and stearic fatty acids in supercritical carbon dioxide. *Journal of Chemical Thermodynamics* [en línea], vol. 42, no. 2, pp. 193-197. ISSN 0021-9614. DOI 10.1016/j.jct.2009.08.001. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2009.08.001>.
- GEERDTS, I., 2005. *Extraction of olive oil with supercritical carbon dioxide*. S.I.: North-West University.
- GLIŠIĆ, S., MONTOYA, O., ORLOVIĆ, A. y SKALA, D., 2007. Vapor-liquid equilibria of triglycerides-methanol mixtures and their influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol. *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 72, no. 1, pp. 13-27. ISSN 0352-5139. DOI 10.2298/JSC0701013G.
- GONÇALVES, M., VASCONCELOS, A.M.P., GOMES DE AZEVEDO, E.J.S., CHAVES DAS NEVES, H.J. y NUNES DA PONTE, M., 1991. On the application of supercritical fluid extraction to the deacidification of olive oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 68, no. 7, pp. 474-480. ISSN 0003-021X. DOI 10.1007/BF02663816.
- GORDILLO, D., PEREYRA, C. y MARTÍNEZ, E.J., 2004. Supercritical Fluid–Solid Phase Equilibria Calculations by Cubic Equations of State and Empirical Equations: Application to the Palmitic Acid+Carbon Dioxide System. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 49, no. 3, pp. 435-438. ISSN 0021-9568. DOI 10.1021/jc0340598.
- GROSS, J. y SADOWSKI, G., 2000. Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 168, no. 2, pp. 183-199. ISSN 0378-3812. DOI 10.1016/S0378-3812(00)00302-2.
- GROSS, J. y SADOWSKI, G., 2001. Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 40, no. 4, pp. 1244-1260. ISSN 0888-5885. DOI 10.1021/ie0003887.
- GUAN, B., LU, J., HAN, B. y YAN, H., 1998. Phase equilibria of supercritical CO₂-ethanol-stearic acid ternary system and hydrogen bonding between ethanol and stearic acid. *Science in China Series B*, vol. 410, no. 4, pp. 410-417. ISSN 1006-9291. DOI 10.1360/yb1998-41-4-410.
- GUCLU-ÜSTUNDAG, O. y TEMELLI, F., 2000. Correlating the Solubility Behavior of Fatty Acids, Mono-, Di-, and Triglycerides, and Fatty Acid Esters in Supercritical Carbon Dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, no. 12, pp. 4756-4766. ISSN 0888-5885. DOI 10.1021/ie0001523.
- GUERFEL, M., MANSOUR, M.B., OUNI, Y., GUIDO, F., BOUJNAH, D. y ZARROUK, M., 2012. Chemical composition of virgin olive oils from the Chemlali cultivar with regard to the method of the olive tree propagation. *Grasas y Aceites*, vol. 63, no. 3, pp. 290-295. ISSN 0017-3495. DOI 10.3989/gya.010712.
- GUNSTONE, F.D., 2004. *The Chemistry of Oils and Fats*. UK: Blackwell Publishing. ISBN 1405116269.
- GUNSTONE, F.D., 2005. Vegetable oils. En: F. SHAHIDI (ed.), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 6ta. New Jersey: John Wiley & Sons, ISBN 0471385468.
- HERNÁNDEZ, R., FERNÁNDEZ, C. y BAPTISTA, M., 2010. *Metodología de la investigación*. 5ta. México: McGraw-Hill. ISBN 9786071502919.
- HOLLÓ, J. y LENGYEL, T., 1960. Vapor-liquid equilibrium of fatty acids in vacuum. *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 62, no. 10, pp. 913-918. ISSN 1438-9312. DOI 10.1002/lipi.19600621005.
- HOMAPOUR, M., GHAVAMI, M. y HOSSEINI, S.E., 2014. Chemical properties of virgin olive oil from Iranian cultivars grown in the Fadak and Gilvan regions. *Grasas Y Aceites*, vol. 65, no. 4, pp. 1-9. ISSN 1988-4214. DOI 10.3989/gya.0351141.

- HONG, S.-A., KIM, J.-D., KIM, J., KANG, J.W. y KANG, I.-J., 2010. Phase equilibria of palm oil, palm kernel oil, and oleic acid+supercritical carbon dioxide and modeling using Peng-Robinson EOS. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 16, no. 5, pp. 859-865. ISSN 1226-086X. DOI 10.1016/j.jiec.2010.03.009.
- HUANG, S.H. y RADOSZ, M., 1990. Equation of State for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 29, no. 11, pp. 2284-2294. ISSN 0888-5885. DOI 10.1021/ie00107a014.
- HUANG, S.H. y RADOSZ, M., 1991. Equation of State for small, large, polydisperse, and associating molecules: Extension to fluid mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 30, no. 8, pp. 1994-2005. ISSN 0888-5885. DOI 10.1021/ie00107a014.
- HUNTEN, K.W. y MAASS, O., 1929. Investigation of surface tension constants in an homologous series from the point of view of surface orientation. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 51, no. 1, pp. 153-165. ISSN 0002-7863. DOI 10.1021/ja01376a018.
- HURTADO-BENAVIDES, A., DORADO, D. y SÁNCHEZ-CAMARGO, A. del P., 2016. Study of the fatty acid profile and the aroma composition of oil obtained from roasted Colombian coffee beans by supercritical fluid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 113, pp. 44-52. ISSN 0896-8446. DOI 10.1016/j.supflu.2016.03.008.
- ILIEVA, P., KILZER, A. y WEIDNER, E., 2016. Measurement of solubility, viscosity, density and interfacial tension of the systems tristearin and CO₂ and rapeseed oil and CO₂. *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 117, pp. 40-49. ISSN 0896-8446. DOI 10.1016/j.supflu.2016.07.014.
- IWAI, Y., FUKUDA, T., KOGA, Y. y ARAL, Y., 1991. Solubilities of myristic acid, palmitic acid, and cetyl alcohol in supercritical carbon dioxide at 35°C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 36, no. 15, pp. 430-432. ISSN 1520-5134. DOI 10.1021/je00004a025.
- IWAI, Y., KOGA, Y., MARUYAMA, H. y ARAI, Y., 1993. Solubilities of Stearic Acid, Stearyl Alcohol, and Arachidyl Alcohol in Supercritical Carbon Dioxide at 35°C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 38, no. 4, pp. 506-508. ISSN 1520-5134. DOI 10.1021/je00012a005.
- JACKSON, G., CHAPMAN, W.G. y GUBBINS, K.E., 1988. Phase Equilibria of Associating Fluids. Spherical Molecules with Multiple Bonding Sites. *Molecular Physics*, vol. 65, no. 1, pp. 1-31. ISSN 1362-3028. DOI 10.1080/00268978800100821.
- JOKIĆ, S., SVILOVIĆ, S., ZEKOVIĆ, Z. y VIDOVIĆ, S., 2011. Mathematical modelling of soybean oil solubility in supercritical carbon dioxide. *International Journal of Food Science and Technology*, vol. 46, no. 5, pp. 1031-1037. ISSN 0950-5423. DOI 10.1111/j.1365-2621.2011.02571.x.
- JOKIĆ, S., ZEKOVIĆ, Z., VIDOVIĆ, S., SUDAR, R., NEMET, I., BILIĆ, M. y VELIĆ, D., 2010. Supercritical CO₂ extraction of soybean oil: Process optimisation and triacylglycerol composition. En: est exSC aceite de soya, *International Journal of Food Science and Technology*, vol. 45, no. 9, pp. 1939-1946. ISSN 0950-5423. DOI 10.1111/j.1365-2621.2010.02358.x.
- KASSIM, K.M. y DAVARNEJAD, R., 2007. Supercritical Fluid Extraction of Binary Systems of Monoolein, Diolein and Triolein, Using Carbon Dioxide Solvent. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 5, no. 1, pp. A45. ISSN 1542-6580. DOI 10.2202/1542-6580.1421.
- KEFFLER, L. y MCLEAN, J.H., 1935. Homology in long-chain compounds. I. Oleic acid and the n-alkyl oleates. *Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. 54, pp. 178-185. ISSN 0368-4075. DOI 10.1002/jctb.5000630501.
- KLEIN, T. y SCHULZ, S., 1989. Measurement and model prediction of vapor-liquid equilibria of mixtures of rapeseed oil and supercritical carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 28, no. 7, pp. 1073-1081. ISSN 0888-5885. DOI 10.1021/ie00091a029.
- KNOX, D.E., 2005. Solubilities in supercritical fluids. *Pure and Applied Chemistry*, vol. 77, no. 3, pp. 513-530. ISSN 0033-4545. DOI 10.1351/pac200577030513.
- KONTOGEROGIS, G.M. y FOLAS, G.K., 2010. *Thermodynamic Models for Industrial Applications*. Great Britain: John Wiley & Sons. ISBN 9780470697269.
- KRAMER, A. y THODOS, G., 1988. Solubility of 1-Hexadecanol and Palmitic Acid in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 33, no. 3, pp. 230-234. ISSN 1520-5134. DOI 10.1021/je00053a002.
- KRAMER, A. y THODOS, G., 1989. Solubility of 1-octadecanol and stearic acid in supercritical carbon dioxide. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 34, pp. 184-187. ISSN 1520-5134. DOI 10.1021/je00056a011.
- LEE, W.J., TAN, C.P., SULAIMAN, R. y CHONG, G.H., 2018. Solubility of red palm oil in supercritical carbon dioxide: Measurement and modelling. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 26, no. 5, pp. 964-969. ISSN 1004-9541. DOI 10.1016/j.cjche.2017.09.024.
- LI, J., RODRIGUES, M., PAIVA, A., MATOS, H.A. y DE AZEVEDO, E.G., 2006. Binary solid-liquid-gas equilibrium of the tripalmitin/CO₂ and ubiquinone/CO₂ systems. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 241, no. 1-2, pp. 196-204. ISSN 0378-3812. DOI 10.1016/j.fluid.2005.12.017.

- LI, J., ZHANG, X. y LIU, Y., 2016. Supercritical carbon dioxide extraction of *Ganoderma lucidum* spore lipids. *LWT - Food Science and Technology*, vol. 70, pp. 16-23. ISSN 0023-6438. DOI 10.1016/j.lwt.2016.02.019.
- LIDE, D.R., 2005. *CRC Handbook of chemistry and physics*. Boca Raton: CRC Press. ISBN 9780849332043.
- LIEW, K.Y., SENG, C.E. y LAU, E.K., 1991. Viscosities of some long-chain fatty acids and their relationship with chainlength. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 68, no. 7, pp. 488-492. ISSN 0003-021X. DOI 10.1007/BF02663818.
- LIM, C.S., MANAN, Z.A. y SARMIDI, M.R., 2003. Simulation modeling of the phase behavior of palm oil-supercritical carbon dioxide. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 80, no. 11, pp. 1147-1156. ISSN 0003-021X. DOI 10.1007/s11746-003-0834-6.
- LIN, S.W., 2002. Palm oil. En: F.D. GUNSTONE (ed.), *Vegetable oils in food technology*. S.l.: Blackwell Publishing, pp. 59-97. ISBN 0849328160.
- LITCHFIELD, C., 1972. *Analysis of Triglycerides*. USA: Elsevier B.V. ISBN 9780124519503.
- LLOVELL, F., 2019. Advanced models: Association theories and models. En: C. GAMBINI (ed.), *Thermodynamics of phase equilibria in food engineering*. S.l.: Elsevier Inc., ISBN 978-0-12-811556-5.
- LLOVELL, F. y VEGA, L.F., 2015. Accurate modeling of supercritical CO₂ for sustainable processes: Water+CO₂ and CO₂+fatty acid esters mixtures. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 96, pp. 86-95. ISSN 0896-8446. DOI 10.1016/j.supflu.2014.09.040.
- LOCKEMANN, C.A., 1994. High-pressure phase equilibria and densities of the binary mixtures carbon dioxide-oleic acid, carbon dioxide-methyl myristate, and carbon dioxide-methyl palmitate and of the ternary mixture carbon dioxide-methyl myristate-palmitate. *Chemical Engineering and Processing*, vol. 33, no. 3, pp. 171-187. ISSN 0255-2701. DOI 10.1016/0255-2701(94)90007-8.
- MA, M., CHEN, S. y ABEDI, J., 2015. Binary interaction coefficients of asymmetric CH₄, C₂H₆, and CO₂ with high n-alkanes for the simplified PC-SAFT correlation and prediction. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 405, pp. 114-123. ISSN 0378-3812. DOI 10.1016/j.fluid.2015.07.006.
- MADRAS, G., KULKARNI, C. y MODAK, J., 2003. Modeling the solubilities of fatty acids in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 209, pp. 207-213. DOI 10.1016/S0378-3812(03)00148-1.
- MAHESHWARI, P., NIKOLOV, Z.L., WHITE, T.M. y HARTEL, R., 1992. Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide. *Journal of the American Oil Chemists Society* [en línea], vol. 69, no. 11, pp. 1069-1076. Disponible en: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF02541039>.
- MANGOLD, H., 1982. Extraction with Supercritical Fluids: A Progress Report from Germany Federal Republic of Germany. En: generalidades de extracción de AG y deodorización, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 59, no. 9, pp. 673A-674A. ISSN 0003-021X. DOI 10.1007/BF02636033.
- MANSOORI, G.A., CARNAHAN, N.F., STARLING, K.E. y LELAND, T.W., 1971. Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, no. 4, pp. 1523-1525. ISSN 0021-9606. DOI 10.1063/1.1675048.
- MATRICARDE FALLEIRO, R.M., MEIRELLES, A.J.A. y KRÄHENBÜHL, M.A., 2010. Experimental determination of the (vapor + liquid) equilibrium data of binary mixtures of fatty acids by differential scanning calorimetry. *Journal of Chemical Thermodynamics* [en línea], vol. 42, no. 1, pp. 70-77. ISSN 00219614. DOI 10.1016/j.jct.2009.07.008. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2009.07.008>.
- MATRICARDE, R.M., AKISAWA, L.Y., MEIRELLES, A. y KRÄHENBÜHL, M.A., 2012. Vapor pressure data for fatty acids obtained using an adaptation of the DSC technique. *Thermochimica Acta*, vol. 547, pp. 6-12. ISSN 0040-6031. DOI 10.1016/j.tca.2012.07.034.
- MONICK, J.A., ALLEN, H.D. y MARLIES, C.J., 1946. Vapor-liquid equilibrium data for fatty acids and fatty methyl ester at low pressures. *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 23, no. 6, pp. 177-182. ISSN 0003-021X. DOI 10.1007/BF02545630.
- MÜLLER, E.A. y GUBBINS, K.E., 2000. Associating fluids and fluid mixtures. En: J.V. SENGERS, R.F. KAYSER, C.J. PETERS y H.J. WHITE (eds.), *Equations of state for fluids and fluid mixtures. Part II*. Amsterdam: Elsevier B.V., pp. 435-477. ISBN 0-444-50384-6.
- MÜLLER, E.A. y GUBBINS, K.E., 2001. Molecular-based equations of state for associating fluids: A review of SAFT and related approaches. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 40, no. 10, pp. 2193-2211. ISSN 0888-5885. DOI 10.1021/ie000773w.
- MUÑOZ, C., 2011. *Cómo elaborar y asesorar una investigación de tesis*. 2da. México: Prentice Hall. ISBN 9786073204569.
- MÜNÜKLÜ, P., WUBBOLTS, F., DE LOOS, T.W. y JANSSENS, P.J., 2006. The phase behavior of systems of supercritical CO₂ or propane with edible fats and a wax. *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 39, no. 1, pp. 1-5. ISSN 0896-8446. DOI 10.1016/j.supflu.2006.01.011.

- NAWAR, W.W., 1996. Lípidos. En: O.R. FENNEMA (ed.), *Química de los alimentos*. 3ra. New York: Marcel Dekker, pp. 270-376. ISBN 0824796918.
- NIK, N.A., SETIANTO, W.B., ZAIDUL, I.S.M., NAWI, A.H., AZIZI, C.Y.M. y MOHD, A.K., 2009. Effects of supercritical carbon dioxide extraction parameters on virgin coconut oil yield and medium-chain triglyceride content. *Food Chemistry*, vol. 116, no. 1, pp. 193-197. ISSN 0308-8146. DOI 10.1016/j.foodchem.2009.02.030.
- NILSSON, W.B., GAUGLITZ, E.J. y HUDSON, J.K., 1991. Solubilities of methyl oleate, oleic acid, oleyl glycerols, and oleyl glycerol mixtures in supercritical carbon dioxide. *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 68, no. 2, pp. 87-91. ISSN 0003-021X. DOI 10.1007/BF02662323.
- NILSSON, W.B. y HUDSON, J.K., 1993. Solubility of simple and mixed triacylglycerols in supercritical CO₂. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 70, no. 8, pp. 749-754. ISSN 0003-021X. DOI 10.1007/BF02542595.
- OHGAKI, K., TSUKAHARA, I., SEMBA, K. y KATAYAMA, T., 1987. A Fundamental Study of Supercritical Fluid Extraction. *Kagaku Kagaku Ronbunshu*, vol. 13, no. 3, pp. 298-303. ISSN 0386-216X. DOI 10.1252/kakoronbunshu.13.298.
- PERDOMO, F.A. y GIL-VILLEGAS, A., 2010. Molecular thermodynamics of biodiesel fuel compounds. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 293, no. 2, pp. 182-189. ISSN 0378-3812. DOI 10.1016/j.fluid.2010.03.011.
- PERKO, T., KNEZ, Ž. y ŠKERGET, M., 2012. Phase equilibria of glycerol tristearate and glycerol trioleate in carbon dioxide and sulfur hexafluoride. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 57, no. 12, pp. 3604-3610. ISSN 0021-9568. DOI 10.1021/jc300801j.
- PERRY, E.S., WEBER, W.H. y DAUBERT, B.F., 1949. Vapor Pressures of Phlegmatic Liquids. I. Simple and Mixed Triglycerides. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 71, no. 11, pp. 3720-3726. ISSN 1520-5126. DOI 10.1021/ja01179a038.
- PETERS, F.T., LAUBE, F.S. y SADOWSKI, G., 2012. Development of a group contribution method for polymers within the PC-SAFT model. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 324, pp. 70-79. ISSN 0378-3812. DOI 10.1016/j.fluid.2012.03.009.
- PHILLIPS, J.C. y MATTAMAL, G.J., 1978. Effect of Number of Carboxyl Groups on Liquid Density of Esters of Alkylcarboxylic Acids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 23, no. 1, pp. 1-6. ISSN 1520-5134. DOI 10.1021/jc60076a031.
- PINZÓN, C., VALDERRAMA, F. y VÉLEZ, J., 2013. Cálculos del Equilibrio Líquido-Vapor con la Ecuación de Estado PC-SAFT Aplicados a Sistemas de Hidrocarburos. *Revista Ingeniería y Región*, vol. 10, pp. 99-109. ISSN 1657-6985. DOI 10.25054/22161325.761.
- POOL, W. y RALSTON, A.W., 1942. Boiling Points of n-alkyl acids. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 34, no. 9, pp. 1104-1105. ISSN 0019-7866. DOI 10.1021/ie50393a019.
- PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N. y GOMES DE AZEVEDO, E., 2000. *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*. 3ra. Madrid: Prentice Hall. ISBN 8420529966.
- PRZYBYLSKI, R. y MAG, T., 2002. Canola/rapeseed oil. En: F.D. GUNSTONE (ed.), *Vegetable oils in food technology*. S.I.: Blackwell Publishing, pp. 98-127. ISBN 0849328160.
- PUAH, C.W., CHOO, Y.M., MA, A.N. y CHUAH, C.H., 2011. Solubility of palm oil components in supercritical carbon dioxide. *International Journal of Food Engineering*, vol. 7, no. 4, pp. Article 19. ISSN 1556-3758. DOI 10.2202/1556-3758.2186.
- QUIGLEY, M.N., 1992. The Chemistry of Olive Oil. En: uso de aceites componentes del aceite de oliva, *Journal of Chemical Education*, vol. 69, no. 4, pp. 332-335. ISSN 0021-9584. DOI 10.1021/ed069p332.
- RACHFORD, H.H. y RICE, J.D., 1952. Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium. *Journal of Petroleum Technology*, vol. 4, no. 10, pp. 19-3. ISSN 0149-2136. DOI 10.2118/952327-g.
- RINCÓN, M. y MARTÍNEZ, D., 2009. Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria. *Revista Palmas*, vol. 30, no. 2, pp. 11-24. ISSN 0121-2923.
- RONCERO, J.M., ÁLVAREZ-ORTÍ, M., PARDO-GIMÉNEZ, A., GÓMEZ, R., RABADÁN, A. y PARDO, J.E., 2016. Virgin almond oil: Extraction methods and composition. *Grasas y Aceites*, vol. 67, no. 3, pp. 1-9. ISSN 0017-3495. DOI 10.3989/gya.0993152.
- ROZZI, N.L. y SINGH, R.K., 2002. Supercritical Fluids and the Food Industry. En: revisión de diferentes aspectos de la Tecnología menciona 2 modelos de predicción usados, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 1, no. 1, pp. 33-44. ISSN 1541-4337. DOI 10.1111/j.1541-4337.2002.tb00005.x.
- RUBIO-RODRÍGUEZ, N., BELTRÁN, S., JAIME, I., DE DIEGO, S.M., SANZ, M.T. y CARBALLIDO, J.R., 2010. Production of omega-3 polyunsaturated fatty acid concentrates: A review. En: review de avances producción de w-3, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, vol. 11, no. 1, pp. 1-12. ISSN 1466-8564. DOI 10.1016/j.ifset.2009.10.006.

- SAHENA, F., ZAIDUL, I.S.M., JINAP, S., KARIM, A.A., ABBAS, K.A., NORULAINI, N.A.N. y OMAR, A.K.M., 2009. Application of supercritical CO₂ in lipid extraction – A review. En: review exSC, *Journal of Food Engineering*, vol. 95, no. 2, pp. 240-253. ISSN 0260-8774. DOI 10.1016/j.jfoodeng.2009.06.026.
- SALGIN, U., CALIMLI, A. y ZÜHTÜ, B., 2004. Supercritical Fluid Extraction of Jojoba Oil. En: estudio exSC efecto de variables operacionales, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 81, no. 3, pp. 293-296. ISSN 0003-021X. DOI 10.1007/s11746-004-0898-3.
- SCHIEMANN, H., WEIDNER, E. y PETER, S., 1993. Interfacial tension in binary systems containing a dense gas. *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 6, no. 3, pp. 181-189. ISSN 0896-8449. DOI 10.1016/0896-8446(93)90017-R.
- SCHMITT, W.J. y REID, R.C., 1988. The solubility of paraffinic hydrocarbons and their derivatives in supercritical Carbon Dioxide. *Chemical Engineering Communications*, vol. 64, no. 1, pp. 155-176. ISSN 1563-5201. DOI 10.1080/00986448808940234.
- SCHWARZ, C.E. y KNOETZE, J.H., 2012. Phase equilibrium measurements of long chain acids in supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 66, pp. 36-48. ISSN 0896-8446. DOI 10.1016/j.supflu.2011.12.011.
- SETIANTO, W.B., ATMAJI, P. y ANGGORO, D.D., 2013. Palm Kernel Oil Solubility Examination and Its Modeling in Extraction Process Using Supercritical Carbon Dioxide. *Reaktor*, vol. 14, no. 3, pp. 242-246. ISSN 0852-0798. DOI 10.14710/reaktor.14.3.242-246.
- SHEPPARD, A.J., IVERSON, J.L. y WEIHRAUCH, J.L., 1978. Composition of selected dietary fats, oils, margarines, and butter. En: A. KUKSIS (ed.), *Fatty acids and glycerides*. New York: Plenum Press, pp. 341-379. ISBN 9781468425673.
- SHREVE, O.D., HEETHER, M.R., KNIGHT, H.B. y SWERN, D., 1950. Infrared Absorption Spectra. Some Long-Chain Fatty Acids, Esters, and Alcohols. *Analytical Chemistry*, vol. 22, no. 12, pp. 1498-1501. ISSN 0003-2700. DOI 10.1021/ac60048a007.
- SKERGET, M., KNEZ, Z. y HABULIN, M., 1995. Solubility of β -carotene and oleic acid in dense CO₂ and data correlation by a density based model. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 109, no. 1, pp. 131-138. ISSN 0378-3812. DOI 10.1016/0378-3812(95)02717-S.
- SOARES, J.F., ZABOT, G.L., TRES, M. V., LUNELLI, F.C., RODRIGUES, V.M., FRIEDRICH, M.T., PAZINATTO, C.A., BILIBIO, D., MAZUTTI, M.A., CARNIEL, N. y PRIAMO, W.L., 2016. Supercritical CO₂ extraction of black poplar (*Populus nigra* L.) extract: Experimental data and fitting of kinetic parameters. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 117, pp. 270-278. ISSN 0896-8446. DOI 10.1016/j.supflu.2016.07.005.
- SPAN, R. y WAGNER, W., 1996. A new Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 25, no. 6, pp. 1509-1596.
- STULL, D.R., 1947. Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 39, no. 4, pp. 517-560. ISSN 0019-7866. DOI 10.1021/ie50448a022.
- TAN, C.P. y NEHDI, I.A., 2012. The Physicochemical Properties of Palm Oil and Its Components. En: O.M. LAI, C.P. TAN y C.C. AKOH (eds.), *Palm Oil: Production, Processing, Characterization, and Uses*. S.I.: AOCS Press, pp. 377-391. ISBN 9780128043462.
- TANILGAN, K., ÖZCANB, M.M. y ÜNVERB, A., 2007. Physical and chemical characteristics of five Turkish olive (*Olea europea* L.) varieties and their oils. *Grasas y Aceites*, vol. 58, no. 2, pp. 142-147. ISSN 0017-3495. DOI 10.3989/gya.2007.v58.i2.78.
- TEPELLI, F., 2009. Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 47, pp. 583-590. ISSN 0896-8449. DOI 10.1016/j.supflu.2008.10.014.
- TOPLISS, R.J., 1985. *Techniques to facilitate the use of equations of state for complex fluid-phase equilibria*. S.I.: University of California, Berkeley.
- TÜRKAY, S., BURFORD, M.D., SANGÜN, M.K., EKINCI, E., BARTLE, K.D. y CLIFFORD, A.A., 1996. Deacidification of black cumin seed oil by selective supercritical carbon dioxide extraction. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 73, no. 10, pp. 1265-1270. ISSN 0003-021X. DOI 10.1007/BF02525455.
- VÁZQUEZ, L., HURTADO-BENAVIDES, A.M., REGLERO, G., FORNARI, T., IBÁÑEZ, E. y SEÑORÁNS, F.J., 2009. Deacidification of olive oil by countercurrent supercritical carbon dioxide extraction: Experimental and thermodynamic modeling. *Journal of Food Engineering*, vol. 90, no. 4, pp. 463-470. ISSN 0260-8774. DOI 10.1016/j.jfoodeng.2008.07.012.
- WEBER, W., PETKOV, S. y BRUNNER, G., 1999. Vapour-liquid-equilibria and calculations using the Redlich-Kwong-Aspen-equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO₂ and propane. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 158-160, pp. 695-706. ISSN 0378-3812. DOI 10.1016/S0378-3812(99)00114-4.
- WERTHEIM, M.S., 1984a. Fluids with Highly Directional Attractive Forces . I . Statistical Thermodynamics. *Journal of Statistical Physics*, vol. 35, no. 1, pp. 19-34. ISSN 0022-4715. DOI 10.1007/BF01017362.

- WERTHEIM, M.S., 1984b. Fluids with Highly Directional Attractive Forces . II . Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations. *Journal of Statistical Physics*, vol. 35, no. 1, pp. 35-47. ISSN 0022-4715. DOI 10.1007/BF01017363.
- WERTHEIM, M.S., 1986. Fluids with Highly Directional Attractive Forces . III. Multiple Attraction Sites. *Journal of Statistical Physics*, vol. 42, no. 3/4, pp. 459-476. DOI 10.1007/BF01127721.
- WILLIAMS, F.C. y OSBURN, J.O., 1949. Fatty acid distillation-comparison of two column types. *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 26, pp. 663-668. ISSN 0003-021X. DOI 10.1007/BF02651510.
- YAN, W., VARZANDEH, F. y STENBY, E.H., 2015. PVT modeling of reservoir fluids using PC-SAFT EoS and Soave-BWR EoS. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 386, pp. 96-124. ISSN 0378-3812. DOI 10.1016/j.fluid.2014.11.022.
- YANES, C., PÉREZ-TEJEDA, P. y MAESTRE, A., 1989. Excess molar volumes and excess refractive indices of (cis-9-octadecenoic acid + n-hexane or cyclohexane or benzene or trichloroethene or tetrachloroethene) at 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 21, no. 12, pp. 1217-1222. ISSN 1096-3626. DOI 10.1016/0021-9614(89)90109-2.
- YAU, J.-S., CHIANG, Y.-Y., SHY, D.-S. y TSAI, F.-N., 1992. Solubilities of Carbon Dioxide in Carboxylic Acids under High Pressures. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 25, no. 5, pp. 544-548. ISSN 0021-9592. DOI 10.1252/jcej.25.544.
- YU, Z.-R., RIZVI, S.S.H. y ZOLLWEG, J.A., 1992. Phase equilibria of oleic acid, methyl oleate, and anhydrous milk fat in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* [en línea], vol. 5, no. 2, pp. 114-122. ISSN 0896-8446. DOI 10.1016/0896-8446(92)90028-I. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VMF-4BT8X58-28/2/fb048708dda8178cf823b4c1fc97246d>.
- YU, Z.-R., SINGH, B., RIZVI, S.S.H. y ZOLLWEG, J.A., 1994. Solubilities of fatty acids, fatty acid esters, triglycerides, and fats and oils in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 7, no. 1, pp. 51-59. ISSN 0896-8446. DOI 10.1016/0896-8446(94)90006-X.
- ZAIDUL, I.S.M., NORULAINI, N.A.N., MOHD, A.K. y SMITH JR., R.L., 2007. Supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) extraction of palm kernel oil from palm kernel. En: estudio exSC aceite de semilla palma, efecto de variables operacionales, *Journal of Food Engineering*, vol. 79, no. 3, pp. 1007-1014. ISSN 0260-8774. DOI 10.1016/j.jfoodeng.2006.03.021.
- ZHONG, M., HAN, B. y YAN, H., 1997. Solubility of stearic acid in supercritical CO₂ with cosolvents. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 10, no. 2, pp. 113-118. ISSN 0896-8446. DOI 10.1016/S0896-8446(97)00005-3.
- ZHONG, M., HAN, B., YAN, H. y PENG, D.-Y., 1997. Effect of ethanol and n-octane on the solubility of stearic acid in the supercritical CO₂. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 134, no. 1-2, pp. 175-183. ISSN 0378-3812. DOI 10.1016/S0378-3812(97)00014-9.
- ZIEGLER, G.R. y LIAW, Y.-J., 1993. Deodorization and deacidification of edible oils with dense carbon dioxide. En: estudio de deodorización y desacidificación de aceites comestibles, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 70, no. 10, pp. 947-953. ISSN 0003-021X. DOI 10.1007/BF02543019.
- ZOU, M., YU, Z.R., KASHULINES, P., RIZVI, S.S.H. y ZOLLWEG, J.A., 1990. Fluid-Liquid Phase Equilibria of Fatty Acids and Fatty Acid Methyl Esters in Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 3, pp. 23-28. ISSN 0896-8446. DOI 10.1016/0896-8446(90)90046-O.

ANEXO A

ECUACIONES COMPLEMENTARIAS

A.1. EoS SAFT para Fluidos Puros

Tabla 49: Término de asociación permanente para fluidos puros

$$a^{cad} = (1 - m_i) \ln(g_{ii}^{hs}) \equiv \beta_1 \quad g_{ii}^{hs} = \frac{2 - \eta}{2(1 - \eta)^3} \quad \eta = \frac{\pi}{6} N_A \rho m_i d_i^3$$

Tabla 50: Elementos del vector β para fluidos puros

EoS	β_3	β_4	β_5	β_6	β_7	β_8
SAFT-0	m_i	$m_i^2 \sigma_i^3$	$m_i^2 \sigma_i^3 \frac{\epsilon_i}{k}$			
CK-SAFT		$m_i d_i$	$m_i d_i^2$	$m_i d_i^3$	$\frac{u_i}{kT}$	
PC-SAFT					$m_i^2 \frac{\epsilon_i}{kT} \sigma_i^3$	$m_i^2 \left(\frac{\epsilon_i}{kT}\right)^2 \sigma_i^3$

Tabla 51: Otros parámetros para fluidos puros

EoS	d_i	otros parámetros ¹
SAFT-0	$\sigma_i \left[\frac{1 + c_0 \left(\frac{kT}{\epsilon_i}\right)}{1 + c_1 \left(\frac{kT}{\epsilon_i}\right) + f_m \left(\frac{kT}{\epsilon_i}\right)^2} \right]$	
CK-SAFT	$\sigma_i \left[1 - 0,12 \exp\left(\frac{-3u_i^o}{kT}\right) \right]$	$v_i^o \text{ } ^{1/3} = \sqrt[3]{\frac{N_A}{\sqrt{2}}} d_i \quad u_i = \epsilon_i \left(1 + \frac{e_i}{kT}\right)$
PC-SAFT	$\sigma_i \left[1 - 0,12 \exp\left(\frac{-3\epsilon_i}{kT}\right) \right]$	

¹ El parámetro e_i es igual a 10 para toda sustancia, salvo para el CO₂ en donde es 40.

A.2. Términos requeridos para resolver la EoS

Tabla 52: Derivadas de a^{res} respecto a la densidad, EoS SAFT-0

$\rho(a^{res})_{\rho} = \left[\frac{2\eta(2-\eta)}{(1-\eta)^3} + a_0^{dhs} \right] \beta_1 + \frac{\beta_1\beta_3}{\beta_2 T} \left(S_a + \frac{\beta_3}{\beta_2 T} S_b \right) \eta$ $S_a = a_1\eta + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^3 \quad S_b = b_1\eta + 2b_2\eta^2 + 3b_3\eta^3$
$\rho^2(a^{res})_{\rho\rho} = \frac{(10-4\eta)}{(1-\eta)^4} \eta^2 \beta_1 + \frac{\beta_1\beta_3}{\beta_2 T} \left[\left(S_a + \frac{\beta_3}{\beta_2 T} S_b \right) \eta + \left(S'_a + \frac{\beta_3}{\beta_2 T} S'_b \right) \eta^2 \right]$ $S'_a = a_1 + 4a_2\eta + 9a_3\eta^2 \quad S'_b = b_1 + 4b_2\eta + 9b_3\eta^2$
$\rho^3(a^{res})_{\rho\rho\rho} = \frac{(36-12\eta)}{(1-\eta)^5} \eta^3 \beta_1 + \frac{\beta_1\beta_3}{\beta_2 T} \left[\left(S_a + \frac{\beta_3}{\beta_2 T} S_b \right) \eta + \left(S'_a + \frac{\beta_3}{\beta_2 T} S'_b \right) \eta^2 + \left(S''_a + \frac{\beta_3}{\beta_2 T} S''_b \right) \eta^3 \right]$ $S''_a = 4a_2 + 18a_3\eta \quad S''_b = 4b_2 + 18b_3\eta$

Tabla 53: Derivadas de a^{res} respecto a la densidad, EoS CK-SAFT

$\rho(a^{res})_{\rho} = \zeta \left[\frac{\beta_3 + \frac{3\beta_4\beta_5}{\beta_6} - \frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{1-\zeta} + \frac{3\beta_4\beta_5\zeta - \frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{(1-\zeta)^2} + \frac{2\frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{(1-\zeta)^3} \right] + \beta_3 \sum_m \sum_w w D_{mw} \beta_7^m \left(\frac{\zeta}{\tau} \right)^w$
$\rho^2(a^{res})_{\rho\rho} = \zeta^2 \left[\frac{\beta_3 + 6\frac{\beta_4\beta_5}{\beta_6} - \frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{(1-\zeta)^2} + \frac{6\beta_4\beta_5\zeta - 2\frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{(1-\zeta)^3} + \frac{6\frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{(1-\zeta)^4} \right] + \beta_3 \sum_m \sum_w w(w-1) D_{mw} \beta_7^m \left(\frac{\zeta}{\tau} \right)^w$
$\rho^3(a^{res})_{\rho\rho\rho} = \zeta^3 \left[\frac{2\beta_3 + 18\frac{\beta_4\beta_5}{\beta_6} - 2\frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{(1-\zeta)^3} + \frac{18\beta_4\beta_5\zeta - 6\frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{(1-\zeta)^4} + \frac{24\frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{(1-\zeta)^5} \right] + \beta_3 \sum_m \sum_w w(w-1)(w-2) D_{mw} \beta_7^m \left(\frac{\zeta}{\tau} \right)^w$

Tabla 54: Derivadas de a^{res} respecto a la densidad, EoS PC-SAFT

$\rho(a^{res})_{\rho} = \zeta \left[\frac{\beta_3 + \frac{3\beta_4\beta_5}{\beta_6} - \frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{1-\zeta} + \frac{3\beta_4\beta_5\zeta - \frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{(1-\zeta)^2} + \frac{2\frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{(1-\zeta)^3} \right] - 2\pi N_A \rho \beta_7 \sum_{m=0}^6 (m+1) a_m \zeta^m$ $- \pi N_A \rho \beta_3 C_1 \beta_8 \sum_{m=0}^6 (m+1) b_m \zeta^m - \pi N_A \rho \beta_3 I_2 \beta_8 \rho(C_1)_{\rho}$
$\rho(C_1)_{\rho} = -C_1^2 \zeta \left[4\beta_3 \frac{(2+5\zeta-\zeta^2)}{(1-\zeta)^5} \zeta + (1-\beta_3) \left(\frac{20-54\zeta+36\zeta^2-8\zeta^3}{(1-\zeta)^2} + \frac{2(20\zeta-27\zeta^2+12\zeta^3-2\zeta^4)(3-2\zeta)}{(1-\zeta)^3(2-\zeta)^3} \right) \right]$

$$\begin{aligned}
\rho^2(a^{res})_{\rho\rho} &= \zeta^2 \left[\frac{\beta_3 + 6\frac{\beta_4\beta_5}{\beta_6} - \frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{(1-\zeta)^2} + \frac{6\frac{\beta_4\beta_5}{\beta_6}\zeta - 2\frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{(1-\zeta)^3} + \frac{6\frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{(1-\zeta)^4} \right] - 2\pi N_A \rho \beta_7 \sum_{m=0}^6 m(m+1) a_m \zeta^m \\
&\quad - \pi N_A \rho \beta_3 C_1 \beta_8 \sum_{m=0}^6 m(m+1) b_m \zeta^m - 2\pi N_A \rho \beta_3 \rho(C_1)_\rho \beta_8 \sum_{m=0}^6 (m+1) b_m \zeta^m - \pi N_A \rho \beta_3 I_2 \beta_8 \rho^2(C_1)_{\rho\rho} \\
\rho^2(C_1)_{\rho\rho} &= \frac{2}{C_1} (\rho(C_1)_\rho)^2 - 12 C_1^2 \beta_3 \zeta^2 \frac{(5+6\zeta-\zeta^2)}{(1-\zeta)^6} \\
&\quad - C_1^2 (1-\beta_3) \zeta^2 \left[\frac{-54+72\zeta-24\zeta^2}{(1-\zeta)^2(2-\zeta)^2} + \frac{4(20-54\zeta+36\zeta^2-8\zeta^3)(3-2\zeta)}{(1-\zeta)^3(2-\zeta)^3} + \right. \\
&\quad \left. \frac{2(20\zeta-27\zeta^2+12\zeta^3-2\zeta^4)(3(3-2\zeta)^2-2(1-\zeta)(2-\zeta))}{(1-\zeta)^4(2-\zeta)^4} \right] \\
\rho^3(a^{res})_{\rho\rho\rho} &= \zeta^3 \left[\frac{2\beta_3 + 18\frac{\beta_4\beta_5}{\beta_6} - 2\frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{(1-\zeta)^3} + \frac{18\frac{\beta_4\beta_5}{\beta_6}\zeta - 6\frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{(1-\zeta)^4} + \frac{24\frac{\beta_5^3}{\beta_6^2}}{(1-\zeta)^5} \right] - \pi N_A \rho \beta_3 I_2 \beta_8 \rho^3(C_1)_{\rho\rho\rho} \\
&\quad - \pi N_A \rho \beta_3 C_1 \beta_8 \sum_{m=0}^6 (m-1)m(m+1) b_m \zeta^m - 3\pi N_A \rho \beta_3 \rho(C_1)_\rho \beta_8 \sum_{m=0}^6 m(m+1) b_m \zeta^m \\
&\quad - 3\pi N_A \rho \beta_3 \rho^2(C_1)_{\rho\rho} \beta_8 \sum_{m=0}^6 (m+1) b_m \zeta^m - 2\pi N_A \rho \beta_7 \sum_{m=0}^6 (m-1)m(m+1) a_m \zeta^m \\
\rho^3(C_1)_{\rho\rho\rho} &= \frac{6}{C_1} \rho(C_1)_\rho \left[\rho^2(C_1)_{\rho\rho} - \frac{(\rho(C_1)_\rho)^2}{C_1} \right] - 48 C_1^2 \beta_3 \zeta^3 \frac{(9+7\zeta-\zeta^2)}{(1-\zeta)^7} \\
&\quad - C_1^2 (1-\beta_3) \zeta^3 \left[\frac{24(3-2\zeta)}{(1-\zeta)^2(2-\zeta)^2} + \frac{6(-54+72\zeta-24\zeta^2)(3-2\zeta)}{(1-\zeta)^3(2-\zeta)^3} + \right. \\
&\quad \left. \frac{6(20-54\zeta+36\zeta^2-8\zeta^3)(23-30\zeta+10\zeta^2)}{(1-\zeta)^4(2-\zeta)^4} + \right. \\
&\quad \left. \frac{12(20\zeta-27\zeta^2+12\zeta^3-2\zeta^4)(3-2\zeta)(12-15\zeta+5\zeta^2)}{(1-\zeta)^5(2-\zeta)^5} \right]
\end{aligned}$$

Para las tres EoS SAFT, se tiene que:

$$\begin{aligned}
(a^{res})_{\beta} \cdot \rho(\beta)_\rho &= \rho(\beta_1)_\rho + \rho(\beta_2)_\rho \\
(a^{res})_{\beta} \cdot \rho^2(\beta)_{\rho\rho} &= \rho^2(\beta_1)_{\rho\rho} + \rho^2(\beta_2)_{\rho\rho} \\
(a^{res})_{\beta} \cdot \rho^3(\beta)_{\rho\rho\rho} &= \rho^3(\beta_1)_{\rho\rho\rho} + \rho^3(\beta_2)_{\rho\rho\rho}
\end{aligned} \tag{55}$$

ANEXO B

ALGORITMOS

B.1. Cálculo del equilibrio de fases para fluidos puros.

Dato: Temperatura

- a) Inicializar P , con una correlación.
- b) Determinar: ρ_{lim}^1
- c) Hacer $\rho_{lb}=0$. Luego, encontrar ρ_{ub} , tal que $P(\rho_{ub})>P$ y $\partial P/\partial\rho>0$, pero siempre $\rho_{ub}<\rho_{lim}$. Si existe solución se determina $\partial^2 P/\partial\rho^2$ en $\rho=0$, si el resultado es positivo hay una sola fase (curva tipo C, Figura 10) y por tanto no hay equilibrio de fases; caso contrario, se determina el punto de inflexión: ρ_{inf} , tal que $\partial^2 P/\partial\rho^2=0$.
- d) Si $\partial P/\partial\rho>0$ en ρ_{inf} existe solo una fase (curva tipo B, Figura 10) y no hay equilibrio de fases; caso contrario se tiene dos fases en equilibrio, a la temperatura T (curva tipo A, Figura 10).
- e) Si la curva es tipo A, determinar $\rho_{ext,L}$ entre ρ_{inf} y ρ_{ub} tal que $\partial P/\partial\rho=0$; además determinar $\rho_{ext,G}$ entre $\rho=0$ y ρ_{inf} tal que $\partial P/\partial\rho=0$. Si $P(\rho_{ext,L})>0$ se busca ρ_{lb} , entre $\rho=0$ y $\rho_{ext,G}$, tal que $P(\rho_{lb})$ sea igual a $P(\rho_{ext,L})$. Si $P(\rho_{ext,L})<0$ se busca un nuevo $\rho_{ext,L}$, entre ρ_{ub} y el valor inicial de $\rho_{ext,L}$, tal que $P(\rho_{ext,L})=0$.
- f) Encontrar P tal que se cumpla: $\ln\phi(T,P,\rho_L) = \ln\phi(T,P,\rho_G)$, donde ρ_L se busca entre $\rho_{ext,L}$ y ρ_{ub} ; mientras que ρ_G se busca entre ρ_{lb} y $\rho_{ext,G}$.

En diferentes pasos se realiza la búsqueda de raíces, para ello se emplean procedimientos numéricos como el método de Newton-Raphson o el método de la Secante.

¹ Para SAFT-0: $\rho_{lim} = \frac{6\beta_3}{\pi N_A \beta_4 f_x^3}$; para CK-SAFT o PC-SAFT: $\rho_{lim} = \frac{6}{\pi N_A \beta_6}$

B.2. Cálculo del equilibrio de fases para sistemas binarios.

Datos: Temperatura y presión

- Inicializar x_1 y y_1 , con un valor estimado o una correlación.
- Definir: Δx_1 y Δy_1 .
- Con y_1 determinar: β_3, β_4, \dots etc., según las RM de 2.1.3.
- Determinar ρ_G , tal que $P(\rho_G)=P$. Para ello: determinar $\rho_{lim}, \rho_{lb}, \rho_{ub}$ y ρ_{inf} (según se indica en el paso b de B.1), además de $\rho_{ext,L}$ y $\rho_{ext,G}$ (paso e de B.1) si fuese el caso. Como se observa en la Figura 10, si la isoterma es tipo B o C, entonces la búsqueda de ρ se realiza entre ρ_{lb} y ρ_{ub} ; solo en el caso de una isoterma tipo A, debe verificarse que $P > P(\rho_{ext,G})$ y realizarse la búsqueda en el lado derecho de la isoterma, caso contrario la búsqueda se realiza entre ρ_{lb} y $\rho_{ext,G}$.
- Según la EoS SAFT y la Ec. (33) se determina $\varphi_i^G \Big|_y$.
- Con x_1 determinar: β_3, β_4, \dots etc., según las RM de 2.1.3.
- Determinar ρ_L , tal que $P(\rho_L)=P$, según el paso d). Con la diferencia que, si la isoterma es tipo A la búsqueda de ρ se realiza entre $\rho_{ext,L}$ y ρ_{ub} .
- Según la EoS SAFT y la Ec. (33) se determina $\varphi_i^L \Big|_x$.
- Repetir c) hasta e) para $y_1+\Delta y_1$, obteniéndose $\varphi_i^G \Big|_{y+\Delta y}$.
- Repetir f) hasta h) para $x_1+\Delta x_1$, obteniéndose $\varphi_i^L \Big|_{x+\Delta x}$.
- Determinar los valores mejorados de y_1 y x_1 , según el método de Newton-Raphson, con derivadas numéricas.

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} - \mathbf{J}^{-1} \times \begin{bmatrix} \ln(\varphi_1^G y_1) - \ln(\varphi_1^L x_1) \\ \ln(\varphi_2^G y_2) - \ln(\varphi_2^L x_2) \end{bmatrix} \quad (56)$$

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \frac{\ln\left(\frac{(\varphi_1^L x_1) \Big|_{x_1}}{(\varphi_1^L x_1) \Big|_{x_1+\Delta x_1}}\right)}{\Delta x_1} & \frac{\ln\left(\frac{(\varphi_2^L x_2) \Big|_{x_1}}{(\varphi_2^L x_2) \Big|_{x_1+\Delta x_1}}\right)}{\Delta x_1} \\ \frac{\ln\left(\frac{(\varphi_1^G y_1) \Big|_{y_1+\Delta y_1}}{(\varphi_1^G y_1) \Big|_{y_1}}\right)}{\Delta y_1} & \frac{\ln\left(\frac{(\varphi_2^G y_2) \Big|_{y_1+\Delta y_1}}{(\varphi_2^G y_2) \Big|_{y_1}}\right)}{\Delta y_1} \end{bmatrix} \quad (57)$$

- Con los valores mejorados se retorna al paso c), hasta alcanzar la convergencia.

ANEXO C

INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

Valores medios de las solubilidades calculadas, desviaciones estándar y errores absolutos, obtenidos por el método Montecarlo.

SAFT-0: Aceite de Olivo														
Dato Experimental			Modelos Moleculares											
			pAG			pTG _A			pTG _B			pTG _C		
T, °C	P, bar	S, g/L	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
40,45	105	1,63	2,57	0,080	58,4	0,40	0,003	75,4	0,35	0,004	78,4	2,86	0,030	76,0
40,45	130	3,24	4,60	0,163	42,0	0,85	0,007	73,9	0,84	0,009	74,1	3,34	0,019	3,0
40,45	142	3,87	5,59	0,208	44,3	1,08	0,009	72,2	1,12	0,012	71,1	3,44	0,014	11,2
40,45	153	4,93	6,54	0,243	32,6	1,29	0,011	73,8	1,40	0,015	71,6	3,49	0,009	29,3
40,45	176	6,38	8,53	0,344	33,8	1,74	0,015	72,6	2,06	0,022	67,8	3,52	0,001	44,8
40,45	207	6,82	11,37	0,479	66,6	2,32	0,019	66,0	3,07	0,033	55,0	3,47	0,009	49,2
40,45	217	7,19	12,30	0,517	71,2	2,49	0,021	65,3	3,42	0,037	52,4	3,44	0,012	52,2
40	200	15,45	10,62	0,454	31,3	2,21	0,019	85,7	3,09	0,037	80,0	3,47	0,007	77,5
40	200	8,48	10,60	0,467	24,9	2,21	0,019	73,9	3,09	0,035	63,5	3,47	0,007	59,1
40	300	28,30	20,33	1,058	28,1	3,67	0,032	87,0	7,49	0,084	73,5	3,15	0,026	88,9
40	300	19,38	20,29	1,062	4,7	3,67	0,031	81,0	7,49	0,086	61,4	3,15	0,026	83,8
60	200	7,02	8,58	0,048	22,2	0,96	0,003	86,3	0,07	0,001	98,9	3,65	0,007	48,1
60	200	3,47	8,58	0,047	147,0	0,96	0,003	72,3	0,07	0,001	97,9	3,65	0,007	5,0
60	200	2,68	8,58	0,047	220,4	0,96	0,003	64,1	0,07	0,001	97,2	3,65	0,007	36,2
60	300	25,31	28,97	0,178	14,5	3,98	0,010	84,3	0,45	0,005	98,2	3,89	0,055	84,6
60	300	16,34	28,99	0,192	77,3	3,98	0,010	75,6	0,45	0,005	97,3	3,89	0,054	76,2

(1) Solubilidad media calculada, g/L
 (2) Desviación estándar de las solubilidades calculadas
 (3) Porcentaje de error absoluto entre la solubilidad media calculada y la solubilidad experimental

SAFT-0: Aceite de Palma														
Dato			Modelos Moleculares											
Experimental			pAG			pTG _A			pTG _B			pTG _C		
T, °C	P, bar	S, g/L	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
40	140	0,54	4,19	0,205	677,0	0,58	0,011	8,2	0,63	0,014	17,1	1,82	0,060	237,0
40	220	3,35	9,03	0,501	169,8	1,42	0,027	57,5	2,00	0,043	40,2	3,00	0,049	10,3
40	300	5,76	14,25	0,880	147,4	2,10	0,038	63,6	3,89	0,085	32,4	3,81	0,024	33,8
60	140	0,14	1,10	0,012	663,5	0,03	0,000	80,2	0,01	0,000	95,8	0,36	0,019	147,0
60	220	1,84	12,19	0,100	561,9	1,18	0,009	36,1	0,28	0,008	84,7	3,55	0,057	92,5
60	300	5,48	28,91	0,286	428,0	3,26	0,022	40,5	1,01	0,027	81,6	6,19	0,009	13,0
80	220	3,08	5,22	0,100	69,5	0,28	0,001	90,8	0,02	0,001	99,2	2,14	0,074	30,5
80	300	3,38	24,12	0,492	614,2	3,13	0,011	7,3	0,27	0,014	92,1	8,94	0,086	164,6
40	87	0,23	0,00	0,000	99,9	0,00	0,000	100,0	0,00	0,000	100,0	0,00	0,000	100,0
40	102	0,49	1,95	0,081	298,9	0,21	0,004	57,8	0,19	0,004	60,8	0,98	0,044	100,7
40	127	1,32	3,41	0,152	158,5	0,45	0,009	66,2	0,46	0,010	64,9	1,56	0,056	18,5
40	151	1,81	4,83	0,241	166,2	0,70	0,014	61,3	0,79	0,017	56,6	2,02	0,058	11,1
40	176	3,15	6,33	0,333	100,8	0,97	0,019	69,2	1,18	0,025	62,6	2,42	0,059	23,4
40	202	4,83	7,93	0,434	64,2	1,24	0,024	74,3	1,65	0,035	65,9	2,78	0,054	42,5
40	228	5,44	9,53	0,531	75,2	1,50	0,027	72,5	2,17	0,048	60,2	3,09	0,047	43,2
40	252	9,94	11,05	0,624	11,2	1,72	0,031	82,7	2,69	0,059	72,9	3,35	0,040	66,3
50	127	0,87	2,22	0,035	154,8	0,14	0,002	84,2	0,05	0,000	93,9	0,87	0,039	0,2
50	150	1,24	4,47	0,085	261,1	0,38	0,005	69,0	0,16	0,001	86,9	1,63	0,054	31,9
50	178	2,57	7,49	0,161	191,2	0,78	0,010	69,5	0,36	0,003	86,0	2,47	0,059	3,9
50	200	4,05	10,04	0,240	147,6	1,14	0,014	71,9	0,56	0,004	86,2	3,05	0,057	24,9
50	227	4,87	13,36	0,364	174,7	1,60	0,020	67,2	0,86	0,006	82,4	3,67	0,049	24,5

SAFT-0: Aceite de Palmiste														
Dato			Modelos Moleculares											
Experimental			pAG			pTG _A			pTG _B			pTG _C		
T, °C	P, bar	S, g/L	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
40	150,8	9,67	23,48	0,963	142,8	4,36	0,108	54,9	4,58	0,106	52,6	7,96	0,328	17,6
40	204	15,10	41,63	1,803	175,7	9,41	0,262	37,7	10,67	0,276	29,3	18,87	0,673	25,0
40	246,4	22,75	58,27	2,671	156,1	14,19	0,410	37,6	17,15	0,440	24,6	30,82	1,136	35,5
40	301,2	35,86	83,25	4,115	132,1	21,11	0,654	41,1	27,82	0,798	22,4	52,12	1,998	45,3
40	323,3	42,07	95,31	4,918	126,6	24,13	0,809	42,7	32,93	0,954	21,7	63,77	2,651	51,6
50	152	9,62	17,73	0,681	84,3	2,10	0,047	78,1	1,78	0,057	81,5	3,44	0,169	64,2
50	201	9,21	40,14	1,574	335,6	6,90	0,162	25,2	6,23	0,219	32,4	12,15	0,468	31,8
50	248,2	19,59	67,40	2,780	244,0	13,53	0,343	30,9	12,95	0,476	33,9	25,65	0,900	30,9
50	300,4	33,83	107,36	5,422	217,4	22,89	0,652	32,3	23,33	0,902	31,0	48,83	1,755	44,3
50	345,5	47,28	159,52	11,278	237,4	32,48	0,948	31,3	35,27	1,520	25,4	82,38	3,682	74,3
60	157,1	3,25	9,82	0,385	202,6	0,62	0,013	81,0	0,45	0,022	86,1	0,97	0,059	70,0
60	195,2	6,83	28,12	1,113	311,7	3,23	0,066	52,7	2,46	0,116	63,9	5,22	0,247	23,5
60	267,4	17,11	81,80	3,924	378,1	14,05	0,327	17,9	11,21	0,566	34,5	24,42	0,921	42,7
60	303	29,44	123,08	6,887	318,0	22,12	0,568	24,9	18,17	0,945	38,3	41,38	1,483	40,5
60	318,7	32,77	148,43	9,337	353,0	26,32	0,689	19,7	21,87	1,190	33,3	51,39	1,868	56,9
80	204,9	0,42	11,13	0,487	2533,4	0,43	0,008	1,7	0,31	0,022	25,7	0,75	0,048	76,8
80	241,9	6,17	32,40	1,517	425,5	2,62	0,046	57,6	1,68	0,115	72,7	4,02	0,208	34,7
80	300,5	18,27	99,07	5,967	442,4	12,20	0,219	33,2	7,42	0,515	59,4	18,43	0,832	0,9
80	310,8	24,12	118,01	7,560	389,2	14,84	0,280	38,5	9,02	0,662	62,6	22,57	0,972	6,4

SAFT-0: Aceite de Soya														
Dato			Modelos Moleculares											
Experimental			pAG			pTG _A			pTG _B			pTG _C		
T, °C	P, bar	S, g/L	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
50	138,9	0,44	3,82	0,027	763,5	0,47	0,002	6,0	0,09	0,000	78,9	3,19	0,007	621,7
50	207,9	2,78	13,05	0,116	369,0	2,26	0,008	18,9	0,57	0,001	79,4	3,39	0,012	21,9
50	276,8	6,45	24,45	0,249	279,1	4,17	0,013	35,4	1,38	0,002	78,6	2,94	0,019	54,4
50	345,7	11,05	38,18	0,439	245,6	5,77	0,018	47,7	2,50	0,004	77,3	2,54	0,022	77,0
50	414,7	16,16	54,86	0,713	239,4	7,03	0,021	56,5	3,93	0,005	75,7	2,23	0,024	86,2
50	483,6	21,71	75,73	1,102	248,9	7,98	0,023	63,2	5,60	0,008	74,2	2,00	0,024	90,8
50	552,6	27,32	103,50	1,868	278,8	8,69	0,023	68,2	7,49	0,010	72,6	1,82	0,025	93,3
50	621,5	32,09	144,71	3,406	351,0	9,23	0,022	71,2	9,55	0,013	70,3	1,69	0,023	94,7
50	690,5	35,63	266,25	1,060	647,2	9,65	0,022	72,9	11,75	0,016	67,0	1,58	0,024	95,6
60	207,9	0,88	10,46	0,041	1087,3	1,34	0,003	51,9	0,09	0,000	90,2	3,44	0,011	290,5
60	276,8	4,15	24,77	0,102	496,8	3,66	0,007	11,8	0,30	0,001	92,7	3,15	0,023	24,2
60	345,7	9,62	43,76	0,204	354,8	6,08	0,010	36,9	0,67	0,003	93,0	2,70	0,027	72,0
60	414,7	15,60	69,25	0,369	344,0	8,24	0,013	47,2	1,18	0,006	92,4	2,32	0,029	85,1
60	483,6	24,53	105,92	0,728	331,7	10,06	0,014	59,0	1,84	0,008	92,5	2,04	0,029	91,7
60	566,4	34,58	203,26	4,025	487,8	11,85	0,014	65,7	2,78	0,012	92,0	1,78	0,028	94,9

CK-SAFT: Aceite de Olivo														
Dato Experimental			Modelos Moleculares											
			pAG			pTG _A			pTG _B			pTG _C		
T, °C	P, bar	S, g/L	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
40,45	105	1,63	0,56	0,019	65,3	0,00	0,000	100,0	0,09	0,000	94,7	0,04	0,000	97,8
40,45	130	3,24	2,18	0,096	32,8	0,00	0,000	100,0	0,61	0,001	81,3	0,42	0,001	87,2
40,45	142	3,87	3,01	0,146	22,4	0,00	0,000	99,9	0,92	0,002	76,2	0,72	0,001	81,5
40,45	153	4,93	3,76	0,184	23,9	0,00	0,000	99,9	1,22	0,003	75,3	1,03	0,001	79,1
40,45	176	6,38	5,31	0,321	16,7	0,01	0,000	99,9	1,81	0,004	71,6	1,76	0,001	72,3
40,45	207	6,82	7,23	0,430	6,0	0,02	0,000	99,8	2,47	0,006	63,8	2,75	0,001	59,6
40,45	217	7,19	7,80	0,490	8,5	0,02	0,000	99,7	2,65	0,006	63,2	3,06	0,001	57,5
40	200	15,45	6,73	0,396	56,4	0,00	0,000	100,0	2,38	0,006	84,6	2,59	0,001	83,2
40	200	8,48	6,75	0,424	20,5	0,00	0,000	100,0	2,38	0,006	71,9	2,59	0,001	69,4
40	300	28,30	11,36	0,814	59,9	0,01	0,000	100,0	3,52	0,010	87,6	4,99	0,006	82,3
40	300	19,38	11,42	0,793	41,1	0,01	0,000	100,0	3,52	0,009	81,8	4,99	0,005	74,2
60	200	7,02	6,38	0,065	9,0	0,34	0,001	95,1	0,76	0,002	89,2	0,66	0,004	90,5
60	200	3,47	6,38	0,066	83,7	0,34	0,001	90,2	0,76	0,002	78,2	0,66	0,004	80,9
60	200	2,68	6,38	0,066	138,4	0,34	0,001	87,2	0,76	0,002	71,7	0,66	0,004	75,2
60	300	25,31	19,93	0,361	21,2	5,16	0,011	79,6	2,36	0,008	90,7	3,27	0,016	87,1
60	300	16,34	19,93	0,331	21,9	5,16	0,012	68,4	2,36	0,008	85,5	3,27	0,016	80,0

CK-SAFT: Aceite de Palma														
Dato Experimental			Modelos Moleculares											
			pAG			pTG _A			pTG _B			pTG _C		
T, °C	P, bar	S, g/L	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
40	140	0,54	2,02	0,125	274,1	0,00	0,000	99,9	0,76	0,004	40,6	0,75	0,002	38,5
40	220	3,35	4,97	0,379	48,7	0,00	0,000	99,9	2,24	0,015	33,1	3,08	0,005	7,9
40	300	5,76	6,85	0,586	19,0	0,00	0,000	99,9	2,87	0,018	50,2	4,61	0,012	20,0
60	140	0,14	0,47	0,005	226,1	0,00	0,000	99,7	0,02	0,000	86,7	0,01	0,000	93,0
60	220	1,84	8,83	0,127	379,4	0,94	0,006	49,2	1,30	0,006	29,3	1,57	0,017	14,5
60	300	5,48	18,34	0,402	234,9	6,19	0,047	13,1	2,80	0,016	48,8	4,36	0,042	20,4
80	220	3,08	6,32	0,147	105,1	0,17	0,001	94,3	0,39	0,004	87,3	0,44	0,007	85,8
80	300	3,38	26,18	0,502	675,0	4,88	0,026	44,6	2,05	0,027	39,4	3,52	0,048	4,3
40	87	0,23	0,00	0,000	99,8	0,00	0,000	100,0	0,00	0,000	100,0	0,00	0,000	100,0
40	102	0,49	0,35	0,016	27,4	0,00	0,000	100,0	0,05	0,000	88,9	0,03	0,000	93,6
40	127	1,32	1,45	0,086	9,9	0,00	0,000	100,0	0,47	0,003	64,0	0,42	0,001	68,2
40	151	1,81	2,49	0,168	37,4	0,00	0,000	100,0	1,00	0,006	44,8	1,06	0,002	41,5
40	176	3,15	3,50	0,252	10,9	0,00	0,000	100,0	1,52	0,010	51,7	1,82	0,002	42,2
40	202	4,83	4,41	0,322	8,7	0,00	0,000	100,0	1,98	0,013	59,0	2,60	0,003	46,3
40	228	5,44	5,20	0,396	4,5	0,00	0,000	100,0	2,33	0,015	57,1	3,28	0,005	39,7
40	252	9,94	5,84	0,478	41,3	0,00	0,000	100,0	2,58	0,016	74,1	3,82	0,007	61,6
50	127	0,87	0,65	0,013	25,7	0,00	0,000	99,8	0,06	0,000	93,0	0,04	0,000	95,7
50	150	1,24	2,17	0,060	74,8	0,04	0,000	96,5	0,38	0,000	69,6	0,33	0,003	73,5
50	178	2,57	4,32	0,147	68,1	0,28	0,003	89,1	0,96	0,001	62,7	1,04	0,007	59,6
50	200	4,05	6,01	0,228	48,1	0,68	0,007	83,2	1,44	0,002	64,5	1,74	0,011	57,0
50	227	4,87	7,95	0,320	63,3	1,46	0,017	70,0	1,98	0,002	59,4	2,64	0,014	45,7

CK-SAFT: Aceite de Palmiste														
Dato Experimental			Modelos Moleculares											
			pAG			pTG _A			pTG _B			pTG _C		
T, °C	P, bar	S, g/L	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
40	150,8	9,67	17,20	1,002	77,9	0,55	0,066	94,3	2,15	0,032	77,8	5,22	0,185	46,0
40	204	15,10	32,61	1,878	115,9	2,49	0,284	83,5	4,12	0,055	72,7	11,69	0,385	22,6
40	246,4	22,75	42,92	2,396	88,7	4,71	0,566	79,3	5,15	0,068	77,3	15,81	0,517	30,5
40	301,2	35,86	53,31	2,970	48,6	7,73	0,934	78,4	5,91	0,082	83,5	19,49	0,643	45,7
40	323,3	42,07	56,83	3,137	35,1	8,86	1,051	78,9	6,08	0,082	85,5	20,51	0,670	51,3
50	152	9,62	11,89	0,681	23,6	0,38	0,019	96,0	1,13	0,021	88,3	2,24	0,085	76,7
50	201	9,21	35,19	2,078	281,9	4,43	0,216	51,9	3,63	0,064	60,7	9,09	0,322	1,4
50	248,2	19,59	56,07	3,066	186,2	12,92	0,577	34,1	5,69	0,100	71,0	15,93	0,547	18,7
50	300,4	33,83	75,19	4,211	122,3	23,46	0,841	30,6	7,23	0,133	78,6	21,95	0,752	35,1
50	345,5	47,28	89,00	5,067	88,2	31,32	1,051	33,8	8,05	0,142	83,0	25,65	0,874	45,7
60	157,1	3,25	6,00	0,288	84,9	0,09	0,004	97,4	0,44	0,010	86,4	0,72	0,030	77,8
60	195,2	6,83	25,41	1,446	272,0	1,73	0,073	74,7	2,25	0,048	67,0	4,78	0,181	30,0
60	267,4	17,11	72,74	4,145	325,1	16,81	0,646	1,8	6,49	0,135	62,1	17,24	0,630	0,8
60	303	29,44	93,67	5,295	218,1	27,26	0,897	7,4	8,15	0,174	72,3	22,96	0,857	22,0
60	318,7	32,77	102,50	5,967	212,8	31,55	0,989	3,7	8,77	0,192	73,2	25,24	0,910	23,0
80	204,9	0,42	11,27	0,528	2566,4	0,33	0,014	20,9	0,80	0,021	89,3	1,33	0,055	215,5
80	241,9	6,17	36,04	1,895	484,5	3,25	0,122	47,2	2,84	0,073	53,9	5,82	0,226	5,6
80	300,5	18,27	91,47	4,574	400,8	22,85	0,802	25,1	7,51	0,208	58,9	18,76	0,708	2,7
80	310,8	24,12	101,17	4,862	319,4	27,88	0,940	15,6	8,36	0,230	65,4	21,41	0,835	11,3

CK-SAFT: Aceite de Soya														
Dato Experimental			Modelos Moleculares											
			pAG			pTG _A			pTG _B			pTG _C		
T, °C	P, bar	S, g/L	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
50	138,9	0,44	1,63	0,012	269,0	0,01	0,000	97,4	0,22	0,000	49,9	0,10	0,000	76,8
50	207,9	2,78	8,47	0,089	204,4	0,68	0,001	75,7	1,76	0,001	36,6	1,60	0,003	42,4
50	276,8	6,45	14,82	0,192	129,7	2,56	0,005	60,3	2,92	0,002	54,7	3,47	0,006	46,3
50	345,7	11,05	19,76	0,279	78,9	4,90	0,009	55,7	3,42	0,002	69,0	4,77	0,007	56,8
50	414,7	16,16	23,37	0,348	44,6	7,03	0,013	56,5	3,52	0,002	78,2	5,49	0,008	66,1
50	483,6	21,71	25,92	0,417	19,4	8,70	0,018	59,9	3,40	0,002	84,4	5,76	0,008	73,4
50	552,6	27,32	27,67	0,458	1,3	9,90	0,020	63,7	3,17	0,002	88,4	5,76	0,007	78,9
50	621,5	32,09	28,83	0,515	10,1	10,71	0,023	66,6	2,91	0,002	90,9	5,59	0,007	82,6
50	690,5	35,63	29,55	0,531	17,1	11,19	0,025	68,6	2,65	0,001	92,6	5,33	0,006	85,1
60	207,9	0,88	7,83	0,033	788,4	0,54	0,001	38,2	0,95	0,001	7,8	0,76	0,002	13,5
60	276,8	4,15	17,70	0,093	326,6	3,76	0,006	9,4	2,14	0,002	48,4	2,45	0,007	41,0
60	345,7	9,62	26,35	0,173	173,8	9,08	0,012	5,6	2,81	0,004	70,8	3,92	0,011	59,3
60	414,7	15,60	33,16	0,252	112,6	14,43	0,017	7,5	3,04	0,004	80,5	4,85	0,013	68,9
60	483,6	24,53	38,29	0,320	56,1	18,79	0,021	23,4	3,02	0,005	87,7	5,31	0,015	78,3
60	566,4	34,58	42,66	0,390	23,3	22,56	0,023	34,8	2,83	0,005	91,8	5,45	0,014	84,2

PC-SAFT: Aceite de Olivo														
Dato Experimental			Modelos Moleculares											
			pAG			pTG _A			pTG _B			pTG _C		
T, °C	P, bar	S, g/L	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
40,45	105	1,63	0,97	0,027	40,2	0,00	0,000	99,8	0,05	0,000	96,9	0,00	0,000	100,0
40,45	130	3,24	3,08	0,119	4,8	0,04	0,000	98,6	0,29	0,001	91,2	0,00	0,000	100,0
40,45	142	3,87	4,21	0,174	8,7	0,09	0,001	97,6	0,44	0,001	88,6	0,00	0,000	100,0
40,45	153	4,93	5,28	0,232	7,1	0,15	0,001	96,9	0,59	0,002	88,0	0,00	0,000	99,9
40,45	176	6,38	7,57	0,334	18,6	0,35	0,002	94,6	0,93	0,003	85,5	0,01	0,000	99,9
40,45	207	6,82	10,69	0,551	56,7	0,73	0,005	89,2	1,36	0,005	80,0	0,02	0,001	99,7
40,45	217	7,19	11,67	0,604	62,4	0,89	0,006	87,7	1,49	0,006	79,2	0,03	0,002	99,6
40	200	15,45	9,89	0,506	36,0	0,67	0,004	95,6	1,30	0,005	91,6	0,03	0,001	99,8
40	200	8,48	9,86	0,505	16,2	0,67	0,004	92,1	1,30	0,005	84,7	0,03	0,001	99,7
40	300	28,30	18,98	1,175	32,9	2,58	0,019	90,9	2,36	0,010	91,7	0,21	0,009	99,3
40	300	19,38	18,95	1,135	2,2	2,59	0,018	86,7	2,36	0,010	87,8	0,21	0,009	98,9
60	200	7,02	7,59	0,047	8,1	0,09	0,001	98,7	0,33	0,002	95,3	0,00	0,000	100,0
60	200	3,47	7,59	0,045	118,5	0,09	0,001	97,3	0,33	0,002	90,5	0,00	0,000	100,0
60	200	2,68	7,59	0,044	183,4	0,09	0,001	96,5	0,33	0,002	87,6	0,00	0,000	100,0
60	300	25,31	25,69	0,168	1,5	1,09	0,018	95,7	1,34	0,010	94,7	0,01	0,001	99,9
60	300	16,34	25,68	0,166	57,1	1,09	0,018	93,3	1,34	0,010	91,8	0,01	0,001	99,9

PC-SAFT: Aceite de Palma														
Dato Experimental			Modelos Moleculares											
			pAG			pTG _A			pTG _B			pTG _C		
T, °C	P, bar	S, g/L	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
40	140	0,54	2,83	0,186	425,2	0,06	0,001	89,1	0,54	0,004	0,5	0,03	0,003	94,3
40	220	3,35	7,33	0,553	119,0	0,63	0,017	81,1	2,04	0,019	39,0	0,45	0,033	86,6
40	300	5,76	11,15	0,989	93,5	1,65	0,047	71,3	3,21	0,034	44,2	1,42	0,086	75,4
60	140	0,14	0,81	0,015	459,8	0,00	0,000	99,4	0,02	0,000	88,8	0,00	0,000	100,0
60	220	1,84	9,65	0,292	424,1	0,36	0,008	80,3	0,77	0,009	58,4	0,04	0,004	98,0
60	300	5,48	22,21	0,828	305,5	2,25	0,055	59,0	2,14	0,032	61,0	0,28	0,025	94,8
80	220	3,08	5,87	0,130	90,7	0,09	0,005	96,9	0,21	0,003	93,3	0,01	0,001	99,7
80	300	3,38	20,81	0,629	516,1	1,60	0,103	52,5	1,14	0,020	66,1	0,25	0,018	92,7
40	87	0,23	0,01	0,000	96,4	0,00	0,000	100,0	0,00	0,000	100,0	0,00	0,000	100,0
40	102	0,49	0,65	0,031	32,2	0,00	0,000	99,7	0,05	0,000	90,4	0,00	0,000	99,9
40	127	1,32	2,05	0,123	55,9	0,03	0,001	98,0	0,33	0,002	75,2	0,01	0,001	99,0
40	151	1,81	3,48	0,214	91,7	0,10	0,002	94,5	0,73	0,006	59,6	0,06	0,005	97,0
40	176	3,15	4,94	0,357	56,5	0,24	0,006	92,4	1,21	0,010	61,6	0,15	0,012	95,3
40	202	4,83	6,42	0,499	32,8	0,45	0,012	90,7	1,71	0,015	64,6	0,30	0,022	93,7
40	228	5,44	7,81	0,625	43,5	0,72	0,019	86,8	2,18	0,021	59,9	0,52	0,037	90,4
40	252	9,94	8,98	0,748	9,7	1,01	0,028	89,9	2,57	0,025	74,2	0,77	0,052	92,2
50	127	0,87	1,01	0,030	16,2	0,00	0,000	99,8	0,04	0,000	95,2	0,00	0,000	100,0
50	150	1,24	2,81	0,099	126,8	0,03	0,000	97,7	0,22	0,002	82,3	0,00	0,000	99,8
50	178	2,57	5,49	0,225	113,5	0,15	0,002	94,3	0,60	0,006	76,7	0,02	0,002	99,4
50	200	4,05	7,77	0,347	91,7	0,33	0,005	91,8	0,97	0,010	76,1	0,04	0,004	99,0
50	227	4,87	10,64	0,508	118,6	0,69	0,012	85,8	1,46	0,016	70,0	0,09	0,010	98,2

PC-SAFT: Aceite de Palmiste														
Dato Experimental			Modelos Moleculares											
			pAG			pTG _A			pTG _B			pTG _C		
T, °C	P, bar	S, g/L	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
40	150.8	9.67	85.09	19.41	780.1	0.68	0.021	92.9	4.56	0.083	52.8	4.29	0.385	55.7
40	204	15.10	158.97	4.48	952.8	3.02	0.087	80.0	11.00	0.200	27.1	14.37	1.184	4.8
40	246.4	22.75	161.47	5.01	609.7	6.03	0.166	73.5	16.10	0.292	29.2	25.66	2.004	12.8
40	301.2	35.86	163.46	4.61	355.8	11.11	0.317	69.0	21.95	0.406	38.8	43.68	3.481	21.8
40	323.3	42.07	163.61	4.06	288.9	13.42	0.398	68.1	23.96	0.443	43.0	51.97	4.332	23.5
50	152	9.62	11.71	0.80	21.8	0.17	0.006	98.2	1.65	0.037	82.8	1.06	0.124	89.0
50	201	9.21	30.66	2.39	232.7	1.47	0.041	84.1	6.43	0.134	30.2	5.89	0.612	36.1
50	248.2	19.59	51.99	4.93	165.3	4.26	0.119	78.2	12.25	0.261	37.5	13.99	1.345	28.6
50	300.4	33.83	78.31	8.53	131.5	9.07	0.254	73.2	18.87	0.404	44.2	25.84	2.132	23.6
50	345.5	47.28	103.61	13.13	119.2	14.42	0.417	69.5	24.19	0.523	48.8	39.11	3.990	17.3
60	157.1	3.25	5.51	0.29	69.7	0.05	0.002	98.6	0.57	0.015	82.4	0.30	0.036	90.8
60	195.2	6.83	14.99	0.89	119.5	0.51	0.016	92.6	2.86	0.069	58.2	2.16	0.220	68.4
60	267.4	17.11	37.02	2.75	116.4	4.00	0.114	76.6	10.70	0.253	37.5	11.96	1.062	30.1
60	303	29.44	49.18	3.75	67.0	7.22	0.209	75.5	15.38	0.373	47.8	18.96	1.421	35.6
60	318.7	32.77	54.52	4.29	66.4	8.94	0.262	72.7	17.46	0.431	46.7	22.10	1.949	32.5
80	204.9	0.42	8.04	0.37	1802.9	0.14	0.005	67.2	0.89	0.025	111.2	0.57	0.061	35.9
80	241.9	6.17	16.23	0.79	163.2	0.75	0.026	87.8	2.86	0.081	53.5	2.42	0.216	60.8
80	300.5	18.27	32.42	1.83	77.5	3.70	0.124	79.7	8.34	0.218	54.4	9.52	0.721	47.9
80	310.8	24.12	35.52	2.08	47.3	4.53	0.149	81.2	9.54	0.258	60.5	11.36	0.830	52.9

PC-SAFT: Aceite de Soya														
Dato Experimental			Modelos Moleculares											
			pAG			pTG _A			pTG _B			pTG _C		
T, °C	P, bar	S, g/L	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
50	138.9	0.44	2.36	0.022	434.0	0.01	0.000	98.1	0.10	0.000	78.4	0.00	0.000	100.0
50	207.9	2.78	11.77	0.148	323.2	0.29	0.003	89.7	0.81	0.001	71.0	0.00	0.000	100.0
50	276.8	6.45	22.83	0.334	253.9	1.02	0.011	84.2	1.58	0.003	75.5	0.00	0.000	100.0
50	345.7	11.05	33.72	0.548	205.2	1.99	0.022	82.0	2.13	0.005	80.7	0.01	0.000	99.9
50	414.7	16.16	43.93	0.792	171.8	2.98	0.034	81.6	2.45	0.006	84.8	0.02	0.001	99.9
50	483.6	21.71	53.00	0.994	144.2	3.85	0.048	82.3	2.59	0.007	88.0	0.03	0.001	99.9
50	552.6	27.32	61.01	1.254	123.3	4.54	0.059	83.4	2.61	0.007	90.4	0.04	0.002	99.9
50	621.5	32.09	67.84	1.394	111.4	5.06	0.064	84.2	2.55	0.008	92.1	0.05	0.002	99.8
50	690.5	35.63	73.51	1.630	106.3	5.41	0.072	84.8	2.43	0.008	93.2	0.07	0.003	99.8
60	207.9	0.88	9.21	0.062	944.9	0.11	0.001	87.1	0.40	0.001	54.3	0.00	0.000	100.0
60	276.8	4.15	21.96	0.174	429.1	0.63	0.007	84.9	1.08	0.003	74.1	0.00	0.000	99.9
60	345.7	9.62	36.00	0.325	274.1	1.48	0.017	84.7	1.66	0.005	82.7	0.01	0.000	99.9
60	414.7	15.60	50.05	0.490	220.9	2.44	0.030	84.4	2.07	0.007	86.8	0.03	0.001	99.8
60	483.6	24.53	63.43	0.694	158.5	3.35	0.045	86.4	2.29	0.008	90.6	0.06	0.002	99.8
60	566.4	34.58	78.24	0.910	126.2	4.25	0.058	87.7	2.40	0.009	93.1	0.10	0.004	99.7