

**DISEÑO Y MODELADO MATEMÁTICO DE UN EQUIPO PILOTO DE
EXTRACCIÓN DE ACEITES ESENCIALES CON CO₂ EN ESTADO
SUPERCRÍTICO**

DARÍO FERNANDO ANDRADE ZAMBRANO

OMAR JESÚS BOLAÑOS ROSERO

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN,
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2008**

**DISEÑO Y MODELACIÓN MATEMÁTICA DE UN EQUIPO PILOTO DE
EXTRACCIÓN DE ACEITES ESENCIALES CON CO₂ EN ESTADO
SUPERCRÍTICO**

DARÍO FERNANDO ANDRADE ZAMBRANO

OMAR JESÚS BOLAÑOS ROSERO

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar al título de Ingeniero Físico**

Director

M.Sc. Jorge W. Coronel

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN,
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2008**

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	11
1. MARCO TEÓRICO	12
1.1. EQUILIBRIO DE FASES	12
1.1.1. Regla de las fases	13
1.1.2. Propiedades volumétricas	14
1.1.3. Ecuaciones de estado	16
1.1.4. Ecuación de estado de Peng - Robinson	17
1.2. FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	22
1.2.1. Extracción con fluidos supercríticos	24
1.2.2. Partes constitutivas de un equipo de extracción supercrítica	24
1.2.3. Modeladamiento de fluidos supercríticos (FSC)	28
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	29
2.1. DISEÑO DE LA ETAPA DE ALIMENTACIÓN	30
2.1.1. Alimentación del equipo de extracción supercrítica	30
2.2. ETAPA DE PRESURIZACIÓN	30
2.2.1. Diseño del vaso de alta presión (VAP) o bomba térmica	31
2.2.2. Primer baño térmico (baño térmico del VAP)	32
2.3. ETAPA DE EXTRACCIÓN	34
2.4. ETAPA DE CALENTAMIENTO	35
2.5. ETAPA DE SEPARACIÓN	36
2.6. ETAPA DE MEDICIÓN DE FLUJO DE CO ₂	36
2.7. TUBERÍA EN LA PLANTA	36
2.7.1. Tramo de tubería de cilindro de almacenamiento – VAP	37
2.7.2. Tramo de tubería del VAP – vaso recolector	37

2.8.	REGULACIÓN DE FLUJO	37
3.	MODELADO TERMODINÁMICO DE LA EXTRACCIÓN DE ACEITES ESENCIALES, EMPLEANDO CO ₂ EN EL ESTADO SUPERCRÍTICO	39
3.1.	ECUACIONES PARA EL CALCULO DE C ₀ Y D _i	45
3.2.	EFICIENCIA DE RECOLECCIÓN	46
3.3.	CÁLCULO DEL RENDIMIENTO	47
3.4.	CÁLCULO DEL CONSUMO DEL SOLVENTE	48
4.	CÁLCULOS Y RESULTADOS	49
4.1.	VASO DE ALTA PRESIÓN (VAP) O BOMBA TÉRMICA	49
4.1.1.	Distribución de esfuerzos en el VAP	50
4.2.	PRIMER BAÑO TÉRMICO (BAÑO TÉRMICO DEL VAP)	55
4.3.	ETAPA DE EXTRACCIÓN	58
4.4.	ETAPA DE CALENTAMIENTO	62
4.5.	ETAPA DE SEPARACIÓN	64
4.6.	ETAPA DE MEDICIÓN DE FLUJO DE CO ₂	65
4.7.	TUBERÍA EN LA PLANTA	66
4.7.1.	Tramo de tubería de cilindro de almacenamiento – VAP	66
4.7.2.	Tramo de tubería del VAP – vaso recolector	66
4.8.	REGULACIÓN DE FLUJO	67
4.9.	OPERACIÓN DEL SISTEMA DE EXTRACCIÓN	68
4.10.	SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE PENG - ROBINSON MODIFICADA POR STRYJEK – VERA	69
4.11.	VALIDACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO	71
5.	CONCLUSIONES	78
	REFERENCIAS	79

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Constante del CO ₂ empleadas en la ecuación de Peng – Robinson modificada por Stryjek - Vera	19
Tabla 2. Propiedades críticas de los fluidos supercríticos	22
Tabla 3. Alcaloides, aromas y especias extraídos con CO ₂ supercrítico	30
Tabla 4. Dimensiones de la celda	49
Tabla 5. Material de construcción del VAP	50
Tabla 6. Dimensiones de la celda	51
Tabla 7. Características del reactor <i>Bolted Closure</i> de la Series BC	53
Tabla 8. Dimensiones del recipiente del primer baño térmico	55
Tabla 9. Dimensiones de la celda	59
Tabla 10. Material de construcción del VAP	59
Tabla 11. Características del reactor de serie tubular de la serie TOC	61
Tabla 12. Dimensiones de la tubería del tramo cilindro de almacenamiento - Compresor del VAP	66
Tabla 13. Dimensiones de la tubería del tramo VAP – vaso recolector	67
Tabla 14. Resumen de los valores de T (temperatura), T_r (Temperatura de referencia), k , α , $a(T, w)$, Presión (bar)	70
Tabla 15. Resultados experimentales obtenidos en el equipo de extracción supercrítica de la Universidad del Valle	72
Tabla 16. Valores de m_i y C_{matriz}	73

Tabla 17.	Valores de τ (segundos), l (metros), v $Di\left(\frac{m^2}{s}\right)$, $A_p(m^2)$	74
Tabla 18.	Valores de ρ , μ para calcular Re, Sc, K, ϵ y K_p	75
Tabla 19.	Utilización de parámetros adimensionales para el calculo de las ecuaciones diferenciales (43) Y (44)	75
Tabla 20.	Valores de rendimiento y tiempo	76

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Figura 1. Diagrama Presión – Temperatura para una sustancia pura	16
Figura 2. Figura 2. Diagrama Presión - Temperatura (a) y Presión - Volumen específico (b)	16
Figura 3. Esquema del proceso de extracción con fluidos supercríticos	24
Figura 4. Etapas y componentes que constituyen un equipo de extracción supercrítica	25
Figura 5. Diagrama del balance de materia en la celda de extracción	40
Figura 6. Distribución de esfuerzos en la pared de la celda	50
Figura 7. Diseño del VAP (Vaso de alta presión)	54
Figura 8. Dimensiones del VAP	54
Figura 9. Dimensiones y partes del recipiente del primer baño térmico	57
Figura 10. Diseño de la celda de extracción	60
Figura 11. Diseño de la parte superior de la celda de extracción	60
Figura 12. Celda de extracción de la empresa <i>High Pressure Equipment</i>	62
Figura 13. Sistema de calentamiento y extracción	64

Figura 14. Sistema de recolección del extracto	65
Figura 15. Sistema de medición de flujo	65
Figura 16. Válvula de bola de alta presión (689 bar o 10000psi) serie 83	68
Figura 17. Válvula de globo <i>metering</i> (344 bar o 5000 psi)	68
Figura 18. Distribución de válvulas en el equipo de extracción supercrítica	69
Figura 19. Grafica de Presión vs, Temperatura del CO ₂ empleando la ecuación de estado de Peng -Robinson modificada por Stryjek – Vera	71
Figura 20. $\ln\left(\frac{C_{matriz}}{C_0}\right)$ vs Tiempo (min)	74
Figura 21. Calculo de rendimiento a diferentes valores de flujo vs tiempo (min)	77

NOMENCLATURA

A_p	Superficie total de las partículas (m^2).
a_{ij}	Es el parámetro de interacción de las fuerzas de atracción de Van Der Waals
a_m	Parámetro de atracción de la mezcla.
b_m	Valor de las fuerzas de atracción de Van Der Waals de la mezcla.
C_{fluido}	Concentración del extracto en la fase fluida al tiempo t (kg/m^3).
C_{matriz}	Concentración del extracto en la fase sólida al tiempo t (kg/m^3).
C_{matriz}^*	Concentración del extracto en la interfase sólida fluida al tiempo t (kg/m^3).
$C_{n,fluido}$	Concentración del extracto en el fluido supercrítico en la etapa n
$C_{N,fluido}$	Concentración del analito en el fluido en la última etapa (g/m^3)
$C_{n,matriz}$	Concentración del extracto en la matriz en la etapa n
C_o	Concentración inicial del extracto en la fase sólida (kg/m^3).
d_e	Diámetro exterior, metro [m]
d_i o R	Radio interno del vaso, metro [m]
E	Eficiencia de la junta
ε	Porosidad del lecho (fracción vacía).
F	Fondo plano, metro [m]
f	Flujo de CO_2 en la celda de extracción (g/s)
f_a	Esfuerzo axial
f_r	Esfuerzo radial
f_t	Esfuerzo tangencial
Gramos Arrastrados	Material que se pierde en la recolección arrastrados por la corriente gaseosa de solvente.

h	Coordenada espacial a lo largo del lecho (m).
h	Altura, metro [m]
i	Representan los diferentes componentes de la mezcla.
j	Representan los diferentes componentes de la mezcla.
K	Coefficiente interno de transferencia de masa (m/s).
K_m	Parámetro experimental de ajuste de datos.
K_p	Coefficiente de partición volumétrico, entre la fase sólida y la fase fluida en equilibrio.
Masa celda	Masa cargada en la celda de extracción (g)
N	Número de etapas en las que se dividió la celda
P	Presión de diseño, bar $\left[\frac{N}{m^2} \right]$
P_c	Presión crítica, bar $\left[\frac{N}{m^2} \right]$
p_e	Presión externa, bar $\left[\frac{N}{m^2} \right]$
p_i	Presión interna, bar $\left[\frac{N}{m^2} \right]$
R	Constante universal de los gases.
ρ_{fluido}	Densidad del fluido supercrítico
ρ_{matriz}	Densidad de la matriz
ρ_{fluido}	Densidad del fluido supercrítico (kg/m ³)
ρ_{fluido}	Densidad del fluido (g/m ³)
S	Esfuerzo mínimo permisible, bar $\left[\frac{N}{m^2} \right]$
T	Tapa de la celda, metro [m]
T_c	Temperatura crítica
T	Temperatura.

t	Grosor mínimo, metro [m]
T	Tiempo de extracción (s)
τ_i	Tiempo interno de difusión.
t_j	Tiempo de extracción (s)
u	Velocidad superficial del solvente (m/s).
V	Volumen del extractor (m^3).
ν	Depende de la geometría de la partícula (en esferas $3/5$, en cilindros $1/2$ y en barras $1/3$).
$V_{particula}$ y $A_{particula}$	Volumen y área de la partícula respectivamente.
w	Flujo másico del fluido supercrítico (kg/s)
X	Fracción molar del líquido o de la fase del FSC.
Z	Factor de compresibilidad.

INTRODUCCIÓN

La extracción supercrítica es una operación de transferencia de materia donde el disolvente se encuentra en condiciones de presión y temperatura superiores a la crítica. En estas condiciones, los fluidos supercríticos presentan un inusual poder disolvente.

La utilización de fluidos supercríticos con CO₂ como disolvente para la extracción de aceites vegetales puede ser una técnica alternativa a la extracción con hexano, a diferencia de los disolventes orgánicos, el CO₂ no es tóxico ni inflamable, es barato, fácilmente disponible y no deja residuo final en el soluto.

El presente trabajo tiene como fin presentar el diseño de las partes constitutivas de un equipo piloto de extracción con CO₂ en estado supercrítico y el modelado matemático para establecer las mejores condiciones de extracción de aceites esenciales. El equipo se diseñó teniendo en cuenta las principales condiciones de diseño en base a los resultados de pruebas presentadas en la literatura y a condiciones requeridas para la experimentación en la facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad del Cauca.

El equipo se diseñó para operar en un rango de temperaturas comprendido entre 5 a 70 °C y entre 60 a 400 bar para la presión. Este rango de diseño permite la experimentación en la extracción de una amplia gama de materias primas usadas en la industria alimenticia.

El modelado matemático permitió determinar las condiciones óptimas de extracción en una prueba experimental hecha en un equipo de extracción supercrítica en los laboratorios de la Universidad del Valle para el aceite esencial de limoncillo.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. EQUILIBRIO DE FASES

En el diseño, simulación, síntesis y optimización de procesos tanto en la industria química, refinación, petroquímica y recuperación mejorada del petróleo, es de gran interés la representación y determinación de los equilibrios de fases y propiedades volumétricas (PVT) de los compuestos involucrados.

El concepto *equilibrio* denota una condición estática, la ausencia de cambio. En termodinámica, el término se emplea para denotar no sólo dicha ausencia, sino la ausencia de cualquier tendencia hacia un cambio a escala macroscópica [1]. Así, un sistema en equilibrio es aquel que existe bajo condiciones tales que no hay ninguna tendencia para que se presente un cambio de estado. Puesto que cualquier tendencia hacia el cambio está provocada por una fuerza impulsora, la ausencia de tal tendencia también implica la ausencia de cualquier fuerza impulsora. De aquí que un sistema en equilibrio pueda describirse como aquel donde todas las fuerzas tienen un balance exacto.

Distintas clases de fuerzas impulsoras tienden a producir clases diferentes de cambios. Las fuerzas mecánicas tales como la presión sobre un pistón tienden a provocar la transferencia de energía como trabajo; las diferencias de temperatura tienden a causar el flujo de calor; los potenciales químicos tienden a hacer que las sustancias reaccionen químicamente o que sean transferidas de una fase a otra. En el equilibrio todas las fuerzas se encuentran balanceadas.

Cuando dos fases están en equilibrio, el estado del sistema es determinado cuando se especifica una de las propiedades termodinámicas intensivas. Por ejemplo la mezcla de vapor y agua líquida en equilibrio a 101.33 kPas sólo puede existir a 100 °C. Es imposible

cambiar la temperatura sin cambiar también la presión si se desea que el vapor y el líquido continúen existiendo en equilibrio.

1.1.1 Regla de las Fases

El número de variables independientes que deben fijarse de manera arbitraria para establecer el estado *intensivo* de *cualquier* sistema, esto es, el número de *grados de libertad* F del sistema, está dado por la célebre regla de las fases de Josiah Willard Gibbs, quién la dedujo en 1875 a partir de consideraciones puramente teóricas. En los sistemas donde no hay reacción química toma la forma:

$$N + \pi = F - 2$$

donde:

π : Es el número de fases.

N : Es el número de especies químicas.

El estado intensivo de un sistema en el equilibrio queda establecido cuando se fijan la temperatura, la presión y las composiciones de todas sus fases. Por tanto, éstas son las variables de la regla de las fases, pero no todas ellas son independientes. La regla de las fases proporciona el número de variables de este conjunto que deben especificarse de manera arbitraria para fijar el valor del resto de las variables. Una *fase* es una región homogénea de materia. Un gas o mezcla de gases, un líquido o una solución líquida y un cristal sólido son ejemplos de fases. No es necesario que la fase sea continua; ejemplos de fases discontinuas son un gas disperso en forma de burbujas dentro de un líquido, un líquido disperso como gotas en otro líquido que no es miscible y un sólido cristalino disperso ya sea en un gas o en un líquido. En cada caso, la fase dispersa está distribuida en una fase continua. En la frontera entre fases siempre ocurre un cambio abrupto de las propiedades. Si bien puede darse la coexistencia entre fases, para poder aplicar la regla de las fases es necesario que se encuentren en equilibrio. Un ejemplo de un sistema en

equilibrio formado por tres fases es una solución de sal y agua, saturada y en ebullición, donde se tiene presente un exceso de cristales de sal. En este caso las tres fases son la sal cristalina, la solución acuosa saturada y el vapor generado por la ebullición.

Las variables de la regla de las fases son propiedades intensivas, independientes de la extensión del sistema y de las fases individuales. Por tanto, la regla de las fases proporciona la misma información para un sistema grande que para uno pequeño, así como para cantidades relativas distintas entre las fases presentes. Por otra parte, las únicas composiciones que son variables de la regla de las fases son las de cada fase. Las composiciones globales o totales no son variables de la regla de las fases cuando existe más de una fase.

El número mínimo de grados de libertad para cualquier sistema es cero. Cuando F es cero, el sistema es invariante, y la ecuación de la regla se convierte en $\pi = 2 + N$. Este valor de π es el número máximo de fases que pueden coexistir en el equilibrio para un sistema que contiene N especies químicas. Cuando $N = 1$, este número es 3, algo característico de un punto triple. Por ejemplo, el punto triple del agua, donde existen líquido, vapor y hielo juntos en equilibrio, se presenta a $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 0.0061 bar . Cualquier cambio en estas condiciones hará que al menos una de las fases desaparezca [2].

1.1.2. Propiedades volumétricas

Las propiedades termodinámicas, como la energía interna y la entalpía, a partir de las cuales se calculan los requerimientos de calor y trabajo de los procesos industriales, a menudo se evalúan a partir de datos volumétricos. Por otra parte, las relaciones presión/volumen/temperatura (PVT) son en sí mismas importantes para algunos fines como la medición de fluidos y determinación del tamaño de recipientes y tuberías.

Normalmente los fluidos homogéneos se dividen en dos clases, líquidos y gases. Sin embargo, no siempre puede hacerse esta distinción tan abrupta debido a que ambas fases se

vuelven indistinguibles en lo que se llama el *punto crítico*. Las mediciones de la presión de vapor de un sólido puro a temperaturas hasta su punto triple y las mediciones de la presión de vapor del líquido puro a temperaturas mayores que la de su punto triple, conducen a una curva de presión contra temperatura como la que se muestra en la Figura 1. Esta curva proporciona la relación de equilibrio sólido/líquido, la línea de sublimación (A-B), separa las regiones sólida y gaseosa, también se le llama curva de presión de vapor del sólido; la línea de fusión (B-D) separa las regiones sólida y líquida; mientras que la curva de vaporización (B-C) separa las regiones líquida y gaseosa. Las tres curvas convergen en el punto triple (B), que es el punto donde las tres fases coexisten en equilibrio. De acuerdo con la regla de las fases de Gibbs el punto triple es invariante.

La curva de vaporización (B-C) termina en el punto crítico (C). Las coordenadas de este punto son la presión crítica, P_c y la temperatura crítica, T_c , las cuales representan la mayor temperatura y presión para las que una especie química pura puede existir en equilibrio vapor/líquido. Fluidos con T y P mayores que T_c y P_c se consideran fluidos supercríticos. La región del fluido, la cual existe a temperaturas y presiones mayores no puede definirse ni como líquida ni como gaseosa; en general una fase se considera como líquida si puede vaporizarse por disminución de la presión a temperatura constante, mientras que una fase es considerada gaseosa si el gas puede condensarse mediante una reducción de la temperatura a presión constante. Puesto que la región del fluido no cabe dentro de estas definiciones, no es ni líquida ni gaseosa.

1.1.3 Ecuaciones de estado

El comportamiento P-V-T de una sustancia pura es complejo, y resulta difícil describirlo mediante una ecuación, sin embargo, para gases se puede usar una ecuación sencilla. Por otra parte, las sustancias reales difieren notablemente en su comportamiento al de un gas ideal cuya ecuación de estado es $PV = nRT$; de hecho, ésta sólo se cumple en condiciones moderadas de temperatura y presión, en regiones donde la densidad es muy pequeña, que para una masa constante de gas corresponden a volúmenes muy grandes. Una ecuación que

describa a la presión como función de V y T en un intervalo significativo de valores de la presión y la temperatura debe ser mucho más complicada. En la actualidad no existe una sola sustancia para la cual se haya determinado esa ecuación [3].

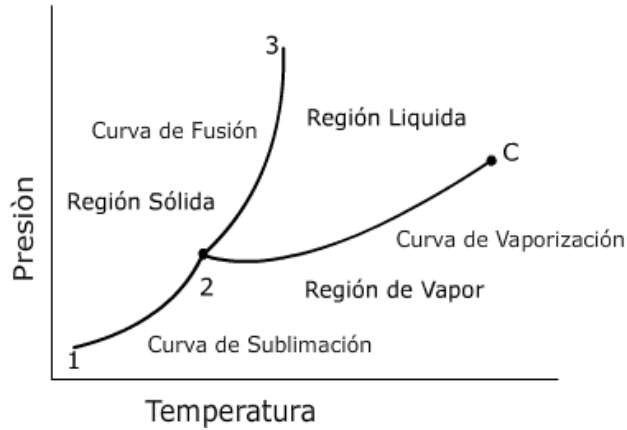


Figura 1. Diagrama Presión – Temperatura para una sustancia pura

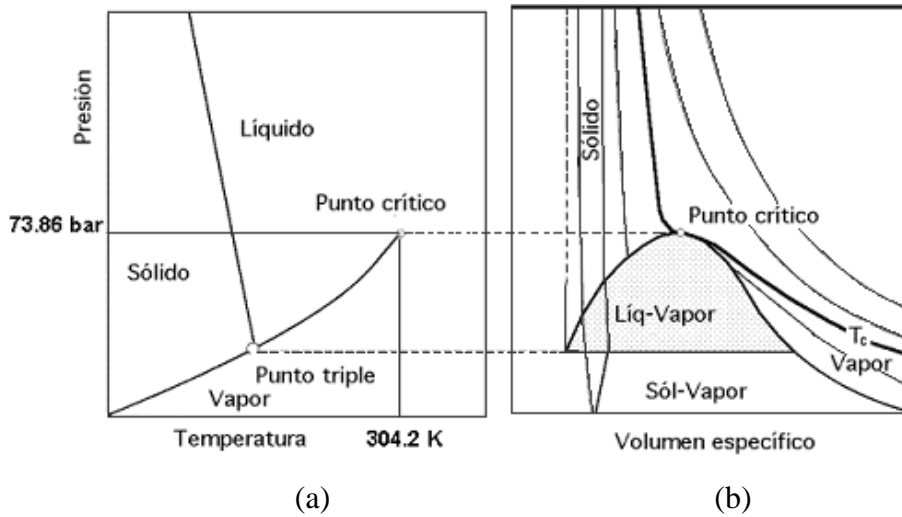


Figura 2. Diagrama Presión - Temperatura (a) y Presión - Volumen específico (b) para el CO₂

1.1.4 Ecuación de estado de Peng - Robinson

El calculo del equilibrio de fases requiere un método para calcular el potencial químico o los coeficientes de fugacidad de cada una de las especies de cada una de las fases,

empleando para ello ecuaciones de estado que describan el comportamiento presión – volumen – temperatura y composición molar (P-V-T-X) la literatura recomienda, la ecuación de Peng-Robinson para cálculos con fluidos supercríticos.

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

donde:

v : Volumen molar

a, b : Son parámetros que reflejan las interacciones entre los componentes de mezcla y la diferencia de tamaño y forma de las moléculas componentes de la misma.

R : Constante universal de los gases

T : Temperatura

Cuando se trabaja con mezclas de líquidos o gases usualmente se emplean las siguientes reglas de mezclas:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (3)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (4)$$

$$b_{ij} = (1 - n_{ij}) \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) \quad (5)$$

donde:

k_{ij} y n_{ij} : Son los parámetros de mezcla calculados a partir de los datos experimentales de presión y composición de las fases.

Estos parámetros reflejan las desviaciones de la idealidad de los coeficientes de mezcla debidas a diferencias de tamaño, forma y polaridad de las moléculas i y j en muchos casos $n_{ij} = 1$ para i diferente de j [4].

Los parámetros a_i y b_j para los componentes puros están dados por las siguientes expresiones:

$$b_i = 0,08 \left(\frac{RT_{i,c}}{P_{i,c}} \right) \quad (6)$$

$$a_i(T) = 0,45 \left(\frac{R^2 T_{i,c}^2 \alpha_i^2}{P_{i,c}} \right) \quad (7)$$

$$a_i^{0.5} = 1 + k \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{i,c}}} \right) \quad (8)$$

$$k = 0,37 + 1,54w_i - 0,27w_i^2 \quad (9)$$

donde:

T_c : Temperatura crítica

P_c : Presión crítica

w_i : Factor acéntrico del componente i , el cual se calcula mediante la expresión de Pitzer [4]

$$w_i = 1,00 - \log_{10} \left(\frac{P_i^{sat}}{P_{i,c}} \right)$$

Stryjek - Vera propuso una correlación para k en la ecuación de estado de Peng - Robinson la cual predice con buena precisión el comportamiento de componentes puros [5].

$$k = k_0 + \left[k_1 + k_2 \left(k_3 - \frac{T}{T_{c,i}} \right) \left(1 - \frac{T}{T_{c,i}} \right) \right] \left[1 + \sqrt{\frac{T}{T_{i,c}}} \right] \left(0,7 - \frac{T}{T_{c,i}} \right)$$

$$k_0 = 0,34 + 1,49 \cdot w_i - 0,17 \cdot w_i^2 + 0,02 \cdot w_i^3$$

donde:

k_0, k_1, k_2 y k_3 : Constantes calculadas de los datos experimentales

w_i : Factor acéntrico del componente i .

En la tabla (1) se muestran las constantes del CO₂ empleadas en la ecuación de estado de Peng – Robinson modificada por Stryjek – Vera [5].

Tabla 1. Constante del CO₂ empleadas en la ecuación de Peng – Robinson modificada por Stryjek - Vera

Temperatura crítica (T_c)	31,05 °C
Presión crítica (P_c)	73,8 bar
Factor acéntrico (w)	0.22
Constante experimental (k_0)	0,66
Constante experimental (k_1)	-0,17
Constante experimental (k_2)	-1,34
Constante experimental (k_3)	0,59
R ($J/mol \cdot K$)	8,31
b	$2,66 \cdot 10^5$
V_m m^3/mol	$9,44 \cdot 10^5$

Rizvi, S. S. H., Yu, R., Bhaskar, A. R. y Chidambara, C. B. 1994 [8]

En 1976 muchas metas fueron alcanzadas por Peng y Robinson con el desarrollo de una nueva ecuación de estado cúbica en el volumen de dos parámetros, dicha ecuación tiene las siguientes características:

1. Los parámetros son expresables en términos de la presión crítica, P_c , la temperatura crítica, T_c y el factor acéntrico ω .

2. El modelo resulta ser una mejor interpretación en la vecindad del punto crítico, particularmente para cálculos del factor de compresibilidad crítica Z_c y la densidad de la fase líquida.
3. Las reglas de mezclado no emplean más de un parámetro binario de interacción, y resulta ser independiente de la temperatura, presión y composición.
4. La ecuación es aplicable a todos los cálculos de las propiedades de fluido en procesos de gas natural.

Esta expresión (1) puede escribir como [4]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (11)$$

ó

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (12)$$

En el punto crítico:

$$a(T_c) = 0,46 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (13)$$

$$b(T_c) = 0,08 \frac{RT_c}{P_c} \quad (14)$$

$$Z_c = 0,31 \quad (15)$$

A otras temperaturas el parámetro $a(T)$ es corregido a :

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (16)$$

La correlación en términos de la curva de presión de vapor arriba del punto crítico resulta en:

$$a^{0.5} = 1 + (1 - T_r^{0.5})(0,37 + 1,54\omega - 0,27\omega^2) \quad (17)$$

La ecuación de Peng-Robinson tiene además la siguiente forma polinomial:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (18)$$

donde:

$$A = \frac{a\alpha P}{R^2 T^2} = 0,46 \frac{\alpha P_r}{T_r^2} \quad (19)$$

$$B = \frac{bP}{RT} = 0,08 \frac{P_r}{T_r} \quad (20)$$

Cuando el volumen es conocido como una función de la presión, ya sea de mediciones experimentales directas o de una ecuación empírica de estado como en este caso, el coeficiente de fugacidad Φ puede ser encontrado por integración:

$$\ln \Phi = \ln \frac{f}{P} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP \quad (21)$$

Lo cual es equivalente a:

$$\ln \Phi = Z - 1 - \ln Z - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV \quad (22)$$

Sustituyendo la ecuación de Peng-Robinson en (21) e integrando obtenemos la expresión para el coeficiente de fugacidad [4]:

$$\ln \Phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{Z + 2,41B}{Z - 0,41B} \right) \quad (23)$$

1.2. TÉCNICAS PARA LA EXTRACCIÓN DE ACEITES ESENCIALES

1.2.1. Extracción por arrastre de vapor

En la extracción por arrastre de vapor la muestra vegetal generalmente es cortada en trozos pequeños, se coloca en un recipiente cerrado y sometida a una corriente de vapor de agua sobrecalentada, la esencia así arrastrada es posteriormente condensada, recolectada y

separada de la fracción acuosa. Esta técnica es muy utilizada especialmente para esencias fluidas, especialmente las utilizadas para perfumería. Se utiliza a nivel industrial debido a su alto rendimiento, la pureza del aceite obtenido y porque no requiere tecnología sofisticada [7]. Tienen como ventajas y desventajas:

- Bajo capital necesario para adquirir los equipos y accesorios. Inclusive pueden ser móviles y usar diversas fuentes de energía: Proceso simple, versátil y flexible.
- Permiten trabajar con volúmenes grandes de materia prima en cada corrida. Incluso sin tratamiento previo. El tiempo de extracción no se altera, aunque si el rendimiento.
- Se produce degradación térmica en el aceite esencial obtenido; es decir, se inducen cambios químicos indeseables, como oxidación, hidrólisis y oligomerización.
- Altos costos operativos por carga de materia prima, debido a la necesidad de energía para producir el vapor de agua.

1.2.2. Extracción por solventes volátiles

En la extracción por solventes volátiles la muestra seca y molida se pone en contacto con solventes tales como alcohol, cloroformo etc. Estos solventes solubilizan la esencia pero también solubilizan y extraen otras sustancias tales como grasas y ceras, obteniéndose al final una esencia impura. Se utiliza a escala de laboratorio pues a nivel industrial resulta costoso por el valor comercial de los solventes, porque se obtienen esencias impurificadas con otras sustancias, y además por el riesgo de explosión e incendio característicos de muchos solventes orgánicos volátiles [6]. Tienen como ventajas y desventajas:

- Es necesario un capital moderado para adquirir los equipos y los servicios auxiliares

- El rendimiento es casi el doble de la extracción por arrastre o por EFS y se obtienen “prácticamente todos” los compuestos presentes en la matriz herbácea: volátiles, grasas, ceras, pigmentos, etc.
- Merece usar equipos de vacío para obtener los aceites absolutos. Estos equipos poseen altos costos operativos en comparación con los de extracción por arrastre o EFS
- El uso de solventes orgánicos como alcoholes, hidrocarburos. Éteres, etc., conlleva a establecer varias etapas adicionales de purificación si la esencia va a ser para el consumo o higiene humana. Normas internacionales de calidad imponen límites muy exigentes en este aspecto. Esta restricción ha provocado la búsqueda de nuevos solventes y optimizar al máximo su recuperación, pero también ha elevado su costo y su aplicación.

1.2.3. Extracción por centrifugación y enflorado o enfleurage

El material vegetal (generalmente flores) es puesto en contacto con una grasa. La esencia es solubilizada en la grasa que actúa como vehículo extractor. Se obtiene inicialmente una mezcla (concreto) de aceite esencial y grasa la cual es separada posteriormente por centrifugación. En general se recurre al agregado de alcohol caliente a la mezcla y su posterior enfriamiento para separar la grasa (insoluble) y el extracto aromático (absoluto). Esta técnica es empleada para la obtención de esencias florales (rosa, jazmín, azahar, etc.), pero su bajo rendimiento y la difícil separación del aceite extractor la hacen costosa [7]. Tienen como ventajas y desventajas:

- Los aceites esenciales sostenidos por este proceso tienen características aromáticas superiores a los conseguidos por extracción por arrastre de vapor, gracias a no ser un proceso térmico.

- Los aceites obtenidos son mas estables debido a los antioxidantes naturales presentes.
- Sin embargo, la fricción interna de la metería prima provoca un aumento de temperatura no controlable, que conlleva a una degradación térmica y a un oscurecimiento del aceite.
- La anterior consecuencia provoca usar equipos de purificación adicionales para que el aceite cumpla con las normas internacionales de calidad. Estos equipos poseen altos costos operativos e incrementan el precio final del producto.

1.2.4. Extracción con fluidos supercríticos

Los fluidos supercríticos (FSC) tienen la capacidad de extraer ciertos compuestos químicos con el uso de determinados solventes específicos bajo la combinación de temperatura y presión [6], además de su densidad, es decir su poder disolvente puede ser manipulado con pequeñas variaciones de presión y/o temperatura. Esta capacidad para variar la densidad del CO₂ supercrítico y su poder disolvente, puede ser utilizado para variar tanto la solubilidad como la selectividad del soluto. Los fluidos supercríticos usados para la extracción de compuestos químicos con sus respectivos puntos críticos de temperatura (T_C) y presión (P_C) son mostrados en la tabla 2.

En el caso del dióxido de carbono (CO₂), el punto crítico es a 31,06 °C y 73,86 bar. El CO₂ es el fluido supercrítico más utilizado en la agroindustria e industria alimentaría debido a una serie de ventajas frente a otras sustancias, entre las cuales se menciona: No tóxico, no inflamable, no corrosivo (aunque sí lo son sus mezclas con agua), incoloro, es de bajo costo, elimina fácilmente, no deja residuos, sus condiciones críticas son relativamente fáciles de alcanzar y se consigue con diferentes grados de pureza, se puede trabajar a baja temperatura y por tanto, puede separar compuestos termolábiles y ayuda a prevenir la

degradación térmica de ciertos componentes químicos como terpenoides (monoterpenos, sesquiterpenos, diterpenos, etc.) y fenilpropanoides cuando son extraídos [6]. El problema con muchos de los fluidos que aparecen en el tabla 2, en comparación con el CO₂ es que hay ciertas dificultades en obtener solventes puros del fluido [2].

Tabla 2. Propiedades críticas de los fluidos supercríticos

Fluido	T_C ($^{\circ}C$)	P_C (bar)
Hidrógeno	-240	12.97
Neon	-228	26.54
Nitrógeno	-147	33.98
Oxígeno	-118	50.43
Metano	-83	45.95
Dióxido de Carbono	31	73.86
Etano	32	48.71
Acetileno	36	62.47
Oxido Nitroso	36	72.85
Propano	97	42.47

Fuente: Fundamentals of processing with supercritical fluids

Las ventajas de los fluidos supercríticos en los procesos de extracción son [7]:

- Alto coeficiente de difusión y una viscosidad más baja que los líquidos.
- Ausencia de tensión superficial la cual aumentaría la operación de extracción dada la rápida penetración de los fluidos supercríticos al interior de los poros de la matriz heterogénea.
- Selectividad durante la extracción que puede ser manipulada por las condiciones de operación, temperatura y presión afectando, la solubilidad de varios componentes en el fluido supercrítico.

- La extracción con fluidos supercríticos no deja residuos químicos.
- Concretamente el CO₂ supercrítico permite su fácil recuperación procesos de reciclaje.

El CO₂ supercrítico también ha sido usado en innumerables aplicaciones industriales que incluyen diferentes campos como son: alimentos y agricultura, petroquímica, farmacéutica y pesticidas.

1.3. FLUIDOS SUPERCRTICOS

El proceso de extracción con fluidos supercríticos consiste básicamente en elevar la presión del gas, a utilizar como solvente, a un valor P_1 por encima de la presión crítica P_c del mismo (73,86 bar para el CO₂), conducirlo luego a un extractor que se encuentra a una temperatura por encima de la temperatura crítica del gas (31 °C para el CO₂) y donde se encuentra la muestra o materia prima que contiene el soluto de interés (Figura 3).

Posteriormente el gas se descomprime a una presión P_2 inferior a la presión crítica, liberándose el soluto en un recipiente separador. El solvente puede ser comprimido luego, retornando al extractor y repitiendo el ciclo o, en equipos a escala de laboratorio, puede ser descartado luego de pasar por el separador. En este último caso se necesita una alimentación continua de gas a la entrada del compresor [6].

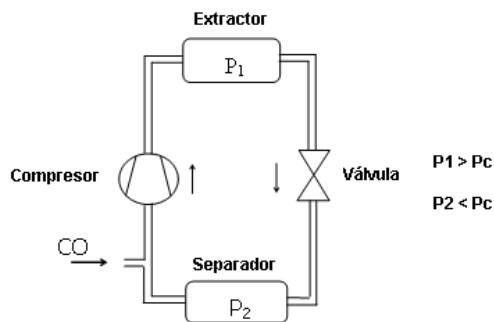


Figura 3. Esquema del proceso de extracción con fluidos supercríticos

1.3.1. Partes constitutivas de un equipo de extracción supercrítica

Cada etapa del equipo de extracción supercrítica esta constituido por una serie de componentes que permiten lograr que el gas de estudio (CO₂) pase de un estado de gas-líquido a un estado supercrítico y además permitan lograr una extracción apropiada del analito.

Nomenclatura:

Etapas de un equipo de extracción supercrítica:

- A: Etapa de alimentación
- B: Etapa de presurización
- C: Etapa de calentamiento
- D: Etapa de extracción
- E: Etapa de separación
- F: Etapa de medición de flujo

Componentes:

1. Cilindro de CO₂
2. Celda de carbón activado
3. Vaso de alta presión (VAP) o bomba térmica
4. Disco de seguridad
5. Serpentín de precalentamiento
6. Celda de Extracción
7. Capilar (restringidor de flujo)
8. Vaso de recolección
9. Medición de flujo

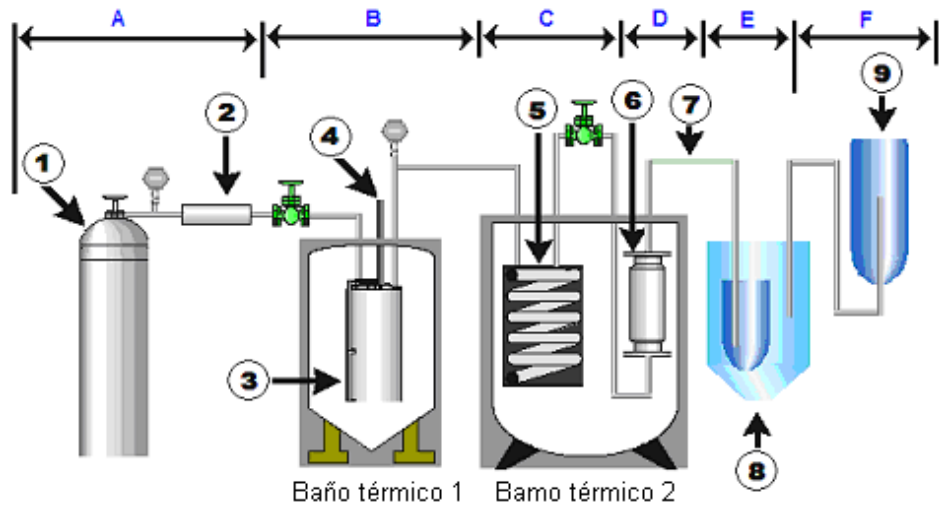


Figura 4. Etapas y componentes que constituyen un equipo de extracción supercrítica

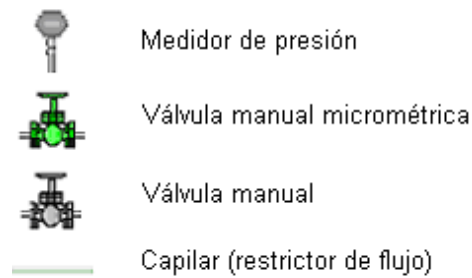


Figura 5. Medidores de presión, capilares y válvulas manuales y micrométricas de un equipo de extracción supercrítica

La figura 4. Muestra las etapas y componentes principales que constituyen un equipo de extracción supercrítica. El equipo está conformado por un cilindro con CO₂, una celda de carbón activado, un vaso de alta presión (VAP) en baño térmico, dos válvulas micrométricas (VM) en la entrada y salida del VAP, una celda de extracción, un capilar empleado como restrictor de flujo, un sistema de recolección del analito extraído y un medidor de flujo para el gas expandido [8].

1.3.1.1. Etapa de alimentación

El equipo de extracción supercrítica se alimenta con un cilindro de CO₂; el gas en el cilindro se encuentra como una mezcla gas-líquido. La humedad del CO₂ que ingresa al equipo de extracción debe ser inferior a 5 ppm [4], La presión de suministro del CO₂ varía entre 60 y 70 bar (o 870 y 1015 psi).

A nivel comercial el CO₂ se puede conseguir en diferentes grados de pureza de acuerdo a su uso: para soldadura, productos alimenticios, hielo seco e investigación. En muchas aplicaciones de extracción supercrítica un grado de pureza medio como el alimenticio es suficiente.

1.3.1.2. Etapa de presurización

La presión supercrítica del CO₂ se alcanza mediante un compresor bomba térmica, que aprovecha la expansión térmica del CO₂ comprimido al cambiar su temperatura para aumentar la presión. En esta bomba atrapa la mezcla líquido-vapor a temperatura baja en un recipiente de alta presión, el cual se calienta posteriormente para lograr la presión deseada.

Esta bomba térmica consta de un vaso de alta presión VAP, un sistema de calentamiento (primer baño térmico), una válvula micrométrica en la entrada del vaso de alta presión, un disco de ruptura y un medidor de presión.

1.3.1.3. Etapa de calentamiento

El segundo baño térmico es necesario para que el CO₂ alcance su estado supercrítico, en este punto se aumenta la temperatura, para lo cual se somete al fluido a un segundo baño térmico. El segundo baño térmico además ayuda a mantener constante la presión de la bomba y por consiguiente el flujo de CO₂ que atraviesa la celda.

1.3.1.4. Etapa de extracción

La etapa de extracción esta constituida por una celda de extracción, dos restrictores de flujo y una válvula micrométrica, esta etapa permite la difusión del CO₂ en estado supercrítico a través de la matriz de materia prima al que se le va a realizar la extracción, la celda de extracción debe soportar una presión de trabajo de 700 bar (o 10000 psi).

1.3.1.5. Etapa de separación

Esta etapa permite recolectar la mezcla de CO₂ gaseoso con el aceite esencial extraído, el sistema de recolección comúnmente empleado esta constituido por un vaso de recolección (vial) cuya tapa posee dos aberturas; una para la entrada de la celda de extracción y otra para la salida del CO₂ gaseoso

1.3.1.6. Etapa de medición de flujo de CO₂

Esta etapa va al final de la etapa de separación y se conecta a la salida del recipiente del separador tiene como objetivo determinar mediante el uso de un vidrio aforado el volumen de CO₂ que sale al final de la extracción [7].

1.3.2. Propiedades de los fluidos supercríticos (FSC)

Además de su densidad, es decir su poder disolvente puede ser manipulado con pequeñas variaciones de presión o temperatura. Como se observa en la figura 6. un aumento isotérmico de la presión produce un aumento de la densidad (200 a 400 veces mayor que la correspondiente a su estado gaseoso) (ver tabla 3.), desde valores bajos propios de los gases a valores altos de liquido sin producir ningún cambio de fase. Esta capacidad para variar la densidad y su poder disolvente en los fluidos supercríticos, pueden ser utilizados para variar tanto la solubilidad, como la selectividad de los solutos y mejorar sus propiedades de transporte que se aproximan a la de los gases (ver tabla 4.)

Tabla 3. Propiedades críticas de los fluidos supercríticos

Fluido	T_C ($^{\circ}C$)	P_C (bar)	Densidad en punto crítico (g/cm^3)	Densidad a 400 bar (g/cm^3)
CO ₂	31	73,86	0,47	0,96
N ₂ O	36,5	72,7	0,45	0,94
NH ₃	132,5	112,5	0,24	0,40
n-Butano	152,0	37,5	0,23	0,50

Fuente: Fundamentals of processing with supercritical fluids

Tabla 4. Propiedades medias de gases, fluidos supercríticos y líquidos

Estado del fluido	Densidad (g/cm^3)	Viscosidad ($g/cm \cdot s$)	Difusividad (cm^2/s)
Gas, 1 bar	10^{-3}	10^{-4}	0,2
Fluidos supercríticos	0,3	10^{-4}	$0,7 \cdot 10^{-3}$
Líquido	1	10^{-2}	10^{-5}

Fuente: Fundamentals of processing with supercritical fluids

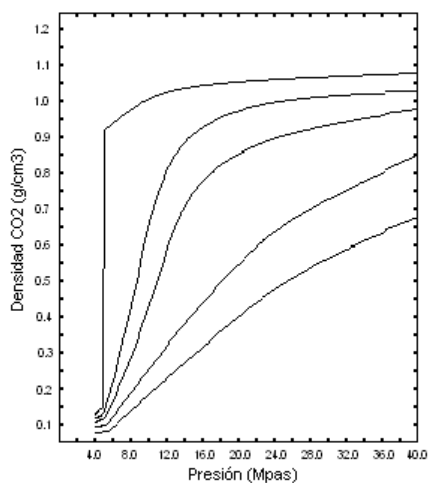


Figura 6. Variación de la densidad del CO₂ con la presión

La densidad y la viscosidad cambian drásticamente en condiciones cercanas al punto crítico. Con una tensión superficial despreciable sumada a coeficientes de difusión

intermedias entre gases y líquidos y viscosidades cien veces mayores a las de los solventes líquidos, resultan en una gran penetración del fluido en matrices sólidas con altas velocidades de transferencia del soluto en el fluido supercrítico. Adicionalmente, en regiones donde un fluido supercrítico es altamente compresible, su densidad – y por tanto su poder solvente – puede ser ajustada sobre un amplio rango, con modestas variaciones de temperatura y/o presión. La habilidad de los fluidos supercríticos de modificar su poder solvente constituyen una característica clave que puede ser usada para controlar comportamientos de fase, procesos de separación (extracción supercrítica), velocidades y selectividades en reacciones químicas y morfológicas en procesamiento de materiales.

Como consecuencia de la alta densidad de los fluidos supercríticos (0.2 a 0.5 g/cm^3) se tiene:

- Su alta capacidad para disolver moléculas grandes, no volátiles.
- Las eficacias alcanzadas en las separaciones han de ser despreciablemente mayores, puesto que sus propiedades de transporte son mayor.
- Pueden separarse totalmente de forma sencilla de los productos, simplemente modificando la presión o la temperatura, hasta el extremo, si es necesario, de que el fluido supercrítico pase a estado gaseoso.

La solubilidad de las sustancias en los FSC ha sido descrita por muchos métodos. Cada uno de estos métodos presenta ventajas y desventajas. Los parámetros de solubilidad describen la solubilidad de sustancias en CO_2 supercrítico bajo “condiciones de laboratorio” y no durante procesos convencionales de extracción. Además, el parámetro de solubilidad es influenciado por la ecuación de estado, la cual se usa para calcular algunas variables necesarias para el parámetro de solubilidad. Dos ecuaciones de estado usadas frecuentemente, son la de Peng - Robinsón y la de Sánchez - Lacombe.

Estas ecuaciones toman en cuenta la porosidad de la materia prima de la cual se extrae el compuesto, la densidad de la fase sólida y el tiempo usado para la extracción de compuestos. Aunque cada método es diferente, ambos proveen importante información sobre el proceso de extracción [6].

1.3.3. Trabajos previos realizados con fluidos supercríticos

Debido a la alta preocupación generada en la industria alimentaria por la producción de productos alimenticios con un menor contenido de colesterol y en particular en el sector lácteo, se planteo la posibilidad de estudiar un proceso para la eliminación del colesterol de la materia grasa de la leche, de forma que después se pudiera reintegrar la grasa sin colesterol a la materia prima original. De esta forma se podría obtener toda la gama de derivados lácteos usuales, pero con bajo contenido de colesterol. La instalación utilizada en los estudios de obtención de productos lácteos sin colesterol es una planta piloto para extracción con fluidos supercríticos de la marca Nova Swiss. Esta planta tiene la posibilidad de trabajar con un extractor para líquidos y otro para sólidos, además de dos separadores que pueden trabajar a diferentes presiones, en orden decreciente. Las máximas condiciones de operación de la planta son 700 bar y 70°C [2].

Otra actividad centrada en la recuperación de productos de interés de los subproductos de la vinificación, y más concretamente de las semillas y el hollejo. Los productos que interés obtener de cada uno de esos subproductos son: aceite y colorantes respectivamente. Hasta el momento se ha concluido el estudio de la extracción supercrítica del aceite de las semillas de uva y está muy avanzado el de recuperación de colorantes a partir del hollejo de uva.

Los estudios de extracción supercrítica de aceite de semilla de uva se han llevado a cabo, a escala de laboratorio, en el equipo marca Autoclave Engineers que puede trabajar hasta 200 bar y 400 °C [2].

La Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle, a través del grupo de investigación en termodinámica aplicada, y la Corporación CONSTRUIR, se encuentran desarrollado estudios conjuntos sobre fabricación de materiales silicocalcáreos. Dichos estudios han mostrado las inmensas posibilidades que ofrece la técnica de infiltración con fluidos supercríticos para preparar materiales con propiedades mecánicas mejoradas en cortos tiempos de procesamiento y a bajo costo. Se conoce como material silicocalcáreo al aglomerado de materias ricas en sílice con hidróxido de calcio (Cal).

El quipo de extracción supercrítica esta constituido por un cilindro de dióxido de carbono a 900 psi. El CO₂ sale del cilindro en fase líquida e ingresa directamente a una bomba de dosificación Milton Roy B tipo pistón. El CO₂ ya comprimido se lleva entonces a un reactor de 7.5 L en el cual se han colocado previamente los especimenes para infiltración. El CO₂ alcanza condiciones supercríticas gracias a la presión de descarga de la bomba y a las temperaturas que se generan en el momento de la reacción directa con la cal, la cual es altamente exotérmica. El equipo de infiltración cuenta con válvulas de seguridad y discos de ruptura para protección en el evento de una sobrepresión [8].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El equipo de extracción supercrítica fue diseñado basado en los requerimientos y necesidades presentadas en la facultad de Ciencias Agropecuaria de la Universidad del Cauca, además el equipo se diseño para operar en un amplio rango de presiones y temperaturas necesaria para extraer diferentes aceites esenciales, glucidos y extractos oleajitos comúnmente empleados en la industria alimenticia.

Para lograr un diseño real del equipo de extracción supercrítica se hicieron varias estimaciones en base a la capacidad de extracción de la celda, a las presiones que se logran al llevar al CO₂ a un estado supercrítico teniendo en cuenta que los componentes que constituyen el equipo deben soportar las altas presiones a las que es necesario llevar al CO₂.

Estas condiciones se las considero pensando en:

- Dimensiones, diámetros longitudes y sus limitaciones
- Condiciones de operación, presión y temperatura
- Naturaleza corrosiva de los reactantes y productos
- Tipo de operación si es batch o continuo
- Disponibilidad de materiales, sus propiedades físicas y costos
- Tipos de construcción, como es: forjado, soldado, moldeado

En la tabla 3, se muestran las condiciones mas apropiadas para la extracción de aceites esenciales comúnmente mas empleados en la industria de alimentos.

2.1. DISEÑO DE LA ETAPA DE ALIMENTACIÓN

2.1.1. Alimentación del equipo de extracción supercrítica

Para evitar la obstrucción de tuberías y válvulas y disminuir la humedad del CO₂ que debe ser inferior a 5 ppm, se consideró la instalación de una celda con carbón activado antes de la bomba térmica con el fin de retirar impurezas y humedad de la corriente de suministro de CO₂.

Tabla 5. Alcaloides, aromas y especias extraídos con CO₂ supercrítico

Materia Prima	Principio Activo	Condiciones de Extracción	
		T (°C)	P (bar)
Anís (<i>Pimpinella anisum L.</i>)	Aceite esencial	30	80 - 180
Bulbo de Clavo (<i>Eugenia caryophyllus</i>)	Aceite esencial	50	90 - 120
Limoncillo (<i>Cymbopogon citratus</i>)	Aceite esencial	40	90
Eucalipto (<i>Eucalyptus tereticornis</i>)	Aceite esencial	10 – 25	66.7-78.5
Manzanilla (<i>Chamomilla recutita L.</i>)	Aceite esencial	30 – 40	100 - 200
Pimienta Negra (<i>Piper nigrum L.</i>)	Aceite esencial	30 – 50	150 - 300
Romero (<i>Rosmarinus officinalis L.</i>)	Aceite esencial	38 – 48	100 - 160
Tomillo (<i>Thymus vulgaris</i>)	Aceite esencial	40	200
Stevia (<i>Stevia rebaudiana B.</i>)	Glúcidos	30	200 - 250
Caléndula	Aceite	20 – 40	120 - 200
Cebolla Cabezona	Aceite	37 – 50	207 - 287

Fuente: Reinaldo J. Velasco, Aplicaciones de los fluidos supercríticos en la agroindustria [8]

2.2. ETAPA DE PRESURIZACIÓN

Las presiones supercríticas del CO₂ se logran mediante un compresor reciprocante dado el manejo de gas a altas presiones 275,78 – 482,63 bar (o 4000 - 7000 psi). El compresor reciprocante consta de uno o más cilindros en los cuales hay un pistón en movimiento alternativo que desplaza un volumen positivo del gas. Para equipos piloto de extracción supercrítica es más recomendable el uso de una bomba térmica o VAP para lograr las presiones deseadas.

El VAP del equipo de extracción supercrítica de la Universidad de Cauca fue diseñado para operar a una máxima presión de trabajo de 400 bar (o 5800 psi) y a una temperatura máxima de 70 °C esto con el fin de permitir la extracción de una amplia variedad de aceites esenciales empleados en le industria alimentaría además de tener un rango de seguridad apropiado para evitar accidentes.

2.2.1. Diseño del vaso de alta presión (VAP) o bomba térmica

Dadas las altas presiones de trabajo con fluidos supercríticos que es del orden de los 276 bar (o 4000 psi) se hizo necesario una adecuada evaluación de los factores de seguridad y de espesores de la celda. Esta condición se ve reflejada en el “debilitamiento elástico” que aparece cuando se alcanza el límite elástico del material; mas allá de este punto se produce deformación permanente del material o su ruptura.

La falla de la pared o coraza del VAP se determino utilizando la teoría de Lamé, en cuya expresión de cálculo del espesor de un tarro sometido a presión interna se especifica en la ecuación (24) dada por el código A.S.M.E [10].

$$t_{\text{Espesor}} = \frac{P_{\text{Diseño}} \cdot R_{\text{Interno}}}{S_{\text{Esfuerzo}} \cdot E_{\text{Eficiencia}} - 0,6 \cdot P_{\text{Diseño}}} \quad (24)$$

$$t_{\text{Espesor}} < R_{\text{Interno}} / 2$$

$$P_{\text{Diseño}} < 0,38 \cdot S_{\text{Esfuerzo}} \cdot E_{\text{Eficiencia}}$$

donde:

t_{Espesor} : Grosor mínimo

$P_{\text{Diseño}}$: Presión de diseño

R_{Interno} : Radio interno del vaso

S_{Esfuerzo} : Esfuerzo mínimo permisible del acero

$E_{Eficiencia}$: Eficiencia de la junta

2.2.2. Primer baño térmico (baño térmico del VAP)

El primer baño térmico sirve para mantener un buen control de la temperatura y presión de operación del VAP durante la extracción. La energía calorífica que liberan las resistencias se transmitiría a través del agua por convención y finalmente al fluido supercrítico a través de la bomba térmica. Para suministrar calor se consideró un calentamiento suave de aproximadamente 10°C en 30 min a esta velocidad de calentamiento se puede controlar manualmente la temperatura y evitar subidas abruptas de temperatura. De acuerdo a los requerimientos de la Facultad de Ciencias Agropecuarias de La Universidad del Cauca el VAP se diseño para un volumen de CO₂ de 1500 cm³. Para mejorar la carga en el VAP y aumentará la densidad del CO₂, el VAP será enfriado con hielo a una temperatura de 5 °C para luego ser calentado a la temperatura deseada utilizando las resistencias.

La masa térmica (masa por calor específico) del baño térmico debe ser al menos diez veces superior a la masa térmica del objeto sumergido esto con el fin de que el baño térmico actúe como fuente térmica a temperatura constante disminuyendo las variaciones de temperatura del cuerpo sumergido en él tal como se indica en la referencia [10].

El primer baño térmico no requirió consideraciones de diseño especiales para su construcción debido a que las condiciones de presión y temperatura son moderadas. La presión que el recipiente debe soportar es la presión hidrostática del agua empleada para calentar el VAP, y una temperatura máxima menor a 100°C. De acuerdo a esta consideración lo más conveniente es utilizar un recipiente comercial fabricado en aluminio.

Para determinar la cantidad de calor requerido para calentar el agua se utiliza la ecuación (25)

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (25)$$

donde:

Q : Calor necesario para alcanzar la temperatura deseada

m : Masa de agua

C_p : Capacidad calorífica

$\Delta T = (T_2 - T_1)$: Diferencia de temperaturas

Para determinar la resistencia del conductor (ecuación 26) se tomo como referencia las características físicas y eléctricas de las resistencias. Las resistencias mas empleadas para realizar calentamientos son las de la industria “*incoloy*” que cumplen con la siguiente ecuación:

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A} \quad (26)$$

donde:

R : Resistencia del conductor Ω

ρ : Resistividad del material $\Omega \cdot m$

L : Longitud del material m

A : Área transversal del material m^2

Para determinar el número de resistencias (n) necesarias para calentar el recipiente a $10^\circ C$, en un tiempo de 30 min se utiliza la ecuación (25).

$$t = \frac{Q}{P \cdot n} \quad (27)$$

donde:

Q : Calor necesario para alcanzar la temperatura deseada

t : Tiempo necesario para alcanzar la temperatura deseada

P : Potencia

n : Numero de resistencias

En los procesos de extracción de aceites esenciales con CO₂ en estado supercrítico, la máxima temperatura de trabajo en el primer baño térmico esta entre 30 °C y 50 °C. El equipo de extracción supercrítica de la Universidad del Cauca se diseño para alcanzar una máxima temperatura de 70 °C para obtener un amplio rango de operabilidad y de experimentación.

2.3. ETAPA DE EXTRACCIÓN

Esta etapa constara de una celda de extracción, un juego de restrictores de flujo y una válvula micrométrica. La celda de extracción debe soportar una presión aproximada 275 bar (o 5000), sugiere una posición de flujo vertical de la celda de extracción y una entrada del fluido por el fondo de la misma para evitar que las partículas tiendan a aglomerarse y así lograr canalizar el flujo del solvente. Además, una adecuada instalación de los empaques y las conexiones de los capilares deben evitan que se presenten fugas de CO₂ con formación de hielo seco [6].

El equipo piloto de extracción de fluidos supercríticos de la Universidad del Cauca se diseño para soportar una presión de trabajo de 500 bar; además en el diseño se consideró la instalación de una malla porosa en los extremos de la celda para prevenir que las partículas de la matriz abandonen la misma evitando la obstrucción de válvulas y tuberías e impedir la formación de hielo seco. En el diseño experimental, para controlar el flujo de CO₂ durante la extracción, se consideró la instalación de una válvula micrométrica entre el VAP y la celda de extracción y de un capilar ubicado entre la etapa de extracción y la etapa de separación para que actúen como restrictores de flujo (ver figura 4).

El flujo que debe pasar a traves del restrictor depende de la presión y la temperatura de la extracción, del tipo de fluido empleado como solvente y de la longitud y diámetro del restricto [7].

Otra consideración de diseño tomada en cuenta fue que el volumen del VAP debería ser 80 veces mayor al volumen de la celda de extracción esto con el fin de permitir que el VAP actué como un depósito isobárico, además de disminuir los efectos de la caída de presión al abrir la válvula que comunica los dos recipientes [9].

El espesor de la pared de la celda de extracción se determinó utilizando la ecuación (24) con una presión de diseño de 500 bar.

2.4. ETAPA DE CALENTAMIENTO

La etapa de calentamiento estaría constituida por un serpentín conectado a la salida de la bomba térmica, una válvula micrométrica, una resistencia eléctrica controlada por un reóstato y un termómetro de mercurio. La etapa de calentamiento debe garantizar que durante la extracción, la celda y el solvente tengan una temperatura supercrítica; para este fin se instalaría un segundo baño térmico que regule la temperatura de extracción y mantenga constante la densidad del CO₂ [8]. El segundo baño térmico además evitaría que por efecto de expansión Joule - Thompson cause una disminución de la temperatura de la matriz y el fluido, ocasionando variaciones en la densidad del CO₂. Para lograr que la densidad del CO₂ no varíe, y por consiguiente sus propiedades como disolvente, en el diseño del equipo se consideró la instalación de un serpentín que iría desde la salida del VAP a la celda de extracción por el cual se hace pasar el CO₂ y se encontraría sumergido en segundo baño térmico.

El segundo baño térmico se diseñó para mantener constante la temperatura del CO₂ que sale del VAP y para alcanzar una temperatura supercrítica; esta consideración requiere un aumento en la temperatura de 10°C en 10 min.

2.5. ETAPA DE SEPARACIÓN

La etapa de separación tiene como función permitir retirar el aceite esencial extraído del CO₂. Para optimizar la recolección del extracto, diversos equipos de extracción supercrítica tienen forma de espiral en la punta del restrictor para aumentar el tiempo de residencia del fluido que sale de la celda de extracción, permitiendo una mejor separación del CO₂ y el analito [12].

En esta etapa, el cambio de presión que sufre el fluido proveniente de la celda provoca una expansión del mismo en el recipiente recolector, presentándose la separación de las dos fases; la precipitación del analito y la gasificación del CO₂. Además el efecto Joule-Thompson genera una caída de temperatura en el recipiente que se refleja en la formación de una capa de hielo en la superficie del mismo,

2.6. ETAPA DE MEDICIÓN DE FLUJO DE CO₂

La etapa de medición de flujo debe permitir determinar el flujo de CO₂ que esté circulando a traves del VAP y de la celda de extracción. Esta etapa constaría principalmente, de un sistema para medir flujo (tubo de vidrio aforado subdividido en 4 secciones de área transversal constante) que se conectaría a la salida del recipiente separador.

2.7. TUBERÍA EN LA PLANTA

La tubería o sistema de conducción del solvente, desde el cilindro de almacenamiento pasando por las unidades hasta finalmente el escape a la atmósfera del gas, es una zona para llevar a buen termino una extracción.

Las principales líneas dentro de la planta piloto deben regirse por las siguientes condiciones de diseño:

- Presiones internas y externas
- Temperatura de diseño del metal
- Influencias ambientales – corrosión
- Efectos dinámicos. El diseño debe prever los impactos (choque hidráulico, etc.), el viento (en caso de estar expuesta) y vibraciones (por la cercanía de equipos de trabajo y soportes) entre otras.
- Cargas de contracción y expansión térmica, cuando se impide que un sistema de tuberías se contraiga o se expanda térmicamente con libertad.

2.7.1. Tramo de tubería de cilindro de almacenamiento – VAP

Este tramo de tubería no requirió condiciones de diseño especiales debido a que la presión de trabajo es del orden de los 60 a 70 bar de presión. La longitud de la tubería debe ser de aproximadamente 50 cm por ser un equipo piloto.

2.7.2. Tramo de tubería del VAP – vaso recolector

Para el diseño de este segmento de tubería fue necesario considerar un aumento en el espesor debido a la alta presión de trabajo, 300 bar; para esto se utilizó una modificación de la ecuación (24) en donde se adicionó un factor C debido a la corrosión y erosión.

2.8. REGULACIÓN DE FLUJO

El control de flujo en un equipo de extracción supercrítica se realiza mediante una serie de válvulas, con dos tipos principales de función:

- Válvulas de cierre, también llamadas válvulas de bloqueo o de bola tienen como función permitir o no el de flujo de fluidos.

- Válvulas de micrométricas o de regulación de flujo permiten regular el flujo a escala milimétrica a una alta presión de trabajo. Las más utilizadas son las de tipo globo.

En el diseño del equipo de extracción supercrítica de la Universidad del Cauca se consideró que la válvula 2 sea de bola y las 3 y 4 sean de tipo globo.

3. MODELADO TERMODINÁMICO DE LA EXTRACCIÓN DE ACEITES ESENCIALES, EMPLEANDO CO₂ EN EL ESTADO SUPERCRÍTICO

En el presente modelado termodinámico se encontraron las mejores condiciones de funcionamiento del equipo. El modelado considerado es este trabajo fue el propuesto por Reverchon (1993) [13], teniendo las siguientes consideraciones para realizar el balance de materia:

- Lecho formado por partículas de igual forma y tamaño.
- Asumir que la dispersión axial del flujo es despreciable.
- Considerar que la densidad y la velocidad del solvente son constantes a lo largo de la celda de extracción.
- Que el aceite esencial de manzanilla se pueda modelar como un solo compuesto.

Los balances de materia en el fluido supercrítico y en la matriz, tomando un volumen de control un elemento diferencial del extractor de alto dh están dados por las ecuaciones [13]:

$$uV \frac{\partial C_{fluido}}{\partial h} + \varepsilon V \frac{\partial C_{fluido}}{\partial t} + (1 - \varepsilon)V \frac{\partial C_{matriz}}{\partial t} = 0 \quad (28)$$

$$(1 - \varepsilon)V \frac{\partial C_{matriz}}{\partial t} = -A_p K (C_{matriz} - C_{matriz}^*) \quad (29)$$

donde:

u : Velocidad superficial del solvente (m/s).

V : Volumen del extractor (m^3).

ε : Porosidad del lecho (fracción vacía).

A_p : Superficie total de las partículas (m^2).

K : Coeficiente interno de transferencia de masa (m/s).

h : Coordenada espacial a lo largo del lecho (m).

t : Tiempo de extracción (s).

C_{fluido} : Concentración del extracto en el fluido supercrítico al tiempo t (kg/m^3).

C_{matriz} : Concentración del extracto en la matriz al tiempo t (kg/m^3).

C_{matriz}^* : Concentración del extracto en la interfase sólida fluida al tiempo t (kg/m^3).

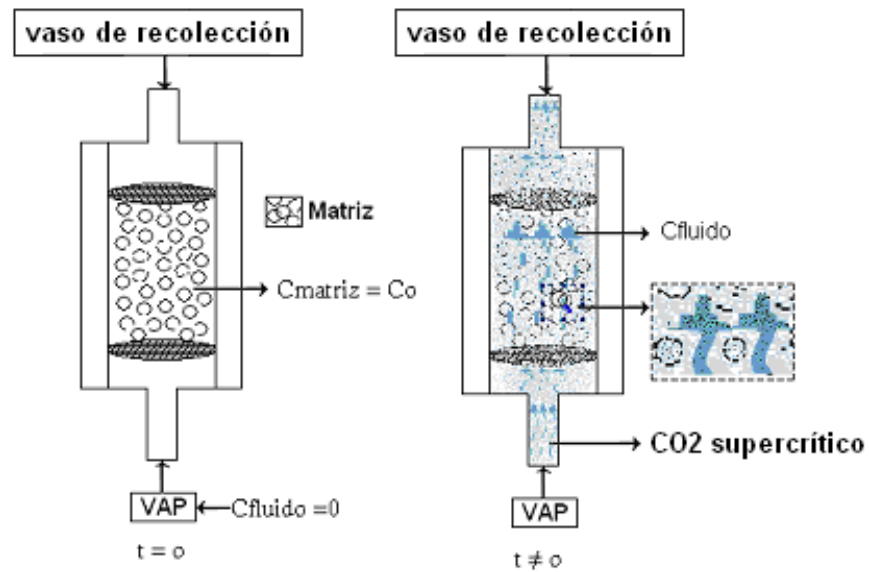


Figura 7. Diagrama del balance de materia en la celda de extracción

De la ecuación (28) el término $uV \frac{\partial C_{fluido}}{\partial h}$ corresponde al cambio de la concentración del extracto en el fluido supercrítico a lo largo de la celda por unidad de tiempo y $\varepsilon V \frac{\partial C_{fluido}}{\partial t}$ es el cambio de la concentración del analito en el fluido supercrítico con respecto al tiempo.

En la ecuación (29) el término $(1-\varepsilon)V \frac{\partial C_{matriz}}{\partial t}$ representa la variación de la concentración del extracto en la matriz con respecto al tiempo.

Por otro lado las condiciones iniciales y de frontera para el sistema de ecuaciones son:

Condiciones iniciales:

$$t = 0, C_{fluido} = 0 \text{ y } C_{matriz} = C_0$$

Condiciones de frontera:

$$h = 0, C_{fluido}(t) = 0$$

donde:

C_0 : Concentración inicial del extracto en la fase sólida (kg/m^3).

El balance de masas de las ecuaciones (28) y (29) se puede solucionar si se conoce la relación de equilibrio entre el sólido y la fase fluida (C_{matriz}^* , C_{fluido}), para procesos de extracción con fluidos supercríticos debido a la falta de datos experimentales se toma como regla la siguiente relación lineal como se indica en la referencia [13]:

$$C_{fluido} = K_p C_{matriz}^* \quad (30)$$

donde:

K_p : Coeficiente de partición volumétrico entre la fase sólida y la fase fluida en equilibrio.

El coeficiente de partición volumétrico lo podemos expresar en términos del coeficiente de partición medio K_m como[13]:

$$K_p = K_m \rho_{fluido} / \rho_{matriz} \quad (31)$$

donde:

K_m : Parámetro experimental de ajuste de datos.

ρ_{fluido} : Densidad del fluido supercrítico

ρ_{matriz} : Densidad de la matriz

En la mayoría de los casos: $K_m = 0.29$ [13]

Si ε se toma constante en todo el lecho, en la ecuación (29), el término $A_p K / (1 - \varepsilon)V$ dependerá de la geometría de la partícula, siendo dimensionalmente igual a 1/segundos. Es posible definir el tiempo interno de difusión (característico para cada proceso de extracción) como:

$$\tau_i = (1 - \varepsilon)V / A_p K \quad (32)$$

donde:

τ_i : Tiempo interno de difusión.

y el número de Reynolds y Schmidt se calculan de las ecuaciones (33) y (34)

$$Re = \frac{u \cdot r \cdot \rho}{\mu} \quad (33)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot Di} \quad (34)$$

El valor del coeficiente interno de transferencia de masas (K) se determina a partir de la ecuación (35) [7]

$$K = \left(\frac{Di}{2r} \right) \cdot \left(0.82 \cdot Re^{0.66} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \right) \quad (35)$$

donde:

r : Radio del restrictor de flujo (m)

u : Velocidad del fluido (m/s)

μ : Viscosidad del fluido (m/s^2)

ρ : Densidad del fluido (kg/m^3)

Sustituyendo en la ecuación (30) se obtiene:

$$\frac{\partial C_{matriz}}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_i} \left(C_{matriz} - \frac{C_{fluido}}{K_p} \right) \quad (36)$$

Para diferentes partículas geométricas, el tiempo interno de difusión se puede expresar en términos del coeficiente interno de difusión D_i (m^2/s) y de la forma de la partícula, mediante la relación de Villermaux [7]:

$$\tau_i = \frac{\nu l^2}{D_i} = \frac{\nu (V_{particula} / A_{particula})^2}{D_i} \quad (37)$$

donde:

ν : Constante de proporcionalidad (depende de la geometría de la partícula para esferas 3/5, para cilindro 1/2 y para barras 1/3).

$V_{particula}$ y $A_{particula}$: Volumen y área de la partícula respectivamente.

l : Diámetro de la partícula (m)

De esta forma C_{matriz} en el tiempo t , de la ecuación (36), es función de la forma de la partícula (ν y l), el coeficiente interno de difusión (D_i), la concentración del extracto en la fase supercrítica (C_{fluido}) y el coeficiente de partición volumétrico (K_p).

El sistema de ecuaciones diferenciales parciales dadas por las ecuaciones (28) y (29) se puede transformar en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias si se asume que la composición del extracto en la fase sólida y la fase fluida es uniforme a lo largo del lecho.

Por lo tanto las ecuaciones (28) y (29) se pueden reescribir como:

$$\frac{\partial C_{n,fluido}}{\partial t} = -\frac{w \cdot N}{\epsilon \cdot V \cdot \rho_{fluido}} (C_{n,fluido} - C_{n-1,fluido}) - \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon} \cdot \frac{\partial C_{n,matriz}}{\partial t} \quad (38)$$

$$\frac{\partial C_{n,matriz}}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_i} \left(C_{n,matriz} - \frac{C_{n,fluido}}{K_p} \right) \quad (39)$$

donde:

w : Flujo másico del fluido supercrítico (kg/s)

Con las condiciones iniciales:

$$C_{matriz}(t=0) = C_0 \text{ y } C_{fluido}(t=0) = 0$$

Las ecuaciones (38) y (39) se pueden resolver numéricamente usando el método de Runge - Kutta de cuarto orden [13].

Asumiendo que la extracción es uniforme a lo largo del extractor, y que la variación de la concentración del extracto en la fase supercrítica es despreciable, es decir $\frac{C_{n,fluido}}{K_p} \propto 0$, el

balance de materia para la matriz, dada por la ecuación (30), queda de la siguiente forma:

$$\frac{\partial C_{matriz}}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_i} C_{matriz} \quad (40)$$

donde su solución analítica está dada por:

$$\ln\left(\frac{C_{matriz}}{C_0}\right) = -\frac{t}{\tau_i} \quad (41)$$

Para resolver el sistema dado por las ecuaciones (38) y (39) se requiere conocer el valor del coeficiente interno de difusión (D_i). Habiendo obtenido el valor de τ de la ecuación (41) se sustituyo en la ecuación (37) para obtener el valor de D_i de los datos experimentales.

La concentración inicial del extracto en la matriz, C_0 (kg analito/ m^3 material inicial), se puede determinar mediante una extracción exhaustiva (a tiempo infinito) en la cual se supone la extracción total del aceite esencial de la matriz. Este proceso se lo realiza tomando muestras en el vaso de recolección a intervalos de tiempos constantes y al final sumando los valores obtenidos para determinar el valor total de extracto en la matriz.

3.1 ECUACIONES PARA EL CALCULO DE C_0 Y D_i

La concentración inicial del extracto en la matriz (C_0) y el coeficiente interno de difusión (D_i) se determinaran de los datos experimentales.

Tomando el modelo simplificado, dado por la ecuación (41), y tomando a m como la concentración extraída del analito (kg analito extraído / m^3 de materia inicial), en el tiempo t . La concentración del analito en la matriz a un tiempo t cualquiera, se puede expresar como:

$$C_0 - m = C_{matriz} = C_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (42)$$

Tomando iguales intervalos de tiempo entre los diferentes muestreos tenemos que:

$$t_3 - t_2 = t_2 - t_1 \quad (43)$$

y la concentración a los diferentes tiempos se puede expresar como:

$$C_0 - m_1 = C_{matriz} = C_0 \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_i}\right) \quad (44)$$

$$C_0 - m_1 - m_2 = C_0 \exp\left(-\frac{t_2}{\tau_i}\right) \quad (45)$$

$$C_0 - m_1 - m_2 - m_3 = C_0 \exp\left(-\frac{t_3}{\tau_i}\right) \quad (46)$$

C_0 se determina a partir de la ecuación (47) y m_i se determina de la ecuación (48)

$$C_0 = \frac{\text{Kilogramos del extracto total}}{\text{Volumen de materia inicial}} \quad (47)$$

$$m_i = \frac{\text{Extracto en un tiempo determinado}}{\text{Volumen de materia inicial}} \quad (48)$$

Conocido C_0 a partir de los datos experimentales se emplea la ecuación (42) para calcular los valores de C_{matriz} y graficar $\ln(C_{matriz}/C_0)$ Vs tiempo. Según la ecuación (41) la pendiente de la gráfica corresponde a $-1/\tau_i$, el cual se reemplaza en la ecuación (25), para hallar el valor de D_i , conociendo la forma y dimensión de la partícula.

3.2 EFICIENCIA DE RECOLECCIÓN

La recolección del analito es una de las etapas experimentales mas difíciles de controlar. Por consiguiente, el valor de la concentración extraída del analito (m) empleada para calcular C_0 y D_i se ve afectado por una baja eficacia de recolección [13].

Los valores de C_0 y D_i se pueden corregir considerando la eficiencia de recolección. De esta forma se obtendrán unos valores de C_0 y D_i mas próximos a los reales siendo posible así proponer una modelación.

Tomando la eficiencia de recolección E_R como:

$$E_R = \frac{\text{Gramos recolectados}}{\text{Gramos recolectados} + \text{Gramos arrastrados}} \quad (49)$$

donde:

Gramos arrastrados: Material que se pierde en la recolección arrastrados por la corriente gaseosa de solvente.

Determinado el valor de la eficiencia de recolección mediante alguna técnica analítica los datos del extracto obtenido se corrigen así [14]:

$$m_{\text{corregida}} \left[\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \right] = 1000 \left(\frac{\text{Gramos analito recogido}}{\text{Gramos material inicial}} \right) \left(\frac{1}{E_R} \right) \left(\rho_{\text{matriz}} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \right) \quad (50)$$

El factor 1000 se emplea para convertir de g/cm^3 a kg/m^3 .

3.3 CÁLCULO DEL RENDIMIENTO

El rendimiento $w(t)$ obtenido al tiempo t , se calcula como la integral con respecto al tiempo desde t_0 hasta t_j de la concentración a la salida de la celda multiplicada por el flujo, indicado a continuación:

$$w_j = \int_{t_0}^{t_j} \frac{f}{\rho_{\text{fluido}}} C_{N,\text{fluido}}(t) dt \quad (51)$$

donde:

$C_{N,\text{fluido}}$: Concentración del analito en el fluido en la ultima etapa (g/m^3)

f : flujo de CO_2 en la celda de extracción (g/s)

ρ_{fluido} : Densidad del fluido (g/m^3)

t : Tiempo de extracción (s)

Como el flujo másico (f / ρ_{fluido}) no varia con respecto al tiempo, el termino puede salir de la integral. Al emplear la regla de integración del trapecio con segmentos múltiples de igual ancho, la ecuación (52) queda de la forma [14]:

$$w_j \cong \frac{f}{\rho_{fluido}} \frac{\Delta t}{2} \left[C_{N,fluido}(t_0) + \sum_{i=1}^{j-1} C_{N,fluido}(t_j) + C_{N,fluido}(t_j) \right] \quad (52)$$

3.4 CÁLCULO DEL CONSUMO DEL SOLVENTE

El fluido consumido en un tiempo t_j , por unidad de masa cargada en la celda se calcula mediante la expresión [14]:

$$\frac{m_{fluido}}{m_{matriz}} = \frac{f t_j}{masa\ celda} \quad (53)$$

donde:

Masa celda: Masa cargada en la celda de extracción (g)

t_j : Tiempo de extracción (s)

4. CÁLCULOS Y RESULTADOS

4.1. VASO DE ALTA PRESIÓN (VAP) O BOMBA TÉRMICA

Para determina el espesor (t) del VAP se remplazan los valores de diseño en la ecuación (24).

$$P_{Diseño} = 482,60 \text{ bar}$$

$$R_{Interno} = 0,08 \text{ m } \dot{\circ} (\approx 3 \text{ in})$$

$$S_{Esfuerzo} = 1147,97 \text{ bar (a } T = 95 \text{ } ^\circ\text{C)} \dot{\circ} (16650 \text{ psi)}$$

$$E_{Eficiencia} = 0,80$$

$$t_{Espesor} = \frac{482,60\text{bar} \cdot 0,08\text{m}}{1147,97\text{bar} \cdot 0,80 - 0,60 \cdot 482,60\text{bar}}$$

$$t_{Espesor} = 0,06\text{m} = 6\text{cm de espesor}$$

Tabla 6. Dimensiones del VAP

Dimensiones	Nomenclatura	Dimensión [cm]
Diámetro externo	de	20,00
Diámetro interno	di o $R_{Interno}$	8,00
Espesor	$t_{Espesor}$	6,00
Fondo plano	F	6,00
Tapa de la celda	T_{Tapa}	6,00
Altura	h_{Celda}	41,84

Fuente: Los autores

En la tabla 7. se muestra el material de construcción para el VAP

Tabla 7. Material de construcción del VAP

Material	Acero
Número específico	SA – 167
Grado	3
Tipo	316 S.S.
Composición nominal	18Cr-8Ni
Tensión mínima específica	517.10 <i>bar</i> o (7500 <i>psi</i>)
Densidad	$7,8 \frac{g}{cm^3}$
Calor específico	$0,12 \frac{cal}{g^{\circ}C}$

Fuente: PERRY J. H. Manual del Ingeniero Químico

4.1.1. Distribución de esfuerzos en el VAP

Para tener una idea global de la magnitud de las fuerzas que soporta la pared del VAP a presión supercrítica se calculan los esfuerzos que se ejerce sobre la celda. La celda es sometida a una presión interna del gas y los esfuerzos se descomponen en tres los cuales son:

σ_a : Esfuerzo axial

σ_r : Esfuerzo radial

σ_t : Esfuerzo tangencial

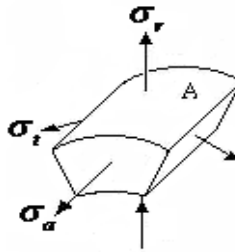


Figura 8 Distribución de esfuerzos en la pared de la celda

Basándose en la teoría de Lamé [10], las siguientes son expresiones de los esfuerzos:

Esfuerzo axial,
$$\sigma_a = \frac{p_i \cdot d_i^2 - p_e \cdot d_e^2}{d_e^2 - d_i^2} \quad (54)$$

Esfuerzo radial,
$$\sigma_r = -\frac{p_i \cdot d_i^2 - p_e \cdot d_e^2}{d_e^2 - d_i^2} + \frac{d_i^2 \cdot d_e^2}{d^2} \left(\frac{p_i - p_e}{d_e^2 - d_i^2} \right) \quad (55)$$

Esfuerzo tangencial,
$$\sigma_t = \frac{p_i \cdot d_i^2 - p_e \cdot d_e^2}{d_e^2 - d_i^2} + \frac{d_i^2 \cdot d_e^2}{d^2} \left(\frac{p_i - p_e}{d_e^2 - d_i^2} \right) \quad (56)$$

donde:

- p_i : Presión interna
- p_e : Presión externa
- d_i : Diámetro interno
- d_e : Diámetro externo
- r : Radio

Tabla 8. Dimensiones de la celda

Dimensiones	Nomenclatura	Dimensión
Presión interna	p_i	482,60 bar
Presión externa	p_e	0 bar
Diámetro externo	d_e	20,00 cm
Diámetro interno	d_i	8,00 cm

Fuente: Los autores

Para el cálculo de los esfuerzos se tienen los siguientes valores:

a. Esfuerzo axial:

De la ecuación (54) se tiene:

$$\sigma_a = \frac{482,63bar \cdot (0,08m)^2 - 0bar \cdot (0,20m)^2}{(0,20m)^2 - (0,08m)^2}$$

$$\sigma_a = 92,00 \text{ bar}$$

b. Esfuerzo radial:

El esfuerzo radial (55) se calcula para diferentes valores de radios:

$$\sigma_r(r) = \frac{482,60bar \cdot 0,08^2 - 0bar \cdot 0,20^2}{0,20^2 - 0,08^2} + \frac{0,08^2 \cdot 0,20^2}{(2r)^2} \left(\frac{482,60bar - 0bar}{0,20^2 - 0,08^2} \right)$$

$$\sigma_r(r = 0,04m) = 482,60 \text{ bar (Superficie interna)}$$

$$\sigma_r(r = 0,06m) = 163,40 \text{ bar}$$

$$\sigma_r(r = 0,1m) = 0 \text{ bar (Superficie externa)}$$

c. Esfuerzo tangencial:

El esfuerzo tangencial (56) se calcula para diferentes valores de radios:

$$\sigma_t(r) = \frac{482,60bar \cdot 0,08^2 - 0bar \cdot 0,20^2}{0,20^2 - 0,08^2} + \frac{0,08^2 \cdot 0,20^2}{(2r)^2} \left(\frac{482,60bar - 0bar}{0,20^2 - 0,08^2} \right)$$

$$\sigma_t(r = 0,04m) = 667,40 \text{ bar (Superficie interna)}$$

$$\sigma_t(r = 0,06m) = 347,26 \text{ bar}$$

$$\sigma_t(r = 0,1m) = 183,84 \text{ bar (Superficie externa)}$$


De acuerdo a las condiciones de diseño el reactor que más se ajusta para el equipo de extracción supercrítica de la Universidad del Cauca es de empresa *High Pressure Equipment* que es la encargada del diseño y construcción de equipos de alta presión. El reactor tomado como referencias es el *Bolted Closure* de la Series BC [15], diseñado para ser usado a una temperatura de 343 °C a una presión máxima de operación 400 *bar* (o 5800 *psi*) y con una presión máxima de diseño de 483 *bar* (7000 *psi*). El material de construcción del cuerpo, de la tapa y del empaque es de acero inoxidable tipo 316 S.S., el reactor permite usar anillos de acero inoxidable como empaques de metal cuando la temperatura es elevada. Las conexiones estándar incluyen dos de alta presión para tubos de ¼ de pulgada localizados en la tapa.

También incluye:

- Conexión para una termocupla de 1/16 de pulgada
- Una disco de ruptura diseñado para fallar a 400 *bar* (o 5800 *psi*).

El reactor funcionará con ocho pernos M-16 (M-16 o 5/8) de 16 *mm* de diámetro, o en pulgadas 5/8, con una longitud 30 a 40 *mm* de rosca penetrante en el vaso de alta presión.

Tabla 9. Características del reactor *Bolted Closure* de la Series BC

Diseño del reactor	Descripción	Material estándar	Temperatura a máxima	Máxima presión de trabajo	Capacidad
	Este reactor es un diseño estándar de la industria, es utilizado para aplicaciones moderadas de presión y temperatura	316SS	343 °C o 650 °F	400 <i>bar</i> o 5800 <i>psi</i>	1500 <i>cm</i> ³

Fuente: High pressure equipment

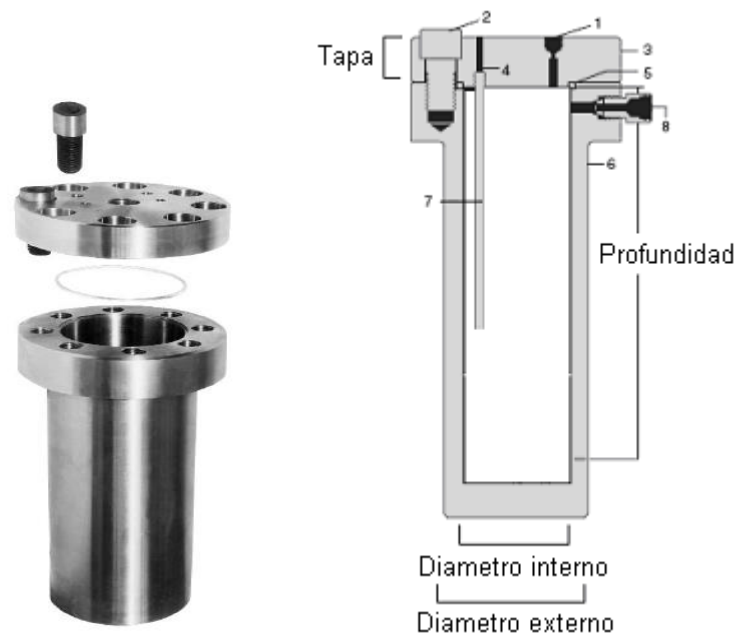


Figura 9. Diseño del VAP (Vaso de alta presión)

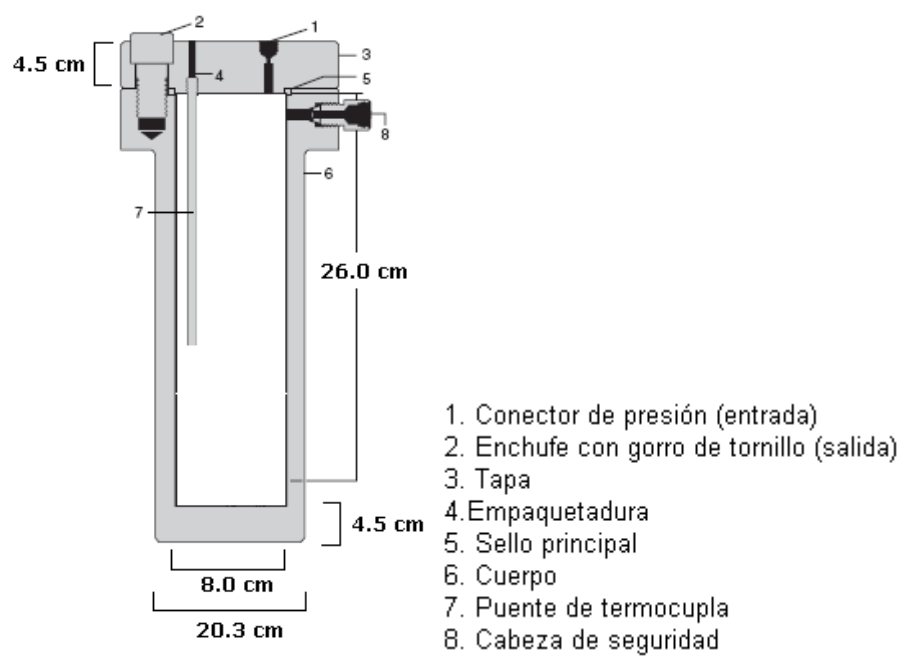


Figura 10. Dimensiones del VAP

A la salida de la bomba se instala un tubo que va hasta el fondo para consumir primero el CO₂ de mayor densidad; este tubo permite realizar extracciones con otros solventes aprovechando la expansión del CO₂ para comprimir el solvente del fondo.

4.2. PRIMER BAÑO TÉRMICO (BAÑO TÉRMICO DEL VAP)

El diseño del primer baño térmico se realizó tomando un recipiente comercial de 36 *cm* de diámetro y de 44 *cm* de altura, restando el volumen ocupado por el VAP que es de 13194,72 *cm*³ queda un volumen restante de 31591,93 *cm*³ de agua empleada en el intercambio de calor. El recipiente debe permitir el calentamiento del VAP sumergido en él y no necesita consideración de diseño especiales con respecto a su resistencia estructural y térmica.

Las dimensiones del tanque del primer baño térmico se resumen en la tabla 10.

Tabla 10. Dimensiones del recipiente del primer baño térmico

Dimensiones	Nomenclatura	Dimensión [m]
Diámetro	<i>d_i</i>	0,36
Altura	<i>h</i>	0,44

Fuente: Los autores

Cálculos de la masa térmica:

1. Agua en el baño térmico: $(31591,93 \text{ cm}^3) \left(1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) \left(1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}\right) = 31591,93 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}}$
2. Pared del VAP: $(13194,72 \text{ cm}^3) \left(7,8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) \left(0,12 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}\right) = 12350,25 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}}$
3. Carga del CO₂: $(1500 \text{ cm}^3) \left(0,53 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) \left(0,21 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}\right) = 166,95 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}}$

En el baño térmico se considera que las paredes del VAP hacen parte de la masa térmica del baño.

Masa térmica del agua en el baño térmico y pared del VAP es: $43942,18 \frac{cal}{^{\circ}C}$

$$\text{Relación de masas térmicas: } \frac{43942,18 \frac{cal}{^{\circ}C}}{166,95 \frac{cal}{^{\circ}C}} = 263,20$$

Esta relación muestra que la masa térmica del baño es 263,20 veces superior a la del CO₂. La alta relación entre las masas térmicas del baño le confiere al cuerpo sumergido en el una buena estabilidad en su temperatura.

La masa térmica total es la suma de las masas térmicas: $44109,13 \frac{cal}{^{\circ}C}$

La potencia necesaria para lograr un calentamiento de 10°C en 30 min

$$(44109,13 \frac{cal}{^{\circ}C}) \left(\frac{10^{\circ}C}{1800s} \right) = 245,05 \frac{cal}{s} = 102596,20W$$

Para determinar la cantidad de calor requerido para calentar el agua se utiliza la ecuación (25) donde se tiene que la máxima temperatura al que se puede elevar el fluido en el VAP $70^{\circ}C$; entonces $T_1 = 5^{\circ}C$ es la temperatura inicial en el VAP y la temperatura final será de $T_2 = 70^{\circ}C$.

$$Q = 44109,13 \frac{cal}{^{\circ}C} \cdot (5^{\circ}C - 70^{\circ}C)$$

$$Q = 2867093,96cal \approx 12003,95kJ$$

De acuerdo a las consideraciones de resistencia eléctricas comerciales mas empleadas en la industria se tiene las de la marca “*incoloy*” y tienen una resistividad de $1,06 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot m$, una longitud (l) de $0,80 cm$ un diámetro (D) de $0,018m$, una área de resistencia (A) de

$2,8 \cdot 10^{-4} m^2$ y una potencia (P) de $1000 W$ de la ecuación (26) se calcula la resistencia del conductor:

$$R = 1,06 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot m \cdot \frac{0,80 m}{2,8 \cdot 10^{-4} m^2} = 3,03 \Omega$$

Para determinar el número de resistencias (n) necesarias para calentar el recipiente se estima un tiempo aproximado de 3,50 horas (210) para alcanzar una temperatura de $70^\circ C$ se utiliza la ecuación (27).

$$n = \frac{12003950 J}{1000 \frac{J}{seg} \cdot 12600 seg}$$

$$n = 0,95 \approx 1 \text{ Resistencia}$$

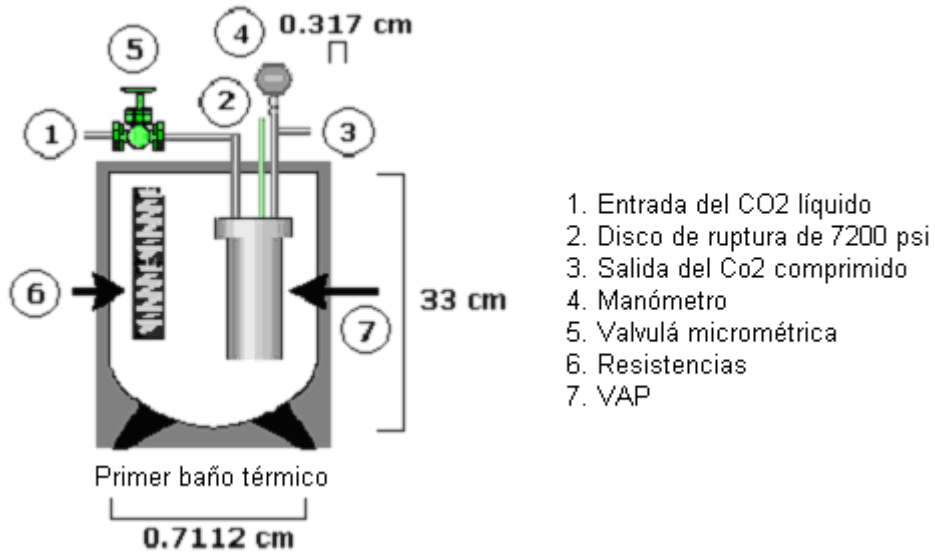


Figura 11. Dimensiones y partes del recipiente del primer baño térmico

4.3. ETAPA DE EXTRACCIÓN

La etapa de extracción esta conformada por una la celda de extracción, restrictotes de flujo y una válvula micrometrica. La celda de extracción debe ser 80 veces el volumen del VAP entonces se tiene:

$$\frac{\text{Volumen del VAP}}{\text{Volumen del extractor}} = 80$$

Como el volumen el VAP es de 1500cm^3 se tiene un volumen del extractor de $18,75\text{cm}^3$

Para un radio interno de 2 cm de la celda de extracción y un volumen de $18,75\text{cm}^3$ se tiene una altura de 6 cm. Para determinar la el espesor del a celda de extracción que soporte una presión de 500 bar se utiliza la ecuación (24) donde se tiene:

$$P_{\text{Diseño}} = 500 \text{ bar}$$

$$R_{\text{Interno}} = 0,02 \text{ m}$$

$$S_{\text{Esfuerzo}} = 1147,97 \text{ bar (a } T = 95^\circ \text{C) } \text{ò (16650 psi)}$$

$$E_{\text{Eficiencia}} = 0,80$$

$$t_{\text{Espesor}} = \frac{500\text{bar} \cdot 0,02\text{m}}{1147,97\text{bar} \cdot 0,80 - 0,60 \cdot 500\text{bar}}$$

$$t_{\text{Espesor}} = 0,016\text{m} = 1,60\text{cm}$$

Con esta consideración las dimensiones de celda se resumen el la tabla 11.

Tabla 11. Dimensiones de la Celda

Dimensiones	Nomenclatura	Dimensión [cm]
Diámetro externo	de	2,60
Diámetro interno	di o $R_{Interno}$	20,00
Espesor	$t_{Espesor}$	1,60
Fondo plano	F	1,60
Tapa de la celda	T_{Tapa}	1,60
Altura	h_{Celda}	9,20

Fuente: Los autores

En la tabla 12. se muestra el material de construcción para la celda de extracción

Tabla 12. Material de construcción del VAP

Material	Acero
Numero específico	SA – 167
Grado	3
Tipo	304 S.S
Composición nominal	18Cr-8Ni
Tensión mínima específica	700 <i>bar</i> o (10000 <i>psi</i>)
Densidad	$7,80 \frac{g}{cm^3}$
Calor específico	$0,12 \frac{cal}{g^{\circ}C}$

Fuente: PERRY J. H. Manual del Ingeniero Químico

En la figura 12. y figura 13. se muestra el diseño de la celda de extracción

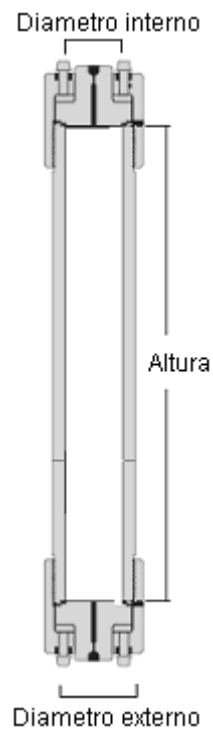


Figura 12. Diseño de la celda de extracción

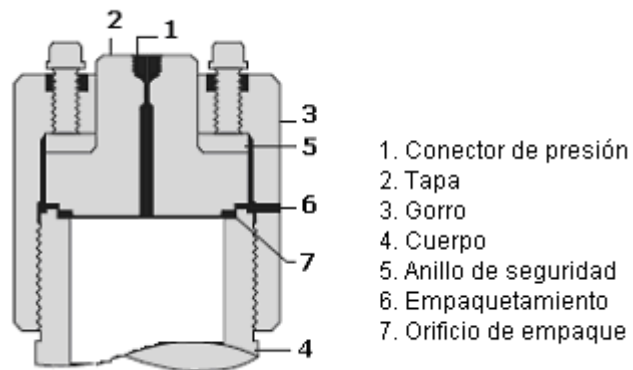


Figura 13. Diseño de la parte superior de la celda de extracción

De acuerdo a estas consideraciones de diseño y de operación, la celda de extracción que más se ajusta a los requerimientos de la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la


Universidad del Cauca es un reactor de serie tubular de la empresa *High Pressure Equipment*



Figura 13. Celda de extracción de la empresa *High Pressure Equipment*

El material de construcción del cuerpo, de la tapa y del empaque son de acero inoxidable tipo 304 S.S., las conexiones permiten instalar tubos de alta presión de ¼ de pulgada localizados en la tapa y en el fondo. El reactor funcionará con una rosca penetrante en el vaso de alta presión.

Tabla 13. Características del reactor de serie tubular de la serie *TOC*

Diseño del reactor	Descripción	Material estándar	Temperatura a máxima	Máxima presión de trabajo	Capacidad
	Es un reactor económico y versátil es usado para condiciones de presión y temperatura moderadas	304 SS	425 °C	500 bar o 7250 psi	18,75 cm ³

Fuente: High pressure equipment

Por recomendaciones hechas en el taller de mecánica industrial de la Universidad del Valle para el diseño se emplearon uniones de “volumen muerto cero” y sellos de grafito (capilares de silica gel fundida) a la entrada y salida de la celda. La conexión de capilares en piezas de volumen muerto cero garantiza que el extremo del capilar debe ser igual a la profundidad de conexión permitiendo un ensamble completo de los sellos de grafito la entrada y salida de la celda de extracción evitando la formación de hielo seco y el posterior taponamiento de las tuberías.

Los restrictores de flujo recomendados por el taller de mecánica industrial de la Universidad del Valle fueron los capilares de silica fundida desactivada de $25\mu m$ o de acero inoxidable de $254\mu m$ y $117\mu m$ micras de diámetro interno, para controlar el flujo de al extracción.

4.4. ETAPA DE CALENTAMIENTO

El segundo baño térmico al igual que el anterior no requiere condiciones de diseño especiales. El diseño del segundo baño térmico se considera a partir de un recipiente comercial de dimensiones iguales solo que para este caso se considera un volumen de 3827 cm^3 de agua para el intercambio de calor.

Cálculos de la masa térmica:

$$1. \text{ Agua en al baño térmico: } (3827\text{ cm}^3) \left(1\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) \left(1\frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}\right) = 3827\frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}}$$

$$2. \text{ Pared del serpentín: } (60\text{ cm}^3) \left(7,80\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) \left(0,12\frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}\right) = 56,16\frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}}$$

$$3. \text{ CO}_2 \text{ del serpentín: } (60\text{ cm}^3) \left(0,53\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) \left(0,21\frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}\right) = 2,22\frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}}$$

4. Paredes de la celda de extracción:

$$(195,38\text{ cm}^3) \left(7,80\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) \left(0,12\frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}\right) = 182,87\frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}}$$

En el baño térmico se considera que las paredes del VAP hacen parte de la masa térmica del baño.

A simple vista se observa que la relación de masas térmicas es muy grande garantizando una buena estabilidad de la temperatura.

La potencia necesaria para lograr un calentamiento de 10°C en 10 min

$$(4068,25 \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C}}) (\frac{10^{\circ}\text{C}}{600\text{s}}) = 67,80 \frac{\text{cal}}{\text{s}} = 254,84 \text{ W}$$

Para determinar la cantidad de calor necesario para calentar el agua se utiliza la ecuación (25) donde se tiene que la máxima temperatura al que se puede elevar el fluido de la celda de extracción es 70°C ; entonces $T_1 = 18^{\circ}\text{C}$ es la temperatura ambiente y la temperatura final será de $T_2 = 70^{\circ}\text{C}$.

$$Q = 67,80 \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C}} \cdot (70^{\circ}\text{C} - 18^{\circ}\text{C})$$

$$Q = 3525,60 \text{cal} \approx 14760,98 \text{J}$$

Para determinar el (n) número de resistencias necesarias para calentar el recipiente se estima un tiempo aproximado de 40 min para alcanzar una temperatura máxima de 70°C se utiliza la ecuación (27) para una resistencia de la empresa Incoloy con una potencia de 100 w.

$$n = \frac{14760,98 \text{J}}{100 \frac{\text{J}}{\text{seg}} \cdot 2400 \text{seg}}$$

$$n = 0,21 \approx 1 \text{ Resistencia}$$

Se recomienda el uso de una resistencia variable para poder tener un control adecuado de la temperatura.

4.5. ETAPA DE SEPARACIÓN

Por recomendaciones hechas en el taller de mecánica industrial de la Universidad del Valle se considero en el diseño utilizar una aguja hipodérmica doblada en U para facilitar la salida del CO₂ expandido del vial y provista de un capilar de vidrio cerrado para oponer resistencia a las partículas de extracto que traten de abandonar el vaso de recolección arrastradas por el CO₂ gaseoso. Además se optó por incluir en la punta del restrictor un tubo forma de espiral para aumentar la residencia del fluido que sale de la celda de extracción y facilitar así la evaporación del CO₂ y la precipitación del aceite esencial.

Para disminuir el efecto Joule-Thomson se considero en la utilización de un tercer baño térmico a temperatura ambiente para evitar la formación de CO₂ sólido en el interior del recipiente y el posible taponamiento del restrictor.

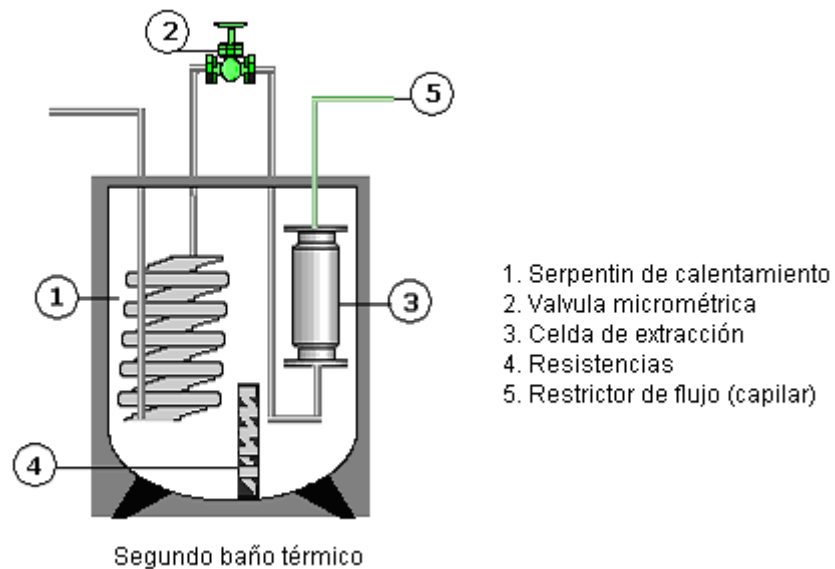


Figura 14. Sistema de calentamiento y extracción

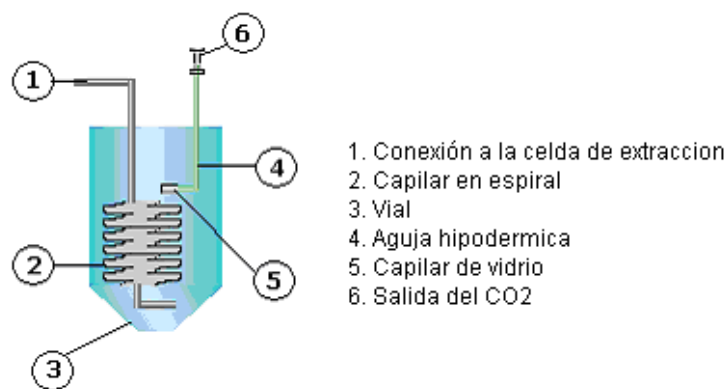


Figura 15. Sistema de recolección del extracto

4.6. ETAPA DE MEDICIÓN DE FLUJO DE CO₂

La medición del flujo de CO₂ se realiza empleando una solución acuosa de jabón que se inyecta por el fondo del aparato medidor flujo (tubo de vidrio aforado) que al entrar en contacto con el fluido proveniente del recipiente separador forma burbujas que al desplazarse a través del aparato permiten cronometrar el tiempo que tardan en atravesar un volumen conocido.

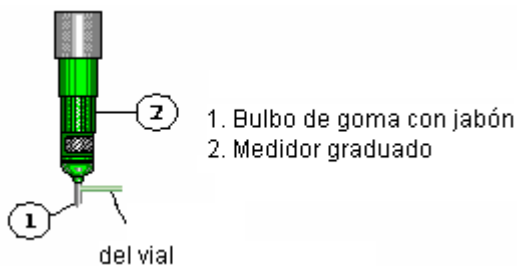


Figura 16. Sistema de medición de flujo

4.7. TUBERÍA EN LA PLANTA

4.7.1. Tramo de tubería de cilindro de almacenamiento – VAP

Las características de la tubería se indican en la tabla 14.

Tabla 14. Dimensiones de la tubería del tramo cilindro de almacenamiento - compresor del VAP

Dimensiones	Nomenclatura	Dimensión [cm]	Dimensión [in]
Tamaño nominal		3,175	1 ¼
Diámetro interno	d_i o $R_{Interno}$	3,25	1,278
Diámetro externo	d_e	4,22	1,660
Espesor	$t_{Espesor}$	0,48	0,191

Fuente: los autores

4.7.2. Tramo de tubería del VAP – vaso recolector

Para el diseño de la tubería en este tramo se realiza una modificación de la ecuación (24)

$$t_{Espesor} = \frac{P_{Diseño} \cdot D_{Interno}}{2 \cdot (S_{Esfuerzo} \cdot E_{Eficiencia} + Y \cdot P_{Diseño})} + C$$

La longitud de la tubería es de aproximadamente 3,5 m de acero

donde:

$t_{Espesor}$: Espesor mínimo requerido

$P_{Diseño}$: Presión de diseño

$D_{Interno}$: Radio interno de la tubería = 3,34 cm

$S_{Esfuerzo}$: Esfuerzo mínimo permisible del acero = 1055 bar

C : Suma de márgenes dejadas para la corrosión, erosión y cualquier profundidad de muesca y estriado = 0,16 cm

E : Factor longitudinal de la junta soldada = 0,80

Y : Coeficiente = 0,40

$$t_{Espesor} = \frac{300 \cdot 0,03}{2 \cdot (1055 \cdot 0,80 + 0,40 \cdot 300)} + 1,65 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{Espesor} = 0,0069 \text{ m} = 0,7 \text{ cm de espesor}$$

Tabla 15. Dimensiones de la tubería del tramo VAP – Vaso recolector

Dimensiones	Nomenclatura	Dimensión [cm]	Dimensión [in]
Tamaño nominal		2,54	1
Diámetro interno	d_i o $R_{Interno}$	3,34	0,60
Diámetro externo	d_e	4,74	1,86
Espesor	$t_{Espesor}$	0,7	0,27

Fuente: Los autores

4.8. REGULACIÓN DE FLUJO

Las válvulas que más se ajustaron para el diseño del equipo de extracción debido a las condiciones de operación fueron las válvulas de bola y globo. La válvula 2 como su única función es cerrar y abrir, se consideró la instalación de una válvula tipo bola. La ventaja de esta válvula es que se puede utilizar para servicios de alta presión (ver figura 17).

Para la válvulas 3 y 4 se consideró el uso de válvulas de globo debido a que permiten la regulación de flujo de de 0 a $1,5 \frac{kg}{h}$ y permiten una operación de trabajo de hasta de 689 bar (ver figura 18).

Las válvulas que más se ajustaron fueron las de la empresa Swagelon que fabrica válvulas industriales para su uso en sistemas de alta presión



Figura 17. Válvula de bola de alta presión (689 *bar* o 10.000 *psi*) serie 83



Figura 18. Válvula de globo metering (344 *bar* o 5000 *psi*)

4.9. OPERACIÓN DEL SISTEMA DE EXTRACCIÓN

Primero abre la válvula de alimentación del CO₂, se abren todas las válvulas del equipo y se verifica que no haya taponamientos, se deja circular el CO₂ para purgar el equipo y evitar la presencia de aire. Se detiene el flujo de CO₂ y se cierra la válvula que comunica el VAP y la celda de extracción y se abren las válvulas que comunican el VAP con el cilindro de CO₂. Se agrega hielo al baño térmico 1 y mejorar la carga en el VAP se deja un tiempo aproximado de 20 min. Se enciende el sistema de calentamiento del baño térmico 1, para alcanzar la presión de extracción. Se carga el extractor con la semilla molida. Tanto en el fondo del extractor como en la parte de arriba se colocan las mallas filtro. Se conecta la celda de extracción al serpentín de calentamiento el VAP y el capilar empleado como restrictor de flujo. Se enciende el sistema de calentamiento del baño térmico 2, hasta lograr la temperatura de extracción, al alcanzar la temperatura y presión supercríticas se abre la válvula 4. Se mide el flujo en el vidrio aforado.

Durante la extracción, al consumirse el CO₂ la presión de la bomba tiende a bajar, por lo consiguiente el sistema de calentamiento del baño térmico 1 se enciende. Cuando la presión

de la bomba térmica sobrepasa el valor deseado el sistema de calentamiento se apaga y se puede reducir con hielo.

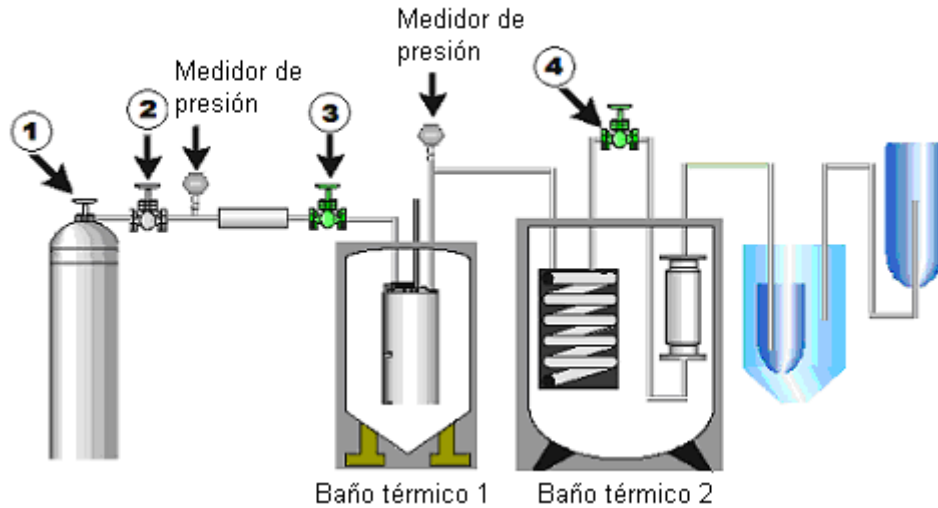


Figura 19. Distribución de válvulas en el equipo de extracción supercrítica

4.10. SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE PENG - ROBINSON MODIFICADA POR STRYJEK – VERA

La solución a la ecuación de Peng - Robinson modificada por Stryjek – Vera permitió predecir las condiciones de presión que alcanzara el VAP a una temperatura determinada en el primer baño. A partir de los valores indicados en la tabla 1. se calcula la tabla 16.

4.11. VALIDACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

Para validar el modelo matemático utilizado, propuesto por Ernest Reverchon [13], se realizó una prueba experimental en los laboratorios de fluidos supercríticos de la Universidad del Valle para el limoncillo, los datos obtenidos se resumen en la tabla 16.

Tabla 16. Resumen de los valores de T (temperatura), T_r (Temperatura de referencia), k , α , $a(T, w)$, Presión (bar)

T en °C	T en K	T_r	k	α	$a(T, w)$	P (bar)
5	278,15	0,91	0,56	1,01	0,40	34,85
10	283,15	0,93	0,56	1,01	0,40	42,45
15	288,15	0,95	0,56	1,01	0,40	50,02
20	293,15	0,96	0,55	1,00	0,40	57,57
25	298,15	0,98	0,55	1,00	0,39	65,09
30	303,15	1,00	0,55	1,00	0,39	72,59
35	308,15	1,01	0,54	0,99	0,39	80,06
40	313,15	1,03	0,54	0,99	0,39	87,50
45	318,15	1,05	0,54	0,99	0,39	94,92
50	323,15	1,06	0,53	0,99	0,39	102,31
55	328,15	1,08	0,53	0,99	0,38	109,68
60	333,15	1,09	0,53	0,99	0,38	117,02
65	338,15	1,11	0,52	0,99	0,38	124,35
70	343,15	1,13	0,52	0,98	0,38	131,65
75	348,15	1,14	0,52	0,98	0,38	138,94
80	353,15	1,16	0,52	0,98	0,38	146,21
85	358,15	1,18	0,52	0,98	0,38	153,48
90	363,15	1,19	0,51	0,97	0,37	160,75

Fuente: Los Autores

Figura 20. Grafica de Presión vs, Temperatura del CO₂ empleando la ecuación de estado de Peng - Robinson modificada por Stryjek – Vera

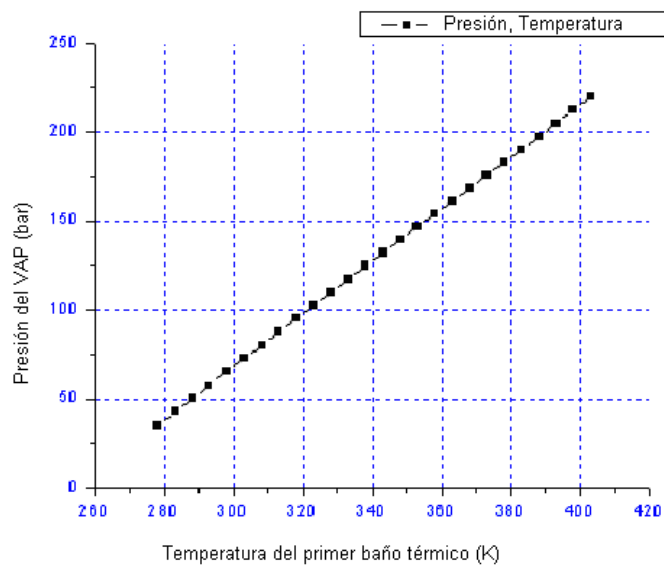


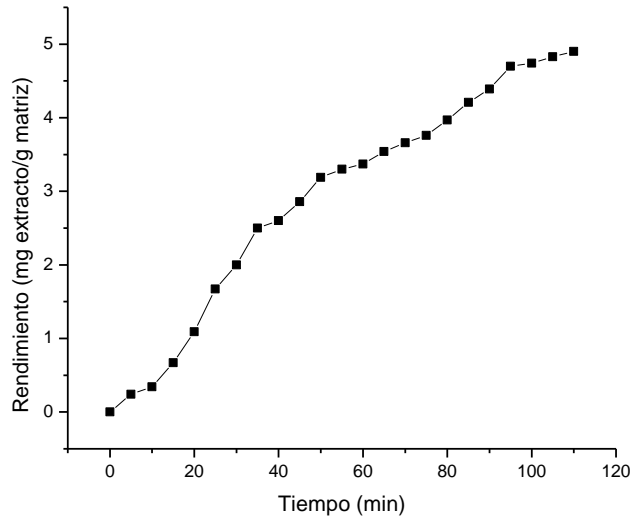
Tabla 17. Resultados experimentales obtenidos en el equipo de extracción supercrítica de la Universidad del Valle

Tiempo (min)	Extracto (gr)	Rendimiento [mg extracto/gr matriz]
0	0,00	0,00
5	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$2,43 \cdot 10^{-1}$
10	$2,40 \cdot 10^{-3}$	$3,43 \cdot 10^{-1}$
15	$4,70 \cdot 10^{-3}$	$6,71 \cdot 10^{-1}$
20	$7,6 \cdot 10^{-3}$	1,09
25	$1,17 \cdot 10^{-2}$	1,67
30	$1,40 \cdot 10^{-2}$	2,00
35	$1,75 \cdot 10^{-2}$	2,50
40	$1,82 \cdot 10^{-2}$	2,60
45	$2,00 \cdot 10^{-2}$	2,86
50	$2,23 \cdot 10^{-2}$	3,19
55	$2,31 \cdot 10^{-2}$	3,30
60	$2,36 \cdot 10^{-2}$	3,37
65	$2,48 \cdot 10^{-2}$	3,54
70	$2,56 \cdot 10^{-2}$	3,66
75	$2,63 \cdot 10^{-2}$	3,76
80	$2,78 \cdot 10^{-2}$	3,97
85	$2,95 \cdot 10^{-2}$	4,21
90	$3,07 \cdot 10^{-2}$	4,39
95	$3,29 \cdot 10^{-2}$	4,70
100	$3,32 \cdot 10^{-2}$	4,74
105	$3,38 \cdot 10^{-2}$	4,83
110	$3,43 \cdot 10^{-2}$	4,90
Extracto total	0,46	

Fuente: los autores

La experimentación se realizó en las mejores condiciones de presión y temperatura reportadas en la literatura para la extracción de aceite esencial de limoncillo ($P = 93\text{bar}$ y $T = 43^\circ\text{C}$) [8]. Los valores de flujo (w) y los capilares de radios (r) tomados como referencia fueron con los que se han obtenido mayores porcentajes de extracción en pruebas anteriores hechas en la Universidad del Valle ($w = 1,60 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$, $r = 127\mu\text{m}$)

Figura 21. Prueba de rendimiento para la extracción de aceite esencial de limoncillo Rendimiento Vs Tiempo (min)



La masa total introducida en la celda de extracción fue de 7,00 gr y su volumen fue de $17,00\text{cm}^3$.

El C_o se calcula de la ecuación (47)

$$C_o = \frac{4,71 \cdot 10^{-4} \text{ kg}}{1,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3} = 27,70 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

A partir de la ecuación (48) se calculo m_i y de la ecuación (39) se determina C_{matriz} .

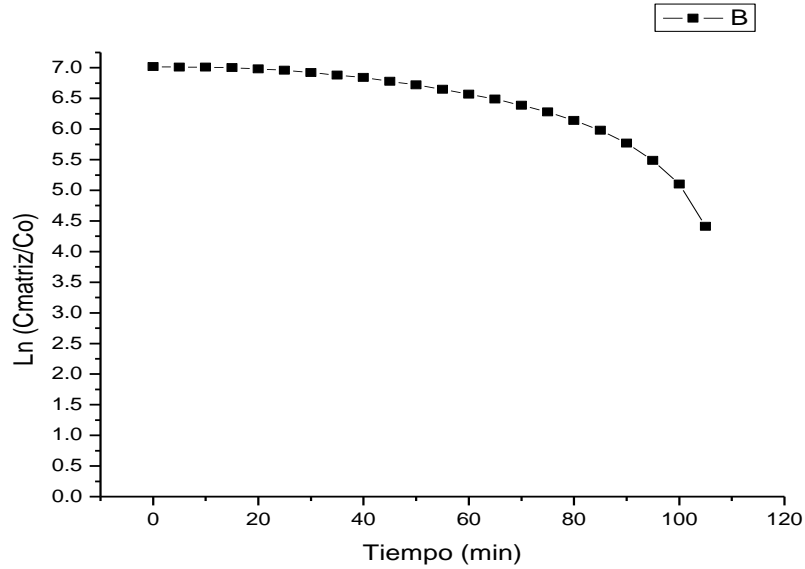
Tabla 18. Valores de m_i y C_{matriz} para la extracción exhaustiva del aceite esencial de limoncillo

Tiempo (min)	Extracto en la matriz (gr)	$\frac{C_{matriz}}{C_0}$	$Ln \frac{C_{matriz}}{C_0}$
0	0,47	1023,97	6,93
5	0,46	1002,18	6,91
10	0,46	1002,18	6,91
15	0,46	1002,18	6,91
20	0,45	980,39	6,89
25	0,44	958,61	6,87
30	0,42	915,03	6,82
35	0,41	893,25	6,79
40	0,39	849,67	6,74
45	0,37	806,10	6,69
50	0,35	762,53	6,64
55	0,32	697,17	6,55
60	0,30	653,59	6,48
65	0,27	588,24	6,38
70	0,25	544,66	6,30
75	0,22	479,30	6,17
80	0,19	413,94	6,03
85	0,16	348,58	5,85
90	0,13	283,22	5,65
95	0,10	217,86	5,38
100	0,07	152,51	5,03
105	0,03	65,36	4,18
Extracto total extraído	$1,09 \cdot 10^{-3}$		

Fuente: los autores

Graficando los valores de $\ln\left(\frac{C_{matriz}}{C_0}\right)$ Vs Tiempo (minutos) se tiene la Figura 22.

Figura 22. $\ln\left(\frac{C_{matriz}}{C_0}\right)$ Vs Tiempo (min)



De la ecuación (38) se tiene que la pendiente de linealización de la figura 22. corresponde

$$m = \frac{-1}{\tau}, \text{ de donde } \tau = 51,28 \text{ min.}$$

Teniendo el valor de τ y utilizando la ecuación (34) se calculó Di en donde el valor de l (diámetro de la partícula) se determinó a partir del tamiz utilizado para homogenizar el tamaño de la muestra, el tamiz utilizado fue el de malla Tyler número 100 que corresponde a abertura de malla de 0,147 mm [16] como ν depende de la geometría de la partícula y asumiendo que se asemeja a un cilindro $\nu = 1/2$ [16], ver tabla 19.

Tabla 19. Valores de τ (segundos), l (metros), ν , $Di\left(\frac{m^2}{s}\right)$, $A_p(m^2)$

τ (segundos)	l (metros)	ν	$Di\left(\frac{m^2}{s}\right)$
3157,80	$1,47 \cdot 10^{-4}$	0,50	$1,80 \cdot 10^{-13}$

Fuente: los autores

Con los valores obtenidos de τ y Di , característicos de cada experiencia de extracción, se procedió a evaluar el modelo matemático. La solución de las ecuaciones (59) y (60) se muestra en el anexo B., para la implementación del modelo matemático se realizó un programa en la herramienta computacional Matlab que calcula: Densidad del CO₂ en estado supercrítico utilizando la ecuación de Peng-Robinson, τ_i y la concentración del extracto en la matriz y en el fluido a un tiempo determinado (ver anexo C).

La figura 23 y 24. indica los resultados obtenidos de la modelación a diferentes flujos. Se puede observar de la figura 23. que el rendimiento en la extracción no depende del flujo de CO₂ y por lo tanto la velocidad del solvente no afecta el rendimiento.

En la grafica 24. se puede observar que al disminuir el flujo de CO₂ se requiere menor cantidad del mismo para obtener el mismo rendimiento.

Figura 23. Modelación a diferentes flujos de CO₂

Rendimiento Vs tiempo

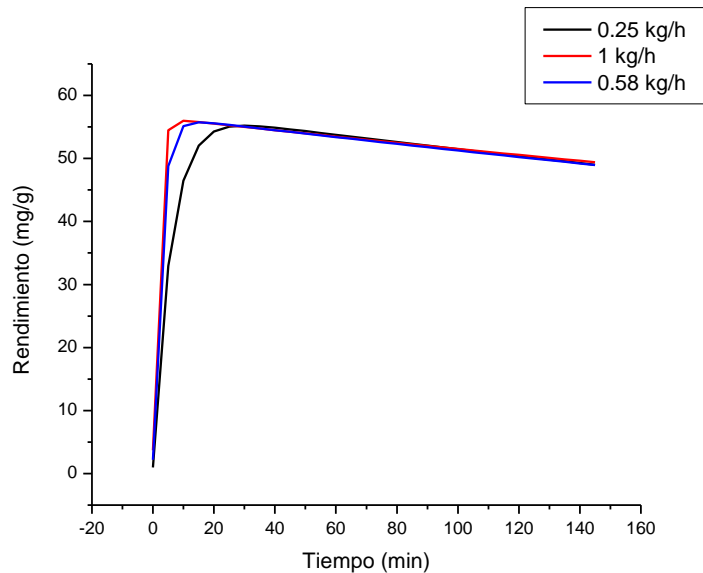
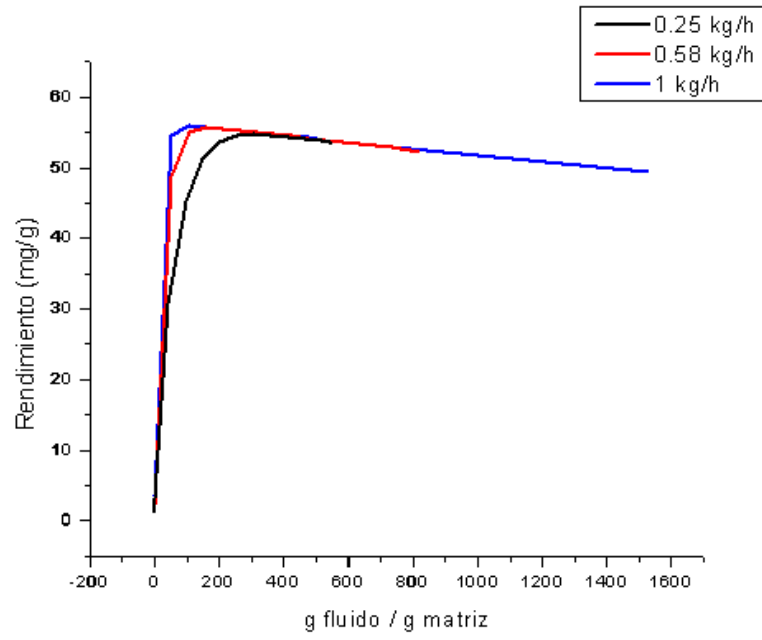


Figura 24. Modelación a diferentes flujos de CO₂

Rendimiento Vs consumo



5. COSTO DE CONSTRUCCIÓN DEL EQUIPO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA

Tabla 20. Costos de construcción del quipo de extracción supercrítica

Equipo	Cantidad	Referencia	Total (\$)
Válvulas de bola	1	Flomite Serie 71	350.000
Medidor de presión 3/8	1	4PG5	1.050.000
Válvula manual de aguja	2	Serie 2800	680.000
Unión 3/8	3	U	276.000
Codo de unión 3/8	2	LU	88.000
Tubería	3 tramos	3/8 presión media	250.000
T	1	TTT	224.000
Conector macho 3/8	2	CM	44.000
Disco de ruptura	2	15.000 psi	120.000
Medidor de presión	1	4" 4GP10	1.050.000
Cabeza de seguridad	1	15-61NMB	365.000.00
Puente de termocupla	1	15-21AF2HM6-T	212.000.00
Hose Fittings 20.000 psi	3	20-21LM6HA12	135.000.00
Adaptadores females to male	2	10-21AF6NMC	120.000.00
Tramo de tubería ata presión	3 tramos		450.000.00
Termocupla	2	4LU316	150.000.00
T 15,000 psi		15-23NFC	224.000.00
TOTAL			4.132.000

Fuente: High pressure equipment

Tabla 21. Costos comerciales las partes principales del equipo de extracción supercrítica

Equipo	Cantidad	Referencia	Total (\$)
VAP	1	BOLTED CLOSURE SERIE BC	14.800.000
Celda de Extracción	1	Reactor Tubular serie OC	7.000.000
TOTAL			21.800.000

Tabla 22. Costos del VAP y de la celda de extracción diseñados.

Equipo	Cantidad	Referencia	Total (\$)
VAP	1	BOLTED CLOSURE SERIE BC	5.000.000
Celda de Extracción	1	Reactor Tubular serie OC	1.500.000
TOTAL			6.500.000

Fuente: Taller de mecánica industrial Univalle

Tabla 23. Costo total del equipo de extracción supercrítica de La Universidad del Cauca.

Equipo	Total (\$)
Piezas principales	4.132.000
Reactores	6.500.000
Total	10.632.000

Fuente: Los Autores

Como se observa en la tabla 22 el diseño del VAP y de la celda de extracción disminuiría considerablemente el precio del equipo de extracción supercrítica.

6. CONCLUSIONES

El diseño y posterior construcción del equipo de extracción supercrítica permite la investigación de nuevos procesos de extracción tanto en el campo de la industria de alimentos como en las ciencias físicas.

Para el diseño del equipo de extracción de aceites esenciales con CO₂ en estado supercrítico se tuvo en cuenta el espesor de las paredes de los recipientes, los materiales de los elementos constitutivos del equipo y las válvulas de seguridad, esto se realizó debido a que las condiciones de presión y temperatura son elevadas y con el fin evitar accidentes en el empleo de este equipo de extracción.

El modelamiento por balance de masas diferenciales empleado permite observar más detalladamente el intercambio del extracto de la matriz al solvente. Del desarrollo de este modelamiento también se puede observar que es mejor operar a flujos bajos de CO₂ ya que debido a esto se aumenta el tiempo de contacto del fluido con la matriz.

Con los datos experimentales se corrobora que el modelo matemático empleado tiene el comportamiento deseado.

En la modelación de extracción de aceites esenciales con CO₂ supercrítico se encontró que: cambios en el flujo de solvente no afectan significativamente el rendimiento. A menor flujo de CO₂ se requiere menos cantidad del mismo para alcanzar el mismo rendimiento y que la disminución en el flujo de CO₂ mejora la eficiencia de recolección, tanto en la recolección como en la cantidad de fluido requerido

REFERENCIAS

- [1] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*, Quinta Edición, McGraw-Hill, México, 1998.
- [2] Hurtado, B. A. M. *Estudio del proceso de extracción de componentes minoritarios de aceite de oliva con CO₂ supercrítico en contracorriente*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. (2002).
- [3] Rozzi, N. L. y R. K. Singh. *Supercritical Fluids and the Food Industry*. In: *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 1, 33-44 (2002).
- [4] Stanley M. Walas. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Butterworth Publishers. USA, 1985.
- [5] Leopoldo García-Colín S. *De la máquina del vapor al cero absoluto (calor y entropía)*. Colección la ciencia para todos no. 5. FCE-SEP-CONACYT. Segunda Edición. México 1999.
- [6] Kiszka, M. B., M. A. Meilchen y M. A. McHugh. *Modeling High-Pressure Gas-Polymer Mixtures Using the Sanchez-Lacombe Equation of State*. *J. Applied Polymer Sci.* 36. 583-597 (1988).
- [7] Rizvi, S. S. H., Yu, R., Bhaskar, A. R. y Chidambara, C. B. 1994. *Fundamentals of Processing with Supercritical Fluids*. In: *Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials*, 1, 1-26 (1994).
- [8] Reinaldo J. Velasco, Héctor S. Villada, *Aplicaciones de los fluidos supercríticos en la agroindustria*, Universidad del Cauca, Colombia, 2-3 (2005).

- [9] Lizarazo, J. “Modelación Termodinámica de la extracción de aceites esenciales de manzanilla empleando CO₂ supercrítico ”. Tesis de pregrado. Universidad del Valle. Facultad de Ingeniería. Santiago de Cali, 1997.
- [10] PERRY J. H. Manual del Ingeniero Químico, Quinta edición, UTHEA, 1999.
- [11] Ruiz Rubio C., Proyecto y Construcción de recipientes a presión, Urmo S.A. 2000
- [12] Allada, S. R. *Solubility Parameters of Supercritical Fluids*. In: Industrial Journal Chemical Process Development, 23. 344-348 (1984).
- [13] Reverchon, E. *Journal of Supercritical Fluids*. 10. 1 - 37 (1997).
- [14] Yépez, Rivera, López. Extracción de aceite esencial de manzanilla con dióxido de carbono supercrítico XXI Congreso Colombiano de Ingeniería Química, 2001.
- [15] High Pressure Equipment Pressure, Vessels and Reactors
- [16] SING C., Introducción a la ingeniería de los alimentos. México DF: Acribia , 1997, p. 176-180.

TRABAJOS FUTUROS

- Como trabajo futuro se pretende dejar como inquietud a los estudiantes de la Universidad del Cauca la creación de un grupo de investigación en el área de fluidos supercríticos y la construcción del equipo de extracción, ya que es un campo nuevo de investigación con gran auge en la industria y amigable con el medio ambiente.
- Después de la construcción del equipo se podría continuar con la automatización del mismo.
- Para realizar un modelo matemático mas preciso y con mayor validez es necesario construir el equipo y experimentar diversos procesos de extracción, con el fin de estandarizar las condiciones de presión, temperatura y flujo de CO₂ a las que se obtiene una mayor eficiencia en la extracción.
- La posterior construcción del equipo de extracción con fluidos supercríticos permitirá conocer a escala de laboratorio las condiciones óptimas de extracción de productos naturales y alimenticios como también de la industria química y farmacéutica permitiendo abrir caminos para la investigación e innovación en la industria del país.

ANEXO A

MÉTODO DE INTEGRACIÓN NUMÉRICA DE RUNGE – KUTTA DE CUARTO ORDEN

El método de Runge – Kutta de cuarto orden es uno de los más confiables para la solución de ecuaciones diferenciales, debido a la gran rapidez y exactitud al obtener la solución para una ecuación o un conjunto de ecuaciones. El problema a resolver es el siguiente: dado un sistema de dos ecuaciones diferenciales, con dos variables dependientes (x,y) y una variable independiente (t), un conjunto de condiciones iniciales (x_o,y_o,t_o), se debe hallar los valores de las variables (x,y) a un valor de tiempo determinado.

Si tenemos las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, y) = x'_1 \quad \text{y} \quad \frac{dy}{dt} = f(x, y) = y'_1$$

El procedimiento de cálculo para obtener el valor final de las variables independientes (x,y) es el siguiente:

1. Se evalúa las primeras derivadas (x'₁, y'₁) en el punto inicial (x_o,y_o,t_o) y se calcula el valor de (x,y) en la siguiente etapa mediante la formula de Euler:

$$x_1 = x_o + x'(\Delta t / 2) \quad \text{y} \quad y_1 = y_o + y'(\Delta t / 2)$$

2. Las segundas derivadas (x''₁, y''₁) se evalúan en un punto intermedio (x₂,y₂,t_o + Δt/2) y se calcula el valor de (x,y) en la siguiente etapa mediante la formula de Euler:

$$x_2 = x_o + x''(\Delta t / 2) \quad y \quad y_2 = y_o + y''(\Delta t / 2)$$

3. Las terceras derivadas (x_1''', y_1''') se evalúan en un punto intermedio $(x_3, y_3, t_o + \Delta t / 2)$ y se calcula el valor de (x, y) en la siguiente etapa mediante la formula de Euler:

$$x_3 = x_o + x'''(\Delta t / 2) \quad y \quad y_3 = y_o + y'''(\Delta t / 2)$$

4. La ultima derivadas (x_1''', y_1''') se evalúan en el punto final $(x_4, y_4, t_o + \Delta t / 2)$ y se calcula el valor final de (x, y) en la ultima etapa mediante la formula de Euler:

5. Se realiza la iteración:

$$x_4 = x_o + \Delta t / 6(x_1' + 2x_1'' + 2x_1''' + x_1''') \quad y \quad y_4 = y_o + \Delta t / 6(y_1' + 2y_1'' + 2y_1''' + y_1''')$$

ANEXO B

DESARROLLO DE LAS ECUACIONES DIFERENCIALES DEL MODELO MATEMÁTICO

Con el fin de utilizar parámetros adimensionales para resolver las ecuaciones (38) y (39) se divide C_{fluido} y C_{matriz} entre C_0 y t entre τ como se indica en la tabla (B1) y se sustituye (39) en (38):

$$\frac{\partial C_{n,fluido}}{\partial t} = -\frac{w \cdot N}{\epsilon \cdot V \cdot \rho_{fluido}} (C_{n,fluido} - C_{n-1,fluido}) - \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \cdot \left(-\frac{1}{\tau_i}\right) \cdot \left(C_{n,matriz} - \frac{C_{n,fluido}}{K_p}\right)$$

$$\frac{\partial C_{n,matriz}}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_i} \left(C_{n,matriz} - \frac{C_{n,fluido}}{K_p}\right)$$

Tabla B1. Utilización de parámetros adimensionales para el cálculo de las ecuaciones diferenciales (38) y (39)

X	Y	θ
$\frac{C_{fluido}}{C_0}$	$\frac{C_{matriz}}{C_0}$	$\frac{t}{\tau}$

Fuente: Los autores

Por facilidad del desarrollo de cálculos en el software se obvió la consideración anterior y se desarrollo de la siguiente forma.

Tabla B2. Utilización de parámetros adimensionales para el cálculo de las ecuaciones diferenciales (38) y (39)

X	Y	t
C_{fluido}	C_{matriz}	t

Fuente: Los autores

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \left[-\frac{N \cdot w}{\epsilon \cdot V \cdot \rho_{fluido}} + \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \cdot \frac{1}{K_p} \cdot \left(\frac{-1}{\tau_i} \right) \right] X + \left[\frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \cdot \left(\frac{-1}{\tau_i} \right) \right] \cdot Y \quad (B1)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \left(\frac{-1}{\tau_i} \right) Y - \left(\frac{-1}{\tau_i} \right) \frac{1}{K_p} \cdot X \quad (B2)$$

Definimos las constantes indicadas en la tabla B3. para simplificar las ecuaciones (B1) y (B2) y facilitar la solución mediante el método de integración numérica de cuarto orden de Runge-Kutta de las ecuaciones (38) y (39).

Tabla B3. Constantes utilizadas en la sustitución de las ecuaciones diferenciales (38) y (39)

A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
$-\frac{N \cdot w}{\epsilon \cdot V \cdot \rho_{fluido}}$	$\frac{(1-\epsilon)}{\epsilon}$	$-\frac{1}{\tau_i}$	$A_2 \cdot A_3$	$\left[A_1 + A_4 \cdot \frac{1}{K_p} \right]$

Condiciones iniciales $X = 0$, $Y = C_0$ en $t = 0$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = A_3 \cdot X - A_4 \cdot Y = X'_1 \quad (B3)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = A_3 \cdot Y - \frac{A_3}{K_p} \cdot X = Y'_1 \quad (B4)$$

Las ecuaciones diferenciales (B3) y (B4) se resolvieron mediante el método de integración numérica de Runge-Kutta de la siguiente forma:

1. Evaluamos las primeras derivadas (x'_1, y'_1) en las condiciones iniciales:

$$X'_1 = A_5 \cdot X - A_4 \cdot Y$$

$$Y'_1 = A_3 \cdot Y - \frac{A_3}{K_p} \cdot X$$

Aplicando la ecuación de Euler se tiene:

$$X_1 = A_5 \cdot \left(X + \frac{\Delta t}{2}\right) - A_4 \cdot \left(Y + \frac{\Delta t}{2}\right) = A_5 \cdot X - A_4 \cdot Y$$

$$Y_1 = A_3 \cdot \left(Y + \frac{\Delta t}{2}\right) - \frac{A_3}{K_p} \cdot \left(X + \frac{\Delta t}{2}\right) = A_3 \cdot Y - \frac{A_3}{K_p} \cdot X$$

2. Las segundas derivadas (x''_1, y''_1) se evalúan en un punto anteriormente evaluado ($x_1, y_1, t_0 + \Delta t / 2$):

$$X''_1 = A_5 \cdot X' - A_4 \cdot Y'$$

$$Y''_1 = A_3 \cdot Y' - \frac{A_3}{K_p} \cdot X'$$

como X' y Y' corresponden a las ecuaciones (B3) y (B4) respectivamente se sustituyen

$$X''_1 = A_5 \cdot (A_5 \cdot X - A_4 \cdot Y) - A_4 \cdot \left(A_3 \cdot Y - \frac{A_3}{K_p} \cdot X\right)$$

reagrupando se tiene:

$$X''_1 = \left(A_5^2 + \frac{A_4 \cdot A_3}{K_p}\right) \cdot X - (A_5 \cdot A_4 - A_4 \cdot A_3) \cdot Y$$

Con:

$$A_6 = A_5^2 + \frac{A_4 \cdot A_3}{K_p} \quad \text{y} \quad A_7 = A_5 \cdot A_4 - A_4 \cdot A_3$$

se tiene:

$$X_1'' = A_6 \cdot X - A_7 \cdot Y$$

Aplicando la formula de Euler se tiene:

$$X_2 = A_6 \cdot (X + X_1 \cdot \frac{\Delta t}{2}) - A_7 \cdot Y(Y + Y_1 \cdot \frac{\Delta t}{2})$$

$$Y_1'' = A_3 \cdot Y' - \frac{A_3}{K_p} \cdot X'$$

Como X' y Y' corresponden a las ecuaciones (B3) y (B4) respectivamente se sustituyen

$$Y_1'' = A_3 \cdot (A_3 \cdot Y - \frac{A_3}{K_p} \cdot X) - \frac{A_3}{K_p} \cdot (A_5 \cdot X - A_4 \cdot Y)$$

reagrupando se tiene:

$$Y_1'' = (A_3^2 + \frac{A_3 \cdot A_4}{K_p}) \cdot Y - (\frac{A_3^2}{K_p} + \frac{A_3 \cdot A_5}{K_p}) \cdot X$$

Con:

$$A_{12} = A_3^2 + \frac{A_3 \cdot A_4}{K_p} \quad \text{y} \quad A_{13} = \frac{A_3^2}{K_p} + \frac{A_3 \cdot A_5}{K_p}$$

$$Y_1'' = A_{12} \cdot Y - A_{13} \cdot X$$

Aplicando la formula de Euler se tiene:

$$Y_2 = A_{12} \cdot (Y + Y_1 \cdot \frac{\Delta t}{2}) - A_{13} \cdot (X + X_1 \cdot \frac{\Delta t}{2})$$

3. Las terceras derivadas (x_1''', y_1''') se evalúan en un punto intermedio $(x_2, y_2, t_0 + \Delta t / 2)$

$$X_1''' = A_6 \cdot X' - A_7 \cdot Y'$$

$$Y_1''' = A_{12} \cdot Y' - A_{13} \cdot X'$$

como X' y Y' corresponden a las ecuaciones (B3) y (B4) respectivamente se sustituyen

$$X_1''' = A_6 \cdot (A_5 \cdot X - A_4 \cdot Y) - A_7 \cdot (A_3 \cdot Y - \frac{A_3}{K_p} \cdot X)$$

Reagrupando se tiene:

$$X_1''' = (A_6 \cdot A_5 + \frac{A_7 \cdot A_3}{K_p}) \cdot X - (A_6 \cdot A_4 + A_7 \cdot A_3) \cdot Y$$

Con:

$$A_8 = A_6 \cdot A_5 + \frac{A_7 \cdot A_3}{K_p} \quad \text{y} \quad A_9 = A_6 \cdot A_4 + A_7 \cdot A_3$$

$$X_1''' = A_8 \cdot X - A_9 \cdot Y$$

Aplicando la ecuación de Euler:

$$X_3 = A_8 \cdot (X + X_2 \cdot \frac{\Delta t}{2}) - A_9 \cdot (Y + Y_2 \cdot \frac{\Delta t}{2})$$

$$Y_1''' = A_{12} \cdot Y' - A_{13} \cdot Y'$$

Como X y Y corresponden a las ecuaciones (B3) y (B4) respectivamente se sustituyen

$$Y_1''' = A_{12} \cdot (A_3 \cdot Y - \frac{A_3}{K_p} \cdot X) - A_{13} \cdot (A_5 \cdot X - A_4 \cdot Y)$$

reagrupando se tiene:

$$Y_1''' = (A_{12} \cdot A_3 + A_{13} \cdot A_4) \cdot Y - (\frac{A_{12} \cdot A_3}{K_p} + A_{13} \cdot A_5) \cdot X$$

Con:

$$A_{14} = A_{12} \cdot A_3 + A_{13} \cdot A_4 \quad \text{y} \quad A_{15} = \frac{A_{12} \cdot A_3}{K_p} + A_{13} \cdot A_5$$

$$Y_1''' = A_{14} \cdot Y - A_{15} \cdot X$$

Aplicando la ecuación de Euler

$$Y_3 = A_{14} \cdot (Y + Y_2 \cdot \frac{\Delta t}{2}) - A_{15} \cdot (X + X_2 \cdot \frac{\Delta t}{2})$$

4. La ultima derivadas (x_1''' , y_1''') se evalúan en el punto final (x_4 , y_4 , $t_0 + \Delta t / 2$)

$$X_1''' = A_8 \cdot X' - A_9 \cdot Y'$$

$$Y_1''' = A_{14} \cdot Y' - A_{15} \cdot X'$$

como X' y Y' corresponden a las ecuaciones (B3) y (B4) respectivamente se sustituyen

$$X''' = A_8 \cdot (A_5 \cdot X - A_4 \cdot Y) - A_7 \cdot (A_3 \cdot Y - \frac{A_3}{K_p} \cdot X)$$

reagrupando se tiene:

$$X_4''' = (A_8 \cdot A_5 + \frac{A_9 \cdot A_3}{K_p}) \cdot X - (A_8 \cdot A_4 + A_9 \cdot A_3) \cdot Y$$

Con:

$$A_{10} = A_8 \cdot A_5 + \frac{A_9 \cdot A_3}{K_p} \quad \text{y} \quad A_{11} = A_8 \cdot A_4 + A_9 \cdot A_3$$

$$X_1''' = A_{10} \cdot X - A_{11} \cdot Y$$

aplicando la ecuación de Euler se tiene:

$$X_4 = A_{10} \cdot (X + X_3 \cdot \frac{\Delta t}{2}) - A_{11} \cdot (Y + Y_3 \cdot \frac{\Delta t}{2})$$

$$Y_1''' = A_{14} \cdot Y' - A_{15} \cdot X'$$

Como X' y Y' corresponden a las ecuaciones (B3) y (B4) respectivamente se sustituyen

$$Y_1''' = A_{14} \cdot (A_3 \cdot Y - \frac{A_3}{K_p} \cdot X) - A_{15} \cdot (A_5 \cdot X - A_4 \cdot Y)$$

reagrupando se tiene:

$$Y_1''' = (A_{14} \cdot A_3 + A_{15} \cdot A_4) \cdot Y - (\frac{A_{14} \cdot A_3}{K_p} + A_{15} \cdot A_5) \cdot X$$

Con:

$$A_{16} = A_{14} \cdot A_3 + A_{15} \cdot A_4 \quad \text{y} \quad A_{17} = \frac{A_{14} \cdot A_3}{K_p} + A_{15} \cdot A_5$$

$$Y_1''' = A_{16} \cdot Y - A_{17} \cdot X$$

Aplicando la ecuación de Euler

$$Y_4 = A_{16} \cdot (Y + Y_3 \cdot \frac{\Delta t}{2}) - A_{17} \cdot (X + X_3 \cdot \frac{\Delta t}{2})$$

5. Al final se realiza la iteración de:

$$C_{\text{fluido}} = X + \frac{t}{6} \cdot (X_1 + 2 \cdot X_2 + 2 \cdot X_3 + X_4)$$

$$C_{\text{matriz}} = Y + \frac{t}{6} \cdot (Y_1 + 2 \cdot Y_2 + 2 \cdot Y_3 + Y_4)$$

ANEXO C

PROGRAMA CODIFICADO EN MATHLAB PARA EL DESARROLLO DE LA ECUACIÓN DE PENG-ROBINSON Y RUNGE-KUTTA

```
%DECLARACIÓN DE VARIABLES Y CONSTANTES NECESARIAS PARA EL  
%DESARROLLO DELPROGRAMA
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
%VARIABLES PARA EL CALCULO DE LA DENSIDAD DEL CO2 UTILIZANDO  
%LA ECUACIÓN DE PENG-ROBINSON
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
% Parametros: T,P,w,Tc,Pc,w,MW,Liquido
```

```
% T: Temperatura [=] K
```

```
% P: Presion [=] Pa
```

```
% Tc: Temperatura critica [=] K
```

```
% Pc: Presion critica [=] Pa
```

```
% w: factor accentrico
```

```
% MW: Peso molar [=] kg/mol
```

```
w = 0.225;
```

```
MW = 0.044;
```

```
k1 = -0.16816;
```

```
k2 = -1.3400;
```

```
k3 = 0.588;
```

```
R = 8.314;
```

```
T = (43+273.15);
P=(93.10*1.013*1e5);
Tc=(43+273.15);
Pc=(73.86*1.013*1e5);
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%VARIABLES PARA EL CALCULO DE ti
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
Di=1.7e-13; %m2/s
rpart=1.47e-4;
hpart=rpart*30;
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%VARIABLES UTILIZADAS PARA EL DESARROLLO DE LAS ECUACIONES
DIFERENCIALES
```

```
%MEDIANTE EL MÉTODO DE INTEGRACIÓN NUMÉRICA DE RUNGE-KUTTA
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
%dmatriz: Dencidad de la matriz (kg/m3)
%Vmatriz: Volumen de la Matriz (m3)
%Vcelda: Volumen de la Celda (m3)
%hpart: Longitud promedio de las particulas (m)
%Condiciones de operacion
%Co: Concentracion inicial de la Matriz (kg/m3)
%Di: Coeficiente interno de difucion (m2/s)
%FV: Flujo volumetrico de CO2 (m3/s)
%Ti: tao_i
```

```
dmatriz=4.12e2;
Vmatriz=1.6e-5;%m3
```

```

Vcelda=1.8e-5;%m3
Co=12.348;% Kg/m3
FV=2.12e-16;%m3/s
U=10;%Tiempo total de extraccion (min)U
t=10;%Tamaño de paso (s)t
Km=0.290;
N=1;
%DESARROLLO DEL PROGRAMA
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%DESARROLLO PARA EL CALCULO DE LA DENSIDAD DEL CO2
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

Tr = T/Tc ;
Pr = P/Pc ;
ko = 0.33778893 + 1.48971*w - 0.1713186*w^2 + 0.01965544*w^3;
k = ko + (k1 + k2*(k3 - Tr)*(1 - Tr))*(1 + sqrt (Tr)* (0.7 -
Tr))
alfa = (1 + k*(1 - sqrt(Tr)))^2;
a = 0.45724*(R*Tc)^2/Pc*alfa;
b = 0.0778*R*Tc/Pc;
A = a*P/(R*T)^2;
B = b*P/(R*T);

% Factor de Compressibilidad
Z = roots([1 -(1-B) (A-3*B^2-2*B) -(A*B-B^2-B^3)]);

ZR = [];
for i = 1:3
    if isreal(Z(i))
        ZR = [ZR Z(i)];
    end
end

```

```

end
end
Z =ZR;

% Coeficiente de Fugacidad
fhi = exp(Z - 1 - log(Z-B) -
A/(2*B*sqrt(2))*log((Z+(1+sqrt(2))*B)/(Z+(1-sqrt(2))*B)));

if isreal(fhi)

density=P*MW/(Z*R*T);
v=Z*R*T/P;

result = [Z fhi density]
else
'No real solution for "fhi" is available in this phase'
result=['N/A' 'N/A' 'N/A'];
end

dfluido=density;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%DESARROLLO PARA EL CALCULO DE Ti
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

l=1/(2*((1/rpart)+(1/hpart)));
Ti=(1/2)*((1*l)/Di)% tao seg

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

%DESARROLLO PARA EL DESARROLLO DE LAS ECUACIONES
 DIFERENCIALES MEDIANTE EL MÉTODO DE INTEGRACIÓN NUMÉRICA DE
 RUNGE-KUTTA

%%%

Masamatriz=dmatrix*Vmatrix;

Kp=Km*(dfluido/dmatrix);

Porosidad=((Vcelda-Vmatrix)/Vcelda)*100;

W=FV*dfluido;%m3/s*kg/m3=>kg/s

A1=-(W*N/(Porosidad*Vcelda*dfluido));%(kg/s)/(m3*kg/m3)=>s

A2=(1-Porosidad)/Porosidad;

A3=-1/Ti;

A4=A2*A3;

A5=A1+(A4/Kp);

A6=(A5*A5)+(A4*A3/Kp);

A7=A4*(A5+A3);

A8=A6*A5+(A7*A3/Kp);

A9=A6*A4+A7*A3;

A10=A8*A5+(A9*A3/Kp);

A11=A8*A4+A9*A3;

A12=(A3*A3)+(A3*A4/Kp);

A13=(A3*A3/Kp)+(A5*A5/Kp);

A14=A12*A3+A13*A4;

A15=(A12*A3/Kp)+A13*A4;

A16=A14*A3+A15*A4;

A17=(A14*A3/Kp)+A15*A5;

%U=Ti;

Ciclos=U*60/t;

%etapas=1;

etapas=round(Ciclos);

```

X=0;Y=Co;RT=0;
T(1,1)=X;
T(2,1)=Y;
SF=0;
SM=0;

Sflu(1,1)=0;
Sfluido=0;
%suma(0)=0;
con=0

for i=0:etapas

    KA1=A5*X-A4*Y; %Ecuacion (38)
    KB1=A3*Y-(A3/Kp)*X; %Ecuacion (39)
    KA2=A6*(X+KA1*(t/2))-A7*(Y+KB1*(t/2));
    KB2=A12*(Y+KB1*(t/2))-A13*(X+KA1*(t/2));
    KA3=A8*(X+KA2*(t/2))-A9*(Y+KB2*(t/2));
    KB3=A14*(Y+KB2*(t/2))-A15*(X+KA2*(t/2));
    KA4=A10*(X+KA3*(t/2))-A11*(Y+KB3*(t/2));
    KB4=A16*(Y+KB3*(t/2))-A17*(X+KA3*(t/2));
    Cfluido=X+(t/6)*(KA1+2*KA2+2*KA3+KA4);
    Cmatriz=Y+(t/6)*(KB1+2*KB2+2*KB3+KB4);
    SumaFluido=Cfluido+SF;
    SumaMatriz=Cmatriz+SM;
    Y=Cmatriz;%Concentracion en la matriz
    X=Cfluido;%Concentracion en el fluido

    T(i+1,1)=X;
    T(i+1,2)=Y;

```



```

SM=SumaMatriz;
SF=SumaFluido;
end
SF_X=abs(SF);% Cfluido/Co
Concentracion_del_extracto_en_el_CO2 = SF_X
Cantidad_extraida=SF_X*Vmatriz*1000 %gramos
%CantidadMatriz=Masamatriz*Porcentaje*1000 %gramos
Cmatriz;
Rendimiento=FV*(t/2)*SF_X*1000;
PesoMuestra=dmatriz*Vmatriz*1000;

```