

ANNEX E- ESTIMACIÓ DE PROPIETATS TERMODINÀMIQUES

Índex

E.1- Introducció	3
E.2- Procediment	3
E.3- Resultats	4
E.3.1- Càlcul dels punts d'ebullició normals dels triglicèrids.....	4
E.3.2- Càlcul de les temperatures crítiques dels triglicèrids.....	5
E.3.3- Càlcul de les pressions crítiques dels triglicèrids.....	6
E.3.4- Càlcul dels volums crítics dels triglicèrids.....	6
E.3.5- Càlcul dels factors accèntrics dels triglicèrids.....	8
E.3.6- Càlcul dels factors de compressibilitat crítics dels triglicèrids.....	9
E.3.7- Càlcul de la temperatura crítica de l'oli de gira-sol.....	10
E.3.7.1- Mètode de Li.....	10
E.3.7.2- Mètode de Chueh & Prausnitz.....	10
E.3.8- Càlcul del volum crític de l'oli de gira-sol.....	12
E.3.9- Càlcul de la pressió crítica de l'oli de gira-sol.....	13
E.4- Bibliografia	15





E.1- Introducció

En aquest annex es calculen les propietats termodinàmiques de l'oli de gira-sol necessàries per dur a terme correctament la simulació.

Només s'han hagut d'estimar les propietats de l'oli de gira-sol ja que la resta de compostos que apareixen a la simulació (hidrogen i dimetil èter) ja vénen a la base de dades del simulador.

E.2- Procediment

Les propietats que s'han estimat són les següents:

Punt d'ebullició normal dels triglicèrids.

Temperatura crítica dels triglicèrids.

Pressió crítica dels triglicèrids.

Volum crític dels triglicèrids.

Factor accèntric dels triglicèrids.

Factor de compressibilitat crític dels triglicèrids.

Temperatura crítica de l'oli de gira-sol.

Volum crític de l'oli de gira-sol.

Pressió crítica de l'oli de gira-sol.

Per fer aquests càlculs s'ha considerat que l'oli de gira-sol és una mescla de triglicèrids de composició (en pes): [1]

Component	Nom comú	Composició % pes
Gliceril tripalmitat	Tripalmitina	7
Gliceril triestearat	Triestearina	5
Gliceril trioleat	Trioleïna	19
Gliceril trilinolenat	Trilinenina	1
Gliceril trilinoleat	Trilinoïna	68

Taula E.1- Composició de l'oli de gira-sol.



Per tant el que s'ha fet inicialment és fer el càlcul de les propietats per a cadascun d'aquests triglicèrids.

E.3- Resultats

E.3.1- Càlcul dels punts d'ebullició normals dels triglicèrids

El primer que es necessita de cada compost és el seu punt d'ebullició normal (1 atm). Aquesta dada normalment és fàcil de consultar a la bibliografia però en el cas dels triglicèrids hi ha molt poques referències que en parlin.

Yu et al. [2] tabulen alguns d'aquests punts d'ebullició:

Compost	T _b (K)
Tripalmitina	798,5
Triestearina	816,3
Trioleina	783,3

Taula E.2- Temperatures d'ebullició segons bibliografia.

Els altres punts d'ebullició es calculen amb la següent expressió: [3]

$$T_b = 198 + \sum \Delta_b \quad (E.1)$$

T_b és la temperatura d'ebullició en K i Δ_b és la contribució de cada grup de la molècula en K i està tabulada a la Figura E.1.



S'obtenen els següents valors:

Compost	T _b (K)
Trilinolenina	808,3
Trilinoleina	795,8

Taula E.3- Temperatures d'ebullició calculades.

E.3.2- Càlcul de les temperatures crítiques dels triglicèrids

S'utilitza el mètode d'Ambrose ja que la bibliografia consultada indica que és el mètode que dona menys error (comprovació experimental).

Pel mètode d'Ambrose la temperatura crítica es calcula mitjançant la següent fórmula:

$$T_c = T_b \cdot \left[1 + (1,242 + \sum \Delta_T)^{-1} \right] \quad (E.2)$$

T_c és la temperatura crítica en K, T_b és la temperatura d'ebullició normal calculada anteriorment i Δ_T és la contribució de cada grup de la molècula (Figura E.1).

Els valors que resulten de fer els càlculs són:

Compost	T _c (K)
Tripalmitina	889,1
Triestearina	901,0
Trioleina	867,2
Trilinolenina	900,7
Trilinoleina	883,8

Taula E.4- Temperatures crítiques calculades.



E.3.3- Càlcul de les pressions crítiques dels triglicèrids

També s'utilitza el mètode d'Ambrose que determina que la pressió crítica es calcula com:

$$P_c = M \cdot (0,339 + \sum \Delta_p)^{-2} \quad (E.3)$$

P_c és la pressió crítica en bar, M és la massa molecular en g/mol i Δ_p és la contribució de cada grup de la molècula (Figura E.1).

Els resultats d'aplicar l'expressió anterior són:

Compost	P_c (bar)
Tripalmitina	5,09
Triestearina	4,58
Trioleina	4,82
Trilinolenina	5,35
Trilinoleina	5,07

Taula E.5. Pressions crítiques calculades.

E.3.4- Càlcul dels volums crítics dels triglicèrids

El mètode d'Ambrose pel volum crític ens diu que:

$$V_c = 40 + \sum \Delta_v \quad (E.4)$$

V_c és el volum crític en cm^3/mol i Δ_v és la contribució de cada grup de la molècula (Figura E.1).



S'obtenen els següents valors:

Compost	V_c (cm ³ /mol)
Tripalmitina	2916,8
Triestearina	3247,4
Trioleina	3127,4
Trilinolenina	2887,4
Trilinoleina	3007,4

Taula E.6- Volums crítics calculats.

A continuació es mostra la figura que es fa servir per calcular les contribucions de cada grup de la molècula segons el mètode d'Ambrose.

TABLE 2-1 Ambrose Group Contributions for Critical Constants

	Δ values for		
	T_c	P_c	V_c
Carbon atoms in alkyl groups	0.138	0.226	55.1
Corrections:			
>CH- (each)	-0.043	-0.006	-8
>C<- (each)	-0.120	-0.030	-17
Double bonds (nonaromatic)	-0.050	-0.065	-20
Triple bonds	-0.200	-0.170	-40
Delta Platt number, ¹ multiply by	-0.023	-0.026	—
Aliphatic functional groups:			
-O-	0.138	0.160	20
>CO	0.220	0.282	60
-CHO	0.220	0.220	55
-COOH	0.578	0.450	80
-CO-O-OC-	1.156	0.900	160
-CO-O-	0.330	0.470	80
-NO ₂	0.370	0.420	78
-NH ₂	0.208	0.095	30
-NH-	0.208	0.135	30
>N-	0.088	0.170	30
-CN	0.423	0.360	80
-S-	0.105	0.270	55
-SH	0.090	0.270	55
-SiH ₃	0.200	0.460	119
-O-Si(CH ₃) ₂	0.496	—	—
-F	0.055	0.223	14
-Cl	0.055	0.318	45
-Br	0.055	0.500	67
-I	0.055	—	90
Halogen correction in aliphatic compounds:			
F is present	0.125	—	—
F is absent, but Cl, Br, I are present	0.055	—	—
Aliphatic alcohols ²	—	—	15
Ring compound increments (listed only when different from aliphatic values):			
-CH ₂ -, >CH-, >C<	0.090	0.182	44.5
>CH- in fused ring	0.030	0.182	44.5
Double bond	-0.030	—	-15
-O-	0.090	—	10
-NH-	0.090	—	—
-S-	0.090	—	30
Aromatic compounds:			
Benzene	0.448	0.924	5
Pyridine	0.448	0.850	—
C ₆ H ₄ (fused as in naphthalene)	0.220	0.515	—
-F	0.080	0.183	—
-Cl	0.080	0.318	—
-Br	0.080	0.600	—
-I	0.080	0.850	—
-OH	0.198	-0.025	—
³ Corrections for nonhalogenated substitutions:			
First	0.010	0	—
Each subsequent	0.030	0.020	—
Ortho pairs containing -OH	-0.080	-0.050	—
Ortho pairs with no -OH	-0.040	-0.050	—

13

Figura E.1- Contribucions segons Ambrose.



E.3.5- Càlcul dels factors accèntrics dels triglicèrids

El factor accèntric és una de les constants més comuns dels compostos purs i es defineix com:

$$\omega = -\log P_{vpr} (a T_r = 0,7) - 1 \quad (E.5)$$

El factor accèntric representa la no esfericitat d'una molècula. A mesura que el pes molecular i la polaritat augmenten el factor accèntric també ho fa (menys esfericitat).

Una de les correlacions més utilitzades per calcular el factor accèntric és:

$$\omega = \frac{3}{7} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \log P_c - 1 \quad (E.6)$$

ω és el factor accèntric, θ és el quocient T_b/T_c (K/K) i P_c és la pressió crítica en bar.

Els càlculs donen com a resultat:

Compost	ω
Tripalmitina	1,670
Triestearina	1,732
Trioleina	1,734
Trilinolenina	1,729
Trilinoleina	1,732

Taula E.7- Factors accèntrics calculats.



E.3.6- Càlcul dels factors de compressibilitat crítics dels triglicèrids

El factor de compressibilitat crític es pot calcular a partir de la pressió crítica, el volum crític i la temperatura crítica de la forma següent:

$$P_c \cdot V_c = Z_c \cdot R \cdot T_c \quad \rightarrow \quad Z_c = \frac{P_c \cdot V_c}{R \cdot T_c} \quad (E.7)$$

Substituint els valors trobats anteriorment s'obtenen els següents resultats:

Compost	Z_c
Tripalmitina	0,201
Triestearina	0,199
Trioleina	0,209
Trilinolenina	0,206
Trilinoleina	0,208

Taula E.8- Factors de compressibilitat calculats.

Les propietats termodinàmiques trobades pels components de l'oli de gira-sol es poden resumir en forma de taula.

Compost	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ /mol)	ω	Z_c
Tripalmitina	798,5	889,1	5,09	2916,8	1,670	0,201
Triestearina	816,3	901,0	4,58	3247,4	1,732	0,199
Trioleina	783,3	867,2	4,82	3127,4	1,734	0,209
Trilinolenina	808,3	900,7	5,35	2887,4	1,729	0,206
Trilinoleina	795,8	883,8	5,07	3007,4	1,732	0,208

Taula E.9- Resum de propietats termodinàmiques.



E.3.7- Càlcul de la temperatura crítica de l'oli de gira-sol

La temperatura crítica d'una mescla no es pot calcular com una mitjana ponderada de les temperatures crítiques dels components purs. Existeixen diversos mètodes de càlcul com ara el mètode de Li o el mètode de Chueh & Prausnitz.

E.3.7.1- Mètode de Li

La temperatura crítica segons Li es calcula:

$$T_{cT} = \sum_j \phi_j \cdot T_{cj} \quad (E.8)$$

T_{cT} és la temperatura crítica de la mescla, T_{cj} és la temperatura crítica del component j i ϕ_j val:

$$\phi_j = \frac{y_j \cdot V_{cj}}{\sum_i y_i \cdot V_{ci}} \quad (E.9)$$

y_j és la fracció molar del component j i V_{cj} és el volum crític del component j .

Amb aquest mètode el valor de la temperatura crítica per l'oli de gira-sol és de **881,9 K**

E.3.7.2- Mètode de Chueh & Prausnitz

Aquest mètode és similar al de Li tot i que comporta més càlculs. Segons Chueh & Prausnitz la temperatura crítica d'una mescla val:

$$T_{cT} = \sum_j \theta_j \cdot T_{cj} + \sum_i \sum_j \theta_i \cdot \theta_j \cdot \tau_{ij} \quad (E.10)$$



T_{cT} és la temperatura crítica de la mescla, T_{cj} és la temperatura crítica del component j , θ_j és la fracció superficial i τ_{ij} és un paràmetre d'interacció.

La fracció superficial es calcula amb la següent expressió:

$$\theta_j = \frac{y_j \cdot V_{cj}^{2/3}}{\sum_i y_i \cdot V_{ci}^{2/3}} \quad (E.11)$$

Per calcular els paràmetres d'interacció τ_{ij} es fan servir les fórmules següents:

$$\delta_T = \left| \frac{T_{ci} - T_{cj}}{T_{ci} + T_{cj}} \right| \quad (E.12)$$

$$\psi_T = A + B \cdot \delta_T + C \cdot \delta_T^2 + D \cdot \delta_T^3 + E \cdot \delta_T^4 \quad (E.13)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\psi_T \cdot (T_{ci} + T_{cj})}{2} \quad i \quad \tau_{ii} = 0 \quad (E.14)$$

Els coeficients A, B, C, D i E s'obtenen de la Figura E.2 que es mostra a continuació:

Binary	A	B	C	D	E
Containing aromatics	-0.0219	1.227	-24.277	147.673	-259.433
Containing H ₂ S	-0.0479	-5.725	70.974	-161.319	
Containing CO ₂	-0.0953	2.185	-33.985	179.068	-264.522
Containing C ₂ H ₂	-0.0785	-2.152	93.084	-722.676	
Containing CO	-0.0077	-0.095	-0.225	3.528	
All other systems	-0.0076	0.287	-1.343	5.443	-3.038

Figura E.2- Coeficients per l'equació E.13.



Fent tots els càlculs pertinents el valor de la temperatura crítica de l'oli de gira-sol com a mescla dels seus triglicèrids és **879,7 K**. Aquest resultat és molt semblant a l'obtingut pel mètode de Li.

E.3.8- Càlcul del volum crític de l'oli de gira-sol

El volum crític d'una mescla no és fàcil calcular-lo experimentalment i per tant no se'n coneixen gaires valors. És per això que Chueh & Prausnitz van proposar una tècnica analítica de càlcul anàloga a la de la temperatura crítica. En aquest cas el volum crític es calcula segons:

$$V_{cT} = \sum_j \theta_j \cdot V_{cj} + \sum_i \sum_j \theta_i \cdot \theta_j \cdot v_{ij} \quad (E.15)$$

V_{cT} és el volum crític de la mescla, V_{cj} és el volum crític del component j , θ_j és la fracció superficial i v_{ij} és un paràmetre d'interacció.

La fracció superficial es calcula com en el cas anterior.

Per calcular els paràmetres d'interacció v_{ij} s'utilitzen les expressions següents:

$$\delta_V = \left| \frac{V_{ci}^{2/3} - V_{cj}^{2/3}}{V_{ci}^{2/3} + V_{cj}^{2/3}} \right| \quad (E.16)$$

$$\psi_V = A + B \cdot \delta_V + C \cdot \delta_V^2 + D \cdot \delta_V^3 + E \cdot \delta_V^4 \quad (E.17)$$

$$v_{ij} = \frac{\psi_V \cdot (V_{ci} + V_{cj})}{2} \quad i \quad v_{ii} = 0 \quad (E.18)$$

Els coeficients A, B, C, D i E estan tabulats a la Figura E.3 que es presenta a continuació.



Binary	A	B	C	D	E
Aromatic-aromatic Containing at least one cycloparaffin	0	0	0	0	0
Paraffin-aromatic	0.0753	-3.332	2.220	0	0
System with CO ₂ or H ₂ S	-0.4957	17.1185	-168.56	587.05	-698.89
All other systems	0.1397	-2.9672	1.8337	-1.536	0

Figura E.3- Coeficients per l'equació E.17.

El resultat final és un volum crític de **3179,8 cm³/mol**.

E.3.9- Càlcul de la pressió crítica de l'oli de gira-sol

La relació de la pressió crítica d'una mescla i la fracció molar sovint no és lineal. Existeixen dues aproximacions pel càlcul de la pressió crítica. El mètode de Kreglewski & Kay que només serveix per mesclades binàries i el mètode de Chueh & Prausnitz que és més general.

El mètode de Chueh & Prausnitz es basa amb els valors de T_{Cm} , V_{Cm} i amb l'equació d'estat de Redlich-Kwong. Així l'expressió usada pel càlcul és:

$$P_{cT} = \frac{R \cdot T_{cT}}{V_{cT} - b_m} - \frac{a_m}{T_{cT}^{1/2} \cdot V_{cT} \cdot (V_{cT} + b_m)} \quad (E.19)$$

R és la constant dels gasos, T_{cT} és la temperatura crítica de la mescla calculada anteriorment, V_{cT} és el volum crític calculat abans. La resta de coeficients de mescla es poden calcular amb aquestes expressions:

$$b_m = \sum_j y_j \cdot b_j = \sum_j \frac{y_j \cdot \Omega_{bj}^* \cdot R \cdot T_{cj}}{P_{cj}} \quad (E.20)$$

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i \cdot y_j \cdot a_{ij} \quad (E.21)$$



$$\Omega_{bj}^* = 0,0867 - 0,0125 \cdot \omega_j + 0,011 \cdot \omega_j^2 \quad (E.22)$$

$$a_{ii} = \frac{\Omega_{ai}^* \cdot R^2 \cdot T_{ci}^{2,5}}{P_{ci}} \quad (E.23)$$

$$a_{ij} = \frac{(\Omega_{ai}^* + \Omega_{aj}^*) R \cdot T_{cij}^{1,5} \cdot (V_{ci} + V_{cj})}{4 \cdot [0,291 - 0,04 \cdot (\omega_i + \omega_j)]} \quad (E.24)$$

$$T_{cij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{T_{ci} \cdot T_{cj}} \quad (E.25)$$

$$\Omega_{aj}^* = \left(\frac{R \cdot T_{cj}}{V_{cj} - b_j} - P_{cj} \right) \cdot \frac{P_{cj} \cdot V_{cj} \cdot (V_{cj} + b_j)}{(R \cdot T_{cj})^2} \quad (E.26)$$

Tots els paràmetres que apareixen en aquestes expressions són coneguts: y_j és la fracció molar del component j , R és la constant dels gasos, T_{cj} és la temperatura crítica del component j , P_{cj} és la pressió crítica del component j , ω_j és el factor accèntric del component j , V_{cj} és el volum crític del component j i k_{ij} són els paràmetres d'interacció. Els paràmetres d'interacció dels compostos solen oscil·lar entre 0,15 i 0,01 i estan tabulats per alguns sistemes binaris.

Aquest mètode d'estimació dóna un error bastant gran però serveix per fer-se una idea del seu valor real.

El resultat final és una pressió crítica de **3,1 bar**.



Les propietats termodinàmiques calculades per la mescla de triglicèrids es poden resumir en la taula següent:

Propietat	Li	Chueh & Prausnitz
T_{cT} (K)	881,9	879,7
V_{cT} (cm ³ /mol)	-	3179,8
P_{cT} (bar)	-	3,1

Taula E.10- Resum de propietats termodinàmiques de la mescla de triglicèrids.

E.4- Bibliografia

- [1] HOWARD F. RASE, *Handbook of Commercial Catalysts. Heterogeneous Catalysts*, CRC Press 2000. p. 182
- [2] YU et al. *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, 1994. p. 54.
- [3] ROBERT C. REID, JOHN M. PRAUSNITZ, BRUCE E. POLING., *The Properties of Gases & Liquids.*, New York: McGraw-Hill 4th Edition. p. 12-135

