



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Planta Piloto de Ingeniería Química

Tesis Doctoral en Ingeniería Química

**Procesamiento Supercrítico de Productos Naturales
Modelado, Análisis y Optimización**

Susana N. Espinosa

Bahía Blanca

ARGENTINA

2001

A mis padres y abuelos que me enseñaron
el valor del estudio y el amor
por el trabajo

Prefacio

Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur. El trabajo fue desarrollado en la Planta Piloto de Ingeniería Química, instituto dependiente de la Universidad Nacional del Sur y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), durante el período comprendido entre Mayo de 1998 y Julio de 2001, bajo la dirección del Dr. Esteban A. Brignole, Profesor Titular del Departamento de Química e Ingeniería Química e Investigador Principal del CONICET.

Susana N. Espinosa

Departamento de Química e Ingeniería Química
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Agradecimientos

Mi más profundo agradecimiento al Dr. Esteban A. Brignole por su generosidad de corazón y mente, por guiar cada uno de mis pasos en forma certera y continua, corrigiendo sutilmente mis errores y exaltando mis logros.

Al Dr. Alberto J. Bandoni, porque creyó en mi e hizo posible la ejecución de esta Tesis en las instalaciones de Plapiqui.

Mi agradecimiento especial a la Dra. Soledad Díaz, por su invaluable contribución a mi trabajo, por su guía y ayuda experta en optimización de procesos, por su apoyo constante y cálido, y por los buenos momentos que pasamos aprendiendo y discutiendo nuevos conceptos.

A la Dra. Tiziana Fornari por compartir sus conocimientos sobre productos naturales y por facilitar mis primeros pasos en el modelado termodinámico.

A mis Compañeros del Grupo de Procesos y Termodinámica que contribuyeron de una u otra forma a que mis proyectos se concretaran, y muy especialmente a mis compañeros de oficina, por brindarme su amistad y templar mi carácter.

A Guillermo Mabe por las cotidianas y valiosas charlas compartidas.

A Silvia, Hebe y Nora por su eficiencia y amistad.

A la Universidad Nacional del Comahue que permitió mi permanencia en Bahía Blanca durante estos cuatro años.

A Mamá, Laura, Nati y Esteban que siempre estuvieron a mi lado a pesar de la distancia, alentándome con infinita paciencia y comprensión en cada uno de mis objetivos.

Dictamen

JURADO

Dr. Enrique Angel CAMPANELLA

Ph.D. Ingeniería Química, University of Florida (EUA)
Investigador Independiente CONICET
Profesor Asociado D.E. Universidad Nacional del Litoral
INTEC – Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química.
Guemes 3450 (3000) Santa Fe, e-mail: tquique@termo.arcride.edu.ar

Dr. Elio Emilio GONZO

Magister en Ingeniería Química, Stanford University, U.S.A., 1975
Profesor Titular Plenario D.E. Universidad Nacional de Salta
Investigador Principal CONICET
INIQUEI – Instituto de Investigaciones para la Industria Química
Buenos Aires 177 – 4400 Salta, e-mail: gonzo@ciunsa.edu.ar

ACTA

A los 22 días del mes de octubre del 2001 , siendo las 8:30 hrs en la Planta Piloto de Ingeniería Química del Departamento de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur, se reúne el Jurado designado según acuerdo de la Comisión del Departamento de Graduados, para dictaminar sobre la Defensa Oral de la Tesis de la Ingeniera Susana Noemí Espinosa para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química. El Jurado esta integrado por los Sres. Profesores Elio Emilio Gonzo, Enrique Angel Campanella y Esteban A. Brignole, este último en su carácter de Director con voz y sin voto. -----

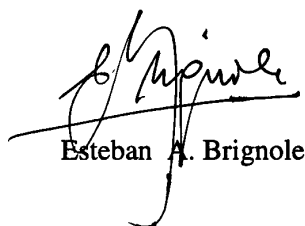
Se escuchó la exposición requerida por el artículo 25 de la reglamentación vigente, la que a juicio del Jurado fué excelente en absoluta concordancia con la calidad puesto de manifiesto en su trabajo de tesis. Mas aún la extensión de la exposición se ajustó a los plazos previstos. Finalizada la exposición oral, la Ingeniera Espinosa respondió a las preguntas formuladas por los miembros de Jurado, demostrando un amplio conocimiento y dominio de los temas vinculados a la tesis, aportando aún mas claridad sobre las contribuciones de la tesis. -----

El trabajo constituye una contribución original de gran interés académico e industrial. La tesis demuestra acabadamente la importancia del modelado de complejas condiciones de equilibrio entre fases para el diseño y optimización rigurosa de procesos en donde intervienen fluidos supercríticos en combinaciones con complejas mezclas reales de productos naturales. Se cubrió un amplio espectro de sistemas desde aceites fijos , esterres de aceites de pescado y distintos aceites esenciales provenientes de la industria cítrica.


Se destaca la concordancia de las simulaciones con los datos de planta piloto para diversos procesos y especialmente los de deterpenación de aceites de limón y de aceite de naranja. La discusión de la literatura sobre el tema y fundamentalmente el análisis de aspectos básicos de la descripción fenomenológica de los diversos escenarios de equilibrio de fases, fueron tratados con una destacable profundidad y claridad. Es de destacar la calidad de la presentación de la tesis en sus diversos capítulos y la síntesis final y recomendaciones. Sobre la base a los resultados obtenidos en estas simulaciones, demuestra la posibilidad económica de procesos de alto interés industrial y desarrolla herramientas de ingeniería para la simulación y optimización de procesos supercríticos en general.-----

Por todo lo expuesto y los dictámenes individuales de los jurados, este Jurado considera que la tesis debe ser aprobada con la calificación de sobresaliente diez (10).-----

Finalizado el acto se dispone comunicarlo a través de este acta, al Departamento de Graduados la que se firma en original y tres copias.



Esteban A. Brignole



Enrique A. Campanella



Elio E. Gonzo

Salta, 21 de setiembre de 2001

Evaluación de la Tesis para la obtención del grado de Doctor en Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur, titulada

**PROCESAMIENTO SUPERCRITICO DE PRODUCTOS
NATURALES. MODELADO, ANALISIS Y OPTIMIZACION**

Realizada por la Ing. Susana N. ESPINOSA

Director de Tesis Dr. Esteban BRIGNOLE

DICTAMEN

La temática del procesamiento de productos naturales con fluidos supercríticos, de creciente interés y actualidad, es tratada con profundidad y con todo rigor científico. Los aportes originales, especialmente de parámetros grupales de interacción, que permiten la aplicación de la Ecuación de Estado a contribución grupal (GC-EOS) a mezclas complejas de aceites naturales, constituyen una valiosa e importante contribución a la ciencia y al desarrollo de otras aplicaciones para estos procesos.

La introducción es excelente, muy didáctica, altamente informativa y con una completa revisión bibliográfica del tema. Esta introducción general es abonada con una clara descripción de los diferentes diagramas de equilibrio de fases de mezclas binarias y ternarias que se presentan cuando se trabaja en condiciones supercríticas para algunos de los componentes de las mismas. Definiendo con precisión los puntos y curvas característicos de estos diagramas.

El planteo del tratamiento termodinámico de mezclas en general y particularmente donde participa un componente en estado supercrítico lo realizó aplicando Ecuaciones de Estado Cúbicas, diferentes reglas de mezclado, Ecuaciones de Estado Perturbadas y fundamentalmente la (GC-EOS).

Extiende la aplicación de la (GC-EOS) a mezclas de aceites, triglicéridos y derivados con anhídrido carbónico reparametrizando las

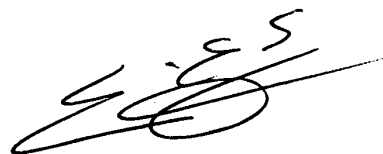
interacciones de los nuevos grupos, aportando estos grupos a la matriz de parámetros existentes.

Demuestra concretamente que la (GC-EOS) predice más efectivamente el comportamiento de mezclas binarias de CO₂ con distintos compuestos, especialmente los encontrados en aceites y por lo tanto factible de ser usado en el procesado, refinado y purificación de estos aceites naturales con gases a alta presión.

Determinó las condiciones de operación óptimas de las columnas de extracción para el procesamiento de aceites de pescado con CO₂. En esta etapa desarrolló una correlación a contribución grupal para el cálculo de diámetros críticos para componentes de los cuales no se contaba con información disponible.

Finalmente analizó la concentración de aromas y sabores de aceites de naranja y limón con CO₂ supercrítico, aplicando la (GC-EOS), con muy buena predicción del equilibrio de fases al contrastarlo con datos experimentales. Por último determinó las condiciones operativas óptimas de un proceso de deterpenación de aceite de limón a escala industrial y realizó un análisis de costos con el fin de determinar la factibilidad económica de esta planta a escala real.

De acuerdo a las conclusiones alcanzadas, la profundidad de la investigación realizada y los importantes aportes a la ciencia concretados en este trabajo, considero a la tesis excelente, 10 (sobresaliente), y por lo tanto en condiciones de ser defendida por la doctorando.



Prof. Ing. Elio E. GONZO (M.Sc.)
Profesor Titular Plenario
Investigador Principal (CONICET)

Tesista:

Ing. Susana N. Espinosa

Título Tesis:

Procesamiento supercrítico de productos naturales modelado, análisis y optimización

Director de Tesis:

Dr. Esteban Brignole

Miembro del Jurado:

Dr. Enrique A. Campanella

DICTAMEN :

La tesis presentada por la Ing. S.N. Espinosa está dividida en dos partes con un total de siete capítulos. La primera parte se desarrolla en cuatro capítulos y tiene como tema central el modelado termodinámico del equilibrio de fases en condiciones supercríticas de compuestos químicos presentes en productos naturales. La segunda parte se desarrolla en tres capítulos en donde se analizan y optimizan distintos procesos supercríticos. La tesis tiene un claro hilo conductor en el modelado termodinámico del equilibrio de fases desde la descripción de su complejidad hasta su aplicación en procesos particulares pasando por la compleja tarea de su modelización.

El capítulo 1 es introductorio donde se encuentra una muy buena y actualizada descripción de los procesos que involucran a los fluidos supercríticos con énfasis en los procesos que tratan con productos naturales. El capítulo 2 considera, con un buen grado de detalle, los equilibrios de fases presentes en los procesos supercríticos. El capítulo 2 es muy importante ya que permite, una vez identificado el tipo de equilibrio que se aplica a la mezcla en estudio, un modelado termodinámico partiendo de una base más sólida. El capítulo 3 presenta con una excelente fundamentación los criterios por los cuales se elige la ecuación de estado a contribución grupal (GC-EOS) como el modelo termodinámico más adecuado para la descripción de los equilibrios de fases de los sistemas de interés en el procesamiento supercrítico de productos naturales. La elección se realiza contra otros modelos, en el capítulo se evidencia un buen manejo de las fuentes de información, muy actuales por otra parte. La elección, también permite visualizar profundidad en los conocimientos de los modelos que se comparan.

El capítulo 4 presenta la extensión del modelo GC-EOS, elegido en el capítulo anterior, a las mezclas de interés. La extensión no sólo es original sino que también es muy completa. La metodología empleada es muy rigurosa y los resultados son extensivamente comparados y validados. Este capítulo es un aporte muy valioso para los investigadores/ingenieros que quieran realizar cálculos con la GC-EOS.

Con el capítulo 5 se inicia la segunda parte de la tesis. Todos los capítulos de esta segunda parte tienen la misma estructura y tienen como meta determinar condiciones operativas óptimas con restricciones tales que el proceso supercrítico en estudio sea de menor costo para la

obtención de productos de determinadas especificaciones con el agregado que el proceso debe ser limpio desde el punto de vista del medio ambiente. En el capítulo 5 se analizan procesos vinculados a los aceites vegetales, en el capítulo 6 los procesos estudiados operan con ésteres y ácidos grasos derivados de aceites de pescados, finalmente en el capítulo 7 los procesos involucran a los aceites esenciales extraídos de los cítricos. Como se puede apreciar la tesis estudia varios sistemas de gran interés y aplicación. Como mencioné el esquema de los tres capítulos es similar: una buena descripción de los trabajos previos, el modelado termodinámico que se complementa con el trabajo presentado en el capítulo 4, y el modelado y optimización del proceso supercrítico. En el capítulo 5 se realiza una modelización termodinámica de la mezcla con un sistema ternario compuesto por aceite, fluido supercrítico y contaminante. La parametrización realizada en el capítulo 4 permite obtener con el modelo GC-EOS constantes de distribución del contaminante entre la fase oleosa y la fase densa adecuadas para el análisis y optimización de procesos de descontaminación de los aceites vegetales. Además, el conocimiento sobre el comportamiento de las distintas fases de sistemas binarios presentado en el capítulo 2 permite distinguir entre el anhídrido carbónico y el propano. En el capítulo 6 se realizaron aproximaciones termodinámicas para tratar el caso de mezclas con muchos componentes y/o ausencia de información experimental para la determinación del diámetro crítico en el modelo GC-EOS. La validez de las aproximaciones se verificó contra datos experimentales y el valor del modelo se pudo apreciar cuando se usó para poder determinar que proceso es más conveniente. En el capítulo 7 se modelan los aceites esenciales de la naranja y del limón validados con datos experimentales de manera de que simplificando la mezcla multicomponente con una mezcla de menor número de componentes se retengan los aspectos fundamentales para su utilización en el análisis y optimización de los procesos de desterepenización de los aceites esenciales.

A manera de repaso voy a revisar uno por uno los aspectos que el artículo 24° pide que se fundamente mi opinión:

- Originalidad del trabajo presentado: original y de gran interés académico e industrial.
- Profundidad de la investigación realizada: no solo profunda sino que también extensa.
- Metodología del trabajo adoptada y aplicada: muy buena la metodología, y muy cuidadosa y efectiva la aplicación de la misma.
- Claridad y precisión de la redacción: muy clara y precisa la redacción. Los términos técnicos son adecuados y el material ha sido muy bien ordenado.
- Fuentes de Información: abundantes, actuales, pertinentes.
- Conclusiones alcanzadas: estoy de acuerdo con las conclusiones que escribió la tesista.

No debería dejar de mencionar que parte del trabajo de tesis ha sido publicado en revistas y/o presentadas en congresos lo cual es una verificación externa de la calidad y originalidad del trabajo realizado por la Ing. S.N. Espinosa

Sobre la base de la revisión de los criterios establecidos por la reglamentación realizada en párrafos anteriores, considero que la tesis debe ser aprobada con la calificación de 10 (sobresaliente) en la escala que se establece en el Art. 24°.

Resumen

La búsqueda constante de nuevos procesos alternativos aplicables a la industria química y nutracéutica ha llevado a la tecnología supercrítica a ocupar un lugar de privilegio. Las propiedades inherentes de los fluidos supercríticos les confieren la característica de solventes *limpios*. Consumidores cada vez más exigentes en los niveles residuales de solventes -resultantes del procesamiento tradicional de alimentos y productos farmacéuticos- sumado a las estrictas regulaciones medioambientales, son las razones fundamentales que impulsan el interés por esta nueva tecnología.

En esta Tesis se analiza la factibilidad operativa y económica para llevar a cabo procesos supercríticos aplicados a la extracción de productos naturales.

La Tesis fue dividida en dos partes, la primera agrupando aquellos capítulos referidos al Modelado Termodinámico de productos naturales y derivados y sus mezclas con fluidos supercríticos (Capítulos 1 a 4) y la segunda parte conteniendo los capítulos de análisis, simulación, y diseño óptimo de procesos de extracción, refinado y fraccionamiento a alta presión.

En el Capítulo 1 se discute acerca de las propiedades y aplicaciones generales de los fluidos supercríticos con especial atención en aquellas relacionadas al procesamiento de productos naturales.

En el Capítulo 2, el equilibrio de fases a alta presión es analizado sobre la base de diagramas de fase de mezclas binarias y ternarias, y su extensión a mezclas multicomponentes. Se realiza un estudio detallado de las regiones que presentan equilibrio monofásico, di y trifásico, para mezclas de alcanos, aromáticos, triglicéridos y aceites con etano, propano y CO₂, en el rango completo de presiones, temperaturas y composiciones.

En el Capítulo 3, la importancia del modelado del equilibrio supercrítico entre fases es analizada a partir de una revisión de las ecuaciones de estado más recientes, con vistas a determinar el modelo termodinámico más adecuado para el modelado del equilibrio a alta presión de sistemas multicomponentes, altamente no ideales.

En el Capítulo 4, la ecuación de estado a contribución grupal, GC-EOS, es extendida para cubrir los sistemas de interés para esta Tesis. Se evalúan distintas metodologías de caracterización de las complejas mezclas que conforman los aceites y se obtienen los parámetros grupales necesarios para reproducir el comportamiento de equilibrio de una extensa lista de sistemas binarios. Correlaciones y predicciones del modelo GC-EOS son validadas contra datos experimentales y comparadas a aquellas obtenidas con otras ecuaciones de estado.

Los Capítulos 5, 6 y 7 abarcan el procesamiento de distintos productos naturales utilizando fluidos supercríticos como solventes. En todos ellos, el objetivo es determinar condiciones operativas óptimas que permitan llevar a cabo un proceso particular al menor costo, cumpliendo con las exigencias de pureza y recuperación de productos impuestas por el mercado y aplicando una tecnología alternativa limpia. Cada uno de tales capítulos contiene básicamente tres secciones: modelado termodinámico de los sistemas involucrados - utilizando los resultados obtenidos en el Capítulo 4-, simulación del proceso en condiciones reportadas en la literatura de experimentos a escala piloto y optimización de condiciones con diferentes funciones objetivo.

En el Capítulo 5, se estudia un proceso de purificación de aceites vegetales utilizando propano y dióxido de carbono supercríticos como posibles solventes.

En el Capítulo 6 se analiza el fraccionamiento supercrítico de etil ésteres de aceites de pescado y los esquemas óptimos de recuperación de ésteres de ácidos grasos poliinsaturados ω -3, de alto valor agregado.

En el Capítulo 7, el refinado de aceites esenciales cítricos es resuelto empleando dióxido de carbono supercrítico, sobre la base de modelos termodinámicos confiables y rigurosas subrutinas de optimización. El diseño óptimo de un proceso de desterpenación de aceite de limón ha sido analizado para un volumen de procesamiento a escala industrial, a efectos de determinar la factibilidad económica de este proceso alternativo.

Summary

Supercritical technologies have played a key role in the search of new process alternatives for the chemical and nutraceutical industry. The supercritical fluids are considered environmentally sound solvents on the basis of their intrinsic properties. The public is more and more demanding with regard to the residual levels of solvents in the traditional processing of foods and pharmaceutical products. In addition the implementation of very strict environmental regulations, has promoted the interest in supercritical technology applications.

In this Thesis the economic and technical feasibility of supercritical processes applied to the extraction of natural products is discussed.

The work was divided in two parts, the first part comprises the problem of thermodynamic modeling of natural products, derivatives and their mixtures with supercritical fluids (Chapters 1 to 4). In the second part, the problems of analysis, synthesis, simulation, optimization and design applied to problems of extraction, refining and fractionation are considered.

Chapter 1 is devoted to the general properties and applications of supercritical fluids, in connection with natural products.

In Chapter 2 the high pressure phase equilibria is discussed on the basis of phase diagrams of binary and ternary mixtures and their extension to multicomponent mixtures. A detailed discussion of the different regions for single and multiphase equilibria, for mixtures of alkanes, aromatic compounds, triglycerides and vegetable oils with ethane, propane and CO₂ over a wide range of pressures, temperatures and compositions is presented.

In Chapter 3 the thermodynamic modeling of phase equilibria under supercritical conditions using recent equations of state is discussed with the purpose of selecting the more adequate modeling framework for high pressure phase equilibria of highly non ideal systems.

In Chapter 4, the group contribution equation of state (GC-EOS) is extended to cover the systems of interest of the present Thesis. Different approaches are evaluated for the characterization of the natural oils complex mixtures. Binary group interaction parameters are obtained to correlate the phase equilibrium behaviour of a large set of binary mixtures. The correlation and prediction capability of the GC-EOS are validated against experimental data and compared with predictions obtained using other equations of state.

The Chapters 5, 6 and 7 describe the processing of different natural products using supercritical fluid solvents. In all cases, the goal is to obtain optimum operating conditions to carry out the process with a minimum cost and satisfying the products recovery and purity desired. Each chapter is divided in three parts: thermodynamic modeling of the systems of interest, on the basis of the results of Chapter 4, simulation of the process for conditions reported in pilot plant studies and optimization under different objective functions.

In Chapter 5, the process of purification of vegetable oils using supercritical propane and carbon dioxide as solvents is developed and optimized.

In Chapter 6 the supercritical fractionation of fish oil ethyl esters is studied and optimal schemes for the recovery and purification of valuable polyunsaturated ω -3 fatty acid esters are proposed.

In Chapter 7, the refining of citric related essential oils is achieved by countercurrent extraction with supercritical carbon dioxide, on the basis of rigorous thermodynamic and process modeling, coupled with optimization algorithms. The optimum design for a lemon oil deterpenation process has been studied for a industrial scale plant size, with the purpose of assessing the process economic feasibility.

Índice

Prefacio	i
Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Summary	v
Índice	vii

PARTE I MODELADO TERMODINÁMICO

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Fluidos Supercríticos _____	1.1
1.1.1 Propiedades físicas de los Fluidos Supercríticos _____	1.3
1.1.2 Fluidos supercríticos versus solventes líquidos tradicionales _____	1.5
1.1.3 Solubilidad en gases densos _____	1.7
1.1.4 Cosolventes o entrainers _____	1.11
1.2 Aplicaciones de fluidos supercríticos _____	1.13
1.2.1 Aplicaciones de fluidos supercríticos al procesamiento de productos naturales ____	1.13
1.2.2 Otras aplicaciones _____	1.16
1.3 Aspectos económicos del uso de SCFs en la industria _____	1.18

Capítulo 2. EQUILIBRIO DE FASES A ALTA PRESIÓN

2.1 Diagramas de fase de mezclas soluto - fluido supercrítico _____	2.1
2.1.1 Equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias _____	2.1
2.1.2 Inmiscibilidad líquido-líquido de mezclas binarias _____	2.3
2.1.3 Clasificación de sistemas binarios _____	2.6
2.1.3.1 Diagramas de fase Tipo I _____	2.7
2.1.3.2 Diagramas de fase Tipo II _____	2.9

2.1.3.3 Diagramas de fase Tipo III	2.10
2.1.3.4 Diagramas de fase Tipo IV	2.12
2.1.3.5 Diagramas de fase Tipo V	2.13
2.1.3.6 Diagramas de fase Tipo VI	2.14
2.1.4 Evolución del comportamiento de fases de mezclas binarias con el incremento de diferencias moleculares. Comportamiento de series homólogas.	2.14
2.1.4.1 Diagramas de fase de mezclas binarias que contienen etano	2.16
2.1.4.2 Diagramas de fase de mezclas binarias que contienen propano	2.17
2.1.4.3 Diagramas de fase de mezclas binarias que contienen dióxido de carbono	2.21
2.2 Diagramas de fase de mezclas ternarias	2.24

Capítulo 3. MODELADO DEL EQUILIBRIO SUPERCRÍTICO ENTRE FASES

3.1 Modelado Termodinámico	3.1
3.1.1 Aspectos generales del modelado termodinámico	3.2
3.2 Ecuaciones de Estado Cúbicas	3.4
3.3 La Ecuación del Virial	3.6
3.4 Ecuaciones de Estado Perturbadas	3.8
3.5 Extensión de las EOS a mezclas. Reglas de Mezclado	3.10
3.6 Modelos a Contribución Grupal (GC)	3.12
3.6.1 UNIFAC	3.13
3.6.2 MHV2: Modified Huron-Vidal 2 nd Order model	3.17
3.6.3 PSRK: Predictive Soave-Redlich-Kwong model	3.19
3.6.4 LCVM: Linear Combination of Vidal-Michelsen mixing rules	3.20
3.6.5 GC-EOS: Ecuación de Estado a Contribución Grupal	3.23
3.6.5.1 Parametrización	3.26
3.6.5.2 Tabla de parámetros	3.28
3.6.5.3 Rango de Aplicabilidad	3.30

Capítulo 4. EXTENSIÓN DE LA GC-EOS AL MODELADO DE TRIGLICÉRIDOS, ACEITES Y DERIVADOS

4.1 Introducción	4.1
4.2 Caracterización de Aceites Naturales	4.4
4.3 Parametrización de compuestos de alto peso molecular	4.10
4.3.1 Lineamientos generales	4.10

4.3.2 Evaluación del parámetro molecular del término repulsivo de la GC-EOS _____	4.13
4.3.3 Parametrización de alcanos de alto peso molecular _____	4.16
4.3.4 Parametrización de triglicéridos, aceites y derivados _____	4.23
Grupo triglicérido (TG) _____	4.23
Grupos éster (COOCH ₂ y COOCH ₃) _____	4.25
Grupo éter-aromático (ACOCH ₃) _____	4.27
Grupo aldehído (HCO) _____	4.29
Grupo aromático-clorado (ACCl) _____	4.31
4.4 Comparación de la GC-EOS con modelos EOS/G^E _____	4.34
4.5 Predicciones de la GC-EOS del equilibrio de fases de mezclas de triglicéridos, aceites y derivados con SCF _____	4.36
4.6 Conclusiones _____	4.53

PARTE II

OPTIMIZACIÓN Y DISEÑO DE PROCESOS A ALTA PRESIÓN

Capítulo 5. REMOCIÓN DE CONTAMINANTES PRESENTES EN ACEITES NATURALES CON SOLVENTES CUASICRÍTICOS

5.1 Procesado de aceites grasos con fluidos cuasicríticos _____	5.1
5.1.1 Introducción _____	5.1
5.1.2 Trabajos previos _____	5.2
5.1.3 Modelado termodinámico _____	5.4
5.2 Análisis y optimización de procesos de extracción cuasi-críticos _____	5.7
5.2.1 Selección de condiciones de extracción _____	5.8
5.2.1.1 Extracción con Dióxido de carbono _____	5.10
5.2.1.2 Extracción con Propano _____	5.15
5.2.2 Optimización del proceso de purificación de aceites naturales _____	5.18
5.3 Conclusiones _____	5.20

Capítulo 6. FRACCIONAMIENTO DE ACEITES DE PESCADO CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

6.1 Fraccionamiento supercrítico de alquil ésteres de ácidos grasos	6.1
6.1.1 Introducción	6.1
6.1.2 Trabajos previos	6.2
6.1.3 Estructura de ácidos grasos	6.5
6.1.4 Modelado termodinámico	6.5
6.1.4.1 Determinación de parámetros de interacción para FAAE con dióxido de carbono	6.6
6.1.4.2 Determinación del diámetro de esfera dura	6.6
6.1.4.3 Predicción del equilibrio de fases de FAAE de aceites de pescado con dióxido de carbono	6.8
6.2 Análisis y Optimización de procesos para recuperación de EPA y DHA de aceites de pescado	6.19
6.2.1 Modelos de Simulación y Optimización	6.20
6.2.2 Discusión de resultados	6.21
6.2.2.1 Separación de fracciones de C20+ y C18- de mezclas de ésteres de aceite de sardina Comparación con resultados de planta piloto	6.21
6.2.2.2 Optimización de procesos para recuperación de ésteres de EPA y DHA de mezclas de FAAE de aceites de pescado	6.22
(i) Fraccionamiento con dióxido de carbono supercrítico	6.22
(ii) Fraccionamiento supercrítico combinado con aducción con urea	6.26
6.3 Resumen y Conclusiones	6.30

Capítulo 7. DESTERPENACIÓN DE ACEITES ESENCIALES CON SC-CO₂

7.1 Procesado de aceites esenciales con SC-CO₂	7.1
7.1.1 Introducción	7.1
7.1.2 Trabajos previos	7.3
7.1.3 Modelo de Optimización	7.9
7.2 Desterpenación de aceite de naranja	7.10
7.2.1 Modelado Termodinámico	7.10
7.2.2 Análisis y Optimización del proceso	7.18
7.2.3 Discusión de resultados	7.20
(i) Extracción simple a contracorriente	7.20
(ii) Extracción a contracorriente con gradiente de temperatura	7.22
(iii) Extracción a contracorriente con reflujo externo	7.24

(iv) Extracción a contracorriente con reflujo interno y externo _____	7.26
7.3 Desterpenación de aceite de limón _____	7.28
7.3.1 Modelado Termodinámico _____	7.28
7.3.2 Análisis y Optimización del proceso _____	7.33
7.3.3 Discusión de resultados _____	7.33
(i) Extracción simple a contracorriente _____	7.34
(ii) Extracción a contracorriente con reflujo externo _____	7.34
7.4 Diseño óptimo de procesos supercríticos _____	7.37
7.4.1 Trabajos previos _____	7.38
7.4.2 Optimización del diseño. El ciclo de solvente. _____	7.39
7.4.3 Modelo de optimización _____	7.41
7.4.4 Discusión y resultados _____	7.42
7.5 Conclusiones _____	7.47

APÉNDICE A

PARÁMETROS DE LA GC-EOS

Tabla A1. Parámetros originales de la GC-EOS (<i>Skjold-Jørgensen, 1988</i>) _____	A.2
Parámetros de grupo puro _____	A.2
Parámetros de interacción: K_{ij} _____	A.4
Dependencia de los parámetros de interacción con la temperatura: K'_{ij} _____	A.7
Parámetros de no aleatoriedad: α_{ij} y α_{ji} _____	A.9
Tabla A2. Extensión de la tabla de parámetros (<i>Pusch y Schmelzer, 1993</i>) _____	A.13
Parámetros de grupo puro _____	A.13
Parámetros de interacción binaria _____	A.13
Tabla A3. Revisión de la tabla de parámetros (<i>Bamberger et al., 1994</i>) _____	A.16
Parámetros de grupo puro _____	A.16
Parámetros de interacción binaria _____	A.16
Tabla A4. Revisión y extensión de la tabla de parámetros (<i>Espinosa et al., 2000d</i>) _____	A.17
Parámetros de grupo puro _____	A.17
Parámetros de interacción binaria _____	A.17

Tabla A5. Referencias de datos experimentales de equilibrio de fases usados en la regresión de los parámetros mostrados en la Tabla A4. _____ A.20

Conclusiones Generales y Trabajos Futuros xiii

Referencias xvi

PARTE I

Modelado Termodinámico

Capítulo 1. Introducción al procesamiento supercrítico

Capítulo 2. Equilibrio de fases a alta presión

Capítulo 3. Modelado del equilibrio supercrítico entre fases

Capítulo 4. Extensión de la ecuación de estado a contribución grupal, GC-EOS, al modelado de triglicéridos, aceites y derivados

Introducción

1.1 Fluidos Supercríticos	1.1
1.1.1 Propiedades físicas de los Fluidos Supercríticos	1.3
1.1.2 Fluidos supercríticos versus solventes líquidos tradicionales	1.5
1.1.3 Solubilidad en gases densos	1.7
1.1.4 Cosolventes o entrainers	1.11
1.2 Aplicaciones de fluidos supercríticos	1.13
1.2.1 Aplicaciones de fluidos supercríticos al procesamiento de productos naturales	1.13
1.2.2 Otras aplicaciones	1.16
1.3 Aspectos económicos del uso de SCFs en la industria	1.18

1.1 Fluidos Supercríticos

En 1869 Thomas Andrews (1813-1885) realizó un estudio sistemático del equilibrio de fases del dióxido de carbono. Sus experimentos demostraron que la zona de equilibrio líquido-vapor disminuye a medida que aumenta la presión hasta que ambas se encuentran en un punto característico de cada sustancia, denominado *punto crítico*.

La Figura 1.1 es la representación gráfica de todos los estados de equilibrio posibles de una sustancia pura. En ella se distinguen zonas de una única fase -sólida, líquida y gaseosa-, zonas donde coexisten dos fases en equilibrio y la línea triple donde las tres fases se encuentran en equilibrio a una única presión y temperatura. El punto crítico (indicado con la letra C en la Figura 1.1) es definido por su temperatura T_c , presión p_c y volumen específico v_c . La temperatura crítica del CO_2 es de $31\text{ }^\circ\text{C}$, lo que permitió a Andrews explorar el comportamiento de las sustancias comprimiendo CO_2 a temperaturas menores, iguales y mayores que T_c , estableciendo la

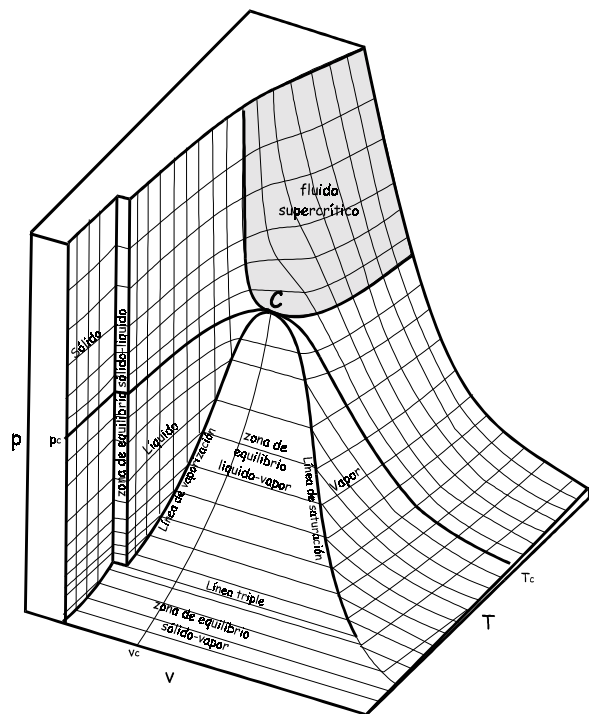


Figura 1.1
Superficie PVT de una sustancia pura

continuidad de las fases líquida y gaseosa por encima del punto crítico. Cuatro años más tarde, van der Waals, basado en los descubrimientos de Andrews, derivó la primera descripción teórica del equilibrio bifásico, por la que recibió el premio Nobel en 1910.

La Tabla 1.1 muestra los valores críticos de algunos fluidos de interés en esta tesis.

Los fluidos que se encuentran en estados por encima del punto crítico exhiben comportamientos y propiedades físicas diferentes de aquellas de los estados sólido, líquido o gas y se denominan fluidos supercríticos (SCFs).

Un fluido puro se considera en estado supercrítico cuando su presión y su temperatura son superiores a los respectivos valores en su punto crítico.

Sin embargo, las ventajosas propiedades asociadas típicamente a fluidos supercríticos (y discutidas en la próxima sección), no son encontradas en condiciones tales como presión igual a la crítica y temperatura mucho más alta que la crítica, es decir, densidad muy por debajo de la densidad crítica. Por tanto, una definición más acertada, dada por Darr y Poliakoff (1999) es la siguiente:

Un fluido supercrítico (SCF) es cualquier sustancia cuya temperatura y presión son más altas que sus valores críticos y su densidad aproximada o mayor que su densidad crítica.

Por otra parte, el uso de gases condensados como solventes es frecuente en la industria de procesos. El término *fluido cuasi-crítico* o NCF (near-critical fluid) se aplica a *líquidos* que exhiben propiedades similares a las de los fluidos supercríticos, aún cuando en muchos casos estas condiciones se presentan sin estar necesariamente *cerca* de las condiciones críticas. Por ejemplo, la extracción de compuestos organometálicos con propano líquido se lleva a cabo a 300 K, 70 °C por debajo de la temperatura crítica del propano. En consecuencia, *se consideran fluidos cuasi-críticos a aquellos que se encuentran a temperaturas inferiores a T_c ($T/T_c \approx 0.9$) y presiones iguales o mayores a P_c .*

Dado que los NCF y los SCF tienen propiedades similares, ambos serán nombrados como fluidos supercríticos (SCFs) a lo largo de esta tesis, excepto cuando se trate de condiciones de extracción para una aplicación particular.

Tabla 1.1. Propiedades críticas de especies puras seleccionadas.

Compuesto	Peso Molecular (Kg/Kmol)	T _c (K)	P _c (bar)	vc (cm ³ /mol)
Agua	18.02	647.1	220.55	55.9
Dimetil éter	42.00	400.0	52.40	178.0
Dióxido de Carbono	44.01	304.2	73.83	94.0
Etano	30.07	305.3	48.72	145.5
Etanol	46.07	513.9	61.48	167.0
Etil acetato	88.11	523.3	38.80	286.0
Etileno	28.05	282.3	50.40	131.0
n-Hexano	86.00	507.5	30.1	368.2
Propano	44.10	369.8	42.48	200.0

Una visión más simplificada de la Figura 1.1 se obtiene proyectando dicha superficie sobre el plano PT, como en la Figura 1.2. En este plano cada una de las regiones de equilibrio bifásico se transforman en líneas, delimitando las zonas donde la sustancia se encuentra sólida, líquida y gaseosa. La temperatura y presión del punto crítico (C), al final de la curva de presión de vapor, limitan inferiormente la zona supercrítica. *Por encima del punto crítico de una sustancia pura no puede existir equilibrio líquido-vapor.*

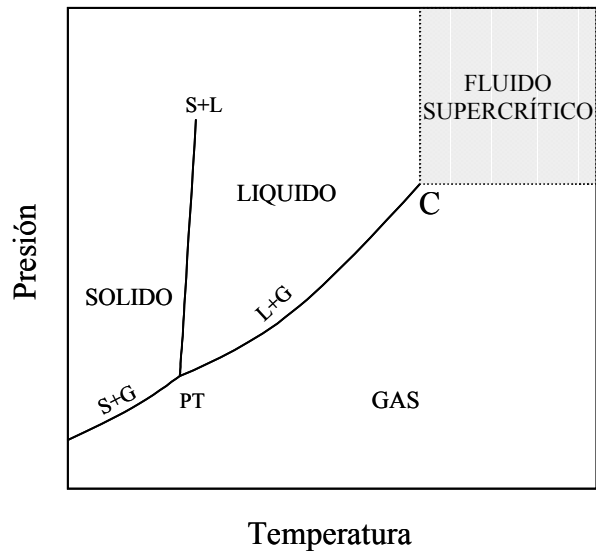


Figura 1.2
Diagrama de fases para un componente puro

1.1.1 Propiedades físicas de los Fluidos Supercríticos

Como se muestra en la Tabla 1.2, los fluidos supercríticos exhiben propiedades intermedias entre aquellas de gases y líquidos. Densidades similares a las de los líquidos y propiedades de transporte que se aproximan más a aquellas de los gases, son algunas de las características que los hacen aptos para la extracción.

Tabla 1.2 Propiedades físicas medias de gases, fluidos supercríticos y líquidos.

Estado del fluido	densidad (g/cm ³)	viscosidad (g/cm.s)	difusividad (cm ² /s)
Gas, 1 bar	10 ⁻³	10 ⁻⁴	0.2
SCF (T _c , P _c)	0.3	10 ⁻⁴	0.7 10 ⁻³
Líquido	1	10 ⁻²	10 ⁻⁵

En particular, la densidad y la viscosidad cambian drásticamente en condiciones cercanas al punto crítico. Tensión superficial despreciable sumada a coeficientes de difusión un orden de magnitud superiores y viscosidades cien veces menores 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 SCF 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 SCFs de modificar su poder solvente constituye una característica clave que puede ser usada para controlar comportamientos de fase, procesos de separación (extracción supercrítica, desolventización), velocidades y selectividades en reacciones químicas y morfologías en procesamiento de materiales (por ej.: industria farmacéutica).

La Figura 1.3 (proyección de la Figura 1.1 sobre el plano v - T) corresponde a dióxido de carbono, pero las escalas reducidas permiten generalizar el análisis a otros solventes puros. En ella puede visualizarse fácilmente el comportamiento de la densidad en la zona supercrítica: densidades del orden de las de un líquido y un coeficiente de compresibilidad isotérmica infinito cuando $T=T_c$, lo que significa que pequeños cambios de presión darán grandes variaciones de densidad.

Sin embargo, este comportamiento no está limitado a la zona supercrítica, sino más bien a las cercanías del punto crítico.

Otras propiedades relacionadas con la utilización de SCFs en procesos de extracción son:

- *Baja temperatura de extracción:* Como puede verse en la Tabla 1.1, muchos de los fluidos comúnmente usados tienen temperaturas críticas inferiores a los 100°C y otros como CO₂, etano y etileno, aún menores que 50°C. Esta propiedad hace que los fluidos supercríticos sean adecuados para procesar materiales térmicamente inestables, como lo son la mayoría de los productos naturales, pudiendo reemplazarse operaciones a alta temperatura -tales como destilación con vapor- por extracción supercrítica a temperaturas moderadas.
- *Selectividad:* La posibilidad de ajustar el poder solvente de un fluido supercrítico modificando levemente la temperatura y presión, hace que los SCFs tengan el potencial

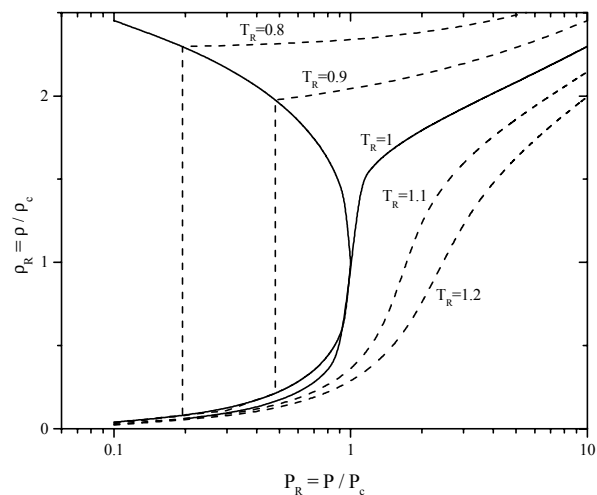


Figura 1.3

Variación de la densidad reducida del CO₂ con la presión reducida en los alrededores del punto crítico.

para disolver y extraer en forma preferencial clases seleccionadas de compuestos. Por otro lado, los fluidos supercríticos ofrecen las ventajas de la destilación y de la extracción, puesto que separan compuestos no sólo por diferencias de presiones de vapor, sino también por interacciones específicas entre soluto y solvente (o cosolvente). Las características mencionadas son utilizadas en esta tesis para remoción de químicos -deseados o indeseados- de productos naturales, fraccionamiento de aceites de pescado y extracción de terpenos de aceites cítricos.

- *Productos finales sin residuos de solvente:* Después que un fluido supercrítico ha extraído los componentes deseados de una mezcla, el mismo puede separarse totalmente del producto extraído con sólo modificar la temperatura y/o presión de operación, lo que permite su reutilización en unidades de procesos continuos y semicontinuos. En las típicas extracciones líquidas que utilizan solventes orgánicos, la separación del solvente del producto final se realiza a través de un tren de destilación, involucrando grandes consumos energéticos.

Las propiedades únicas de los SCFs enunciadas en esta sección resultan en productos finales de alta calidad, sin degradación de sus componentes y libres de solvente.

1.1.2 Fluidos supercríticos versus solventes líquidos tradicionales

Las operaciones de separación que emplean fluidos supercríticos representan una discontinuidad en aplicaciones para productos naturales: una generación de separaciones que no utilizan los solventes líquidos tradicionales. La posibilidad de utilizarlos como sustitutos, se debe no sólo a las propiedades físicas favorables ya descritas, sino también a la imposición de regulaciones cada vez más severas respecto al uso de solventes orgánicos ambientalmente peligrosos (tales como hidrocarburos clorados y clorofluorcarbonados) y más aún en cuanto a solventes utilizados para procesado de productos consumidos por el hombre (por ejemplo: hexano, tradicionalmente aplicado como solvente para extracción de aceites de matrices naturales).

Sin embargo, los fluidos supercríticos van más allá de su rol de sustitutos en aplicaciones clásicas; sus características únicas permiten explorar nuevas aplicaciones, muchas de las cuáles han sido llevadas rápidamente a escala industrial, como es el caso de la extracción de

productos naturales de alto valor agregado y la cristalización controlada, adoptadas por la industria farmacéutica.

Los tres fluidos más populares en la tecnología de fluidos supercríticos son dióxido de carbono, agua y propano.

El *dióxido de carbono* es no-tóxico, no-inflamable, ambientalmente benigno, ampliamente disponible con un alto nivel de pureza y bajo costo, y con una temperatura crítica de sólo 31°C. Es el fluido supercrítico por excelencia adoptado para el procesamiento de productos naturales con aplicaciones en la industria de alimentos clásica y en la industria nutracéutica, farmacéutica y cosmética. Si bien el N₂O tiene parámetros críticos similares a los del dióxido de carbono: T_c=309.7 K y P_c=7.26 MPa, éste es altamente explosivo en presencia de pequeñas cantidades de compuestos orgánicos.

A pesar de sus ventajas, el CO₂ no es un buen solvente para compuestos de muy baja volatilidad. La solubilidad de aceite de semillas de palma (palm kernel oil) en CO₂ supercrítico (SC-CO₂) a 30 MPa y 80°C es aproximadamente del 2.5% en peso (Bharath et al., 1992; Hassan et al., 2000) relativamente alta comparada con 1% en peso para aceite de soja y de algodón, bajo las mismas condiciones (Stahl et al., 1983). Sin embargo, veremos en la próxima sección que las limitaciones en el poder solvente del CO₂ pueden reducirse con el uso de cosolventes o entrainers. Por otro lado, la baja solubilidad de compuestos poco volátiles deja de ser una desventaja cuando se trata de refinado, fraccionamiento y purificación de aceites. En tales casos, compuestos de mayor presión de vapor que los triglicéridos (ácidos, ésteres, hidrocarburos livianos, etc.) pueden ser fácilmente separados del aceite.

El *agua supercrítica* es de interés como sustituto de solventes orgánicos para tratamiento de desechos en procesos de extracción y reacción, y para su uso en oxidación de residuos orgánicos peligrosos y síntesis hidrotérmica.

Tanto el CO₂ como el agua supercrítica son objeto de un creciente interés para reducir la contaminación. Ambos son vistos como solventes "verdes" que permiten diseñar procesos ambientalmente amigables con recuperación y reciclaje de contaminantes provenientes de residuos industriales y de suelos y corrientes de agua contaminada.

El *propano* compite en muchas aplicaciones supercríticas o cuasi-críticas con el dióxido de carbono, y por tanto, es inevitable una comparación de ambos solventes. Como puede verse en la Tabla 1.1, el propano tiene una presión crítica de 4.2 MPa, de modo que admite trabajar a presiones más bajas que las del CO₂ -lo que redundaría en menores gastos de compresión-; por otro lado, si bien el poder solvente del propano es mayor que el del dióxido de carbono, y tampoco es tóxico, su uso está más restringido por ser un solvente inflamable. No obstante, el propano está ganando popularidad, ya sea por sus propiedades termofísicas o por razones económicas. Un ejemplo de lo anterior puede encontrarse en Brignole et al. (1984) para la extracción de etanol de mezclas etanol-agua y más recientemente en Chordia y Robey (2000), para la recuperación de materiales agotados utilizados en el refinado de aceites vegetales. En ambos ejemplos, una comparación de costos (operativos en el primer caso y de capital en el segundo) indica que operar con propano líquido resulta 25% menos costoso que con CO₂. Otro campo de aplicación del propano como solvente cuasi-crítico y supercrítico son las reacciones de hidrogenación de aceites vegetales, en las que el propano tiene la capacidad de formar una fase homogénea, eliminando las limitaciones de transferencia de masa y solubilidad de hidrógeno, dando por resultado altas velocidades de reacción y selectividades. Si bien las mismas ventajas pueden obtenerse utilizando dióxido de carbono, la solubilidad de triglicéridos en CO₂ es más baja y la zona de miscibilidad total más limitada que en el caso de propano.

Debido a diferencias en el comportamiento de fases que serán analizadas en el próximo capítulo, la forma en que se realiza la extracción en procesos que utilizan propano como solvente supercrítico difiere significativamente de aquellos que emplean CO₂.

1.1.3 Solubilidad en gases densos

La masa de soluto disuelto en un fluido supercrítico depende de las similitudes y diferencias en las propiedades termodinámicas y estructurales del soluto y del solvente. Por ser una condición de saturación, esta propiedad es representada como un límite sobre un diagrama de fases. Productos naturales de interés, tales como aceites, son mezclas multicomponentes que deben ser caracterizadas previamente antes de analizar su solubilidad en solventes supercríticos. Sin embargo, el comportamiento de mezclas complejas puede predecirse estudiando sistemas más simples binarios y ternarios.

Con el objetivo de explorar la extracción con solventes, Francis estudió en 1954 la solubilidad mutua de dióxido de carbono líquido cuasicrítico con cada uno de 261 solutos analizados, comparando dicha solubilidad con la que tendrían en hidrocarburos parafínicos, aromáticos y poliaromáticos. En el mismo trabajo reportó 464 diagramas ternarios! distinguiendo zonas de equilibrio bifásico: sólido-líquido y líquido-líquido y zonas de equilibrio trifásico: sólido-líquido-líquido y líquido-líquido-líquido. La importancia de su trabajo radica no sólo en la amplitud de sistemas analizados sino también en la posibilidad de extender sus conclusiones de solubilidad a otras condiciones, esto es, si un compuesto es soluble en CO₂ líquido, también lo será en CO₂ supercrítico.

La Figura 1.4 muestra curvas típicas (en forma de "S") de solubilidad de sólidos en gases a dos temperaturas ($T_1 < T_2$), con mínimos y máximos bien definidos a moderada y alta presión, respectivamente.

A presiones bajas y moderadas la solubilidad está dada por la relación entre la presión de vapor del sólido y la presión total, de modo que la curva tendrá una pendiente negativa al aumentar la presión llegando a un mínimo a partir del cuál se produce un aumento abrupto de la solubilidad como resultado de grandes cambios de densidad en la fase gaseosa con pequeños aumentos de presión. El máximo ocurre a altas densidades, cuando las fuerzas repulsivas entre soluto y solvente llegan a ser importantes; posteriores aumentos de densidad (o presión) provocan la "expulsión" del soluto de la solución.

Un sistema ampliamente estudiado que exhibe este tipo de comportamiento es el binario naftaleno-etileno, con un mínimo a aproximadamente 10 bar y un máximo cerca de 500 bar y solubilidades de naftaleno en etileno comprimido del orden del 10% a 500 bar y 45°C (Prausnitz et al., 1986). Sin embargo, la solubilidad de un sólido puro en un gas puede verse fuertemente afectada cuando el sólido se encuentra en un sistema sólido multicomponente. Kurnik et al. (1981,1982) midieron solubilidades de sólidos puros y de mezclas sólidas

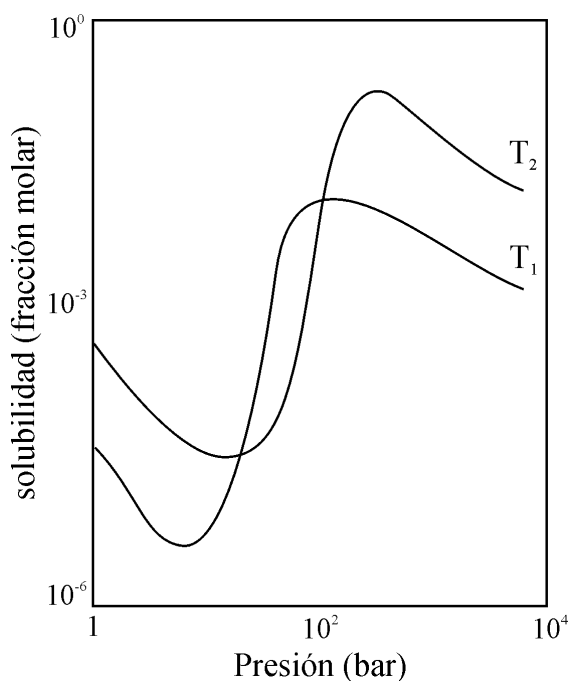


Figura 1.4

Curvas características de solubilidad en gases densos

multicomponentes en gases, encontrando que la solubilidad de un componente sólido en un sistema soluto multicomponente puede ser de un 300% superior a la del mismo componente en un sistema sólido puro, bajo las mismas condiciones operativas. Si bien este es un ejemplo extremo, debe tenerse en cuenta que en la mayoría de los casos la solubilidad de un componente es afectada por la presencia de otros componentes de la mezcla.

Es posible modelar el equilibrio entre un gas a alta presión y un sólido despreciando la solubilidad del gas en el sólido, resultando entonces una fase sólida pura en equilibrio con una fase vapor no ideal. Para el componente pesado (cpte.2) debe verificarse la igualdad de fugacidades en ambas fases: $f_2^s = f_2^v$, donde los superíndices s y v indican fase sólida y fase vapor, respectivamente. Debido a que la fase sólida es pura, su fugacidad está dada por la presión de vapor del componente puro P_2^{sat} a la temperatura T , corregida por el coeficiente de fugacidad por desviaciones del vapor saturado del comportamiento de gas ideal ($\phi_2^{sat} = f_2^{sat}/P_2^{sat}$) y por un término exponencial llamado factor de corrección de Poynting ($Poyn$) que tiene en cuenta que el sólido puro está a una presión total P diferente de su presión de saturación P_2^{sat} :

$$f_2^s = P_2^{sat} \phi_2^{sat} Poyn; \quad \text{donde :} \quad Poyn = \exp\left(\int_{P_2^{sat}}^P \frac{v_2^s}{RT} dP\right)$$

con P_2^{sat} , ϕ_2^{sat} y v_2^s medidos a la temperatura T .

En el equilibrio, igualamos esta fugacidad con la del componente puro en la fase vapor: $f_2^v = \phi_2 y_2 P$, de donde podemos despejar la solubilidad del sólido en el gas:

$$y_2 = \frac{P_2^{sat}}{P} E; \quad \text{con :} \quad E = \frac{\phi_2^{sat}}{\phi_2} Poyn$$

El factor de enriquecimiento E es una medida de la extensión en que la solubilidad de un sólido se ve afectada por la presión, es mayor que la unidad y tiende a 1 cuando la presión total P tiende a la presión de saturación del componente puro. De los tres términos que lo forman, el más importante es el coeficiente de fugacidad del sólido en la mezcla gaseosa a alta

presión φ_2 , el que puede hacerse mucho menor que uno a temperaturas cercanas a T_c , dando factores de enriquecimiento del orden de 10^3 o superiores. Para el cálculo de φ_2 puede utilizarse la ecuación del Virial, pero está limitado a presiones moderadas. A altas presiones la complejidad de las ecuaciones del Virial se incrementa sustancialmente, y una ecuación de estado como Redlich y Kwong o Peng-Robinson puede utilizarse para hallar φ_2 con muy buenos resultados (Kurnik and Reid, 1982). Sin embargo, la aplicación de ecuaciones de estado está reducida a un pequeño rango de temperatura y presión. Para evitar esta limitación, Chrastil (1982) encontró un camino alternativo para determinar solubilidades de sólidos y líquidos en gases densos, derivando una ecuación empírica que relaciona dicha solubilidad directamente con la densidad del gas. Chrastil considera que las moléculas de un soluto A se asocian con las moléculas de un gas B para formar un solvato complejo AB_k que está en equilibrio con el gas: $A+kB \leftrightarrow AB_k$, obteniendo la siguiente expresión:

$$y = \rho^k \exp\left(\frac{a}{T} + b\right)$$

donde y es la concentración del soluto en el gas en gr/litro, ρ es la densidad del gas en gr/litro, T la temperatura en K y a y b son dos constantes relacionadas, la primera con el calor de solvatación y de vaporización del soluto, y la segunda con los pesos moleculares y puntos de fusión del soluto y del solvente. Graficando datos experimentales de $(\log \rho)$ versus $(\log y)$ a dos temperaturas diferentes T_1 y T_2 , pueden determinarse las constantes a , b y k en forma directa:

$$k = 1/\text{pendiente}; \quad a = \frac{kT_1T_2 \ln I_1/I_2}{T_2 - T_1}; \quad b = -k \ln I_1 - a/T_1 = -k \ln I_2 - a/T_2$$

donde: I_1 e I_2 son las intersecciones de las isothermas con el eje de ordenadas en $y=1$.

Utilizando esta técnica, Chrastil obtuvo excelentes ajustes de la solubilidad de sistemas complejos en gases densos, tales como tripalmitín y α -tocoferol en dióxido de carbono y naftaleno en etileno, en un amplio rango de temperaturas, y presiones de hasta 300 bar. No

obstante, la ecuación de Chrastil es válida para solubilidades menores que 100-200 gr/litro de soluto; por encima de este valor la densidad de la solución difiere significativamente de la del gas puro. Por otro lado, esta ecuación no da información acerca de la solubilidad del fluido supercrítico en la fase pesada.

En extracción supercrítica, temperatura y presión tienen un marcado efecto sobre la solubilidad, en tanto que en extracción líquida, sólo la temperatura tiene un fuerte efecto sobre la solubilidad en el equilibrio. Cualquiera sea el caso, trabajando en condiciones óptimas de temperatura y presión, es posible separar un compuesto de otro (u otros) aprovechando sus diferentes solubilidades. La Figura 1.5 muestra tales diferencias para algunos productos naturales de interés, a 60°C y distintas presiones. Puede verse que, en principio, es posible separar los componentes livianos de aquellos de baja volatilidad, trabajando a presiones entre 10 y 20 MPa. De la habilidad de modelar y predecir solubilidades de equilibrio de sistemas multicomponentes dependerá el diseño de procesos de separación en condiciones óptimas.

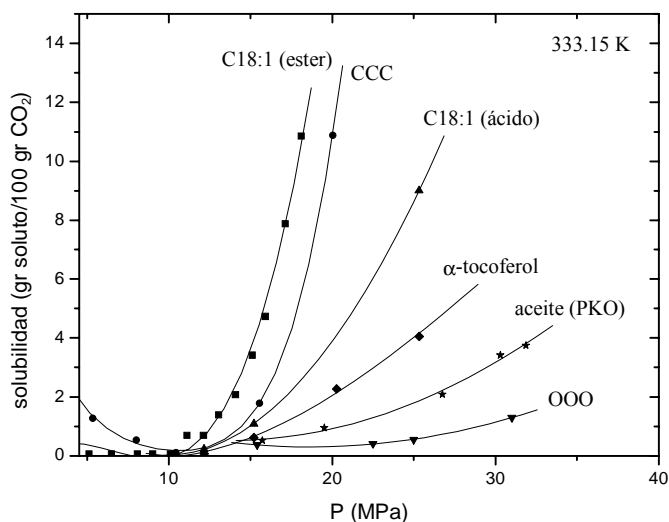


Figura 1.5

Efecto de la presión sobre la solubilidad de distintos solutos en SC-CO₂, a 60°C. Datos experimentales: ■ etil oleato, C18:1 (Bharath et al., 1989), ● tricaprilin, CCC (Bharath et al., 1993), ▲ ácido oleico, C18:1 (Chrastil, 1982), ◆ α-tocoferol (Chrastil, 1982), ★ aceite de palma, PKO (Bharath et al., 1992), ▼ trioleín, OOO (Bharath et al., 1993).

1.1.4 Cosolventes o entrainers

Un cosolvente o entrainer es un componente adicional, generalmente de volatilidad intermedia, que se agrega en pequeñas cantidades al solvente supercrítico con la finalidad de aumentar la solubilidad del soluto en la fase supercrítica, logrando así separaciones más efectivas. El incremento de solubilidad es debido al hecho de que los cosolventes son seleccionados de modo que interactúen más fuertemente con el soluto que con el solvente supercrítico, creando puente hidrógeno o fuertes interacciones dipolo-dipolo. Por ejemplo, el

factor de separación del binario hexadecanol-octadecano (relación de solubilidades del alcohol al hidrocarburo en ambas fases) puede ser aumentado significativamente si se utiliza metanol como entrainer debido a la formación de puente hidrógeno entre ambos alcoholes. Sin embargo, compuestos extremadamente polares son extraídos más eficientemente utilizando acetona como cosolvente en lugar de metanol, debido a su mayor polaridad. Esto significa que, dependiendo de la naturaleza de los solutos, un entrainer puede no sólo aumentar la solubilidad de los mismos en la fase supercrítica, sino también aumentar la selectividad de la extracción de solutos de diferente polaridad. El comportamiento del sistema analizado por Wong y Johnston (1986), confirma lo dicho anteriormente. Si bien los autores reportaron aumentos de solubilidad de un orden de magnitud cuando se agregó etanol al sistema formado por 3 esteroides y CO_2 supercrítico, el factor de separación no se vio modificado debido a la polaridad similar de los esteroides. Por otro lado, Sivik et al. (1994) lograron extraer lípidos polares agregando pequeñas concentraciones de solventes polares a dióxido supercrítico.

La Figura 1.6 muestra el efecto del agregado de un cosolvente sobre la solubilidad de aceite de palma en dióxido supercrítico. A presiones cercanas a 20 MPa, la solubilidad del aceite en dióxido de carbono aumenta casi 9 veces cuando se utiliza 10% de etanol como entrainer. Para lograr el mismo grado de extracción que con CO_2 puro, el agregado de etanol permite reducir las presiones requeridas entre un 30 a un 40%.

Ciertas consideraciones deben tenerse en cuenta cuando se agrega un cosolvente a

un fluido supercrítico. La adición del cosolvente aumenta los grados de libertad del sistema, de modo que puede formarse una segunda fase líquida. Por otro lado, el entrainer puede ser soluble en productos de la extracción, lo que requerirá un fraccionamiento posterior.

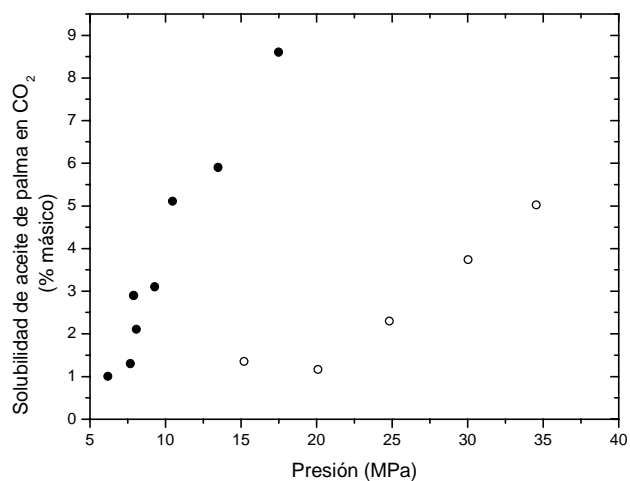


Figura 1.6

Solubilidad de aceite de palma en CO_2 en función de la presión, a 323.15 K. Datos experimentales: ○ sin entrainer (Bharath et al., 1992), ● con 10% de etanol como entrainer (Brunner et al., 1982)

1.2 Aplicaciones de fluidos supercríticos

La tecnología supercrítica surgió en Alemania, con la primer aplicación a gran escala en la industria alimenticia para descafeinización de café y té, extracción de resinas de lúpulo, y posteriores aplicaciones de menor volumen en extracción de aromas, colorantes y en la industria farmacéutica y cosmética. Actualmente existen plantas similares en los Estados Unidos, Francia e Italia; China y Corea cuentan con plantas de extracción supercrítica para obtención de productos farmacéuticos; India para extracción de especias y aromas; plantas de mediana escala en España e Inglaterra aplican cromatografía supercrítica para la obtención de nutraceuticos y en Estados Unidos opera una de las mayores plantas del mundo en fabricación de pinturas.

Existen numerosos monografías de aplicaciones de fluidos supercríticos: McHugh y Krukoni (1986), Brennecke y Eckert (1989), Rizvy (1994), Eckert, Knutson y Debenedetti (1996) , Noyori (1999), etc. son sólo algunos de ellos.

Una posible clasificación de las aplicaciones de SCFs se detalla a continuación:

1.2.1 Aplicaciones de fluidos supercríticos al procesamiento de productos naturales

- *Extracción, refinado y fraccionamiento de aceites comestibles, grasas y ceras:* La extracción se refiere a la separación de algunos solutos presentes en materiales naturales sólidos, tales como semillas, frutos o cáscaras de cítricos. El término refinado se aplica a la separación de determinados compuestos, generalmente perjudiciales, como carotenoides, fosfolípidos y ácidos grasos libres, que favorecen la oxidación y como consecuencia el enranciamiento de aceites, en tanto que el fraccionamiento permite separar selectivamente triglicéridos de cadena corta e insaturados de aceites vegetales y animales, y determinados compuestos presentes en productos naturales, generalmente de alto valor, como vitaminas, aromas y ácidos grasos poliinsaturados (PUFAs), entre otros.

La extracción de aceites por metodologías convencionales (prensado de semillas y extracción con hexano) requiere posterior refinado para remover fosfolípidos, ácidos grasos libres y productos de oxidación. El CO₂ supercrítico puede ser usado para refinar dichos aceites crudos en procesos continuos utilizando columnas multietapas con flujos a contracorriente.

Como dijimos anteriormente, una limitación en cada una de estas aplicaciones es el bajo poder solvente del dióxido de carbono, por lo que frecuentemente es requerido el agregado de cosolventes o *entrainers*, tales como propano o etanol, de modo que la separación no sólo se produce por diferencias de presiones de vapor sino también por interacciones químicas específicas. Ejemplo de esto es la separación supercrítica de ácidos grasos libres de los triglicéridos de un aceite natural, donde los coeficientes de distribución (relación de masas de soluto en la fase liviana y pesada respectivamente) se duplican cuando se utiliza etanol como entrainer (Peter S., 1996)

- *Extracción de alcaloides de matrices vegetales:* Una extensa discusión sobre descafeinización de café y té puede hallarse en Lack et al. (1993)
- *Extracción de aromas, especias y aceites esenciales* (Udaya Sankar, 1994) *y extracción de terpenos de aceites cítricos* (Budich et al., 1999)
- *Separación de compuestos valiosos:* carotenos (colorantes naturales obtenidos a partir de aceite de palma y de zanahoria), tocoferoles (antioxidantes naturales extraídos de aceites vegetales), lecitina (emulsionante natural de grasas, obtenida de aceites vegetales y animales). En general estos compuestos son obtenidos de subproductos de la extracción de aceites, provenientes de una de las etapas de refinado llamada desodorización. Los destilados desodorizados son ricos en compuestos de alto valor agregado, los que pueden ser extraídos por técnicas supercríticas.
- *Purificación de materiales :*
 1. producción de extractos libres de pesticidas: ginseng, aceites vegetales y aceites de pescado (Woerlee et al., 1994)

2. de-alcoholización de vinos y cervezas (Vázquez da Silva et al., 2000)
3. tratamiento de productos naturales para eliminación de solventes orgánicos residuales provenientes de una extracción previa con solventes líquidos, tales como hexano (Reverchon et al., 2000; Espinosa et al., 1998, 2000a; Diaz et al., 2000a).
4. obtención de productos de bajo tenor graso y bajo colesterol (Castera , 1994)
5. extracción de terpenos de aceites esenciales (Espinosa et al., 2000c, 2001a, 2001e)

En todos los casos, las impurezas son fácilmente separadas de los fluidos supercríticos por descompresión a presión atmosférica, por adsorción con carbono activado, o bien por medios mecánicos tales como el uso de membranas.

- *Producción de nutraceuticos:* Se denomina nutraceuticos a aquellos extractos que tienen aplicaciones nutritivas y medicinales, como vitaminas y antioxidantes. Es una de la aplicaciones de rápido crecimiento en el mundo; en los próximos 2 años se espera que se instalen 5 nuevas plantas nutraceuticas en Estados Unidos (Chordia y Robey, 2000)
- *Aplicaciones farmacéuticas:* Los fluidos supercríticos pueden ser usados para micronizar drogas, encapsular drogas en matrices poliméricas, fraccionar mezclas de proteínas y esterilizar organismos bacterianos. Principios activos farmacéuticos y cosméticos pueden ser obtenidos por extracción supercrítica de plantas medicinales (extracto de camomila y de ginseng) o del fraccionamiento supercrítico de aceites como ácidos grasos poliinsaturados obtenidos de aceites de pescado (Espinosa et al., 2001b, 2001d) y utilizados en el control de enfermedades coronarias. Un review sobre aplicaciones de SCFs a la separación de derivados de aceites de pescado puede hallarse en Staby y Mollerup (1993).
- *Cromatografía supercrítica:* Esta técnica permite separar compuestos de alto peso molecular y térmicamente lábiles que no pueden ser separados por cromatografía gaseosa. Los cromatógrafos supercríticos utilizan dióxido de carbono como fase móvil, modificada generalmente con 1 a 5% de solventes orgánicos polares, y cuentan con características adicionales tales como presión y densidad programadas, lo que permite un mejor control de la solubilidad. Actualmente está enfocada casi exclusivamente a la industria

farmacéutica para el procesado de relativamente pequeños volúmenes de materiales de alto valor agregado, en particular a la obtención de ácidos grasos poliinsaturados (EPA y DHA) de aceites de pescado con plantas a escala industrial en Inglaterra y España (Alkio et al., 2000)

1.2.2 Otras aplicaciones

- *Extracción de alcoholes de agua:* La extracción de alcoholes de mezclas acuosas ha sido extensamente analizada, utilizando fundamentalmente CO₂ y propano como fluidos supercríticos. Brignole et al.(1984, 1985, 1987), discute aspectos termodinámicos de mezclas alcohol-agua-solvente cuasicrítico, modelado y análisis de costos de diferentes procesos de extracción y sistemas de recuperación de solvente. Gros et al. (1997, 1998) y más recientemente Diaz et al. (2000) utilizan herramientas de optimización para diseño de procesos de extracción y selección de condiciones operativas.
- *Destrucción de residuos peligrosos en unidades de oxidación con agua supercrítica:* es un proceso que transforma residuos acuosos en subproductos tales como agua, CO₂, N₂, sales y NO₂ en pequeña cantidad. Debido a la baja constante dieléctrica del agua supercrítica, la mezcla de productos orgánicos y oxígeno forma una fase homogénea, haciendo que la oxidación sea más rápida y eficiente (conversiones mayores que el 99.99 % para tiempos de residencia en el reactor de menos de 1 minuto), y menos contaminante para el medio ambiente que la incineración convencional (Perry et al., 1999)
- *Extracción de solventes orgánicos* como hidrocarburos clorados y aromáticos de corrientes residuales de aguas industriales, con CO₂ supercrítico y propano cuasi-crítico (propano líquido en condiciones cercanas a las del punto crítico) como solventes típicos.
- *Tratamiento de materiales:* purificación y expansión de polímeros en medios supercríticos, impregnación de materiales porosos (drogas medicinales en parches, agentes desacidificantes en libros, aromas en productos alimenticios), diseño de partículas especialmente aplicado a la fabricación de pinturas y sistemas de distribución de drogas (micro y nano partículas que favorecen la distribución rápida y homogénea de

medicamentos en el cuerpo humano), secado y formación de aerogeles, desgrasado de metales, limpieza en seco y tinturas textiles, limpieza de semiconductores...

- *Fluidos supercríticos como medios de reacción:* La característica de los fluidos supercríticos de ajustar sus propiedades físicas modificando su densidad permite reducir las limitaciones de difusión de las reacciones cinéticas y separar los productos de reacción del solvente variando la temperatura y/o la presión, dando como resultado productos de alta pureza. Un clásico ejemplo es la producción a alta presión de polietileno utilizando etileno supercrítico como medio reactivo. Reacciones de hidrogenación de aceites en medios supercríticos han sido reportadas (Bertucco et al., 1997) así como también reacciones de oxidación con agua supercrítica para la destrucción de residuos peligrosos (Pongratz et al., 1994). Los parámetros de reacción pueden controlarse en forma independiente, lo que permite manipular las condiciones del proceso para lograr que la reacción se desarrolle en un medio homogéneo, siendo por lo tanto altamente selectiva. Unidades a gran escala están actualmente operando en USA para fabricación de pinturas (Perrut, 2000) combinando las ventajas de reacción y atomización en dióxido de carbono supercrítico, en tanto que inversiones de 275 millones de dólares han sido anunciadas por la DuPont para la producción de fluoropolímeros con dióxido supercrítico como medio de reacción (Chordia y Robey, 2000).
- *Diseño de partículas:* La tecnología supercrítica permite obtener partículas, aplicadas fundamentalmente en el área farmacéutica, del orden de 50 nanómetros hasta 50 micrones. Para ello, existen 3 tecnologías diferentes: expansión rápida de soluciones supercríticas (RESS), gas anti-solvente (GAS) y precipitación utilizando anti-solventes comprimidos (PAS). En el primer caso la precipitación de partículas se logra disminuyendo repentinamente el poder solvente de la fase supercrítica que contiene el soluto disuelto, en el segundo caso, el soluto que se encuentra disuelto en una fase orgánica líquida precipita al ponerse en contacto con un fluido supercrítico con el que tiene una baja afinidad y en la técnica PAS, un gas antisolvente es inyectado en condiciones super o sub-críticas. Las técnicas RESS y GAS están siendo aplicadas no sólo a la formación de partículas sino al encapsulado de drogas.

Es importante resaltar que para aplicaciones que no involucren procesamiento de productos naturales, los solventes supercríticos ensayados van más allá de los seleccionados en la Tabla 1.1. Productos que no son afectados por las altas temperaturas admiten ser tratados con solventes con temperaturas críticas elevadas, como butano, amoníaco y agua. En muchos casos no es limitante el grado de toxicidad del solvente, lo que permite utilizar benceno, tolueno, tetrahidrofurano, metanol y acetona, entre otros.

1.3 Aspectos económicos del uso de SCFs en la industria

El desarrollo de la tecnología supercrítica en la industria de procesamiento de productos naturales y el creciente aumento de sus aplicaciones en otras áreas, se debe fundamentalmente a una serie de factores enumerados a continuación:

- La producción mundial de aceites y grasas vegetales y animales, y de productos derivados, se ha incrementado en las últimas décadas, mientras que al mismo tiempo ha habido un aumento en el precio de agentes de extracción tradicionales, tales como hexano.
- En un número creciente de países, la mayoría de los solventes orgánicos están prohibidos para extracción de productos alimenticios, o bien autorizados con extremadamente bajas concentraciones residuales: inferiores a 5 ppm para hexano y a 0.01 ppm para aromáticos y derivados (regulaciones de la FDA: Food and Drug Administration, www.fda.gov).
- Los consumidores tienden a exigir productos producidos a partir de tecnologías limpias, descartando solventes orgánicos frente a solventes naturales como el CO₂.
- Los productos extraídos con fluidos supercríticos son de calidad superior a los obtenidos por extracción con solventes orgánicos, fundamentalmente porque no hay residuos de solvente en los mismos, pero también porque los materiales son procesados a temperaturas moderadas, de modo que sus propiedades no son alteradas. En el caso de extracción de condimentos y fragancias, las muestras pueden sufrir hidrólisis cuando se los somete a destilación con vapor, en tanto que sus propiedades organolépticas son

prácticamente las del material original cuando se los produce por extracción supercrítica. Similarmente, Arreola et al. (1994) reportaron que jugos cítricos procesados con SCCO₂ son de mayor calidad que los sometidos a destilación a vacío, en tanto que Eggers (1996) compara el refinado de aceites por métodos clásicos con aquellos que utilizan extracción supercrítica, concluyendo que la SCE permite la omisión de varios pasos de refinado después de la extracción con CO₂, reduciendo el consumo de álcalis y minimizando pérdidas de lípidos neutros.

- Los procesos supercríticos permiten resolver problemas ambientales tales como reducción de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y reemplazo de solventes halogenados convencionales utilizados en el desgrasado de pinturas y metales, o en limpieza y secado textil.
- A partir de tecnología supercrítica están siendo obtenidos diversos productos difíciles de extraer con solventes tradicionales (por ej. extractos de jengibre, pimienta y pimentón) y otros productos completamente innovativos, tales como los llamados sistemas de distribución de drogas, de reciente aplicación en la industria farmacéutica.

A pesar de lo expuesto anteriormente, existen otros factores, fundamentalmente económicos que se oponen a la rápida difusión de la tecnología supercrítica. Altas presiones requieren altos gastos de inversión y de operación. En la actualidad los procesos supercríticos compiten con los procesos de extracción tradicionales cuando se aplican a la obtención de productos de alto valor agregado (ácidos grasos poliinsaturados como eicosapentaenoico (EPA) y docosahexaenoico (DHA), aceites cítricos esenciales, extracto de vainilla, ginseng, etc.), o cuando se procesan grandes volúmenes de materiales como en el caso de procesamiento de café y té, lúpulo, fabricación de pinturas y tratamiento de residuos, entre otros. Sin embargo, todo es cuestión de tiempo. Las regulaciones cada vez más estrictas en relación con los efectos sobre la capa de ozono, descarga de VOCs y concentraciones residuales en el producto final para protección de consumidores y ambiente, facilitarán el desarrollo de procesos de extracción y fraccionamiento supercrítico, haciéndolos más competitivos que en la actualidad. Al respecto, recientemente la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) ha propuesto Estándares de Emisión Nacional para Contaminantes Peligrosos del Aire para

Equilibrio de fases a alta presión

2.1 Diagramas de fase de mezclas soluto - fluido supercrítico	2.1
2.1.1 Equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias	2.1
2.1.2 Inmiscibilidad líquido-líquido de mezclas binarias	2.3
2.1.3 Clasificación de sistemas binarios	2.6
2.1.3.1 <i>Diagramas de fase Tipo I</i>	2.7
2.1.3.2 <i>Diagramas de fase Tipo II</i>	2.9
2.1.3.3 <i>Diagramas de fase Tipo III</i>	2.10
2.1.3.4 <i>Diagramas de fase Tipo IV</i>	2.12
2.1.3.5 <i>Diagramas de fase Tipo V</i>	2.13
2.1.3.6 <i>Diagramas de fase Tipo VI</i>	2.14
2.1.4 Evolución del comportamiento de fases de mezclas binarias con el incremento de diferencias moleculares. Comportamiento de series homólogas.	2.14
2.1.4.1 <i>Diagramas de fase de mezclas binarias que contienen etano.</i>	2.16
2.1.4.2 <i>Diagramas de fase de mezclas binarias que contienen propano</i>	2.17
2.1.4.3 <i>Diagramas de fase de mezclas binarias que contienen dióxido de carbono.</i>	2.21
2.2 Diagramas de fase de mezclas ternarias	2.24

2.1 Diagramas de fase de mezclas soluto - fluido supercrítico

Para aplicaciones supercríticas es esencial conocer el carácter de la separación de fases y la localización de los límites de fase. En esta tesis nos interesan las aplicaciones supercríticas en las que las moléculas de soluto son generalmente mucho más grandes y complejas que las de solvente. En mezclas binarias de estas características, el comportamiento multifásico se presenta cerca del punto crítico del componente más volátil -el solvente-. Con el objetivo de describir los tipos de diagramas de fase que pueden ocurrir, comenzamos analizando el equilibrio de mezclas binarias que presentan límites de fase que van desde el simple equilibrio líquido-vapor hasta aquellos que exhiben zonas de equilibrio trifásico (líquido-líquido-vapor). La complejidad adicional introducida por la presencia de fase sólida se estudiará en la sección 2.1.4.

2.1.1 Equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias

Si consideramos una mezcla binaria (A+B) de componentes químicamente similares, tales como propano-butano, tendremos un diagrama P-T para cada composición de la mezcla, variando entre aquellos de los componentes puros -similares al de la Figura 1.2-. Una forma sencilla de construir tales diagramas de fase es graficando datos de equilibrio sobre un plano presión-composición a diferentes temperaturas, y luego llevando cada par presión-temperatura al plano P-T. Así, si los experimentos se realizan a temperaturas subcríticas, los diagramas P-x tendrán la forma indicada en la Figura 2.1a; si en cambio se realizan a temperaturas mayores que la temperatura crítica del componente más volátil, los diagramas serán como en la Figura 2.1b. En el primer caso, las curvas de puntos de rocío y burbuja se interceptan en los extremos de composición, a la presión de vapor de los componentes puros a la temperatura estudiada. En el segundo caso, uno de los componentes está supercrítico (A), de modo que la envolvente líquido-vapor no corta el eje de presiones del componente más volátil puesto que, como ya explicamos anteriormente, para un *componente puro* no puede existir equilibrio líquido-vapor por encima de su punto crítico. El punto de intersección de las curvas de puntos de rocío y de burbuja es el punto donde coexisten una fase líquida y una fase vapor con la misma composición, corresponde por tanto al *punto crítico de la mezcla binaria* (punto C en la Figura 2.1b).

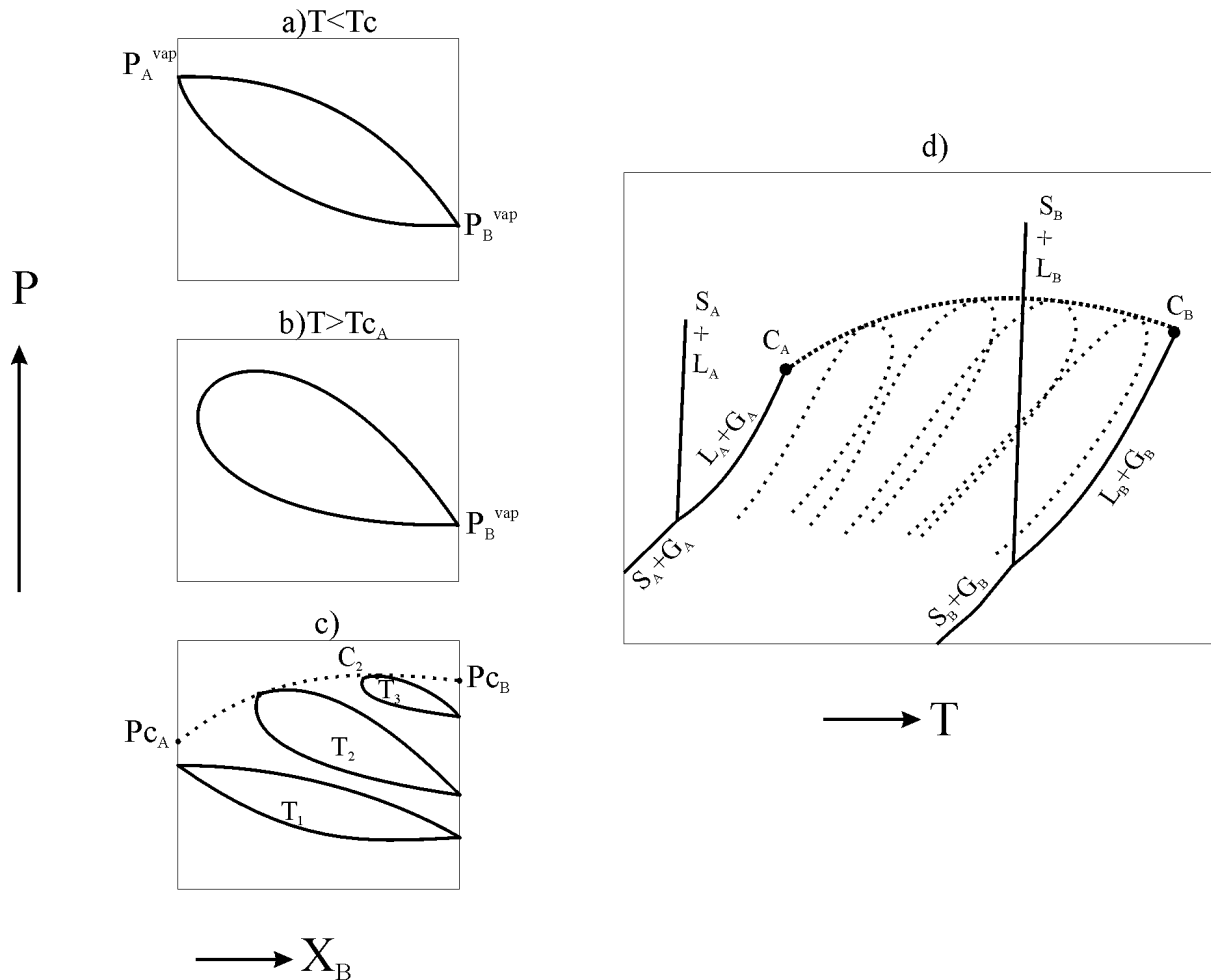


Figura 2.1
 Diagramas de fase de una mezcla binaria A+B

Tendremos una figura similar a la 2.1b para cada temperatura superior a T_{cA} y el punto crítico de la mezcla se encontrará a composiciones cada vez más cercanas a la del componente B puro (ver Figura 2.1c). Como el punto crítico de cada mezcla no necesariamente están ubicado en un extremo de la zona bifásica, puede existir líquido-vapor por encima de dicho punto -a diferencia de lo que sucede con un compuesto puro-. Si vamos nuevamente al plano PT y unimos con una línea todos los puntos críticos de la mezcla, obtendremos el *locus* crítico de una mezcla binaria de compuestos químicamente similares, como se muestra en la Figura 2.1d. El *locus crítico* se indica por medio de la curva punteada gruesa, y como dijimos, sus extremos corresponden a los puntos críticos de los componentes puros (C_A y C_B). Las líneas punteadas finas corresponden a envolventes de fase de distinta composición. Por lo tanto,

cuando se lleva a cabo una extracción de aceites *por encima* del punto crítico del solvente, existirá una mezcla de dos fases (líquida y gaseosa) parcialmente miscibles, *por debajo del punto crítico de la mezcla*.

2.1.2 Inmiscibilidad líquido-líquido de mezclas binarias

En sistemas bifásicos donde las interacciones entre los componentes son suficientemente fuertes, la fase líquida en equilibrio con la fase gaseosa se separa en dos fases líquidas de diferente composición. La descripción unívoca de esta ocurrencia en el diagrama de fases viene dada por las variables presión y temperatura asociadas con tal separación.

La presión a la que se observa la aparición (o desaparición) de una segunda fase líquida, a temperatura constante, se denomina Presión crítica de solución (CSP). Análogamente, la temperatura a la que se observa la aparición (o desaparición) de una segunda fase líquida, a presión constante, se denomina Temperatura crítica de solución (CST).

Dependiendo del sistema binario analizado y del efecto de la presión y temperatura sobre la solubilidad, la región de inmiscibilidad líquido-líquido (L-L) adquiere distintas formas, algunas de las cuáles se representan en el espacio PTx (con x: composición) en la Figura 2.2. Así, si la zona de inmiscibilidad disminuye cuando se aumenta la temperatura a presión constante (ver Figura 2.2a), habrá una temperatura máxima a la cuál *desaparece* una fase líquida. Dicha temperatura se denomina Temperatura crítica superior de solución (UCST: upper critical solution temperature). De igual manera, cuando la zona de inmiscibilidad disminuye al aumentar la presión a temperatura constante (ver Figuras 2.2a, 2.2b y 2.2d), existirá una presión máxima a la que *desaparece* la segunda fase líquida, llamada Presión crítica superior de solución (UCSP: upper critical solution pressure). Si en cambio la región de inmiscibilidad aumenta al aumentar la temperatura a presión constante (ver Figura 2.2b y 2.2c), habrá una temperatura mínima (presión mínima) donde *aparece* la segunda fase líquida, llamada Temperatura crítica inferior de solución (LCST: lower critical solution temperature). Por último, si este mismo efecto se produce al aumentar la presión a temperatura constante (ver Figura 2.2c), tendremos una región de inmiscibilidad L-L con una Presión crítica inferior de

solución (LCSP: lower critical solution pressure). Podemos resumir lo dicho como sigue:

Un sistema que presenta inmiscibilidad líquido-líquido tiene una UCST (UCSP) si la solubilidad de ambas fases líquidas aumenta al aumentar la temperatura (presión), a presión constante (temperatura constante). Por el contrario, si el efecto de la temperatura y presión sobre la región de inmiscibilidad es inverso al anterior, el sistema tendrá una LCST (LCSP).

Las Figuras 2.2d y 2.2e tienen un comportamiento más complejo respecto de las 3 primeras: en ellas un aumento de temperatura a presión constante, disminuye la solubilidad de ambas fases hasta cierta temperatura, a partir de la cual el efecto se invierte, de modo que la región de inmiscibilidad exhibe un LCST más un UCST. Este doble efecto se manifiesta también en la región de la Figura 2.2e respecto a la presión, y por tanto este sistema tiene un LCSP más un UCSP. Existen muchos otros casos posibles, los que se pueden visualizar en la Figura 2.3. En ella, los casos 1, 5, 6, 9 y 12 son las proyecciones sobre el plano PT de las Figuras 2.2 a, b, c, d y e respectivamente. La línea gruesa une todos los puntos donde se tienen CST y CSP, ya sea inferiores o superiores, y la zona sombreada indica el semiplano hacia donde se extiende la región de coexistencia líquido-líquido.

Cabe aclarar que si bien hemos presentado este tema como inmiscibilidad líquido-líquido, cuando las temperaturas y presiones son muy elevadas, las regiones descritas pueden corresponder a inmiscibilidad gas-gas. Wichterle (1977/1978) se refiere en una forma más general a la región de coexistencia f-f, significando l-l o g-g, dependiendo de la temperatura y presión del sistema.

La forma y posición de la región de coexistencia l-g están fijas en la práctica por las curvas de presiones de saturación de los componentes puros y por los valores de las constantes críticas. Por el contrario, la forma y localización de la región de coexistencia l-l depende sólo de propiedades físico-químicas del sistema, y por lo tanto son estas características las que determinan en qué parte del espacio PTx se formará una región de inmiscibilidad l-l o si tendrá lugar o no dicha zona.

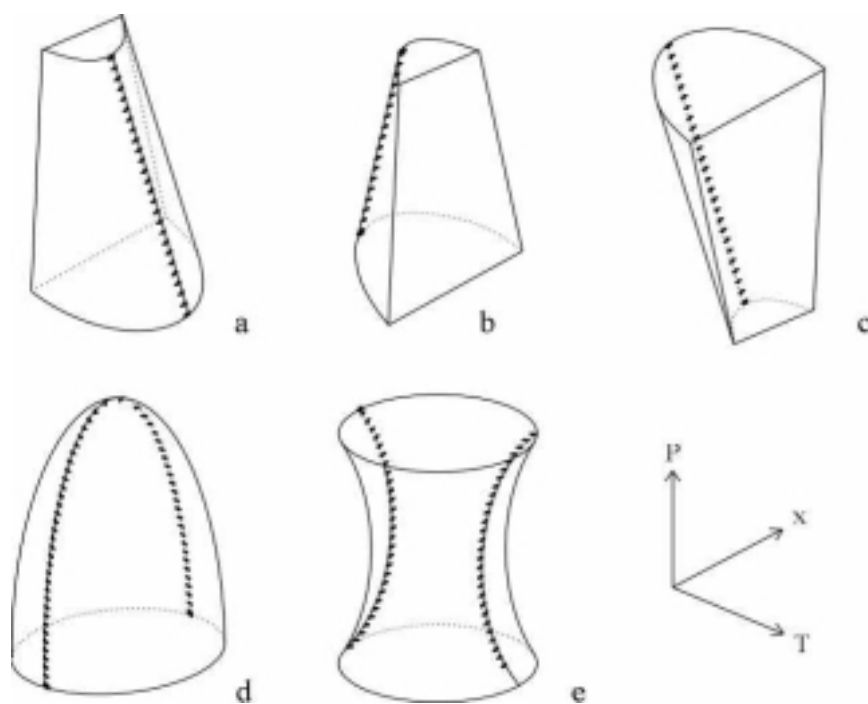


Figura 2.2
Posibles geometrías de la región de inmiscibilidad líquido-líquido

		UCSP	LCSP	UCSP + LCSP	
				UCSP > LCSP	UCSP < LCSP
UCST		1	2	3	4
		5	6	7	8
LCST		9	10	11	12
		13	14	15	
UCST+LCST	UCST > LCST				
	UCST > LCST				

Figura 2.3
Clasificación de regiones de coexistencia líquido-líquido (según Wichterle, 1977/1978)

2.1.3 Clasificación de sistemas binarios

Como vimos en los puntos anteriores, los sistemas binarios pueden presentar equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido -sin contar con equilibrios donde se encuentran presentes fases sólidas-, de modo que la geometría de equilibrios de fase es muy diversa. Sin embargo, a pesar de que existe un número incontable de diagramas de fase binarios, Scott y van Konynenburg (1970) demostraron que es posible agruparlos en 5 tipos básicos, los que además podían ser cualitativamente descriptos a partir de la ecuación de van der Waals. Rowlinson y Swinton (1982) introdujeron un sexto tipo que sólo puede ser predicho con funciones potenciales y que se presenta en sistemas que contienen agua. En la Figura 2.4 se esquematizan los 6 tipos de diagramas PT que ocurren cuando aumenta la asimetría molecular de las mezclas (diferencias de tamaño, polaridad o funcionalidad molecular); en ellos se han omitido las fases sólidas y la posibilidad de formación de azeótropos para mayor claridad.

La regla de las fases impone restricciones geométricas a sistemas multicomponentes multifásicos. De acuerdo con la regla de las fases para un sistema sin reacción química: $F=C-\pi+2$, con C: número de componentes, π : número de fases en equilibrio y F: número de propiedades *intensivas* que pueden variarse asegurando que existirán las π fases. La Tabla 2.1 muestra las características geométricas de diagramas de fase de sistemas de uno y dos componentes. Así, el equilibrio bifásico dado por una línea en un sistema monocomponente, será ahora una región en los diagramas de la Figura 2.4. En cuanto a la aplicación de la regla de las fases a puntos críticos, debe tenerse en cuenta que si bien en dichos puntos existen 2 fases en equilibrio, sus propiedades intensivas son idénticas, y por tanto se reduce el número de grados de libertad. Es así que para un componente puro es un punto ($F=0$) y para un sistema bifásico una línea ($F=1$) conocida como *locus* crítico.

Tabla 2.1 Geometría de diagramas de fase para sistemas de 1 y 2 componentes.

n° de fases en equilibrio (π)		n° de grados de libertad ($F=C-\pi+2$)	Geometría de las restricciones de fase
C=1	C=2		
-	1	3	<i>volumen</i>
1	2	2	<i>superficie</i>
2	3	1	<i>línea</i>
3	4	0	<i>punto</i>

Antes de analizar cada tipo de diagrama de la Figura 2.4 en particular, vamos a explicar características comunes a todos ellos. A excepción del tipo I, los diagramas presentan inmiscibilidad líquido-líquido; cada fase líquida de diferente composición se identifica como l_1 y l_2 y el equilibrio trifásico se indica l_1l_2g . El *locus* crítico $l=g$, representa la curva formada por todos los puntos donde coexisten una fase líquida y una gaseosa con la misma composición. Con el mismo criterio, $l_1=l_2$ corresponde a la curva formada por todos los puntos donde coexisten 2 fases líquidas con la misma composición, es decir, puntos críticos del equilibrio líquido-líquido.

Los puntos nombrados $l_1=l_2 + g$ son puntos donde coexisten 2 fases líquidas de igual composición en equilibrio con una fase gas. Esto significa que a la presión y temperatura correspondiente a estos puntos, desaparece la interfase líquido-líquido. Por otro lado, $l_1=g + l_2$ representa aquellos puntos donde coexisten una fase líquida y una gaseosa de igual composición en equilibrio con otra fase líquida, es decir, en ellos desaparece la interfase líquido-gas. En los dos casos anteriores, desaparece una de las fases líquidas. Cuando esto sucede al aumentar la temperatura, dichos puntos se conocen como Punto crítico final superior (UCEP: upper critical end point). Si por el contrario, desaparece una fase líquida con la disminución de la temperatura, estos puntos se conocen como Punto crítico final inferior (LCEP: lower critical end point). No debe confundirse la definición de punto crítico final con punto crítico de solución, los puntos UCEP y LCEP están relacionados con la desaparición de una fase líquida en *el equilibrio trifásico llg* debido a variaciones en la temperatura (y por lo tanto también de presión), ya sea que en el sistema desaparezca la interfase líquido-líquido o líquido-gas, en tanto que los puntos críticos de solución se refieren al efecto de variaciones de temperatura (CST) *-a presión constante-* sobre la *zona de inmiscibilidad l-l* o de presión (CSP) *-a temperatura constante-*.

2.1.3.1 Diagramas de fase Tipo I

Este tipo de comportamiento se discutió en profundidad al tratar el equilibrio líquido-vapor de un sistema binario (Figura 2.1d). Se presenta cuando los fluidos de la mezcla binaria tienen similar naturaleza química (por ej. propano - n-hexano) o propiedades críticas de magnitud comparable (por ej. CO₂-propano y CO₂ - n-hexano).

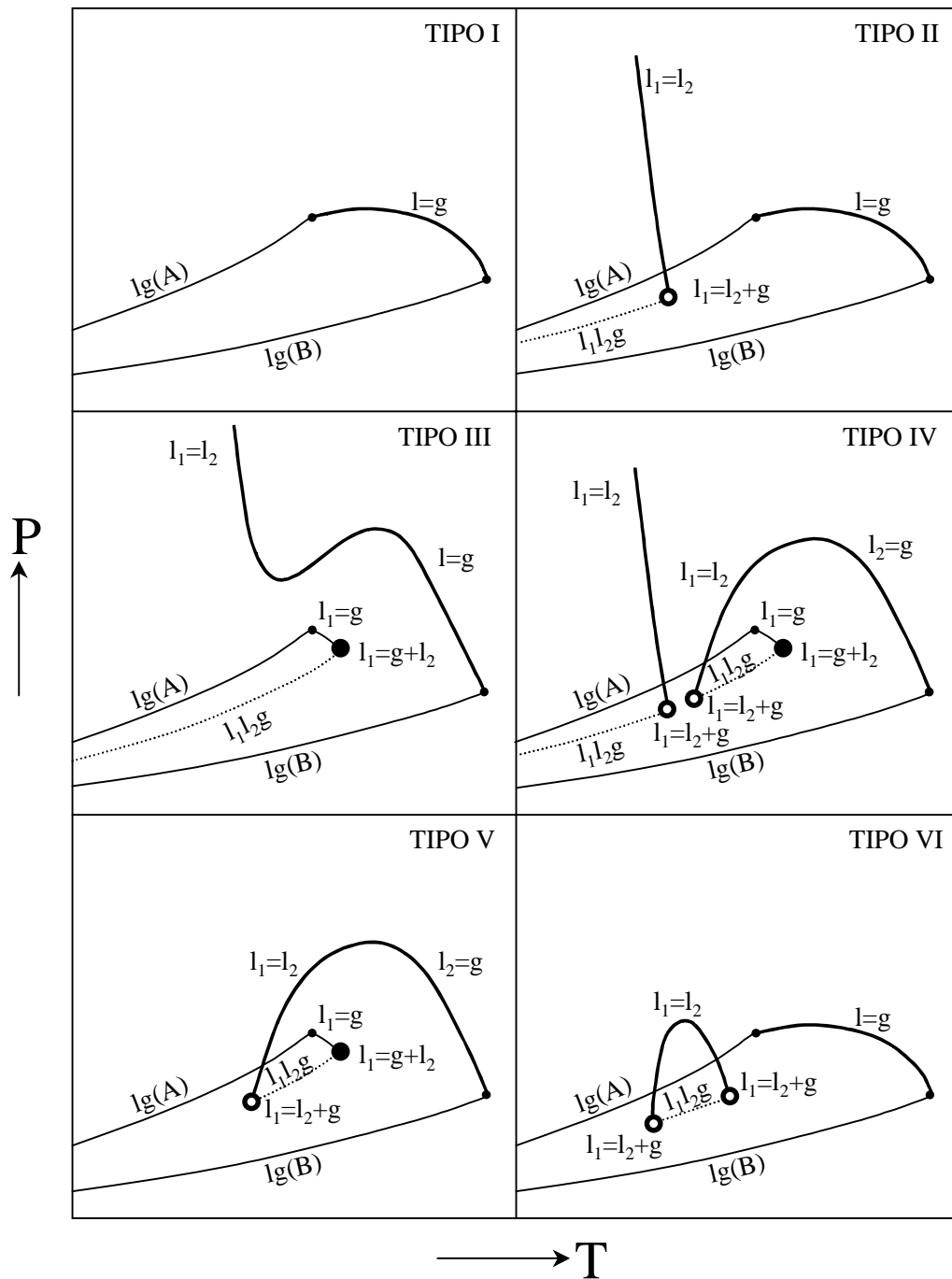


Figura 2.4

Clasificación de diagramas de fase PT de mezclas binarias (Scott y van Konynenburg, 1970)

Las principales características de los diagramas Tipo I son: continuidad del locus crítico líquido-gas y ausencia de inmiscibilidad líquido-líquido.

Si bien la línea crítica es en general cóncava, la misma puede ser casi lineal cuando los componentes de la mezcla tienen propiedades críticas muy similares (ej. tolueno-benceno) e incluso convexa cuando uno de los componentes es de naturaleza polar, como es el caso de los sistemas: etano-cloruro de hidrógeno y propano-sulfuro de hidrógeno, o en sistemas que forman azeótropos, con el binario CO₂-etano. El sistema propano - n-hexano exhibe un locus crítico cóncavo. Experimentos realizados a lo largo de la serie homóloga confirman el aumento de la concavidad de la curva crítica cuando el hexano es reemplazado sucesivamente por alcanos de mayor peso molecular, hasta que la misma se hace discontinua y el sistema se comporta según diagramas de tipo III, IV o V.

2.1.3.2 Diagramas de fase Tipo II

Las mezclas de este tipo también tienen un locus crítico líquido-vapor continuo, pero se distinguen por presentar inmiscibilidad líquido-líquido a temperaturas inferiores a la del punto crítico del componente más volátil (componente A).

La Figura 2.5 muestra proyecciones Px, Tx y PT de un sistema que se comporta como de tipo II. Los 3 diagramas están relacionados entre sí por medio de las líneas punteadas que cruzan de uno a otro. El diagrama Px muestra el comportamiento de 7 isothermas, de las cuales T₁, T₂ y T₃ exhiben equilibrio líquido - vapor (VLE) y equilibrio líquido-líquido (LLE), en tanto que a las temperaturas T₄ a T₇ existe solamente VLE. (Nótese que si consideramos un diagrama tridimensional, el eje de temperaturas será perpendicular al plano Px, de modo que al aumentar la temperatura desde T₁ a T₇, nos alejamos del plano de la hoja). Como dijimos cuando explicamos los diagramas tipo I, las isothermas que están por debajo de las temperaturas de los puntos críticos de los componentes A y B interceptan a los ejes verticales a las presiones de vapor de los componentes puros, en tanto que aquellas isothermas que se encuentran por encima del punto C_A tienen un *punto crítico de mezcla* que se acerca a C_B a mayores temperaturas. En los 3 diagramas de la Figura 2.5, la línea discontinua l=g que se extiende desde C_A hasta C_B une todos estos puntos críticos de la mezcla binaria. Analicemos la isoterma T₃, (sombreada en el diagrama Px): a bajas presiones se encuentran en equilibrio una fase líquida y una fase vapor, pero si aumentamos la presión la fase líquida se separa en dos fases líquidas de composiciones l₁ y l₂, de modo que existe *una* presión (a cada

temperatura) a la que se encuentran en equilibrio 3 fases. Uniendo todos los puntos de equilibrio trifásico y proyectando sobre el plano PT obtenemos la línea l_1l_2g .

Al aumentar la temperatura el 'domo' característico del equilibrio líquido-líquido se va haciendo más pequeño, hasta que al llegar al punto $l_1=l_2+g$, desaparece la segunda fase líquida y por la definición dada anteriormente, este punto corresponde a un UCEP. Los máximos de las zonas de inmiscibilidad líquido-líquido están unidos por la línea discontinua $l_1=l_2$ y si bien se esquematizó con pendiente negativa (ver Figura 2.2a y caso 1 de la Figura 2.3), podría también ser positiva (caso 2 de la Figura 2.3). En el primer caso, a temperaturas donde coexisten las 3 fases en equilibrio, es

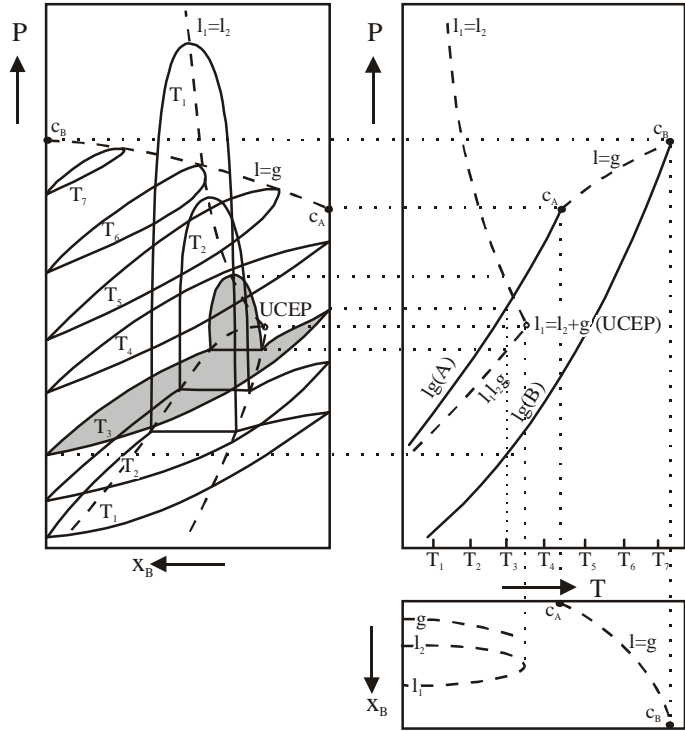


Figura 2.5
Diagrama de fases tipo II

posible lograr completa miscibilidad de las fases líquidas a muy altas presiones, en tanto que en el segundo, esto es sólo posible trabajando a temperaturas por encima del UCEP. La línea $l_1=l_2$ corresponde al locus crítico de solución (CST y CSP). La inmiscibilidad l-l disminuye al aumentar la temperatura a presión constante (UCST) y en el caso esquematizado también cuando aumenta la presión, a temperatura constante (UCSP).

El sistema n-octano - CO₂ es un ejemplo de mezclas binarias que exhiben este tipo de comportamiento de fases.

2.1.3.3 Diagramas de fase Tipo III

Cuando la inmiscibilidad líquido-líquido de la mezcla binaria es suficientemente grande, la región trifásica se presenta en condiciones muy cercanas a las del punto crítico del componente más volátil, de modo que intercepta el locus crítico $l=g$, el que se divide en dos ramas. La rama que comienza en el punto crítico del componente menos volátil se une a la

línea $l_1=l_2$ a presiones altas (o como dijimos anteriormente $f=f$), en tanto que la que nace en el punto crítico del componente más volátil se intercepta con la línea trifásica en el punto $l_1=g+l_2$ que por definición corresponde a un UCEP. Por lo tanto:

Los diagramas tipo III se caracterizan por resultar de la intersección de regiones de coexistencia de fases y por presentar un locus crítico de mezcla que partiendo del punto crítico del componente menos volátil diverge hacia la zona de altas presiones con una transición continua de propiedades de l-g a aquellas de tipo l-l (o f-f)

El diagrama Px de la Figura 2.6 muestra el comportamiento de la zona de inmiscibilidad líquido-líquido a distintas temperaturas. Nuevamente la línea crítica $l_1=l_2$ representa el locus de UCST y UCSP. En este diagrama puede observarse que aumentos de temperatura a partir de C_B , modifican la forma de la región bifásica, con una clara transición gradual de las típicas formas de equilibrio l-g (*formas de pescado*) a aquellas con un *domo* característico del equilibrio l-l. El locus crítico continuo se extiende en todos los casos desde el punto crítico del componente menos volátil (B) hasta la zona de altas presiones. Sin embargo, su forma puede ser muy variada, pudiendo presentarse a temperaturas muy superiores a la del punto crítico C_B , como lo muestra la curva 5 de la Figura 2.7 correspondiente al sistema helio-amoníaco. El locus crítico de la figura cambia de 1 a 5 al aumentar las diferencias entre los componentes.

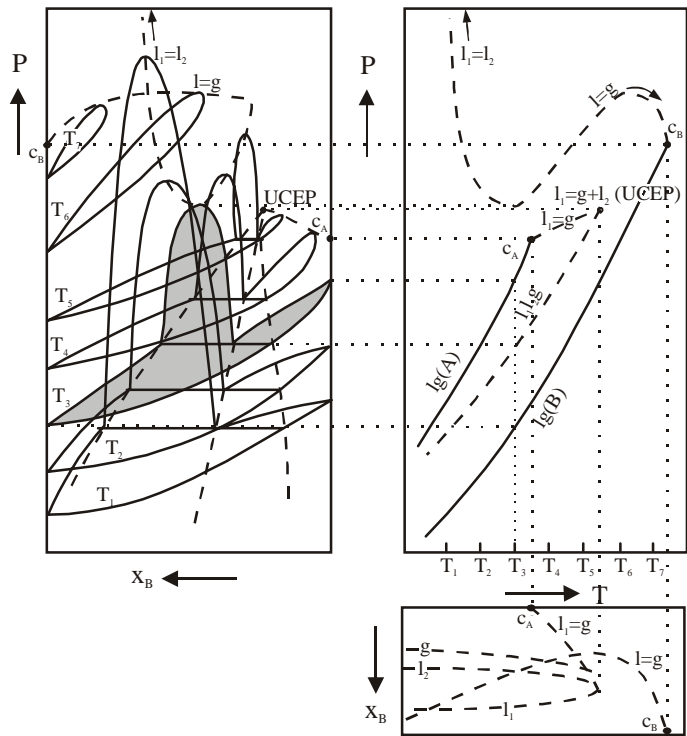


Figura 2.6

Diagrama de fases tipo III

Este comportamiento puede observarse, por ejemplo, en mezclas binarias entre dióxido de carbono y los siguientes compuestos: n-hexadecano (curva 1), 2-5 hexanodiol (curva 2), escualane (curva 3) y agua (curva 4).

2.1.3.4 Diagramas de fase Tipo IV

Cuando el locus crítico del diagrama tipo III se curva lo suficiente como para interceptar la línea de equilibrio trifásico l_1l_2g , se obtiene un diagrama de fases tipo IV, con tres curvas críticas: $l_1=g$, $l_2=g$ y $l_1=l_2$ (Figura 2.4).

Los diagramas tipo IV resultan también de la intersección de regiones de coexistencia de fases y se caracterizan por presentar un locus crítico de mezcla que partiendo del punto crítico del componente menos volátil converge hacia la línea de equilibrio trifásico con una transición continua de propiedades de l-g a l-l, separando dicha línea en dos ramas.

A bajas temperaturas el sistema presenta equilibrio líquido-líquido, que desaparece en el punto $l_1=l_2 + g$, donde las dos fases líquidas se hacen idénticas en presencia de una fase vapor. Este punto corresponde a un UCEP. Sin embargo, a mayor temperatura existe otro punto $l_1=l_2 + g$ donde aparece una segunda fase líquida (LCEP), a partir del cual se extiende el equilibrio trifásico que termina en el punto $l_1=g + l_2$, donde una de las fases líquidas se hace idéntica a la fase vapor, en presencia de otra fase líquida. Tendremos entonces un segundo punto crítico final superior (UCEP). La rama a baja temperatura del equilibrio l_1l_2g es equivalente al que se manifiesta en diagramas tipo II (ver Figura 2.4), con un locus crítico $l_1=l_2$ terminando en un UCEP, de modo que el comportamiento de la zona de inmiscibilidad l-l puede analizarse en el diagrama Px de la Figura 2.5. El resto del diagrama es equivalente al que se presenta en sistemas de tipo V, y por tanto las proyecciones Px y Tx se analizarán en la sección siguiente. Un ejemplo de sistemas pertenecientes al tipo IV es el binario n-tridecano - CO_2 .

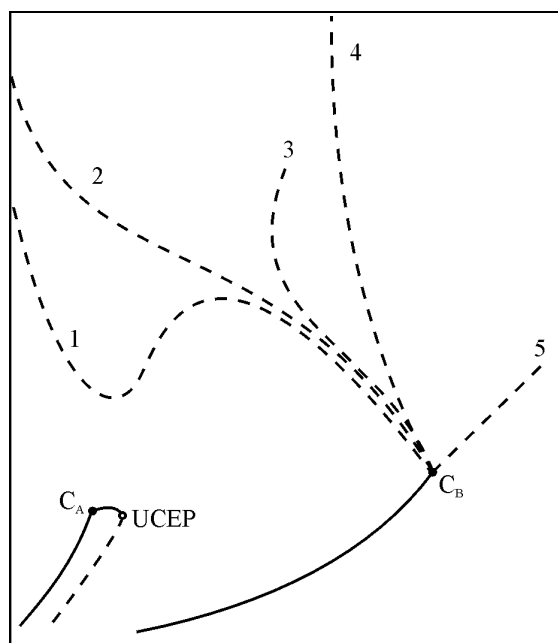


Figura 2.7
Diferentes locos críticos presentes en sistemas Tipo III

2.1.3.5 Diagramas de fase Tipo V

Los sistemas de tipo V son en realidad, sistemas de tipo IV con el UCEP de baja temperatura oculto, debido a la presencia de una fase sólida.

Esto significa que diagramas tipo IV son difíciles de obtener experimentalmente, puesto que se produce solidificación por debajo del LCEP, e incluso por encima de éste.

La Figura 2.8 muestra las proyecciones Px, Tx y PT para el sistema binario AB de tipo V. Como en el caso anterior, el locus crítico que nace en el punto crítico C_B cambia en forma continua de $l=g$ a $l_1=l_2$, lo que puede verse claramente en la proyección Px observando el cambio gradual de zonas de equilibrio líquido-vapor con su forma alargada típica, a regiones que presentan el 'domo' característico del equilibrio líquido-líquido.

Las mezclas de alcanos exhiben comportamientos de fase tipo V a partir de un cierto número de carbonos: por ejemplo en mezclas con metano el primer hidrocarburo que presenta inmiscibilidad l-l es el n-hexano, en tanto que con etano la inmiscibilidad se presenta con n-nonadecano. Para este binario, la separación entre el UCEP y el LCEP es sólo de 1.2 K, pero dicha separación aumenta con el número de carbonos del segundo componente. Los diagramas de fase de los sistemas binarios triglicérido + propano pertenecen a este tipo.

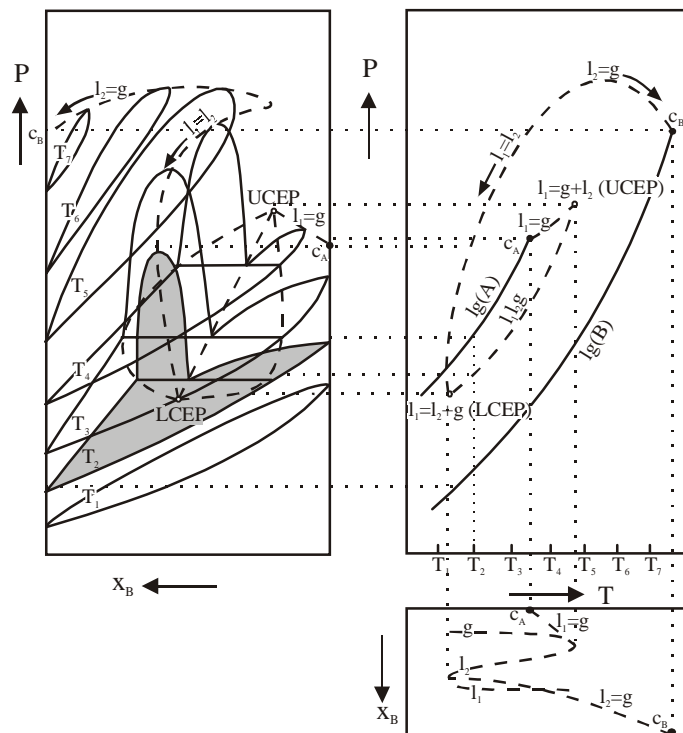


Figura 2.8
Diagrama de fases tipo V

2.1.3.6 Diagramas de fase Tipo VI

Cuando los componentes de un sistema binario exhiben algún grado de asociación debida a la formación de puente hidrógeno, aparece una zona de coexistencia líquido-líquido con un locus crítico que nace en un LCEP y termina en un UCEP. En ambos puntos las fases líquidas se hacen idénticas en presencia de una fase gas, es decir, desaparece la interfase líquido-líquido. La zona de inmiscibilidad l-l tiene la forma correspondiente a la de la Figura 2.2d (tipo 9 de acuerdo a la Figura 2.3), con un $UCST > LCST$. El locus crítico l=g es similar al que se presenta en diagramas de tipo I, y debido a que la región de miscibilidad limitada no interfiere con el mismo, éste permanece invariable a lo largo de todas las presiones y temperaturas.

2.1.4 Evolución del comportamiento de fases de mezclas binarias con el incremento de diferencias moleculares. Comportamiento de series homólogas.

El estudio de una serie de sistemas homólogos variando solamente el componente más pesado, permite observar cambios sistemáticos en el comportamiento de equilibrio de fases, relacionados no sólo con la modificación de un tipo de equilibrio en otro sino también con la aparición de fase sólida. Debido a que estamos tratando con fenómenos en la región cercana al punto crítico del componente más volátil, son de interés las modificaciones de las líneas críticas en esta zona. En sistemas binarios que presentan diagramas de equilibrio Tipo I, la fase sólida se presenta a temperaturas bajas, sin afectar el comportamiento de fases; sin embargo, en aquellos donde ocurre inmiscibilidad l-l, la línea trifásica $s_B l_2 g$ puede interceptarse con la línea de equilibrio $l_1 l_2 g$, causando grandes modificaciones en los diagramas de fase de la Figura 2.4. En la Figura 2.9a (Tipo V), el punto triple (indicado con un triángulo en las figuras) del componente más pesado (B) se presenta a una temperatura por debajo de aquella correspondiente al LCEP, de modo que el equilibrio $l_1 l_2 g$ -que ocurre entre el LCEP y el UCEP-, no se ve alterado por la presencia de la fase sólida. No obstante, un aumento en el peso molecular del componente B hace aumentar su punto de fusión, y el punto triple se desplaza haciendo que la línea $s_B l_2 g$ intercepte la línea trifásica $l_1 l_2 g$. Dicha línea se extiende entonces desde el punto Q (quadruple point o punto donde coexisten 4 fases en

equilibrio: en este caso $s+l_1+l_2+g$) hasta el UCEP (Figura 2.9b). Si el componente B tiene un punto triple aún mayor, la inmiscibilidad l-l desaparece y el locus crítico $l=g$ se divide en dos tramos, como se muestra en la Figura 2.9c. Por las características de la Figura 2.9a, no puede distinguirse si corresponde en la clasificación de Van Konynenburg y Scott (ver Figura 2.4) a sistemas Tipo V o Tipo IV (donde el locus crítico $l_1=l_2$ queda oculto por la aparición de la fase sólida). Lo mismo ocurre con las Figuras 2.9b y c, las que pueden corresponder a equilibrios de fase Tipo III o Tipo V.

De aquí en adelante nombraremos a los diagramas de las Figuras 2.9a, b y c como Tipo V, Tipo V' y Tipo V'', respectivamente.

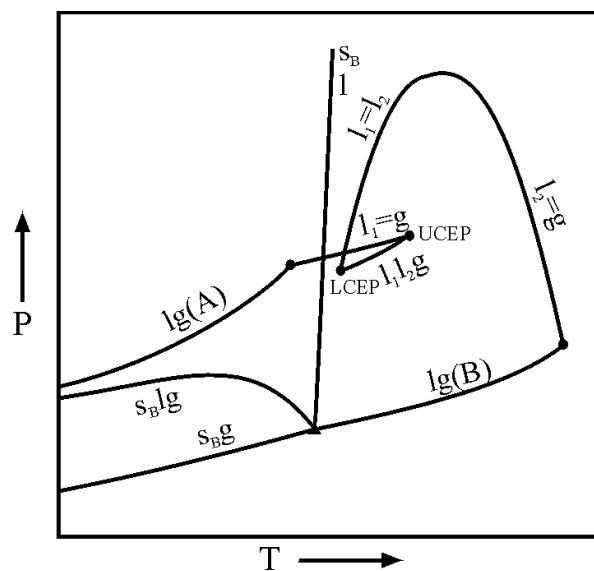


Figura 2.9a

Diagrama de fases tipo V, en presencia de fase sólida

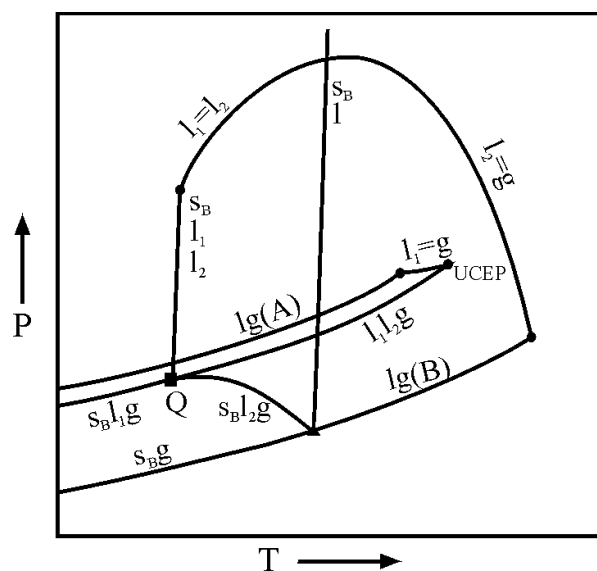


Figura 2.9b

Diagrama de fases Tipo V'

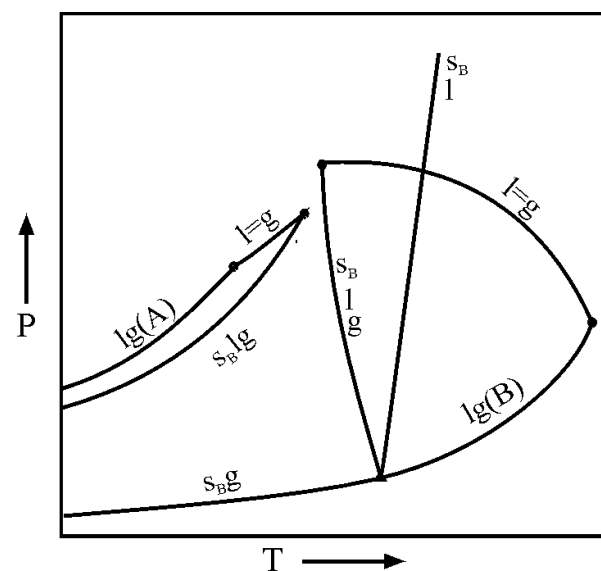


Figura 2.9c

Diagrama de fases Tipo V''

La inmiscibilidad líquido-líquido aparece con n-hexano cuando el solvente es metano y con alcanos de mayor peso molecular para mezclas con etano y propano. A pesar de estas

diferencias, el comportamiento es similar para los tres solventes. En mezclas de alcanos con dióxido de carbono, en cambio, los binarios presentan diagramas tipo II y IV que no están presentes en mezclas de alcanos. La Tabla 2.2 muestra la evolución de diagramas de fase para mezclas binarias de alcanos no-volátiles con alcanos volátiles y CO₂.

2.1.4.1 Diagramas de fase de mezclas binarias que contienen etano

Etano-parafinas:

Puede verse en la Tabla 2.2 que hasta n-heptadecano las mezclas con etano pertenecen a sistemas Tipo I. La inmiscibilidad líquido-líquido comienza con el sistema C2-C18, para el cual se determinó un rango de temperaturas del comportamiento trifásico de apenas 0.16 K! (Specovius et al., 1981). La longitud del locus llg aumenta hasta 9.35 K para C23 (Estrera y Luks, 1987) y es interceptado por el punto Q en los sistemas con n-tetracosano y n-pentacosano (comportamiento correspondiente a sistemas Tipo V'), de modo que la línea trifásica se extiende entre dicho punto cuádruple y el UCEP (Estrera y Luks, 1987; Peters et al., 1987a, 1987b). Desde C26 en adelante las mezclas con etano se comportan como de Tipo V'' (Peters et al., 1986), con un locus crítico l=g separado en dos secciones (Figura 2.9c). En la Tabla 2.3 se indican los valores numéricos de presión y temperatura reportados en la literatura, para los puntos Q, LCEP y UCEP, según correspondan a diagramas Tipo V o V'.

Tabla 2.2 Evolución del comportamiento de series homólogas de n-alcanos con parafinas pequeñas y dióxido de carbono

n-alcanos +	Tipo I	Tipo II	Tipo IV	Tipo V	Tipo V'	Tipo V''
Metano	hasta C5			C6	C7	C8, C60
Etano	hasta C17			C18-C23	C24-C25	C26, C28
Propano	hasta C29			C30-C50	C60	
CO₂	hasta C6	C7-C12	C13		C14-C21	C22, C28, C32

Tabla 2.3 Puntos característicos del locus crítico líquido-líquido-vapor para mezclas etano + n-parafinas.

Clasificación	número de carbonos	Punto Q		LCEP		UCEP		Ref.
		$(s + l_1 + l_2 + g)$		$(l_1 = l_2 + g)$		$(l_1 = g + l_2)$		
		T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	
Tipo V	18			312.29	55.11	312.45	55.31	<i>a</i>
Tipo V	19			309.75	52.51	310.93	53.90	<i>b</i>
				309.49	52.11	310.78	53.63	<i>a</i>
Tipo V	20			306.89	49.53	309.78	52.87	<i>b</i>
				306.69	49.27	309.62	52.60	<i>a</i>
Tipo V	22			300.72	43.88	307.98	51.45	<i>e</i>
				301.46	44.55	308.21	51.48	<i>d</i>
				301.76	44.56	307.94	50.94	<i>c</i>
Tipo V	23			298.15	41.39	307.50	50.67	<i>d</i>
Tipo V'	24	301.71	44.75			307.14	50.34	<i>d</i>
		301.50	44.60			307.02	50.20	<i>f</i>
		299.15	42.77			307.09	50.23	<i>g</i>
Tipo V'	25	303.76	46.70			306.35	49.42	<i>h</i>

^aSpecovius et al., 1981; ^bKohn et al., 1966; ^cRodrigues et al., 1967; ^dEstrera et al., 1987; ^ePeters et al., 1988; ^fPeters et al., 1987b; ^gPatel, A.D., 1966; ^hPeters et al., 1987a.

Etano-aromáticos:

Miller y Luks (1989) reportan comportamientos de fase Tipo V para mezclas de etano con n-alquilbencenos de número de carbonos entre 15 y 20, en tanto que para mayor número de carbonos, White et al. (1992) reportan Tipo V'. Para mezclas de etano-poliaromáticos, se ha encontrado comportamiento Tipo V'' con bifenilo y naftaleno (McHugh et al., 1984).

2.1.4.2 Diagramas de fase de mezclas binarias que contienen propano

Propano-parafinas:

El equilibrio de fases de parafinas con propano es similar al reportado con etano o metano, cambiando de Tipo I a V y V' a medida que aumenta el número de carbonos del alcano no-volátil. En mezclas con metano, el alcano más grande que todavía muestra comportamiento

Tipo I es el pentano; en mezclas con etano, el heptadecano; y en mezclas con propano, el nonacosano (ver Tabla 2.2). El sistema propano-tricosano (n-C30) es el primero de la serie que presenta un locus trifásico *llg* que se extiende desde el LCEP hasta el UCEP, como se vio en la Figura 2.9a. La Tabla 2.4, se ha reportado comportamiento Tipo V hasta n-C50 (Peters et al., 1989). Para el sistema propano-hexacontano (n-C60), el UCEP todavía existe, pero el LCEP queda oculto debido a la ocurrencia de hexacontano sólido, de modo que el locus trifásico se extiende desde el punto cuádruple Q hasta el UCEP.

En las Tablas 2.3 y 2.4 se observa una disminución de la temperatura y presión del LCEP y del UCEP para alcanos de mayor peso molecular, así como también un aumento en la diferencia de temperaturas entre los puntos finales del locus *llg*. Esto puede verse fácilmente en la Figura 2.10 (Peters, 1994), en la que se grafican simultáneamente los puntos críticos de n-alcanos con etano y propano. En esta figura se indica el punto donde el LCEP coincide con el UCEP del locus *llg*, es decir, donde 3 fases llegan a ser idénticas ($l_1=l_2=g$). Este punto se denomina punto tricrítico (tricritical point: TP). Como explica en detalle Peters (1994), de acuerdo a la regla de las fases el mínimo número de componentes para que ocurra un punto tricrítico es tres; consecuentemente, en mezclas binarias de alcanos volátiles y no-volátiles un punto TP no ocurrirá en un número entero de carbonos del componente más pesado, y el mismo es deducido teóricamente. Así, Peters (1994) reporta tricriticalidad en mezclas binarias con metano, etano y propano, para solutos con un número de carbonos aproximado a 6, 18 y 30, respectivamente.

La tricriticalidad puede observarse experimentalmente en mezclas de 3 o más componentes. Al respecto, de Swaan Arons (1989) analiza su experiencia con el sistema etano - n-heptadecano - n-octadecano, y lo describe como un fenómeno fascinante en el que dos interfases desaparecen casi al mismo tiempo.

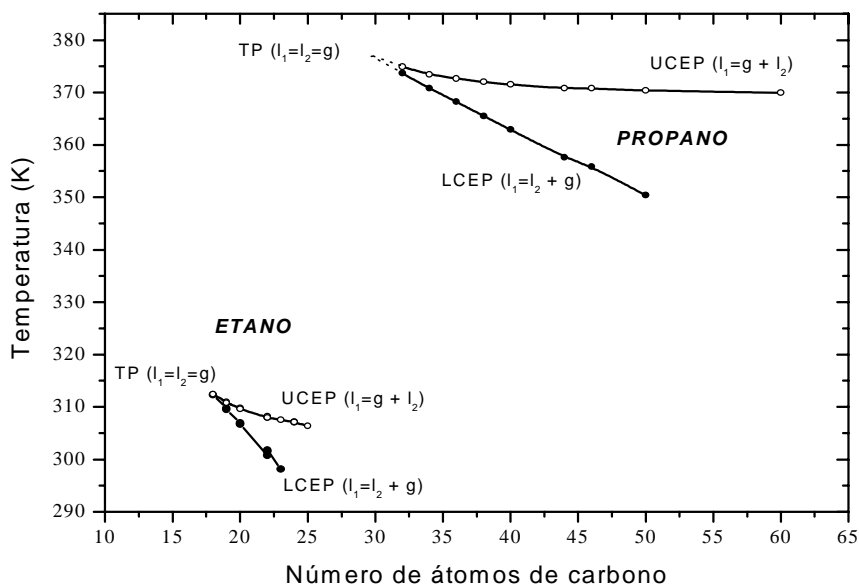
Propano-aromáticos:

El comportamiento de fases de propano cuasi-crítico con hidrocarburos poliaromáticos, tales como naftaleno y bifenilo, es diferente de aquel entre propano y n-alcanos, y similar al presentado por binarios n-alcanos con dióxido de carbono. El propano muestra diagramas de fase Tipo I y V (con sus variantes V' y V'') con parafinas, en tanto que con poliaromáticos presenta diagramas de fase Tipo II, III y IV, y la inmiscibilidad limitada ocurre en un número de carbonos mucho más bajo que con alcanos (Peters et al., 1989).

Tabla 2.4 Puntos característicos del locus crítico líquido-líquido-vapor para mezclas propano + n-parafinas

Clasificación	número de carbonos	Punto Q		LCEP		UCEP		Ref.
		(s+l ₁ +l ₂ +g)		(l ₁ =l ₂ +g)		(l ₁ =g+l ₂)		
		T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	
Tipo V	32			373.66	44.79	374.90	45.69	a
Tipo V	34			370.80	42.71	373.44	44.91	a, b
Tipo V	36			368.24	40.82	372.64	44.32	a
Tipo V	38			365.52	38.91	372.00	43.83	a
Tipo V	40			362.92	37.10	371.52	43.50	a
Tipo V	44			357.63	33.80	370.80	43.13	a
Tipo V	46			355.85	32.78	370.81	43.14	a
Tipo V	50			350.40	29.58	370.33	42.80	a
Tipo V'	60	352.00	30.5			369.95	42.75	c

^aPeters et al., 1989; ^bPeters et al., 1992; ^cPeters et al., 1993

**Figura 2.10**

Comparación del comportamiento trifásico llg de mezclas binarias de n-alcenos con etano y propano como solventes cuasi-críticos (figura reproducida de Peters et al., 1994). Los símbolos corresponden a datos experimentales reportados en las Tablas 2.3 y 2.4. TP: punto tricrítico.

Propano-triglicéridos:

Los primeros estudios realizados sobre el comportamiento de fases con propano líquido fueron llevados a cabo por Hixson y colaboradores en los años 40.

Estos sistemas binarios (propano-triglicéridos) y pseudo-binarios (propano-aceites) presentan diagramas de fase Tipo V, con una zona trifásica limitada por un LCEP y un UCEP. Los valores de temperatura y presión correspondientes a estos puntos característicos se indican en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5 Puntos finales del locus crítico líquido-líquido-vapor para mezclas propano + triglicérido y propano + aceite

Clasificación	Símbolo [número de carbonos]	LCEP		UCEP		Referencias
		(I ₁ =I ₂ + g)		(I ₁ =g + I ₂)		
		T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	
Tipo V	CCC [27]	373.65	n.r.	n.r.	n.r.	Hixson et al., 1942
Tipo V	LLL [39]	360.55	35.37	n.r.	n.r.	Bogash et al., 1949
Tipo V	MMM [45]	352.55	30.68	n.r.	n.r.	Bogash et al., 1949
Tipo V	PPP [51]	346.65	n.r.	n.r.	n.r.	Hixson et al., 1942
		348.99	28.76	370.31	42.58	Coorens et al., 1988
Tipo V	SSS [57]	342.35	n.r.	n.r.	n.r.	Hixson et al., 1942
		341.07	24.8	370.04	42.63	Straver et al., 1998a
Tipo V	OOO [57]	n.r.	n.r.	370.07	43.51	Straver et al., 1998b
Tipo V	Aceite de palma	343.17	25.77	370.04	42.84	Straver et al., 1998b
Tipo V	Aceite de algodón	339.35	n.r.	n.r.	n.r.	Hixson et al., 1942

n.r.: datos no reportados

CCC: tricaprilín, LLL: trilaurín, MMM: trimiristín, PPP: tripalmitín, SSS: triestearín, OOO: triolefín.

Bogash y Hixson (1949) correlacionan linealmente las temperaturas críticas de solución respecto al peso molecular de los triglicéridos (TAGs): tricaprilín (CCC), trilaurín (LLL), trimiristín (MMM), tripalmitín (PPP) y triestearín (SSS). Más recientemente, Peters (1994)

presenta una correlación similar respecto al número de carbonos, mostrando que existe una única funcionalidad para propano-alcanos y propano-TAGs con átomos de carbono mayores de 50. La Figura 2.11 presenta ambos conjuntos de datos sobre un mismo gráfico. Puede verse que ambas correlaciones no coinciden, lo que podría justificarse si tenemos en cuenta que un triglicérido tal como PPP tiene una componente parafínica de 45 átomos de carbono frente a sólo 6 del grupo triéster ((CH₃-COO)₃), de modo que se comporta prácticamente como un alcano. Sin embargo, a medida que la cadena parafínica de los triglicéridos disminuye, la correlación para TAGs se aparta de aquella para alcanos del mismo número de carbonos.

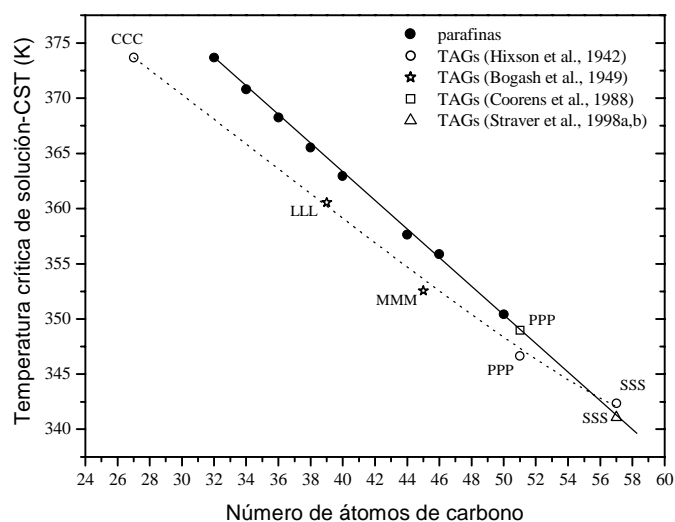


Figura 2.11
Temperaturas correspondientes a LCEP de sistemas binarios con propano como solvente cuasi-crítico.

2.1.4.3 Diagramas de fase de mezclas binarias que contienen dióxido de carbono

CO₂-parafinas:

Los primeros trabajos enfocados sobre los patrones del locus crítico en mezclas de dióxido de carbono y series homólogas de n-alcanos fueron llevados a cabo por Schneider (1968). El comportamiento de fases de sistemas binarios CO₂ - n-alcanos difiere respecto del visto anteriormente para alcanos livianos con n-alcanos. Como se indica en la Tabla 2.2, la inmiscibilidad II se presenta a partir de n-heptano, con diagramas de fase Tipo II. Como en los casos analizados en los puntos anteriores, el locus *llg* se incrementa en tamaño a medida que

aumenta el número de carbonos. Hottovy et al. (1981) estudiaron el comportamiento de la línea llg de los binarios $\text{CO}_2 + n$ -dodecano, n -tridecano, n -tetradecano y n -pentadecano, determinando que existe una transición en la naturaleza del locus crítico llg entre C13 y C14, y que la mayor longitud de la línea trifásica llg ocurre para tetradecano, siendo ésta de 42.05 K. En la Figura 2.12 (Peters, 1994) se muestran los locus críticos correspondientes a las LCEP y UCEP, junto con los dos puntos característicos de sistemas con CO_2 : el punto tricrítico (TP) y el llamado doble punto crítico final (DCEP, doble critical end point), que se produce en sistemas Tipo IV por superposición del LCEP con el UCEP a menor temperatura. Sobre la misma figura puede verse la transformación de diagramas de fase que ocurre al aumentar el número de átomos de carbono del n -alcano. Cuando el hidrocarburo cambia de n -dodecano (C12) a n -tridecano (C13), aparece un segundo locus llg, correspondiente a sistemas Tipo IV. Ambos locus críticos se fusionan en una única rama para alcanos que van desde n -tetradecano (C14) a n -heneicosano (C21), siendo

interceptada por el punto cuádruple (Q), característico de diagramas Tipo V'. Debido a que la temperatura del punto Q se incrementa con el número de carbonos de la parafina, la longitud de la línea trifásica llg que se extiende desde el UCEP hasta el punto Q como límite inferior, resulta cada vez más pequeña, siendo de sólo 3 K para el binario CO_2+n -heneicosano (Fall et al., 1985). A partir de n -docosano (C22) en adelante, la temperatura del punto triple de las parafinas llega a ser

suficientemente alta como para presentar un punto Q por encima del UCEP (Tipo V"). Fall y Luks (1984) encontraron este tipo de comportamiento en los binarios CO_2+n -docosano, y CO_2+n -dotriacontano (C32). La Tabla 2.6 contiene los valores numéricos de temperatura y presión de los puntos finales con los que se construyó la Figura 2.12.

CO₂-aromáticos:

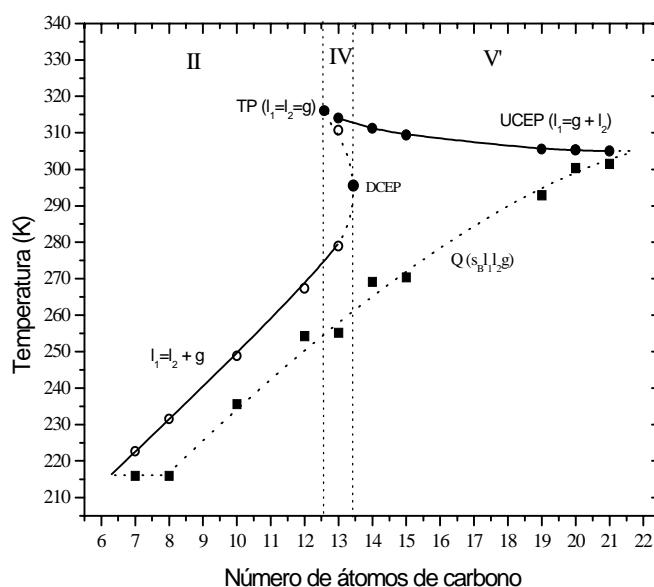


Figura 2.12
Evolución de puntos finales y comportamientos de fase en sistemas binarios CO_2 – alcanos normales (figura reproducida de Peters, 1994).

Las mezclas CO₂+n-alquilbenceno parecen tener el mismo patrón llg que el de la serie CO₂+n-parafinas. Mezclas binarias de CO₂ con alquilbencenos de C10 a C12 corresponden a sistemas Tipo II con un locus crítico llg que se extiende entre el punto Q y el UCEP. Dicho locus crece al aumentar el número de carbonos y se separa en dos ramas para C13 (Fall et al., 1986). A partir de C14 y hasta C21 exhiben comportamiento Tipo V' con CO₂ (Fall et al., 1986; White et al., 1992). En cuanto a los sistemas CO₂-poliaromáticos, diagramas de fase Tipo V'' han sido encontrados para naftaleno y bifenilo (McHugh et al., 1984; Cheong et al., 1986) y para CO₂-fenantreno (Zhang et al., 1988).

Tabla 2.6 Puntos finales del locus crítico líquido-líquido-vapor para mezclas CO₂ + n-parafinas.

Clasificación	número de carbonos	Punto Q		UCEP		LCEP		UCEP		Ref.
		$(s+l_1+l_2+g)$		$(l_1=l_2+g)$		$(l_1=l_2+g)$		$(l_1=g+l_2)$		
		T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	
Tipo II	7	215.94	4.76	222.6	6.48					<i>a</i>
Tipo II	8	215.99	5.07	231.49	9.22					<i>b</i>
Tipo II	10	235.65	10.58	248.74	16.37					<i>c</i>
Tipo II	12	254.28	20.06	267.31	28.82					<i>d</i>
Tipo IV	13	255.16	20.76	278.95	39.33					<i>d</i>
						310.75	81.14	314.01	87.16	<i>e</i>
Tipo V'	14	269.10	30.82					311.15	82.60	<i>d</i>
Tipo V'	15	270.40	31.94					309.41	80.22	<i>d</i>
Tipo V'	19	292.88	56.68					305.49	75.78	<i>f</i>
Tipo V'	20	300.40	67.48					305.30	75.49	<i>g</i>
		300.33	67.34					305.24	75.40	<i>f</i>
Tipo V'	21	301.51	69.34					304.97	74.99	<i>f</i>

^a Im et al., 1971; ^b Hottovy et al., 1982; ^c Kulkarni et al., 1974; ^d Hottovy et al., 1981; ^e Fall y Luks, 1985; ^f Fall et al., 1985; ^g Huie et al., 1973.

CO₂-triglicéridos:

Como vimos cuando analizamos el equilibrio de fases entre triglicéridos y propano, podemos asumir que el comportamiento de triglicéridos con dióxido de carbono será similar al

estudiado en el punto anterior para CO₂-alcanos. Por lo tanto, es de esperar que TAGs tales como CCC (C33) y superiores, presentarán diagramas de fase Tipo V", en los que el equilibrio llg desaparece como consecuencia de la solidificación del triglicérido (el punto de solidificación del CCC es de 9.8-10.1 °C). En cuanto al binario CO₂-triacetín, un triglicérido pequeño de sólo 9 átomos de carbono, de su comparación con alcanos pequeños no puede inferirse la aparición de inmiscibilidad ll, puesto que en este caso el grupo triéster tendrá probablemente mayor peso que los grupos parafínicos.

2.2 Diagramas de fase de mezclas ternarias

El equilibrio de fases de sistemas binarios analizado en la Sección 2.1 provee suficiente información para la disolución de un componente en un gas supercrítico. En muchos casos, mezclas multicomponentes de volatilidades similares pueden ser tratadas como pseudo-binarias; en otros, la solubilidad de los componentes en la mezcla multicomponente difiere ampliamente del comportamiento de los componentes puros en el mismo fluido supercrítico y bajo las mismas condiciones, de modo que la simplificación a mezclas pseudo-binarias deja de ser válida. Por otro lado, los procesos de extracción con gases densos consisten en la separación de un componente de volatilidad moderada de otro de baja volatilidad, por medio de un tercer componente, el solvente supercrítico. Esta generalización puede aplicarse a sistemas multicomponentes, agrupando dichos componentes en una fracción volátil y en otra no-volátil, y tratando a la mezcla pseudo-binaria + solvente como un sistema ternario.

La adición de un cosolvente a una mezcla soluto-solvente es otro ejemplo de mezclas ternarias comúnmente presentes en procesos de separación supercrítica.

Equilibrio de fases de sistemas ternarios pueden representarse gráficamente utilizando los llamados diagramas triangulares de Gibbs, en los que cada uno de los vértices representa a un componente puro. Fijando presión y temperatura, es posible graficar equilibrios de fase en todo el rango de composiciones de la mezcla. Sobre cada uno de los lados del triángulo se muestra el comportamiento de fases de los correspondientes sistemas binarios, y dependiendo

del número de sistemas binarios que presentan miscibilidad limitada, se los clasifica en diagramas ternarios Tipo I, II y III.

La Figura 2.13 muestra en forma esquemática el equilibrio ternario ABC; el componente A representa el solvente supercrítico, y B y C a los componentes de media y baja volatilidad, respectivamente. En el esquema a) sólo el binario AC presenta inmiscibilidad de fases, en tanto que los dos binarios restantes son miscibles a cualquier composición (los lados AB y BC no son interceptados por ninguna curva). En el esquema b) la miscibilidad limitada se presenta en los binarios AC y AB.

En estos diagramas, las curvas representan el límite entre la zona homogénea y heterogénea (área rayada) y se denominan curvas binodales. Las líneas rectas se denominan *líneas de unión* (*tie lines*) y unen composiciones de fases de equilibrio líquido-líquido, líquido-vapor o líquido-fluido supercrítico.

Cuando ambas fases tienen la misma composición a la misma presión y temperatura, estamos en presencia de un *plait point* (P, en la Figura 2.13a). Este punto es equivalente al azeótropo en destilación. Ninguna separación puede lograrse en este punto. Los sistemas Tipo II no presentan punto P.

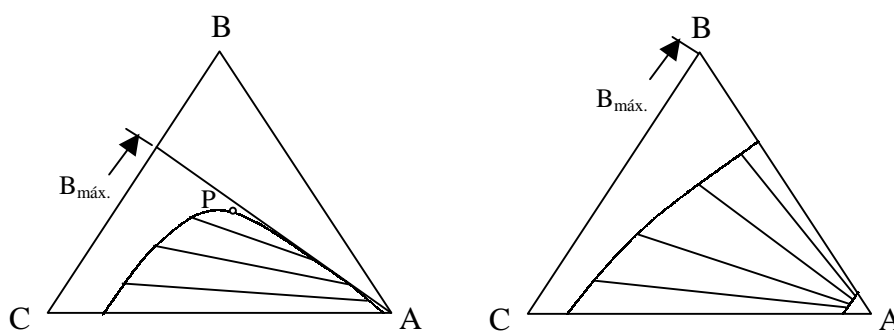


Figura 2.13. Diagramas ternarios: a) Tipo I, b) Tipo II.

Las zonas de inmiscibilidad no son características de una mezcla ternaria, sino más bien de las condiciones de temperatura y presión a la que se encuentra. Así, es posible pasar de diagramas Tipo I a II o III, e incluso lograr completa miscibilidad de la mezcla con sólo modificar las variables T y/o P.

La evolución de uno a otro tipo puede entenderse siguiendo el comportamiento del binario AB en un diagrama PT. Supongamos que dicha mezcla se comporta como se vió en la Figura

2.1c. A temperatura constante mayor que la temperatura crítica del solvente ($T_{c,A}$), un aumento de presión hará disminuir la zona de inmiscibilidad. A presiones superiores a la correspondiente al *locus crítico*, A y B serán completamente miscibles y un diagrama como el de la Figura 2.13b cambiará a uno similar al de la Figura 2.13a, en donde el componente de volatilidad media es completamente miscible con el componente supercrítico. Por otro lado, si en la misma Figura 2.1c, la presión permanece constante y más alta que la presión crítica del solvente, tendremos diagramas Tipo I a $T < T_{c,A}$. Un aumento de temperatura incrementará la zona de inmiscibilidad y el sistema cambiará a Tipo II. Un posterior aumento de temperatura transformará al ternario en Tipo I otra vez.

La Figura 2.14 muestra el efecto de la temperatura sobre el equilibrio de fases del sistema ternario CO_2 -propano-aceite de palma. El propano es adicionado al sistema como un entrainer, de modo de facilitar la extracción del aceite

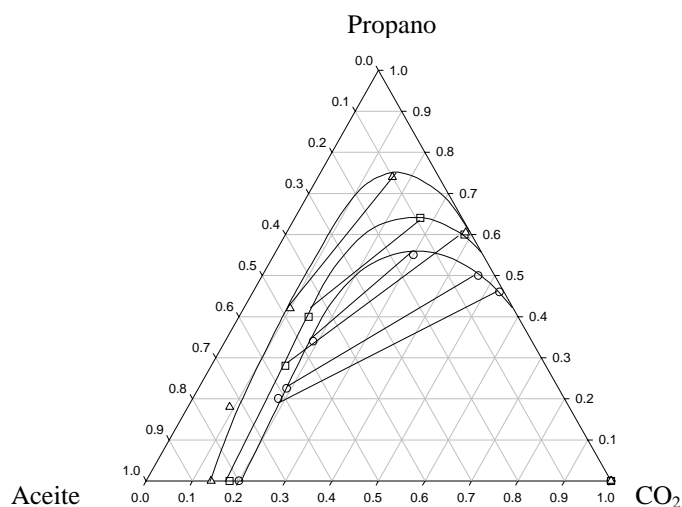


Figura 2.14
Equilibrio de fases del sistema CO_2 + propano + aceite de palma. Datos experimentales de Peter et al. (1986) a 323.15 K (○), 333.15 K (□) y 353.15 K (△)

Como puede verse en la figura, la concentración de equilibrio del componente de baja volatilidad (aceite) en la mezcla gaseosa solvente -cosolvente se incrementa trabajando a menores temperaturas y más altas concentraciones de entrainer. Este ternario corresponde a Tipo I en las condiciones experimentales reportadas en la Figura 2.14. Sin embargo, el binario

propano-CO₂ se comporta como aquel de la Figura 2.1c, de modo que posteriores incrementos de la temperatura transformarán al ternario en Tipo II y luego nuevamente en Tipo I, como se comentó anteriormente.

Como se vió en este mismo capítulo, los sistemas binarios pueden clasificarse en Tipo I a Tipo V (e incluso V' y V''). Los diagramas ternarios que involucran tales binarios pueden por lo tanto, ser extremadamente complejos, con más de una región de inmiscibilidad. Afortunadamente, los diagramas ternarios tratados en esta Tesis corresponden a aquellos representados en la Figura 2.13.

Es importante notar que la separación de dos componentes en una columna a contracorriente está condicionada a la existencia de equilibrio bifásico en toda la columna, en tanto que la eficiencia de la separación está determinada por la amplitud de la región de inmiscibilidad. Así por ejemplo, si las condiciones de extracción son tales que el componente puro B es miscible en el solvente supercrítico, la máxima concentración de B en el producto de tope ($B_{\text{máx}}$ en la Figura 2.13) estará limitada por la extensión del área bifásica, de modo que diagramas Tipo II serán más convenientes.

Por otro lado, variando las condiciones operativas es posible no sólo alterar el grado de inmiscibilidad de los sistemas sino también la composición de las fases en equilibrio, dada por la inclinación de las *líneas de unión*, lo que puede ser usado en procesos de extracción para aumentar la solubilidad de algunos componentes o precipitar otros.

Estas propiedades de las mezclas serán exploradas en los capítulos 5 a 7 para extraer solutos de interés de mezclas ternarias o pseudo-ternarias con solventes cuasicríticos.

Modelado del equilibrio supercrítico entre fases

3.1 Modelado Termodinámico	3.1
3.1.1 Aspectos generales del modelado termodinámico	3.2
3.2 Ecuaciones de Estado Cúbicas	3.4
3.3 La Ecuación del Virial	3.6
3.4 Ecuaciones de Estado Perturbadas	3.8
3.5 Extensión de las EOS a mezclas. Reglas de Mezclado	3.10
3.6 Modelos a Contribución Grupal (GC)	3.12
3.6.1 UNIFAC	3.13
3.6.2 MHV2: Modified Huron-Vidal 2 nd Order model	3.17
3.6.3 PSRK: Predictive Soave-Redlich-Kwong model	3.19
3.6.4 LCVM: Linear Combination of Vidal-Michelsen mixing rules	3.20
3.6.5 GC-EOS: Group Contribution Equation of State	3.23
3.6.5.1 Parametrización	3.26
3.6.5.2 Tabla de parámetros	3.28
3.6.5.3 Rango de Aplicabilidad	3.30

3.1 Modelado Termodinámico

Any really widespread applications of supercritical fluid extraction in the future are highly dependent on the ability of engineers to model and predict phase equilibria in the complex systems represented. Only then will designers be able to choose the situations where this unique process will realize its full economic benefit.

Joan F. Brennecke
Charles A. Eckert
AIChE J. 1989, 35, 9, 1409

El conocimiento de los estados de equilibrio, relevante para cualquier proceso de separación, se basa no sólo en resultados experimentales sino también en modelos matemáticos confiables que permitan interpolar entre datos experimentales existentes y predecir comportamientos de equilibrio en regiones donde no existen tales mediciones. Aún más ambiciosa es la búsqueda de modelos que permitan predecir equilibrios entre fases de sistemas para los que no existen mediciones experimentales, utilizando información existente del equilibrio de otros sistemas.

En las secciones anteriores se analizó en detalle la complejidad del equilibrio termodinámico. Condiciones de presión y temperatura, composición de los componentes de la mezcla y clases moleculares a las que pertenecen dichos componentes, afectan marcadamente el equilibrio entre fases.

Por otro lado, las distintas unidades de un proceso supercrítico trabajan en un amplio rango de presiones, temperatura y composición, de modo que las herramientas de modelado deben ser capaces de correlacionar y predecir situaciones donde están presentes equilibrios tales como sólido-vapor/SCF, líquido-vapor/SCF y líquido-líquido.

En particular, nos interesa el comportamiento de SCFs, especialmente difíciles de modelar debido a su proximidad al punto crítico (un punto matemáticamente singular) y la gran asimetría (de tamaño y de fuerzas de interacción) presente generalmente en la extracción con solventes supercríticos.

Muchas de las ecuaciones de estado que veremos en este capítulo no pueden modelar SCF. Otras no se adaptan al modelado de sistemas altamente no ideales. Algunas de las ecuaciones

se aplican muy bien a la correlación de datos experimentales, pero no arrojan resultados confiables a la hora de hacer predicciones.

Continuos desarrollos de nuevas ecuaciones termodinámicas surgen por la necesidad de mejorar los modelos existentes y extenderlos a nuevos compuestos, condiciones termodinámicas más severas y situaciones realistas más complejas.

3.1.1 Aspectos generales del modelado termodinámico

La Termodinámica Clásica establece la condición necesaria de equilibrio de un sistema multifásico multicomponente: temperatura (T), presión (P) y fugacidad de cada componente (f_i) deben ser las mismas en todas las fases. Con esta base, los modelos termodinámicos buscan establecer una relación cuantitativa entre P , T y las composiciones de los componentes en las distintas fases, de modo que cuando algunas de estas variables son especificadas, las restantes quedan unívocamente determinadas.

El modelado del equilibrio sólido-vapor (SCF) parte de la igualdad de fugacidades en ambas fases pero difiere del de otras clases de equilibrio en que puede despreciarse la solubilidad del gas en la fase condensada. Distintos modelos fueron analizados con algún detalle en el Capítulo 1 (Sección 1.1.3).

Para el cálculo del LLE y VLE existen dos caminos alternativos:

- Ecuaciones de Estado (EOS)
- Modelos de coeficientes de actividad

Los *modelos de coeficientes de actividad* calculan la igualdad de fugacidades entre dos fases líquidas como:

$$(\gamma_i x_i)^\alpha = (\gamma_i x_i)^\beta \quad (1)$$

y para el equilibrio líquido-vapor:

$$x_i \gamma_i \hat{\phi}_i^{sat} P_i^{sat} = y_i \hat{\phi}_i^v P \quad (2)$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad del componente i en la fase líquida, x_i su fracción molar en la fase líquida, y_i su fracción molar en la fase vapor y $\hat{\phi}_i^{sat}$ y $\hat{\phi}_i^v$ son coeficientes de fugacidad del componente i en la mezcla líquida a la temperatura de saturación y en la fase vapor, respectivamente.

Los modelos de coeficientes de actividad aplicados al cálculo del VLE se conocen como *Modelos γ - ϕ* y no pueden aplicarse al equilibrio entre fases con fluidos supercríticos debido a su naturaleza heterogénea que trata a cada fase de forma diferente, lo que hace que no puedan representar en forma continua las transformaciones en la región crítica.

Esta inconsistencia no está presente en los *modelos de EOS*, donde la igualdad de fugacidades para VLE es escrita como:

$$x_i \hat{\phi}_i^l = y_i \hat{\phi}_i^v \quad (3)$$

razón por la cuál se los conoce como *Modelos ϕ - ϕ* .

Las EOS establecen la dependencia del coeficiente de compresibilidad z con las variables presión, temperatura y composición del componente i en la mezcla, de modo que los coeficientes de fugacidad $\hat{\phi}_i^l$ y $\hat{\phi}_i^v$ pueden obtenerse a partir de la relación termodinámica:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (z_i - 1) \cdot dP / P \Big|_{T,x} \quad (4)$$

Debido a su naturaleza homogénea, los *Modelos ϕ - ϕ* serán analizados con profundidad, con vistas a determinar EOS aplicables al modelado de SCFs.

Una ecuación de estado (EOS) es cualquier clase de expresión que relacione los valores de presión, volumen y temperatura de una sustancia dada en equilibrio termodinámico.

La ecuación de estado más simple es la que relaciona P , v y T a un mol de gas perfecto, esto es: $Pv=RT$, en la que R es la constante universal de los gases. Sin embargo, dicha ecuación no es suficiente para describir el equilibrio de fases en la región de altas densidades. La introducción de consideraciones físicas en la ecuación de los gases perfectos, de modo de considerar el volumen finito de las moléculas y las fuerzas de interacción entre las mismas, dio lugar a las llamadas EOS-cúbicas, ampliamente utilizadas en análisis de datos experimentales y aplicaciones de ingeniería, probablemente debido a su simplicidad matemática.

3.2 Ecuaciones de Estado Cúbicas

Como se mencionó en el Capítulo 1, la Ecuación de van der Waals, reportada en su trabajo de tesis doctoral en 1873, fue la primera ecuación capaz de describir la separación de fases y el punto crítico. La mayoría de las EOS-cúbicas son variaciones de la ecuación de estado propuesta por van der Waals:

$$P = \underbrace{\frac{RT}{v-b}}_{\substack{\text{término} \\ \text{repulsivo}}} - \underbrace{\frac{a}{v^2}}_{\substack{\text{término} \\ \text{atractivo}}} \quad (5)$$

donde v indica volumen específico (molar o másico).

Los valores de a y b cuantifican las fuerzas de interacción entre moléculas y el volumen de las mismas (covolumen), respectivamente, y son función de los parámetros del punto crítico: T_c y P_c .

Las ecuaciones *tipo VDW* pueden escribirse como la suma de un término atractivo y uno repulsivo y básicamente, todas ellas mantienen el término repulsivo original de VDW,

variando levemente la contribución atractiva y la forma de calcular los parámetros a y b .

Dos de las ecuaciones más ampliamente utilizadas derivadas de la ecuación de van der Waals (VDW) son las ecuaciones de Redlich y Kwong (RK) y Peng-Robinson (PR) (1976). En las Tablas 3.1 se muestran las ecuaciones respectivas, junto con los parámetros a y b .

En particular, Soave (1972) introdujo en el cálculo del parámetro a una función de la

Tabla 3.1a. Contribuciones atractiva y repulsiva de EOS-cúbicas seleccionadas

$P = P_{rep} + P_{att}$			(A)
<i>VDW</i>	$P_{rep,VDW} = \frac{RT}{v-b}$	$P_{att,VDW} = -\frac{a}{v^2}$	(B)
<i>RK</i>	$P_{rep,RK} = P_{rep,VDW}$	$P_{att,RK} = -\frac{a}{v(v+b)}$	(C)
<i>PR</i>	$P_{rep,PR} = P_{rep,VDW}$	$P_{att,RK} = -\frac{a}{v^2 + 2bv - b^2}$	(D)

Tabla 3.1b. Parámetros energéticos y de volumen de algunas EOS-cúbicas

	$a = a' \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_R)$	$b = b' \frac{RT_c}{P_c}$
<i>VDW</i>	$a' = 27/64$ $\alpha(T_R) = 1$	$b' = 1/8$
<i>RK</i>	$a' = 0.42748$ $\alpha(T_R) = 1$	$b' = 0.08664$
<i>PR</i>	$a' = 0.45724$ $\alpha(T_R) = \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_R)^{0.5}\right]^2$	$b' = 0.07780$
Modificación de Soave	$\alpha(T_R) = \left[1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_R)^{0.5}\right]^2$	
Modificación de Mathias- Copeman	$\alpha(T_R) = \begin{cases} \left[1 + C_1(1 - T_R^{0.5}) + C_2(1 - T_R^{0.5})^2 + C_3(1 - T_R^{0.5})^3\right]^2; T_R < 1 \\ \left[1 + C_1(1 - T_R^{0.5})\right]^2; T_R > 1 \end{cases}$	

reducida ($T_R=T/T_c$) y del factor acéntrico, de modo de mejorar los ajustes de presiones de vapor de compuestos no-polares, dando lugar a la modificación de Soave de las ecuaciones anteriores: SRK y SPR, entre otras. Mathias y Copeman (1983) modificaron dicha funcionalidad reemplazando el factor acéntrico por tres nuevos parámetros de ajuste característicos de cada compuesto, de modo de reproducir datos de presiones de vapor de compuestos polares.

3.3 La Ecuación del Virial

Los primeros esfuerzos por modelar el comportamiento de fases supercrítico se enfocaron en el uso de la Ecuación del Virial. Esta ecuación, con un fuerte fundamento teórico y libre de suposiciones arbitrarias, da el factor de compresibilidad de los gases (z) como una serie de potencias en el recíproco del volumen molar ($1/v$):

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B_2}{v} + \frac{B_3}{v^2} + \frac{B_4}{v^3} + \dots \quad (6)$$

donde B_2 es el segundo coeficiente de virial, B_3 el tercero, B_4 el cuarto, y así siguiendo.

Los coeficientes de virial para fluidos puros son sólo función de la temperatura y son evaluados de datos PVT a baja presión, por medio de las expresiones:

$$B_2 = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial z}{\partial \rho} \right)_T \quad B_3 = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial^2 z}{\partial \rho^2} \right)_T$$

El significado físico de estos coeficientes descansa en su relación directa con las fuerzas intermoleculares. Cuando la distancia media entre moléculas llega a ser muy grande (baja densidad), todos los gases se comportan como gases perfectos (fuerzas intermoleculares nulas). Sin embargo, cuando la densidad aumenta las moléculas se aproximan más entre sí y las fuerzas intermoleculares aumentan. El 2º coeficiente de virial tiene en cuenta las desviaciones del comportamiento ideal que resultan de la interacción entre dos moléculas, el

3° coeficiente cuantifica la interacción de tres moléculas; con igual criterio se definen los coeficientes de mayor orden.

La extensión de los coeficientes de virial a mezclas, no requiere de ninguna hipótesis. Debido a que B_2 está relacionado con la interacción entre dos moléculas, se puede demostrar rigurosamente por medio de la mecánica estadística, que el 2° coeficiente del virial de una mezcla es una función cuadrática de las fracciones molares y_i e y_j .

Para una mezcla binaria de componentes i y j :

$$B_{mix} = y_i^2 B_{ii} + 2y_i y_j + y_j^2 B_{jj} \quad (7)$$

la que puede generalizarse para una mezcla de m componentes:

$$B_{mix} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j B_{ij} \quad (8)$$

La derivación de la ecuación (8) es tan rigurosa, que la calidad de una regla de mezclado se juzga no sólo por su capacidad de reproducir datos de equilibrio de fases a alta presión (alta densidad), sino también por satisfacer la dependencia cuadrática del 2° coeficiente de virial con la composición, en el límite de bajas densidades.

Volveremos sobre este punto en la sección de reglas de mezclado.

Se ha observado que para muchos gases diferentes la ecuación (6), truncada después del tercer término, da una buena representación del coeficiente de compresibilidad a aproximadamente la mitad de la densidad crítica; sin embargo, no puede modelar la región de fluidos densos a densidades cercanas a la crítica. Para lograr mejores resultados se requiere la introducción de coeficientes de mayor orden, pero métodos experimentales y teóricos no han sido aún capaces de obtener resultados cuantitativos para el 4° coeficiente del virial y superiores. Para altas densidades, por lo tanto, la ecuación del virial es de poco interés práctico.

3.4 Ecuaciones de Estado Perturbadas

Muchas de las ecuaciones usadas más recientemente están basadas en la perturbación respecto de un estado de referencia de esfera dura. La mayoría de las EOS-cúbicas pueden ser derivadas de una perturbación de primer orden, llamada *aproximación del medio campo*.

El término repulsivo de esfera dura está fundado en la correlación de resultados de la mecánica estadística de esferas rígidas, obtenida por Percus y Yevick. La utilización de esta aproximación en lugar de la versión de VDW, mejora significativamente la representación del equilibrio supercrítico. Una gran variedad de ecuaciones de estado pueden obtenerse combinando el término repulsivo de esferas rígidas con el atractivo de las ecuaciones tipo VDW. La forma analítica más empleada es la de Carnahan-Starling (1972), cuya derivación será vista a continuación con algún detalle.

Ecuación de Carnahan-Starling (1972)

El término repulsivo de esfera dura utilizado por van der Waals es una primera aproximación, en la que el volumen libre, V_f , es considerado sólo función de la densidad:

$$V_f = V - \frac{N}{N_A} b \quad (9)$$

$$b = 2/3\pi N_A d^3 \quad (10)$$

donde V es el volumen total y b el covolumen o volumen de las esferas de diámetro molecular d . Esta aproximación es válida únicamente a bajas densidades. La incorporación de resultados de la mecánica estadística resultan en una expresión válida tanto a bajas como a altas densidades:

$$V_f = V \exp \left[\xi (3\xi - 4) / (1 - \xi)^3 \right] \quad (11)$$

donde la densidad reducida $\xi = \pi / \sqrt{18} (V_0/V)$ y $V_0 = d^3 / \sqrt{2} N_A$, siendo $V_0 N / N_A$ el volumen más pequeño posible (close-packed) que puede ser ocupado por N moléculas de esferas rígidas de diámetro d . La densidad reducida puede escribirse como $\xi = b/4v$. El límite

superior de V_0/V es la unidad, y el de ξ es $\pi/\sqrt{18}$, que es el *factor de empaquetado* para un empaquetado hexagonal.

El término repulsivo de CS es derivado en la Tabla 3.2 a partir de la ecuación del virial (A), donde B_i corresponde a la interacción de la partícula- i . En la ecuación (B) se han introducido los coeficientes de virial para esfera dura, y en la (C) se ha definido la *fracción de empaquetado* ($\xi=b/4V$). Aproximando los coeficientes de la tercera ecuación a números enteros se obtiene la ecuación (D), lo que permite que dichos coeficientes puedan ser escritos como función del número del coeficiente del virial (n^2+3n). La sexta ecuación es la forma aproximada de la serie de la ecuación (E), que ha sido reordenada para obtener la ecuación (G).

Tabla 3.2 Ecuación de Carnahan-Starling para el término repulsivo de esferas duras

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B_2}{v} + \frac{B_3}{v^2} + \dots \quad (\text{A})$$

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{b}{v} + \frac{5b^2}{8v^2} + 0.28695 \frac{b^3}{v^3} + 0.1103 \frac{b^4}{v^4} + 0.0386 \frac{b^5}{v^5} + \dots \quad (\text{B})$$

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + 4\xi + 10\xi^2 + 18.3648\xi^3 + 28.2368\xi^4 + 39.5264\xi^5 + \dots \quad (\text{C})$$

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + 4\xi + 10\xi^2 + 18\xi^3 + 28\xi^4 + 40\xi^5 + \dots \quad (\text{D})$$

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \sum_{n=0}^{\infty} (n^2 + 3n)\xi^n \quad (\text{E})$$

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{4\xi - 2\xi^2}{(1-\xi)^3} \quad (\text{F})$$

$$P_{rep,CS} = \frac{RT}{v} \left(\frac{1 + \xi + \xi^2 - \xi^3}{(1-\xi)^3} \right) \quad (\text{G})$$

Nuevas EOS se obtienen combinando el término repulsivo de CS con el término atractivo de cualquiera de las ecuaciones vistas en la Tabla 3.1a. De esta forma, Johnston et al. (1981,

1982) desarrollaron el modelo de Carnahan-Starling-van der Waals (CSVDW) y la ecuación de van der Waals aumentada (AVDW). La ecuación AVDW contiene el término repulsivo de CS e incluye efectos de perturbación de 2º orden (Alder, 1969, 1972) para corregir el término atractivo:

$$P_{att,ALDER} = -\frac{1}{b} \sum_{m=1}^6 mA_{1m} \xi^{m+1} \varepsilon + \frac{\beta}{RTb\beta_{max}} \sum_{m=1}^9 mA_{2m} \xi^{m+1} \varepsilon^2 \quad (12)$$

con: A_{nm} : constantes de Alder, ε : término energético, $\beta = -1/v(\partial V/\partial P)_T$, β_{max} : máximo β a una dada temperatura.

En particular, esta ecuación mejora significativamente la representación en la región de densidades reducidas desde 1 a 1.5.

Otros métodos de perturbación que han sido aplicados al modelado de SCF son la Ecuación de Esfera Dura de VDW (HSVDW) y la Teoría de Cadena Dura Perturbada (PHCT). La HSVDW incorpora la expresión repulsiva para mezclas de esferas duras de Mansoori et al. (1971) -extensión a mezclas de CS- con el término atractivo standard de VDW, en tanto que la PHCT (Mart et al., 1986) incluye el término repulsivo de CS y una extensión de la función de 2º orden de Alder para el término atractivo.

3.5 Extensión de las EOS a mezclas. Reglas de Mezclado

La extensión de las EOS a mezclas requiere establecer las llamadas *reglas de mezclado*, que permiten obtener los parámetros energéticos y de volumen de una mezcla.

Debido a que todos los modelos de EOS son extremadamente sensibles a los factores de interacción energética y tamaño de compuestos asimétricos de una mezcla, la calidad de una EOS viene dada fundamentalmente por las reglas de mezclado utilizadas.

Las reglas de mezclado clásicas siguen la teoría de un fluido de VDW en la que una mezcla se considera como un fluido hipotético puro cuyo tamaño molecular y energía potencial son promedios de la composición de los tamaños y energías característicos de los componentes de la mezcla.

Las más simples de estas reglas evalúan los parámetros a y b de la mezcla en función de aquellos de los componentes puros e incluyen una dependencia lineal de la composición para b y cuadrática para a . En el cálculo de a se introduce el coeficiente de interacción binaria entre los componentes i y j , k_{ij} , como un parámetro ajustable, de modo de reproducir mejor el equilibrio líquido-vapor. Sin embargo, esto no es suficiente para la representación del equilibrio de mezclas de compuestos polares y disímiles en tamaño y naturaleza química. En general, los resultados son mejorados para soluciones asimétricas supercríticas a expensas de introducir dos o más parámetros ajustables.

Huron y Vidal (1979) determinaron que cuando se fija una forma funcional para una EOS, queda definida simultáneamente la energía de exceso de Gibbs, la que puede ser igualada a expresiones para G^E derivadas de modelos de fase líquida. Este enfoque dio lugar a una nueva generación de reglas de mezclado, y consecuentemente, ecuaciones de estado; algunas de ellas serán analizadas en detalle en la Sección 3.6.

Por otro lado, es posible mejorar estas reglas de mezclado introduciendo consideraciones de composición local. De este modo surgen las reglas de mezclado a composición local dependientes de la densidad, derivadas de la teoría de dos fluidos (Scott, 1956) -en contraste con la teoría de un fluido de VDW-.

El concepto de composición local fue introducido por Wilson (1964) y considera que los componentes de una mezcla difieren no sólo en el tamaño molecular sino también en fuerzas intermoleculares, de modo que la fracción molar de un componente en una fase en equilibrio, no es la misma en cualquier punto de la mezcla. Wilson analiza una solución binaria de componentes 1 y 2 y define fracciones molares locales en función de las globales y de parámetros energéticos que tienen en cuenta las fuerzas intermoleculares existentes en la solución.

La hipótesis de mezclado aleatorio de moléculas, aplicada por la mayoría de las teorías de mezclas, puede provocar serios errores cuando se trata de mezclas altamente no ideales. El

concepto de composición local constituye un intento semi-empírico por considerar no-aleatoriedad, y conduce a las ecuaciones de Wilson, NRTL y UNIQUAC, entre otras.

Comentamos anteriormente que en muchos casos las reglas de mezclado son inconsistentes con los resultados de la mecánica estadística en el límite de bajas densidades, la que impone una dependencia cuadrática del segundo coeficiente del virial con la composición (ver Sección 3.3). La incorporación de la densidad de la mezcla en el cálculo del parámetro a evita tal inconsistencia, dando lugar a las reglas de mezclado dependientes de la densidad, las que sumadas al enfoque de composición local, mejoran la calidad del modelado de soluciones supercríticas asimétricas y adicionalmente, mantienen la forma cuadrática a baja densidad, modificándose de modo continuo para asumir formas más complejas a más altas densidades.

Mollerup (1981) utilizó el enfoque de la teoría de dos fluidos para unir EOS con modelos de solución, derivando versiones a composición local de las ecuaciones de estado SRK, PR y CSVDW. Posteriormente, Skjold-Jørgensen (1984, 1988) desarrolló una ecuación de estado tipo VDW con reglas de mezclado dependientes de la densidad, basadas en la versión grupal de una expresión tipo NRTL para A^E . La derivación de esta ecuación será analizada en la Sección 3.6.5.

3.6 Modelos a Contribución Grupal (GC)

*El objetivo básico de los modelos a contribución grupal es utilizar los datos de equilibrio de fases existentes para **predecir** equilibrio de fases de sistemas para los cuales no hay datos disponibles.*

Los modelos a contribución grupal consideran a las moléculas como una colección de grupos funcionales y tratan a las mezclas como una solución de tales grupos. De este modo, debido a que con unos pocos grupos es posible describir la gran mayoría de compuestos químicos de interés, este enfoque reduce considerablemente la cantidad de datos necesarios para predecir el equilibrio entre fases de mezclas complejas.

Tanto las ecuaciones de estado como los modelos de coeficientes de actividad son utilizados en la predicción de equilibrio de fases con métodos a contribución grupal. Los modelos más representativos de GC son estudiados a continuación.

3.6.1 UNIFAC

(Fredenslund *et al.*, 1975)

Por ser un *modelo de coeficientes de actividad a contribución grupal*, fue concebido para el cálculo de coeficientes de actividad mediante las contribuciones de las diferentes unidades estructurales que constituyen las moléculas en la solución líquida. Fredenslund identifica a esas unidades estructurales como subgrupos, y les asocia un volumen relativo R_k y un área superficial relativa Q_k . Los coeficientes de actividad dependen no sólo de estas dos propiedades de los subgrupos, sino también de las interacciones entre los grupos principales (a_{mn}) a los que estos pertenecen.

El coeficiente de actividad (γ) se considera constituido por dos partes aditivas, una *combinatorial* (γ^C), que toma en cuenta las diferencias de forma y tamaño molecular, y otra *residual* (γ^R), que cuantifica las interacciones moleculares:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (13)$$

La contribución combinatorial es entonces función de R_k y Q_k , y la residual función de a_{mn} , el parámetro de interacción entre los grupos m y n .

Las ecuaciones del método UNIFAC pueden encontrarse en cualquier libro de termodinámica moderno. Los valores de los parámetros R_k y Q_k y los parámetros de interacción de grupos a_{mn} se encuentran tabulados en la literatura (Hansen *et al.*, 1991; Fredenslund y Sørensen, 1994). Sin embargo la tabla cambia continuamente con el aporte de nuevos parámetros; el *status* actual de la matriz de parámetros de interacción de UNIFAC, junto con una descripción de la

evolución de la misma, puede encontrarse en Horstmann et al. (*Fluid Phase Equilibria* 2000, 167,173-186)

A pesar de sus muchas aplicaciones exitosas, el modelo UNIFAC tiene sus limitaciones. Muchas de ellas han sido subsanadas con modificaciones del modelo original; otras son deficiencias intrínsecas del modelo. La primer columna de la Tabla 3.3 contiene las limitaciones, y sobre la misma fila, en la 2º columna, se detallan las modificaciones realizadas para remediar dichos problemas; de otro modo, las celdas permanecen vacías.

Tabla 3.3 Limitaciones de UNIFAC Original y sus modificaciones.

UNIFAC ORIGINAL	Modificaciones de UNIFAC
Debido a la asunción de solución de grupos, UNIFAC no distingue entre isómeros.	
El enfoque $\gamma\text{-}\phi$ limita las aplicaciones a 10-15 bar de presión.	La combinación de UNIFAC con EOS-cúbicas elimina la limitación del enfoque $\gamma\text{-}\phi$, dando lugar a los modelos <i>EOS-G^E</i> .
El rango de temperatura está limitado entre 275 y 425 K.	Larsen et al.(1987) modifican empíricamente γ^C , incluyendo parámetros dependientes de la temperatura en γ^R . El nuevo modelo se denomina <i>UNIFAC Modificada</i> y tiene su propia tabla de parámetros.
No son incluidos gases incondensables.	Dahl et al. (1991) adicionaron 13 nuevos grupos a la tabla de <i>UNIFAC Modificada</i> para sistemas que involucran gases incondensables. Holderbaum y Gmehling (1991), Spiliotis et al.(1994) y posteriormente Gmehling et al.(1997), ampliaron la tabla de parámetros de <i>UNIFAC Original</i> incluyendo los grupos CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ y N ₂ , entre otros.
No son incluidos polímeros.	Oishi y Prausnitz (1978) modifican la contribución combinatorial del coeficiente de actividad para tener en cuenta las diferencias de volumen libre entre las moléculas de polímero y las del solvente. La contribución de volumen libre se obtiene de la expresión de Flory, en tanto que γ^C y γ^R se calculan como en UNIFAC original. El modelo se conoce como <i>UNIFAC-FV</i> .
No puede predecir LLE y VLE con los mismos parámetros.	
No tiene en cuenta interacciones específicas (asociación)	Mengarelli y col.(1999) introducen un concepto de grupo asociativo que permite describir ELV y ELL en sistemas con asociación y mejora las predicciones del coeficiente de actividad a dilución infinita.

Merece especial atención el último punto de la Tabla 3.3, relacionado con una deficiencia fundamental del modelo. Parámetros de UNIFAC basados en datos de VLE no pueden ser aplicados a la predicción del LLE. Magnussen et al. (1981) han desarrollado una tabla de parámetros basada en datos de equilibrio líquido-líquido para predecir este equilibrio a 25°C. Como vimos en las secciones anteriores de este mismo capítulo, muchos sistemas exhiben zonas de VLE y LLE, dependiendo de la región analizada en el plano P-T. El modelo UNIFAC presenta una discontinuidad entre VLE y LLE, de modo que no permite predecir uno u otro equilibrio con sólo modificar las condiciones de presión, temperatura y/o composición. En lugar de esto, cuando se *presume* LLE en determinadas condiciones, se requiere cambiar los parámetros asociados a los grupos presentes en el sistema, para "buscar" tal equilibrio, lo que por supuesto, limita la capacidad predictiva del modelo. Adicionalmente, la aplicación del modelo UNIFAC-LLE no puede extenderse a temperaturas por debajo de 10°C o superiores a 40°C.

Huron y Vidal (1979) demostraron las relaciones entre reglas de mezclado en EOS y modelos de energía libre de exceso.

La termodinámica clásica establece la correspondencia entre G^E y los coeficientes de fugacidad φ y φ_i de la mezcla y del componente puro, respectivamente: $G^E = \sum_i x_i \ln(\varphi / \varphi_i)$

donde x_i es la fracción molar del componente i en la mezcla.

Cuando se fija la funcionalidad de una EOS para evaluar los coeficientes de fugacidad, queda simultáneamente definida la expresión para G^E , la que en el límite de presión infinita puede ser igualada a expresiones de G^E derivadas de modelos de coeficientes de actividad, generando de esta forma nuevas reglas de mezclado.

La regla de mezclado para a :

$$\frac{a}{b} = G_{\infty}^E / A_{HV} + \sum x_i \frac{a_i}{b_i} \quad (14)$$

fue derivada por Huron y Vidal tomando el límite a presión infinita de G^E en el modelo de

RK. A_{HV} es una constante característica de la EOS utilizada igual a -0.693 para Redlich-Kwong y -0.623 para Peng Robinson.

El parámetro de energía atractivo es obtenido igualando G^E_∞ con la expresión basada en composición local NRTL (Renon y Prausnitz, 1968) y asumiendo una regla de mezclado lineal para el covolumen:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (15)$$

Mollerup (1986) sugirió combinar la EOS y G^E a presión cero, lo que permite aplicar los parámetros existentes basados en VLE a baja presión. Los procedimientos de Michelsen (1990) siguen dicha sugerencia conduciendo a reglas de mezclado independientes de la densidad para el parámetro a .

De esta manera surgen tres de los modelos EOS/G^E más utilizados. En la Tabla 3.4 se indican sus características particulares, las que serán analizadas a continuación.

Como dijimos anteriormente, las reglas de mezclado de Michelsen son independientes de la densidad, y como consecuencia, ninguno de los modelos mencionados cumple con los requisitos teóricos de la mecánica estadística que impone una dependencia cuadrática de las fracciones molares en el límite de presión cero, para el segundo coeficiente del virial.

Tabla 3.4 Modelos EOS/G^E

	<i>MHV2</i>	<i>PSRK</i>	<i>LCVM</i>
<i>Reglas de Mezclado</i>	Michelsen de 2° orden (MHV2)	Michelsen de 1° orden (MHV1)	Combinación lineal de Vidal y Michelsen (MHV1)
<i>EOS</i>	SRK	SRK	$t - m$ PR ^a
<i>Modelo de G^E</i>	UNIFAC Modificada	UNIFAC Original	UNIFAC Original

^a Ecuación de Peng Robinson modificada y trasladada (Magoulas y Tassios, 1990)

3.6.2 *MHV2: Modified Huron-Vidal 2nd Order model* (Dahl et al., 1991)

El modelo MHV2 es una ecuación de estado a contribución grupal basada en el regla de mezclado propuesta por Michelsen (1990) que combina la ecuación de estado de Soave Redlich y Kwong (SRK) con el modelo de UNIFAC Modificada (Larsen et al., 1987) para la energía de exceso de Gibbs.

Huron y Vidal (1979) introdujeron reglas de mezclado basadas en modelos de G^E en las ecuaciones de estado, combinando ambos modelos a presión infinita. Este procedimiento conduce a la regla de mezclado dada por la ecuación (11), la que puede escribirse en forma más conveniente definiendo el parámetro adimensional $\alpha = a/b RT$:

$$\alpha_{mix} = \frac{1}{A_{HV}} \frac{G_{\infty}^E}{RT} + \sum_i x_i \alpha_i \quad (16)$$

Michelsen (1990) repitió el procedimiento de Huron y Vidal, pero usando una referencia a presión cero, lo que resulta en la regla de mezclado implícita para el parámetro atractivo α (o a):

$$q(\alpha) = \frac{G^E}{RT} + \sum_{i=1}^c x_i q(\alpha_i) + \sum_{i=1}^c x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) \quad (17)$$

donde la función $q(\alpha)$ está dada por:

$$q(\alpha) = -1 - \ln(u-1) - \alpha \ln \left(\frac{u+1}{u} \right) \quad (18)$$

con:

$$u = (v/b)_{p=0} = \frac{1}{2} \left(\alpha - 1 - \sqrt{\alpha^2 - 6\alpha + 1} \right) \quad (19)$$

La ecuación (19) es válida sólo para valores de $\alpha > 3 + 2\sqrt{2}$; sin embargo, Michelsen encontró que una aproximación para $q(\alpha)$ en el rango $10 < \alpha < 13$ es adecuada.

La más simple es la aproximación lineal: $q(\alpha) \cong q_0 + q_1\alpha$, la que reemplazada en la ecuación (17) resulta en la regla de mezclado explícita para α :

$$\alpha_{mix} = \frac{1}{q_1} \left[\frac{G^E}{RT} + \sum_{i=1}^c x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) \right] + \sum_{i=1}^c x_i \alpha_i \quad (20)$$

con $q_1 = -0.593$. Esta regla de mezclado fue llamada por Michelsen como *regla de mezclado de Huron y Vidal de 1° orden modificada (MHV1)*.

Con el objetivo de lograr una mejor aproximación, una función cuadrática puede elegirse para $q(\alpha)$: $q(\alpha) \cong q_0 + q_1\alpha + q_2\alpha^2$, resultando en una nueva regla de mezclado implícita para α : la *regla de mezclado de Huron y Vidal de 2° orden modificada (MHV2)*:

$$q_1 \left(\alpha_{mix} - \sum_{i=1}^c x_i \alpha_i \right) + q_2 \left(\alpha_{mix}^2 - \sum_{i=1}^c x_i \alpha_i^2 \right) = \frac{G^E}{RT} + \sum_{i=1}^c x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) \quad (21)$$

donde los valores de las constantes son: $q_1 = -0.47832$ y $q_2 = -0.00469$.

La ecuación de estado MHV2 utiliza la expresión (17) con G^E obtenida con parámetros grupales de UNIFAC Modificada. Se asume la regla de mezclado lineal para el covolumen: $b = \sum_i x_i b_i$, y los valores de a_i y b_i son obtenidos de la ecuación de SRK:

$$b_i = 0.08664(RT_{c_i} / P_{c_i}), \quad a_i = 0.4286(R^2 T_{c_i}^2 / P_{c_i}) [f(T_{R_i})]^2 \quad (22)$$

La función $f(T_{R_i})$ presente en el parámetro a_i es calculada de la expresión de Mathias y Copeman (1983) indicada en la Tabla 3.1b. Los valores de las constantes de esta ecuación (C1, C2 y C3) para 50 componentes, pueden encontrarse en Dahl et al.(1991).

Se debe tener cuidado cuando se utilizan estas constantes, ya que las mismas son EOS-dependientes, de modo que no serán las mismas cuando se las utilice en la ecuación PSRK, basada en SRK-EOS, o en el modelo LCVM, basada en PR-EOS.

Dahl y colaboradores (1991) comparan la MHV2 con el modelo GC-EOS descrito posteriormente, aplicadas a sistemas que involucran alcoholes y agua. Los resultados reportados indican que las predicciones del equilibrio líquido-vapor de sistemas ternarios son mejores cuando la MHV2 es usada. Sin embargo, para esta clase de sistemas que contienen compuestos que asocian formando enlaces tipo puente hidrógeno, Gros y col. (1997) modificaron la ecuación de estado adicionando un término asociativo a la energía de Helmholtz. De esta forma, la eficacia de la GC-EOS es muy superior a la de la MHV2, cuando esta clase de sistemas es examinada.

3.6.3 PSRK: Predictive Soave-Redlich-Kwong model (Holderbaum y Gmehling, 1991)

Como se resume en la Tabla 3.4, la ecuación de estado a contribución grupal PSRK está basada en la SRK-EOS (con la modificación de Mathias y Copeman) y hace uso del método de UNIFAC Original para calcular los parámetros de la mezcla, con la regla de mezclado de Huron y Vidal de 1° orden modificada (MHV1). Sin embargo, la PSRK utiliza $q_1 = -0.64663$ en la ecuación (20), en lugar del valor sugerido por Michelsen ($q_1 = -0.593$), lo que conduce a mejores resultados a alta presión. La modificación de la constante q_1 usada en la regla de mezclado de la PSRK resulta de asumir como estado de referencia el de la mezcla líquida a presión atmosférica, de modo que q_1 es calculado básicamente usando volúmenes quasi-líquidos de muchas sustancias.

Holderbaum y Gmehling comparan las desviaciones standard en presiones de vapor y composición de la fase vapor, obtenidas utilizando la regla de mezclado MHV1 con ambos valores de q_1 y con la aproximación cuadrática MHV2. Los resultados de algunos pocos binarios analizados son similares para la PSRK y la MHV2, pero mejoran respecto de la MHV1 con q_1 dado por Michelsen, sobre todo para el equilibrio de los sistemas metanol/benceno y metanol/naftaleno, para los que se reportan parámetros revisados de la tabla de UNIFAC.

A altas presiones, la PSRK predice el equilibrio líquido-vapor con mayor exactitud que la MHV2; sin embargo, la calidad de sus predicciones se deteriora cuando los componentes de la mezcla difieren en tamaños moleculares.

Los sistemas asimétricos son comúnmente encontrados en procesado con fluidos supercríticos, donde los solutos son de mayor tamaño que el solvente, generalmente CO₂ o una parafina de bajo peso molecular, razón por la cual las ecuaciones de estado son modificadas, muchas veces empíricamente, para lograr una mejor representación del equilibrio de estos complejos sistemas. Tal es el caso del trabajo de Li y colaboradores (1998), los que han sugerido modificar los parámetros de grupo puro (R_k y Q_k) de UNIFAC para los subgrupos CH₃, CH₂, CH y C, a efectos de mejorar las predicciones de VLE para sistemas asimétricos.

3.6.4 LCVM: Linear Combination of Vidal-Michelsen mixing rules

(Boukouvalas et al., 1994)

El modelo consiste en una nueva regla de mezclado para el parámetro del término atractivo de las EOS-cúbica, combinado con la ecuación de Peng Robinson modificada y trasladada t -mPR EOS (Magoulas y Tassios, 1990) y UNIFAC Original. Para el parámetro b la regla de mezclado es lineal.

Para mayor claridad, la regla de mezclado de Huron y Vidal dada en (12), ha sido escrita nuevamente en la línea siguiente:

$$\alpha_{HV} = \frac{1}{A_{HV}} \frac{G_{\infty}^E}{RT} + \sum_i x_i \alpha_i \quad (23)$$

La constante A_{HV} es dependiente de la EOS utilizada, siendo $A_{HV} = -0.623$ para la PR-EOS.

Similarmente, la ecuación sugerida por Michelsen (1990) para la regla de mezclado MHV1 discutida en la Sección 3.6.2, dada por la ecuación (20), es re-escrita abajo:

$$\alpha_M = \frac{1}{A_M} \left[\frac{G_0^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) \right] + \sum_i x_i \alpha_i \quad (24)$$

con $A_M = q_I = -0.53$ para PR-EOS.

Las ecuaciones anteriores son similares (excepto por el término tipo Flory de la regla de Michelsen), y pueden aplicarse en cualquier rango de presión, independientemente de que las reglas de mezclado hayan sido derivadas a presión infinita o cero, respectivamente.

Del análisis de datos de presiones de vapor de sistemas etano/alcanos, Boukouvalas y col. (1994) observaron que para compuestos de tamaño similar la regla de mezclado MHV1 de Michelsen da mejores resultados que los obtenidos usando la regla de mezclado de Vidal. Sin embargo, cuando las diferencias de tamaño aumentan (por ejemplo para el sistema etano/n-decano), ambas reglas de mezclado fallan, sugiriendo un inadecuado término combinatorial para ambos modelos (el término residual es cero para mezclas alcano/alcano). Debido a que la regla de mezclado de primer orden de Michelsen (MHV1) conduce a una sobre-predicción de presiones de vapor, mientras que la regla de Vidal resulta en una sub-predicción, la nueva regla de mezclado LCVM propone una combinación lineal de las reglas de mezclado de Vidal y Michelsen (MHV1), la que se expresa como:

$$\alpha = \left(\frac{\lambda}{A_{HV}} + \frac{1-\lambda}{A_M} \right) \frac{G^E}{RT} + \frac{1-\lambda}{A_M} \sum_i x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) + \sum_i x_i \alpha_i \quad (25)$$

donde λ es una variable empírica obtenida de modo de reproducir datos de sistemas binarios a alta y baja presión. Se asume $\lambda=0.36$ cuando UNIFAC Original es utilizada, y $A_{HV} = -0.623$ y $A_M = -0.52$ (en lugar de -0.53 propuesto por Michelsen).

Discusión

El grupo de trabajo de Tassios ha comparado el modelo LCVM con los modelos MHV2 y PSRK, en distintos sistemas: gas/alcano y sistemas polares, a alta y baja presión (Boukouvalas et al., 1994; Voutsas et al., 1995), correlación y predicción de solubilidades de hidrocarburos aromáticos sólidos y líquidos en CO₂ supercrítico (Spiliotis et al., 1994b), y sistemas gas condensado- aceites sintéticos (Spiliotis et al., 1994a).

Los resultados de VLE reportados indican que cuando la ecuación LCVM es comparada con la MHV2 y la PSRK, la concordancia con datos experimentales para sistemas que no difieren en tamaño son similares para los tres modelos; sin embargo, cuando las diferencias se incrementan, la LCVM supera marcadamente a los dos restantes. En cuanto a las predicciones de solubilidad de aromáticos sólidos y líquidos en CO₂ supercrítico, los errores reportados son del orden de 25 a 50%, e incluso mayores en algunas ocasiones, aún cuando los parámetros de interacción entre grupos aromáticos y CO₂ fueron ajustados utilizando una dependencia lineal con la temperatura (a diferencia de UNIFAC Original presente en la derivación del modelo LCVM). Spiliotis y colaboradores sugieren que tales diferencias pueden ser debidas a incertidumbres en los datos experimentales, sumado a la sensibilidad del modelo a los distintos conjuntos de parámetros críticos estimados por diferentes métodos, y a la escasez de datos experimentales de presiones de vapor de compuestos pesados. Para la aplicación del modelo LCVM a sistemas gas/aceites sintéticos, nuevamente los autores correlacionan datos experimentales para ajustar 16 pares de parámetros incluyendo las interacciones entre los gases CO₂, CH₄, C₂H₆ y N₂ y de éstos con grupos aromáticos, esta vez con una dependencia exponencial de la temperatura. Los autores aplican estos parámetros en adición a los obtenidos de UNIFAC Original, los que son independientes de la temperatura. Esta incompatibilidad limita el alcance del modelo cuando este se asocia a la tabla de parámetros disponible. Los defensores de UNIFAC argumentan que éste debe ser el modelo de G^E utilizado, de modo de utilizar la tabla de parámetros existente, la que por otro lado se extendería día a día con el aporte conjunto de muchos investigadores. Sin embargo, resulta sugestiva, o por lo menos confusa, la coexistencia de una tabla de parámetros de UNIFAC Original, otra de UNIFAC Modificada y otros conjuntos de parámetros como los discutidos que difieren de los anteriores por utilizar distintas dependencias de la temperatura. Como ejemplo ilustrativo de lo anterior, los parámetros de interacción entre CO₂ y el grupo ACH reportados por Spiliotis et al. (1994a) difieren de los publicados por Spiliotis et al. (1994b), ambos para el modelo LCVM y aquellos reportados entre CO₂ y CH₂ por Spiliotis et al. (1994a) no coinciden con los publicados por Holderbaum y Gmehling (1991) para la PSRK (que también se basa en UNIFAC Original).

En resumen, debido a que los modelos PSRK y LCVM incorporan parámetros ajustables adicionales (para los mismos pares de grupos), con diferentes funcionalidades para la

dependencia con T , en distintos sistemas, podría decirse que existe una tabla de parámetros “a medida” para cada sistema analizado, lo que por supuesto limita la capacidad predictiva de los modelos basados en UNIFAC.

Por otro lado, la LCVM incorpora un nuevo parámetro ajustable (λ), por lo que no resulta sorprendente que los resultados sean mejorados respecto de los obtenidos previamente con los modelos PSRK y MHV2.

3.6.5 GC-EOS: Group Contribution Equation of State (Skjold-Jørgensen, 1984, 1988)

Concebido originalmente para computar equilibrio de fases en un amplio rango de temperaturas y presiones, el modelo a contribución grupal GC-EOS combina una ecuación de estado tipo VDW con reglas de mezclado basadas en una expresión similar a NRTL para la energía de exceso de Helmholtz (A^E).

Diferenciando la energía residual de Helmholtz a temperatura, volumen y composición especificadas ($A^R_{T,V,n}$), respecto de la densidad o la composición, es posible obtener todas las variables de interés para el equilibrio de fases.

La energía residual de Helmholtz cuantifica el alejamiento del comportamiento ideal, resultante del tamaño finito de las moléculas y de las fuerzas de interacción entre las mismas, de modo que puede evaluarse como la suma de dos términos, uno repulsivo o de volumen libre A^R_{fv} y otro atractivo A^R_{att} .

En lo que sigue, nos limitaremos a resaltar los puntos fundamentales inherentes al modelo, con vistas a su aplicación a mezclas, basándonos en las ecuaciones condensadas en la Tabla 3.5. A continuación de la misma, se indica la nomenclatura utilizada. Para una derivación rigurosa de estas ecuaciones, el lector debe referirse a los trabajos de Skjold- Jørgensen (1984, 1988), donde también pueden encontrarse las expresiones del coeficiente de compresibilidad, 2º coeficiente del virial y coeficiente de fugacidad, derivados de la energía residual de Helmholtz. Cabe destacar que la dependencia con la composición del 2º coeficiente del virial está de acuerdo con la requerida por la mecánica estadística.

Tabla 3.5 Modelo Termodinámico GC-EOS

$$\left(A^R / RT\right)_{T,V,n} = \left(A^R / RT\right)_{att} + \left(A^R / RT\right)_{fv} \quad (1)$$

$$\left(A^R / RT\right)_{fv} = 3(\lambda_1 \lambda_2 / \lambda_3)(Y - 1) + (\lambda_2^3 / \lambda_3^2)(Y^2 - Y - \ln Y) + n \ln Y \quad (2)$$

$$\lambda_k = \sum_j^{NC} n_j d_j^k \quad (3)$$

$$Y = (1 - \pi \lambda_3 / 6V)^{-1} \quad (4)$$

$$d_c = (0.08943RT_c / P_c)^{1/3} \quad (5)$$

$$d = 1.065655d_c (1 - 0.12 \exp(-2T_c / 3T)) \quad (6)$$

$$\left(A^R / RT\right)_{att} = -(z/2) \frac{\sum_i^{NC} n_i \sum_j^{NG} v_j^i q_j \sum_k^{NG} \theta_k (g_{kj} \tilde{q} \tau_{kj} / RTV)}{\sum_l^{NG} \theta_l \tau_{lj}} \quad (7)$$

$$\theta_j = (q_j / \tilde{q}) \sum_i^{NC} n_i v_j^i \quad (8)$$

$$\tilde{q} = \sum_i^{NC} n_i \sum_j^{NG} v_j^i q_j \quad (9)$$

$$\tau_{ji} = \exp(\alpha_{ji} \Delta g_{ji} \tilde{q} / RTV) \quad (10)$$

$$\Delta g_{ji} = g_{ji} - g_{ii} \quad (11)$$

$$g_{ij} = k_{ij} (g_{ii} g_{jj})^{1/2}, \quad (k_{ij} = k_{ji}) \quad (12)$$

$$g_{jj} = g_{jj}^* [1 + g_{jj}' (T/T_j^* - 1) + g_{jj}'' \ln(T/T_j^*)] \quad (13)$$

$$k_{ij} = k_{ij}^* [1 + k_{ij}' \ln(T/T_{ij}^*)] \quad (14)$$

$$T_{ij}^* = 0.5(T_i^* + T_j^*) \quad (15)$$

Nomenclatura utilizada en Tabla 3.5:

n : número total de moles,

n_i : número de moles del componente i ,
 NC : número de componentes,
 NG : número de grupos,
 d_j : diámetro de esfera dura por mol de especie j ,
 d_c : diámetro de esfera dura en condiciones críticas (T_c y P_c),
 z : número de coordinación (se asume igual a 10),
 q_j : número de segmentos de superficie asignados al grupo j ,
 \tilde{q} : número total de segmentos de superficie,
 v_j^i : número de grupos tipo j en la molécula i ,
 θ_j : fracción de superficie del grupo j ,
 g_{jj} : energía atractiva entre segmentos iguales,
 g_{ij} : energía atractiva entre segmentos distintos,
 k_{ij} : parámetro de interacción binario,
 α_{ij} : parámetro de no-aleatoriedad,
 V : volumen total de la mezcla,
 T : temperatura de la mezcla,
 T_c : temperatura crítica del componente puro,
 P_c : presión crítica del componente puro,
 T_j^* : temperatura de referencia arbitraria (fija) para el grupo j ,

La *contribución de volumen libre a la energía residual de Helmholtz* fue obtenida a partir de la expresión de Mansoori y Leland (1972) que resulta de la extensión a mezclas de la ecuación de Carnahan-Starling (CS) para esferas duras. La ecuación (2), utilizada en combinación con las ecuaciones (3) a (6) para evaluar A_{fv}^R de mezclas, no contiene ninguna constante binaria, lo que permite su aplicación directa en modelos a contribución grupal, evitando la necesidad de re-escribirla en términos de grupos. Los únicos parámetros requeridos son los diámetros moleculares d_j de cada componente. Generalmente, el diámetro de esfera dura se calcula en las condiciones del punto crítico, por medio de la ecuación (5).

Esta ecuación ha sido obtenida con el procedimiento habitual para derivar los parámetros característicos de una ecuación de estado en condiciones críticas, aplicando en este caso, la ecuación de CSVDW de un componente puro en el punto crítico, y considerando que el

mismo es un punto de inflexión. La ecuación (5) es estrictamente correcta en el caso de completa aleatoriedad ($\alpha_{ij}=0$) o para componentes que poseen sólo un grupo (por ejemplo: todos los gases). Cuando estas condiciones no se cumplen, o cuando los valores de T_c y P_c no son seguros, el diámetro d_c se calcula de un punto de presión de vapor arbitrario del componente considerado, a partir de la ecuación (6), obtenida de correlacionar datos de presiones de vapor de componentes puros utilizando la ecuación de CS-SRK (término repulsivo de CS + término atractivo de SRK).

El término atractivo de la energía residual de Helmholtz, es una versión grupal de una expresión tipo NRTL dependiente de la densidad. La formulación grupal de A_{att}^R (7), requiere que los parámetros sean definidos sobre una base de segmentos, de modo que sea posible especificar con el mismo parámetro de energía atractiva a una serie de moléculas que contengan segmentos similares. De esta forma, se considera que las interacciones tienen lugar a través de las superficies de estos segmentos.

3.6.5.1 Parametrización

El parámetro molecular d_c (5) es elegido de modo de satisfacer el punto crítico o alternativamente el punto de ebullición normal o cualquier otro punto de la curva de tensión de vapor del componente puro, a una temperatura dada. Aún pequeños errores en los valores estimados de d_c pueden causar grandes desviaciones en las presiones de vapor, de modo que es conveniente estimarlo a partir de datos seguros

Los parámetros ajustables del modelo GC-EOS son los parámetros de grupo puro: q_i , g_{ij}^* , g'_{ij} , g''_{ij} y los parámetros de interacción binaria k_{ij}^* , k'_{ij} , α_{ij} y α_{ji} . El número de segmentos de área asignados a un grupo específico, q_i , es calculado como en UNIFAC en base a las áreas de Bondi y los parámetros energéticos g_{ij}^* , g'_{ij} , g''_{ij} son ajustados a efectos de reproducir presiones de vapor de los componentes puros. El resto de los parámetros ajustables se obtienen de datos binarios de equilibrio (VLE y/o LLE).

En muchos casos, datos de equilibrio de fases pueden ser reproducidos satisfactoriamente considerando nulos los parámetros g''_{ij} , k'_{ij} y α_{ij} . En otros, estos parámetros dan flexibilidad al

modelo, de modo que su introducción mejora sustancialmente la calidad del ajuste. Merece especial atención el parámetro α_{ij} , para el cuál no siempre resulta claro cuándo debe considerarse distinto de cero. La siguiente discusión puede resultar útil a la hora de parametrizar.

La mayoría de las ecuaciones de estado consideran que las moléculas de una mezcla se ubican en un arreglo completamente aleatorio ($\alpha_{ij}=0$), sin ninguna preferencia por sus vecinas. Sin embargo, las fuerzas de interacción entre las moléculas (o segmentos de grupos, en el caso de modelos grupales) son generalmente disímiles, haciendo que las mismas tiendan a segregarse, introduciendo una variación local en la composición. Debido a que la entropía es una medida de la aleatoriedad, la entropía de mezclado de una mezcla completamente aleatoria es siempre mayor que si existe alguna no-aleatoriedad. Dicho de otro modo, la entropía de exceso debida al orden ($\alpha_{ij}\neq 0$), es siempre negativa, en contraposición al resultado impuesto por la *teoría de soluciones regulares* ($s^E=v^E=0$).

De acuerdo a la *teoría de aproximación quasi-química* de Guggenheim (Prausnitz, 1986), la asunción de completa aleatoriedad llega a ser una aproximación satisfactoria cuando la energía intercambiada por pares de moléculas (w) es pequeña relativa a la energía térmica (KT). La relación w/KT de la teoría quasi-química es equivalente al término $\Delta g_{ji} \bar{q} / RTV$ que multiplica al parámetro no-aleatorio en la ecuación (10) de la Tabla 3.5, excepto porque en la GC-EOS este término tiene una dependencia directa con la densidad. Cuando la mezcla es completamente aleatoria $\alpha_{ij}=0 \Rightarrow \tau_{ij}=1$; sin embargo, τ_{ij} puede tender a la unidad para mezclas no-aleatorias cuando el factor $\Delta g_{ji} \bar{q} / RTV$ tiende a cero. Esto significa que para una mezcla dada, la aleatoriedad se incrementa cuando la temperatura aumenta -a presión constante- o cuando disminuye la presión -a temperatura constante-, o bien para temperatura y presión fijas, la aleatoriedad se incrementa cuando el intercambio energético entre moléculas disminuye.

Otra de las conclusiones que se derivan de la teoría quasi-química relaciona el parámetro de no-aleatoriedad con la descripción del equilibrio de sistemas parcialmente miscibles. Si se analiza la función de exceso de Gibbs como función de la composición de una mezcla binaria para distintos valores de la relación w/KT , se desprende que cuando las mezclas son

totalmente miscibles, la corrección por no-aleatoriedad es pequeña, pero las desviaciones respecto de una mezcla aleatoria llegan a ser significativas cuando w/KT es suficientemente grande como para inducir miscibilidad limitada. Para ampliar este concepto, recordemos el significado de la temperatura crítica superior de solución (UCST), introducida en la Sección 2.1. La UCST es la máxima temperatura para la que existe miscibilidad limitada, es decir, a $T > UCST$ hay una única fase líquida estable (completa miscibilidad), en tanto que a $T < UCST$ hay dos fases líquidas estables. Basado en la teoría quasi-química, es posible determinar la UCST, la que difiere de aquella calculada considerando completa aleatoriedad, lo suficiente como para predecir separación de fases que no son determinados con el enfoque aleatorio. Si bien la teoría quasi-química contiene algunas características incorrectas, sus resultados son mejores que los del enfoque aleatorio, por lo que resulta claro que el efecto de orden (no-aleatoriedad) debe ser tenido particularmente en cuenta en el cálculo de solubilidades mutuas de pares de líquidos que presenten miscibilidad limitada.

3.6.5.2 Tabla de parámetros

La tabla de parámetros original fue obtenida con información experimental de distinto tipo, básicamente presiones de vapor de componentes puros, VLE a baja y alta presión, constantes de Henry y volúmenes de exceso. Posteriormente fue revisada y extendida por Brignole et al. (1985), Skjold-Jørgensen (1988), Inomata et al. (1990), Pusch y Schmelzer (1993), Bamberger et al. (1994), Schmelzer et al. (1991), Gros (1997), Bottini et al. (1999), Espinosa et al. (2000d) y Ferreira et al. (2000). El status actual de la matriz de parámetros de la GC-EOS se muestra en la Figura 3.1.

La tabla de parámetros de Skjold-Jørgensen (1988) es incluida en el Apéndice A (Tabla A1) junto con las revisiones y extensiones de aplicación directa en esta Tesis, como son las realizadas por Pusch y Schmelzer (1993) para incluir grupos olefínicos (Tabla A2), parámetros revisados por Bamberger et al. (1994) para CO_2 y grupos aromáticos (Tabla A3), y revisión y extensión de la matriz de parámetros con nuevos grupos asociados a productos naturales, obtenidos en esta Tesis (Tabla A4).

Figura 3.1. Status actual de la matriz de parámetros de la GC-EOS

1	CH3	1
2	CH2	2
3	CH	3
4	CH3(B)	4
5	CH2(B)	5
6	CH(B)	6
7	WSCH3	7
8	WSCH2	8
9	WSCH	9
10	WSCH3(B)	10
11	WSCH2(B)	11
12	WSCH(B)	12
13	CYCH2	13
14	CYCH	14
15	ACH	15
16	AC	16
17	ACCH3	17
18	ACCH2	18
19	CH3OH	19
20	CH2OH	20
21	CHOH	21
22	COH	22
23	CH3CO	23
24	CH2CO	24
25	H2O	25
26	H2	26
27	N2	27
28	CO	28
29	O2	29
30	CH4	30
31	C2H4	31
32	CO2	32
33	C2H6	33
34	C3H8	34
35	H2S	35
36	Ar	36
37	NH3	37
38	C3H6	38
39	CH=CH	39
40	CH2=CH	40
41	CH2=C	41
42	CH=C	42
43	DME	43
44	CH2O	44
45	CH3COO	45
46	CH2COO	46
47	ACCl	47
48	ACOH	48
49	ACCOH3	49
50	Triglyceride	50
51	Propilene	51
52	Butane	52
53	Isobutane	53
54	COOH	54

Los símbolos llenos corresponden a nuevos parámetros y los vacíos a parámetros revisados.

Las celdas vacías corresponden a parámetros no ajustados.

- Skjold-Jørgensen, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, 27, 110-118.
- X Pusch, J., Schmelzer, J. *Ber. Bunsenges. Phys.* 1993, 97, 4, 597-603.
- * Bottini, S.B., Fornari, T., Brignole, E.A. *Fluid Phase Equilibria* 1999, 158-160, 211-218.
- * Schmelzer, J., Obst, S.-O., Klaus, S., Quitzsch, K. *Chem. Tech.* 1991, 43, 7, 261-265.
- ▲ Ferreira, O., Fornari, T., Bottini, S.B., Brignole, E.A. *XIX Congreso Interamericano de Ingeniería Química. Águas de São Pedro, Brasil, Set.24-27, 2000.*
- ◎ Bamberger A., Schmelzer, J., Walther, D., Maurer, G. *Fluid Phase Equilibria* 1994, 97, 167-189).
- , ○ Gros, H.P. Tesis Doctoral. Planta Piloto de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 1997.
- ▶, ▷ Espinosa, S., Diaz, S., Fornari, T. *Proceedings EQUIFASE 99, V Conferencia Iberoamericana sobre Equilibrio entre Fases para el Diseño de Procesos*, Vigo, España, June 1999, 274-280.
- ◆, ◇ Espinosa, S., Foco, G.M., Bermúdez, A., Fornari, T. *Fluid Phase Equilibria* 2000, 172, 129-143, y esta Tesis.
- no disponible

3.6.5.3 Rango de Aplicabilidad

El modelo puede ser aplicado, en principio, en un amplio rango de temperatura ($100 < T(K) < 700$) y presión ($2 \text{ kPa} < P < 30 \text{ MPa}$). Los trabajos de Skjold-Jørgensen y los de otros autores tales como los referidos en el punto anterior, han demostrado la aplicabilidad de la GC-EOS a la predicción de puntos críticos de componentes puros, equilibrio líquido-líquido, equilibrio líquido-vapor, equilibrio líquido-fluido supercrítico, constantes de Henry, etc., de sistemas multicomponentes y compuestos polares y no polares.

Discusión

La discusión que sigue apunta a justificar la elección de la ecuación de estado GC-EOS para modelar procesos supercríticos aplicados a la industria de productos naturales y derivados.

Los aceites naturales son mezclas complejas de triglicéridos con cadenas de ácidos grasos de diferente longitud y grado de insaturación. Sin embargo, su estructura molecular puede ser caracterizada por unos pocos grupos funcionales. Esta característica soporta la selección de un procedimiento a contribución grupal para la correlación y predicción de equilibrio de fases de mezclas que contienen aceites naturales y derivados.

Adicionalmente, este tipo de mezclas suele presentar en la zona de interés, cercana al punto crítico, diagramas de fase Tipo II a V (ver Figura 2.4), de modo que con sólo variar las condiciones de temperatura y/o presión, es posible operar en zonas de equilibrio líquido-vapor o líquido-líquido, con grandes diferencias en comportamientos de solubilidad. Este punto es esencial en la elección del modelo termodinámico con vistas a la determinación de condiciones operativas óptimas.

Se ha comprobado (de la Fuente, 1994; de la Fuente et al., 1997) la incapacidad de las EOS-cúbicas para predecir la miscibilidad líquida parcial observada experimentalmente en mezclas binarias de aceites y triglicéridos puros con alcanos de bajo peso molecular. Cuando la SRK-EOS fue utilizada para correlacionar datos de equilibrio, una buena representación de VLE y LLE pudo sólo ser obtenido cuando se utilizó una regla de mezclado cuadrática con un

parámetro de interacción binaria para el covolumen. Aún así, no fue posible correlacionar VLE y LLE con los mismos parámetros.

La mayor ventaja de la GC-EOS frente a las EOS-cúbicas y a los modelos EOS/G^E analizados es su capacidad de predecir VLE, LLE y VLLE observados en mezclas triglicéridos + solventes cuasi-críticos, usando un único conjunto de parámetros.

La Figura 3.2 compara predicciones de la GC-EOS con resultados experimentales de VLE y LLE de la mezcla propano + hexacontano (Peters et al., 1993). El valor experimental del punto crítico final superior (UCEP) reportado por Peters y colaboradores es 369.95 K, lo que significa que a temperaturas inferiores tendremos inmiscibilidad líquido-líquido (y líquido-vapor a menor presión) y por encima de

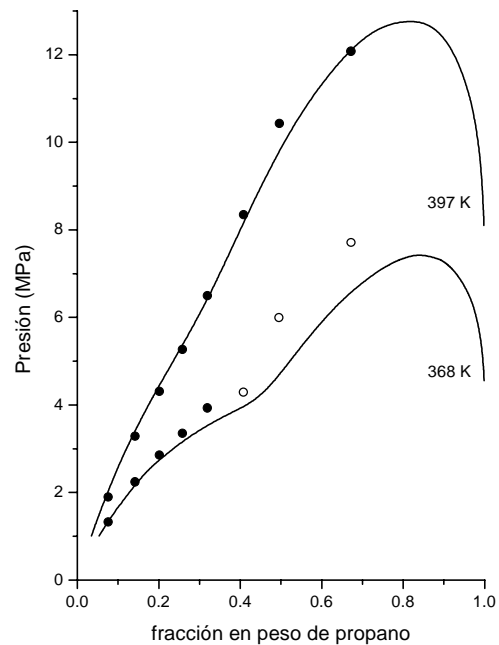


Figura 3.2 Predicción del equilibrio de fases de la mezcla CO_2 + hexacontano con el modelo GC-EOS. Datos experimentales (Peters et al., 1993): ● VLE; ○ LLE.

la misma encontraremos VLE en todo el rango de presiones. Como puede verse en la figura, la GC-EOS predice LLE a 368 K (con un "domo" característico en la isoterma), en tanto que a 397 K la isoterma presenta la forma típica de VLE para estos sistemas.

Finalmente, la GC-EOS provee un método versátil para el cálculo de equilibrio de fases de sistemas multicomponentes. El método no requiere ninguna información binaria, sólo la composición grupal de los componentes considerados y propiedades para estimar el diámetro crítico de esfera dura de las moléculas (temperatura y presión crítica, o alternativamente un dato de presión de vapor). Estas propiedades son generalmente accesibles para la mayoría de los componentes considerados, excepto para compuestos de alto peso molecular, como son precisamente los triglicéridos puros y aceites. Sin embargo, veremos en el próximo capítulo que esta limitación es superada estimando el valor de d_c de datos de coeficientes de actividad a dilución infinita de hexano en compuestos de alto peso molecular (Bottini et al., 1999; Foco et al., 1999).

Extensión de la GC-EOS al modelado de triglicéridos, aceites y derivados

4.1	Introducción	4.1
4.2	Caracterización de Aceites Naturales	4.4
4.3	Parametrización de compuestos de alto peso molecular	4.10
4.3.1	Lineamientos generales	4.10
4.3.2	Evaluación del parámetro molecular del término repulsivo de la GC-EOS	4.13
4.3.3	Parametrización de alcanos de alto peso molecular	4.16
4.3.4	Parametrización de triglicéridos, aceites y derivados	4.23
	<i>Grupo triglicérido (TG)</i>	4.23
	<i>Grupos éster (COOCH₂ y COOCH₃)</i>	4.25
	<i>Grupo éter-aromático (ACOCH₃)</i>	4.27
	<i>Grupo aldehído (HCO)</i>	4.29
	<i>Grupo aromático-clorado (ACCl)</i>	4.31
4.4	Comparación de la GC-EOS con modelos EOS/G^E	4.34
4.5	Predicciones de la GC-EOS del equilibrio de fases de mezclas de triglicéridos, aceites y derivados con SCF	4.36
4.6	Conclusiones	4.53

4.1 Introducción

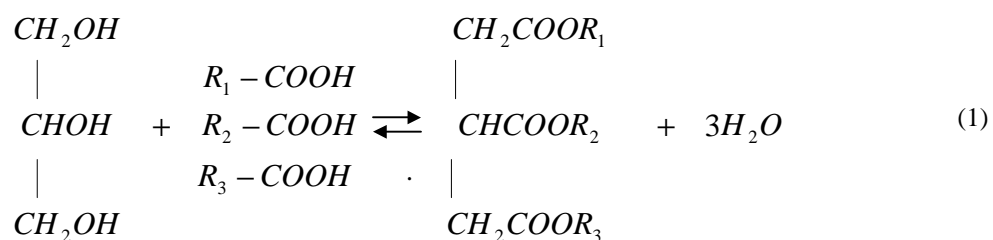
El procesamiento industrial de productos naturales y derivados a partir de fluidos cuasicríticos ha sido extensivamente reportado en la literatura; McHugh & Krukoni (1986), King & Bott (1993), Rizvi (1994) y más recientemente King & List (1996) han abarcado distintos aspectos sobre este tema, desde la extracción y fraccionamiento hasta consideraciones legales y económicas. El CO₂ y el propano cuasicríticos han sido testeados en el procesado de una gran variedad de aceites, algunos de ellos son particularmente estudiados por ser los de mayor producción a nivel mundial y alto consumo; según Eggers (1996) el aceite de soja es el de mayor importancia seguido por los aceites de algodón, girasol, semillas de rape y sésamo, aceite de oliva, aceite de semillas de palma (palm kernel oil) y aceite de palma (palm oil).

Recientemente, la atención ha sido enfocada en potenciales aplicaciones de fluidos supercríticos al procesado de productos nutraceuticos, farmaceuticos y cosméticos como ésteres poliinsaturados derivados de aceites de pescado, aceites esenciales, vitaminas y antioxidantes. Los resultados experimentales reportados para estos sistemas son generalmente datos de equilibrio de fases con dióxido de carbono supercrítico (en la mayoría de los casos solubilidades en la fase liviana) y en un número menor, resultados sobre extracción y fraccionamiento en condiciones de temperatura y presión muy específicas. Un análisis exhaustivo de estos procesos requiere métodos predictivos confiables para cálculos de equilibrio de fases en mezclas multicomponentes de compuestos de alto peso molecular con solventes de bajo peso molecular. La simulación y optimización de estos procesos pueden entonces implementarse para cubrir un amplio rango de condiciones operativas, ensayando distintos solventes y diferentes esquemas de extracción y fraccionamiento. Sin embargo, existe una limitación en los modelos termodinámicos actuales (basados principalmente en ecuaciones de estado cúbicas), para describir el complejo comportamiento de fases característico de estos sistemas altamente asimétricos. En este capítulo se explora la capacidad de la GC-EOS para modelar equilibrio de fases de aceites y derivados con solventes supercríticos.

Los aceites naturales son mezclas complejas compuestas principalmente por triglicéridos (TAGs) saturados y no saturados de largas cadenas de ácidos grasos, con pesos moleculares

del orden de 850.

Desde el punto de vista estructural, los TAGs son formados por la condensación de una molécula de glicerol con tres moléculas de ácidos grasos, de acuerdo a la siguiente reacción:



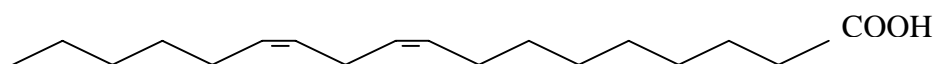
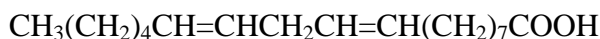
donde los radicales R_i pueden ser iguales (TAGs *simples*), pero en general son diferentes (TAGs *mixtos*).

Los ácidos grasos individuales difieren de uno a otro en el número de átomos de carbono de su cadena y en el número y posición de los dobles enlaces entre los átomos de carbono. Con pocas excepciones, los ácidos grasos encontrados en la naturaleza tienen un número par de átomos de carbono.

Nombres sistemáticos, basados en nomenclatura IUPAC, indican la longitud de cadena de los ácidos, la posición, naturaleza y configuración de centros no saturados, y la posición y naturaleza de los sustituyentes. Sin embargo, los ácidos grasos de largas cadenas fueron identificados con nombres triviales antes que se conociera su estructura química, haciendo referencia a la fuente natural o a la apariencia física de los ácidos en cuestión. Como ejemplos, el ácido mirístico fue aislado en principio de las semillas de la planta *Myristiceae* y el ácido palmítico de semillas de Palma. Muchos de estos nombres triviales están arraigados en el vocabulario técnico, de modo que serán utilizados a lo largo de esta Tesis en lugar del nombre químico dado por IUPAC. Un útil sistema abreviado usa una serie de números y símbolos para indicar la estructura de las cadenas. El símbolo 18:1 indica un ácido no-ramificado de 18 carbonos con un doble enlace. Resta sólo indicar la posición de dicho doble enlace. Debido a que los ácidos poli-enos naturales usualmente muestran un patrón común de insaturaciones interrumpidas por grupos metileno (CH_2), la designación de un doble enlace también significa los restantes; de modo que, la descripción de un ácido (o del éster derivado) se completa agregando el símbolo ω seguido de un número que indica la posición del primer

doble enlace en la molécula, contando desde el metil (CH₃) terminal de la cadena.

De esta forma, el ácido linoleico puede ser alternativamente referido como:



C18:2 ω6

Ácido linoleico

La composición de aceites naturales varía no sólo por su origen animal o vegetal, sino también dentro de cada grupo, e incluso aceites derivados de la misma fuente muestran diferente composición dependiendo de la variedad o lugar de origen. Sin embargo, pueden identificarse algunas características comunes.

El 97% de todos los ácidos grasos producidos por las plantas está conformado por los ácidos reportados en la Tabla 4.1; en tanto que aceites animales contienen mayores porcentajes de ácido palmítico (C16:0), palmitoleico (C16:1), oleico (C18:1), arachidónico (C20:4 ω6) y los ácidos eicosapentaenoico (C20:5 ω3) y docosahexaenoico (C22:6 ω3), más conocidos como EPA y DHA, presentes en los aceites de pescado, sobre los que volveremos en un próximo capítulo.

Tabla 4.1 Ácidos grasos más comunes producidos por plantas

Ácido	Fórmula	Símbolo
<i>Cáprico</i>	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	10:0
<i>Láurico</i>	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	12:0
<i>Mirístico</i>	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	14:0
<i>Palmítico</i>	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	16:0
<i>Esteárico</i>	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	18:0
<i>Oleico</i>	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	18:1 ω9
<i>Linoleico</i>	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	18:2 ω6
<i>Linolénico</i>	CH ₃ -(CH ₂ -CH=CH) ₃ -(CH ₂) ₇ -COOH	18:3 ω3

4.2 Caracterización de Aceites Naturales

Los aceites naturales se caracterizan generalmente a través de su composición de ácidos grasos presentes en las moléculas de triglicéridos y de ácidos grasos libres -obtenida por análisis cromatográfico- o alternativamente, por medio de valores numéricos conocidos como *índice de iodo (I)* y *valor de saponificación (S)*.

Con el objetivo de modelar estos sistemas utilizando métodos a contribución grupal, es necesario determinar, a partir de la información anterior, el número de grupos CH_2 y $\text{CH}=\text{CH}$ presentes en el aceite y su peso molecular promedio. Para ello, es necesario establecer la distribución de los ácidos grasos en las moléculas de triglicéridos, lo que equivale a conocer: 1) cuál es el número de TAGs que pueden formarse a partir de N ácidos grasos, y 2) cuál es la probabilidad de formación de cada uno de ellos.

El cálculo de probabilidades nos permite responder ambas preguntas; la primera, a partir de la expresión:

$$n = \frac{N^3 + 3N^2 + 2N}{6} \quad (2)$$

donde N es el número de ácidos grasos diferentes presentes en el aceite, y n el número de TAGs posibles de formar con dichos ácidos, sin considerar los isómeros (como cualquier otro método a contribución grupal, la GC-EOS no puede diferenciar isómeros, y por lo tanto el triglicérido AAB se considera igual a ABA y a BAA, siendo A y B dos ácidos grasos distintos). La segunda pregunta consiste en determinar la probabilidad de la existencia de cada uno de los n triglicéridos posibles, P_j (con $j=1,n$), sabiendo que:

$$\sum_{j=1}^n P_j = 1 \quad ; \quad P_j = \sum_{i=1}^N P_{ij} \quad (3)$$

con P_{ij} la probabilidad de que el ácido i forme parte del triglicérido j .

La ecuación (3) puede resolverse como:

$$P_{ij} = \frac{2a_i x_i}{N^2 + 3N + 2}; \quad \text{siendo} : \sum_{i=1}^N a_i = 3 \quad (4)$$

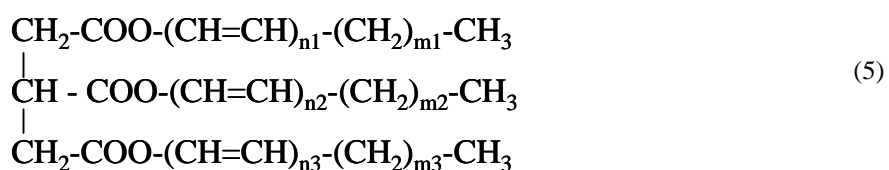
donde x_i es la composición molar de cada ácido en el aceite, y a_i son coeficientes enteros que pueden valer 0, 1, 2 o 3, indicando el número de ácidos de tipo A que pueden unirse al núcleo del glicerol (3 como máximo).

Así, por ejemplo, el número de TAGs posibles de formar con 2 ácidos diferentes A y B ($N=2$) es $n=4$ (AAA, BBB, AAB, BBA) y la probabilidad de que se forme cada uno de ellos es: $P_{AAA} = 1/2 x_A$; $P_{BBB} = 1/2 x_B$; $P_{AAB} = 1/3 x_A + 1/6 x_B$; $P_{ABB} = 1/6 x_A + 1/3 x_B$, de modo que el aceite puede representarse como una mezcla de 4 triglicéridos distintos, cada uno de ellos presentes en la proporción dada por las probabilidades P_j anteriores.

Para el caso del ejemplo, por medio de cálculos sencillos es posible determinar la distribución de los ácidos en las moléculas de triglicérido. Sin embargo, generalmente el número de ácidos grasos presentes en un aceite es superior a 7, de modo que la implementación del método se complica en extremo (si $N=7 \Rightarrow n = 84$ y si $N=10 \Rightarrow n = 220$ TAGs posibles) y, a los efectos prácticos, el método anterior deja de ser aplicable.

Un método alternativo para caracterizar un aceite consiste en utilizar el concepto de pseudo-molécula, proponiendo una fórmula química que lo represente y utilizando la información experimental dada por la composición de ácidos grasos o por medio de valores numéricos conocidos como *índice de iodo* y *valor de saponificación*.

Así, la pseudo-molécula de triglicérido puede definirse como:



en donde los valores de m_i y n_i son calculados a efectos de reproducir el peso molecular promedio y el grado de insaturación del aceite, respectivamente.

Como dijimos anteriormente, para aplicar la ecuación GC-EOS se requiere conocer el número de grupos *totales* CH_2 y $\text{CH}=\text{CH}$ presentes en el aceite, de modo que basta con estimar su suma $m_1+m_2+m_3$ y $n_1+n_2+n_3$, que identificaremos como $3m$ y $3n$, respectivamente.

El peso molecular promedio del aceite puede calcularse entonces de la ecuación:

$$\bar{M}w_{aceite} = Mw_{TG} + (3m)Mw_{CH_2} + (3n)Mw_{CH=CH} + 3Mw_{CH_3} \quad (6)$$

donde Mw_{TG} es el peso molecular del grupo triglicérido: $TG^{(a)}$, definido como:



La ecuación (6) es función del número de grupos CH_2 y $CH=CH$ presentes en el aceite, de modo que será resuelta en conjunto con las ecuaciones (8) y (9) dadas a continuación.

Índice de iodo (I): Indica el número de gramos de iodo absorbidos en 100 gr de aceite, y por lo tanto, suponiendo que el aceite se satura, el índice I se vincula al número de enlaces $CH=CH$.

$$I = 25380 \cdot (3n) / \bar{M}w_{aceite} \quad (8)$$

Valor de saponificación (S): Se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para saponificar 1 gramo de aceite. Su valor cuantifica el peso molecular promedio del aceite.

$$S = 168270 / \bar{M}w_{aceite} \quad (9)$$

Por lo tanto, conociendo los valores experimentales de I y S para un aceite dado, las ecuaciones (6), (8) y (9) permiten calcular $\bar{M}w_{aceite}$ y la información de grupos requerida para modelar aceites con la GC-EOS.

^(a) No debe confundirse el *grupo* triglicérido (TG) definido por (7) con la estructura de una *molécula* de triglicérido (TAG), definida en (5).

Tomando como ejemplo el aceite de semillas de rape (variedad Indian-Toria), los valores experimentales dados en Bailey (1951) son $I=102.3$ y $S=175$, de donde los valores calculados resultan: $\bar{M}_{w_{aceite}} = 961.54$, $3n = 3.876$, $3m = 45.912$. Puesto que la GC-EOS no admite un número no entero de grupos, los valores de $3n$ y $3m$ deben aproximarse a números enteros, lo que también modifica el peso molecular promedio, resultando finalmente para este aceite:

Aceite de rape	
$\bar{M}_{w_{aceite}} = 966$	
1% de ácidos grasos libres	
grupos	Nº
CH ₃	3
CH ₂	46
CH=CH	4
TG	1

El método anterior, si bien es muy sencillo y directo, no siempre es posible de aplicar. Generalmente se conoce la composición de ácidos grasos en lugar de los valores I y S . En estos casos, el método de caracterización de grupos es diferente. Como ejemplo, la composición (% en peso) del mismo aceite de rape caracterizado anteriormente, es tomada de Bailey (1951) y dada en la Tabla 4.2, en la que hemos incluido el peso molecular de cada ácido (M_{w_i}) a partir del cuál se ha calculado su composición molar de la expresión:

$$x_i \% = \frac{w_i / M_i}{\sum_{i=1}^C w_i / M_i} \cdot 100 \quad (10)$$

En esta variedad, el porcentaje de ácidos grasos libres puede despreciarse por ser menor al 1%. Las columnas 5 y 6 contienen el número de grupos CH₂ y CH=CH presentes en cada ácido. Si estas columnas son multiplicadas por la composición molar, obtendremos un número (generalmente no entero) que representa la contribución de cada ácido al número de grupos metilenos y olefínicos totales presentes en la mezcla de ácidos. La suma de dichas contribuciones se indica como *total en ácidos* en las columnas 5 y 6. Por otro lado, la

estequiometría dada en la ecuación (1) indica que el número de grupos CH₂ y CH=CH presentes en una molécula de triglicérido es el triple que el contenido en una molécula de ácido. El resultado de este producto (dado en la tabla como *total en TAGs*) se ha aproximado al número entero más cercano y por lo tanto, el número de grupos CH₂ presentes en el aceite de rape es 46 y el número de grupos CH=CH es 4.

El peso molecular de ácidos puede obtenerse haciendo: $Mw_{\text{ácidos}} = \sum_{i=1}^C x_i M_i$ y el peso molecular promedio del aceite puede obtenerse de la ecuación (1) haciendo un balance de masa:

$$\bar{M}w_{\text{aceite}} = 3Mw_{\text{ácido}} + Mw_{\text{glicerol}} - 3Mw_{H_2O} \quad (11)$$

Para el caso que nos ocupa, $Mw_{\text{ácidos}} = 923.54$ y $\bar{M}w_{\text{aceite}} = 961.542$.

Tabla 4.2 Composición másica, molar y grupal de aceite de semillas de rape ^b

Ácido	Composición (% en peso)	Mw _i	Composición (% molar)	Nº de grupos CH ₂	Nº de grupos CH=CH
C16:0	1.9	256	2.28	14	0
C18:0	3.5	284	3.79	16	0
C20:0	0.7	312	0.70	18	0
C22:0	0.7	340	0.63	20	0
C24:0	0.8	368	0.67	22	0
C16:1	1.5	254	1.82	12	1
C18:1	12.3	282	13.43	14	1
C20:1	4.8	310	4.77	16	1
C22:1	47.8	338	43.54	18	1
C18:2	15.8	280	17.37	12	2
C22:2	1.5	336	1.37	17	2
C18:3	8.7	278	9.63	10	3
<i>Total en ácidos</i>	<i>100</i>	-	<i>100</i>	<i>15.30</i>	<i>1.3</i>
<i>Total en TAGs</i>	-	-	-	<i>45.9 ≈ 46</i>	<i>3.9 ≈ 4</i>

^b El *aceite de rape* es utilizado como aceite industrial debido a su alto contenido de ácido erúico, C22:1, un compuesto altamente tóxico para los seres vivos. La eliminación de este ácido da lugar a un aceite comestible conocido como *aceite de canola*.

Como pudimos comprobar, los dos métodos anteriores conducen a los mismos resultados. Por lo tanto, cuando el porcentaje de ácidos grasos libres en la mezcla es despreciable (<1%), es conveniente hacer la caracterización del aceite con datos experimentales de I y S –cuando están disponibles–, por ser un método más simple y directo. En caso contrario, será necesario hacer el cálculo completo considerando que sólo un porcentaje de los ácidos forma parte de la estructura de triglicéridos.

Como ejemplo de este caso, caractericemos otra variedad del mismo aceite de rape, conocida como Indian-Guzerat (Bailey,1951). La composición de este aceite difiere levemente de la variedad anterior, pero tiene 7.3 % de ácidos grasos libres, lo que implica que sólo el 93% de los grupos metilenos y olefínicos se unen al glicerol, y por lo tanto, el peso molecular promedio del aceite será inferior al calculado de las expresiones (3) o (5). Aplicando la misma técnica descrita en la Tabla 4.2, pero multiplicando el valor de m y n por 0.93, hallamos $3m=43$ y $3n=4$. De la ecuación (5) obtenemos $\bar{M}w_{aceite} = 924$. Si hubiéramos despreciado el 7.3% de ácidos grasos libres, los resultados hubieran sido: $3m=46$, $3n=4$ y $\bar{M}w_{aceite} = 945$.

En la Tabla 4.3 se dan las composiciones grupales de algunos de los aceites utilizados en esta Tesis, caracterizados como se detalló anteriormente. Debido a que de cada tipo de aceite existen distintas variedades, las que difieren levemente en composición, los cálculos se realizaron tomando valores promedios de I y S (Bailey, 1951). Para todos los aceites de la tabla, el contenido de ácidos grasos libres es inferior al 1%.

Tabla 4.3 Composición grupal y peso molecular promedio de algunos aceites vegetales

<i>Aceite de palma</i>		<i>Aceite de girasol</i>		<i>Aceite de sésamo</i>	
<i>semilla (PKO)^a</i>		<i>fruto (PO)^b</i>		<i>(semilla)</i>	
$\bar{M}w_{aceite} = 678$		$\bar{M}w_{aceite} = 858$		$\bar{M}w_{aceite} = 875$	
<i>grupos</i>	<i>N^o</i>	<i>grupos</i>	<i>N^o</i>	<i>grupos</i>	<i>N^o</i>
CH ₃	3	CH ₃	3	CH ₃	3
CH ₂	31	CH ₂	42	CH ₂	40
CH=CH	1	CH=CH	2	CH=CH	4
TG	1	TG	1	TG	1

^a Palm kernel oil; ^b Palm oil

4.3 Parametrización de compuestos de alto peso molecular

Parámetros de grupo puro y parámetros de interacción para muchos gases y grupos solventes han sido reportados en la literatura (Skjold-Jørgensen, 1984, 1988; Pusch et al., 1993; Bamberger et al., 1994). Sin embargo, la función tri-éster que forma parte de las moléculas de triglicéridos, no estaba presente. La extensión de la GC-EOS al modelado de compuestos de alto peso molecular ha requerido la revisión de algunos de los parámetros originales de la GC-EOS (Tabla A1 del Apéndice A) a efectos de lograr mejores resultados, y la extensión de la matriz de parámetros de modo de cubrir un rango mayor de compuestos de interés, generalmente presentes en productos naturales.

4.3.1 Lineamientos generales

El procedimiento de parametrización a lo largo de esta tesis sigue los lineamientos generales propuestos por Skjold-Jørgensen (1984, 1988). La nomenclatura utilizada en esta sección corresponde a la vista en la Sección 3.6.5, Tabla 3.5.

Los parámetros de la GC-EOS se resumen en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Parámetros del modelo GC-EOS

Parámetro del término repulsivo:	d_c (diámetro crítico de esfera dura)
Parámetros del término atractivo:	T^* , q , g^* , g' , g'' (parámetros de grupo puro)
	k_{ij}^* , k'_{ij} , α_{ij} , α_{ji} (parámetros de interacción)

La temperatura T^* es asumida igual a 600 K para los grupos funcionales parafínicos y olefínicos, y $T^* = T_c$ (temperatura crítica) para gases. El parámetro de superficie q es obtenido como en el modelo UNIFAC (Fredenslund et al., 1975).

El diámetro crítico de esfera dura, d_c , es calculado de propiedades críticas (gases) o utilizando un punto experimental de la curva de presión de vapor (solventes). Para

compuestos de alto peso molecular, tales como alcanos pesados, triglicéridos y aceites, el parámetro molecular es estimado a partir de datos experimentales de coeficientes de actividad a dilución infinita, método que será analizado en la próxima sección.

Los parámetros de energía atractiva g^* , g' and g'' son estimados de datos de presión de vapor de compuestos puros (Reid et al., 1977). Para todos los grupos investigados en este trabajo se encontró adecuada una dependencia lineal de g ($g'' = 0$). Los parámetros de interacción binarios de grupos (k_{ij} and α_{ij}) fueron estimados ajustando simultáneamente presiones de vapor y datos de equilibrio de fases de mezclas binarias.

A efectos de minimizar el número de parámetros -si no hubo mejoras significativas en la reproducción de datos experimentales-, se adoptó la siguiente política:

- los mismos valores de parámetros de interacción son aplicados a miembros de una misma familia de grupos funcionales, por ejemplo CH_3 y CH_2 , CH_3COO y CH_2COO , AC y ACH, etc.,
- los parámetros de interacción binaria k_{ij} son independientes de la temperatura,
- el parámetro de no-aleatoriedad α_{ij} es simétrico.

En lo que sigue utilizaremos frecuentemente los términos *correlación* y *predicción*.

Cuando se trabaja con modelos a contribución grupal, básicamente predictivos, es importante distinguir la diferencia entre ambos conceptos. El primero se refiere al *ajuste* de parámetros entre grupos, utilizando para ello algún tipo de información experimental y minimizando el error con una función objetivo dada. El segundo, en cambio, consiste en contrastar la calidad del modelado frente a datos experimentales que no fueron utilizados en la correlación de parámetros. Como resulta obvio, generalmente las desviaciones del modelo en el primer caso son inferiores a las obtenidas como resultado de predicciones.

La ecuación (12) es la función objetivo elegida para la correlación de datos con el modelo GC-EOS, donde los valores de los factores de peso w_i son elegidos en base a la seguridad de la información experimental correspondiente. Los superíndices *sat*, *ent*, *act* y *ve* indican condiciones de saturación, equilibrio líquido-vapor, coeficientes de actividad y volúmenes de

exceso, respectivamente, representando los distintos tipos de datos experimentales que pueden utilizarse para correlacionar parámetros de grupo.

Las cuatro alternativas dadas para f^{vle} corresponden también a distintos tipos de datos y niveles de seguridad. Cuando los datos experimentales proveen información de alta precisión en la composición de ambas fases o cuando el criterio de isofugacidad es insensible a la composición, se utilizan las dos primeras opciones. Las dos restantes pueden utilizarse en la búsqueda inicial de parámetros, ya que consumen aproximadamente 10 veces menos tiempo que las dos primeras.

$$F = w_1^2 \sum_{i=1}^{N_{sat}} f_i^{sat} + \sum_{i=1}^{N_{vle}} f_i^{vle} + w_2^2 \sum_{i=1}^{N_{ent}} f_i^{ent} + w_3^2 \sum_{i=1}^{N_{act}} f_i^{act} + w_5^2 \sum_{i=1}^{N_{ve}} f_i^{ve} \quad (12)$$

donde :

$$f^{sat} = (P_{calc}^{sat} / P_{exp}^{sat} - 1)^2$$

$$f^{vle} = \begin{cases} w_4^2 (y_{1,calc} / y_{1,exp} - 1)^2 + (P_{calc} / P_{exp} - 1)^2 \\ 0 \\ w_4^2 (y_{1,calc} / y_{1,exp} - 1)^2 + (x_{1,calc} / x_{1,exp} - 1)^2 \\ 0 \\ (x_{1,exp} \phi_1^{L(T,P,x)_{exp}} / y_{1,exp} \phi_1^{V(T,P,x)_{exp}} - 1)^2 + \\ w_4^2 (x_{2,exp} \phi_2^{L(T,P,x)_{exp}} / y_{2,exp} \phi_2^{V(T,P,x)_{exp}} - 1)^2 \\ 0 \\ (x_{1,exp} \phi_1^{L(T,P,x)_{exp}} / y_{1,exp} \phi_1^{V(T,P,x)_{exp}} - 1)^2 \end{cases}$$

$$f^{ent} = (H_{1,calc} / H_{1,exp} - 1)^2$$

$$f^{act} = (\gamma_{1,calc} / \gamma_{1,exp} - 1)^2 + (\gamma_{2,calc} / \gamma_{2,exp} - 1)^2$$

$$f^{ve} = \left((v^E / v^{ID})_{calc} / (v^E / v^{ID})_{exp} - 1 \right)^2$$

4.3.2 Evaluación del parámetro molecular del término repulsivo de la GC-EOS

El modelado termodinámico de equilibrio de fases utilizando ecuaciones de estado, generalmente requiere información sobre propiedades de los compuestos puros, tales como temperatura y presión crítica, factor acéntrico, punto normal de ebullición, etc., para ajustar los parámetros del modelo.

En el modelo GC-EOS, el diámetro crítico de esfera dura (d_c) es calculado de propiedades críticas o ajustando su valor de modo de reproducir un dato de presión de vapor experimental. Sin embargo, para compuestos de alto peso molecular, tales como aceites, no es posible disponer de esta información experimentalmente, debido a sus extremadamente bajas presiones de vapor y a su frecuente inestabilidad térmica.

Siguiendo el procedimiento de Bottini et al. (1999), datos experimentales de coeficientes de actividad a dilución infinita γ^∞ fueron usados en esta Tesis para obtener los valores de d_c de compuestos de alto peso molecular. Para mezclas de alcanos, el término residual es nulo, y el coeficiente de actividad γ^∞ cuantifica sólo efectos de tamaño. Similarmente, los aceites son compuestos de tipo parafínico (más del 80% de su estructura química está formada por grupos parafínicos), de modo que cuando forman soluciones con alcanos infinitamente diluidos, las interacciones energéticas resultan despreciables frente a los efectos de tamaño, de forma tal que γ^∞ cuantifica la energía repulsiva de la mezcla.

La estimación del parámetro d_c se logra minimizando la función objetivo dada por la expresión (12) con $w_1 = w_2 = w_4 = w_5 = 0$, a partir de datos experimentales de alcanos livianos infinitamente diluidos en los compuestos pesados de interés.

En la Tabla 4.5 se comparan los diámetros críticos de varios compuestos, obtenidos a partir de diferente información experimental. Los resultados del parámetro molecular d_c estimados a partir de coeficientes de actividad a dilución infinita son del orden de aquellos obtenidos por otros métodos, lo que demuestra la validez del procedimiento.

Es necesario aclarar que el modelo GC-EOS es extremadamente sensible al diámetro crítico de esfera dura, y como veremos más adelante, mucho más aún cuando se trata de predecir

equilibrio líquido-líquido. Por otro lado, en muchos casos los resultados mejoran notoriamente cuando se utiliza un d_c obtenido de datos de parámetros críticos o de presiones

Tabla 4.5 Valores de d_c para n-alcenos, n-alquenos y TAGs de diferentes datos experimentales.

Componentes	NC ^(*)	r _{VDW} ^(**)	d_c calculado a partir de:		
			propiedades críticas	presiones de vapor	γ^∞
<i>n-alcenos</i>					
hexano	6	4.499	5.027	4.991 ^a	
heptano	7	5.174	5.275	5.273 ^a	
hexadecano	16	11.244	7.271	7.254 ^a	7.041 ^d
octadecano	18	12.593	7.597	7.608 ^a	7.423 ^d
eicosano	20	13.941	7.907	7.946 ^a	7.688 ^d
octacosano	28	19.337	8.991	9.147 ^a	8.852 ^d
<i>n-alquenos</i>					
1-hexene	6	4.268	4.914	4.789 ^a	
1-hexadeceno	16	11.012	7.443	7.146 ^a	6.972 ^e
1-octadeceno	18	12.360	7.852	7.514 ^a	7.333 ^e
<i>TAGs saturados</i>					
triacetín	9	19.644	6.096	5.617 ^a	5.969 ^f
tricaprilín	27	31.783			8.742 ^g
trimiristín	45	35.830	10.505 ^c	11.283 ^b	11.015 ^g
tripalmitín	51	39.876	10.888 ^c	11.649 ^b	11.440 ^h
triestearín	57	39.1799	10.963 ^c	12.677 ^b	11.983 ⁱ
<i>TAGs no-saturados</i>					
trioleín	57	39.180			11.839 ⁱ
trilinoleín	57	38.484			11.640 ⁱ

(*) número de átomos de carbono; (**) volumen de van der Waals calculado como en UNIFAC.

^a P^{vap} en el punto normal de ebullición (Daubert & Danner, 1989); ^b P^{vap} = en el punto de ebullición a 0.05 mmHg (Perry et al., 1949); ^c Calculados de métodos a contribución grupal; ^d Kniaz, 1991; ^e Alessi et al., 1982; ^f Din et al., 1995; ^g Wesdorp, 1990; ^h Foco et al., 1996; ⁱ Foco et al., 1999.

de vapor particulares, o bien tomando el d_c como un parámetro de ajuste más, en lugar del estimado de γ^∞ . Sin embargo, en este trabajo buscamos contar con un modelo *predictivo*, con el objetivo de describir el equilibrio de fases de sistemas reales asociados a la separación

supercrítica de productos naturales. Con esto en mente, resulta de primordial importancia garantizar un método de estimación del diámetro crítico obtenido a partir de una técnica experimental sencilla y aplicable a la mayoría de los compuestos de interés. Esta es la filosofía que se sigue a lo largo de todo el trabajo.

Los valores de d_c estimados de γ^∞ para n-alcenos y triglicéridos saturados fueron correlacionados con el volumen de van der Waals correspondiente (Fredenslund et al., 1975), el que se encuentra tabulado en la tabla (r_{VDW}). Si se utiliza una escala logarítmica para representar los datos experimentales, la correlación responde a una función lineal (Figura 4.1). Cuando se incluyen los diámetros críticos de alquenos y triglicéridos no saturados (trioleín y trilinoleín), todos ellos caen aproximadamente sobre la línea recta, probablemente porque el efecto de los grupos olefínicos sobre el diámetro crítico queda oculto por la desproporción de grupos parafínicos (si el número de insaturaciones aumenta, el diámetro crítico disminuye respecto de un compuesto con igual número de carbonos).

Por el contrario, el valor correspondiente al diámetro crítico del triacetín (AAA en la figura), el triglicérido de cadena más corta (un grupo CH_3 unido a cada rama del grupo triglicérido), no se correlaciona con el resto de los diámetros, lo que no podía ser de otro modo, puesto que sus mezclas con alcanos de bajo peso molecular tienen contribuciones energéticas apreciables a la no idealidad.

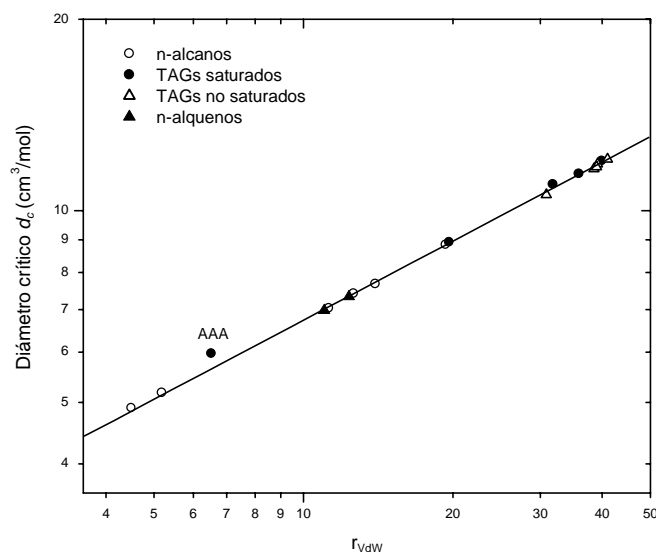


Figura 4.1
Diámetro crítico de esfera dura como función del volumen de van der Waals correspondiente.

4.3.3 Parametrización de alcanos de alto peso molecular

Con el objetivo de utilizar dióxido de carbono como solvente supercrítico, nos interesa verificar las predicciones del equilibrio de fases de sistemas que lo contengan. En particular, la calidad de las predicciones en sistemas CO₂-alcanos influirá fuertemente sobre aquellas de sistemas CO₂-aceites, debido a que más del 80% del contenido grupal de triglicéridos de alto peso molecular, está dado por grupos parafínicos. En sistemas CO₂-alcanos, la seguridad de las predicciones del modelo GC-EOS cuando se utilizan los parámetros de interacción originales (Skjold-Jørgensen, 1988) entre el grupo CO₂ y grupos parafínicos, decae con el incremento en el número de carbonos. El mismo comportamiento fue observado en mezclas de compuestos aromáticos con alcanos pesados.

En uno y otro caso, los parámetros fueron modificados utilizando mayor volumen de información experimental que la utilizada originalmente por Skjold-Jørgensen, de modo de cubrir un rango más amplio de temperaturas y presiones.

Los parámetros revisados para las interacciones CO₂-alcanos y aromáticos-alcanos, son dados en el Apéndice A (Tabla A4). La Tabla A5 contiene las referencias de los datos experimentales utilizados para cada interacción binaria.

Para alcanos desde C1 a C20, existe una variedad de fuentes de datos termofísicos, si bien con ciertos desacuerdos en el caso de presiones de vapor; para alcanos con un número de carbonos mayor a 20 los datos disponibles son limitados y de cuestionable seguridad, lo que provoca grandes variaciones en el cálculo del diámetro crítico -para octadecano, por ejemplo, el diámetro crítico calculado de datos experimentales de presión de vapor en el punto normal de ebullición es 7.608 si la base de datos utilizada es Daubert & Danner (1989) y 7.401 (Tsonopoulos et al., 1987)-

En este trabajo, el diámetro crítico d_c para alcanos de cadena larga ($N > 20$) fue calculado de igual forma que para triglicéridos y aceites, como una función del volumen de VDW correspondiente, utilizando la correlación obtenida optimizando datos experimentales de coeficientes de actividad a dilución infinita, discutida previamente.

Los resultados de la GC-EOS con parámetros originales y con los obtenidos en esta tesis, son evaluados gráfica (Figuras 4.2 a 4.4) y numéricamente (Tablas 4.6a y 4.6b) frente a datos experimentales.

Los gráficos muestran generalmente datos Pxy a temperatura constante, siendo P la presión y x e y las composiciones de la fase líquida y de la fase vapor, respectivamente. En los casos en los que sólo se dispone de datos experimentales de una de las fases, se indica en abscisas x o y según corresponda. Las Figuras 4.2 y 4.3 se refieren a mezclas binarias CO_2 + n-alcanos, en tanto que la Figura 4.4 representa el equilibrio de mezclas aromáticos + n-alcanos.

Puede verse en las Figuras 4.2 cómo se deteriora la calidad del ajuste con el aumento en el número de carbonos del alcano, cuando los parámetros originales son utilizados en la GC-EOS. La desviación es más notoria para el binario CO_2 + n-decano, para el que no fue posible cerrar la isoterma de 344 K. Por el contrario, los nuevos parámetros ajustan razonablemente los datos experimentales desde C4 a C10.

En la Figura 4.3, las mezclas corresponden a CO_2 con alcanos de mayor número de carbonos (C20 a C32). Excepto para el sistema n-eicosano + CO_2 , no han sido reportados datos experimentales de la composición de la fase vapor.

En general, las predicciones con los parámetros originales son muy buenas a presiones menores que 50 bar, pero se desvían considerablemente a presiones mayores; en tanto, los parámetros revisados son capaces de seguir los datos experimentales en todo el rango de presiones.

Resultados similares se obtienen cuando se analizan mezclas binarias de aromáticos y poliaromáticos con alcanos normales. En la Figura 4.4, los nuevos parámetros mantienen la calidad original en el modelado del equilibrio de fases de alcanos livianos, mientras que con alcanos más pesados la calidad predictiva es mejorada significativamente. La diferencia en las predicciones con unos y otros parámetros es aún más evidente cuando se representan datos experimentales de coeficientes de actividad, como en el caso del sistema benceno + n-pentadecano, mostrado en la figura.

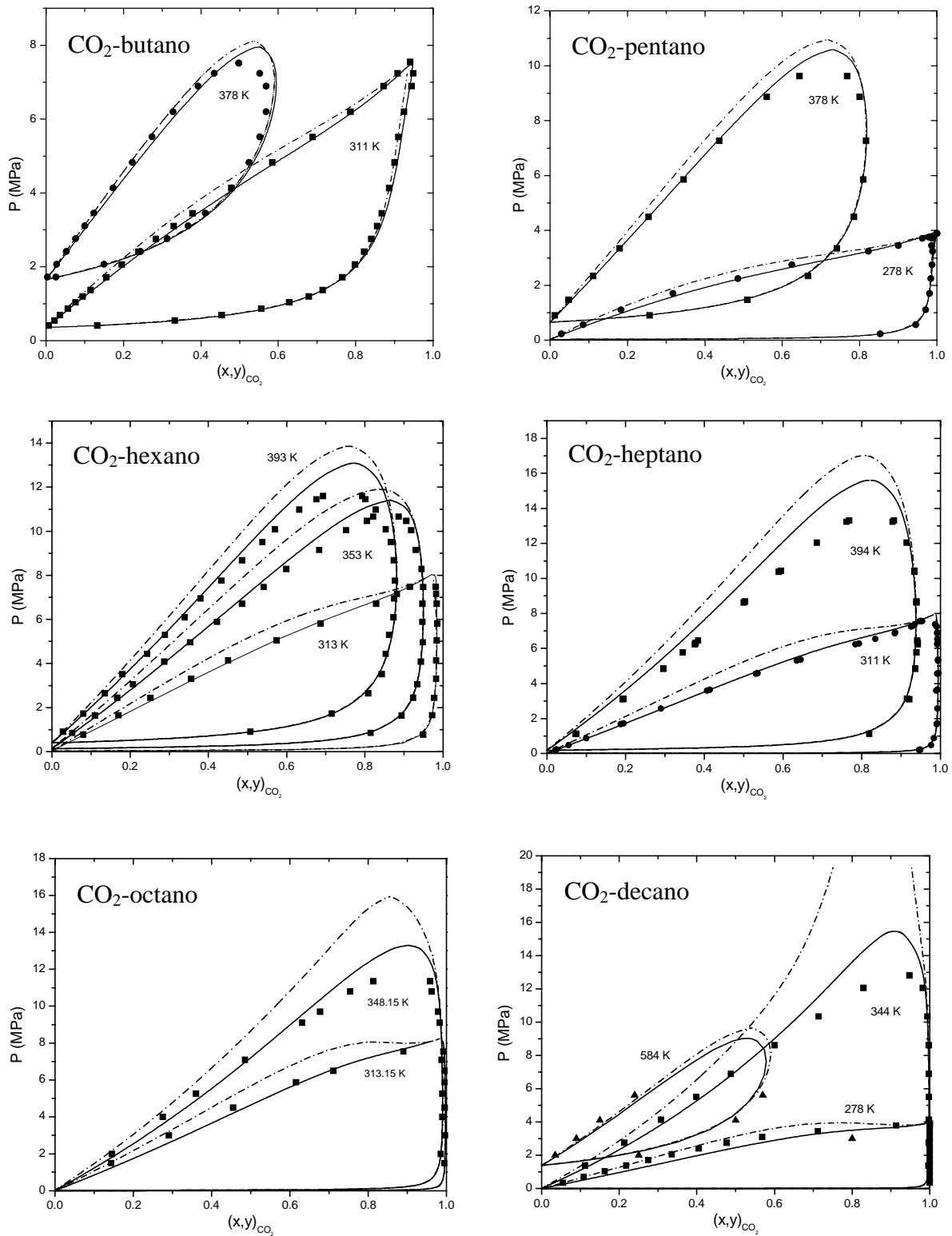


Figura 4.2

VLE de mezclas binarias CO₂-alcanos livianos.

Los símbolos representan datos experimentales (referencias en Tabla 4.6a), las líneas discontinuas son resultados de la GC-EOS con parámetros originales y las continuas con parámetros revisados (esta Tesis).

En las Tablas 4.6a y 4.6b se comparan predicciones y datos experimentales para los sistemas binarios CO_2 + n-alcenos y benceno + n-alcenos, respectivamente, usando parámetros originales y revisados. En la columna 2 se indica el número de datos experimentales totales

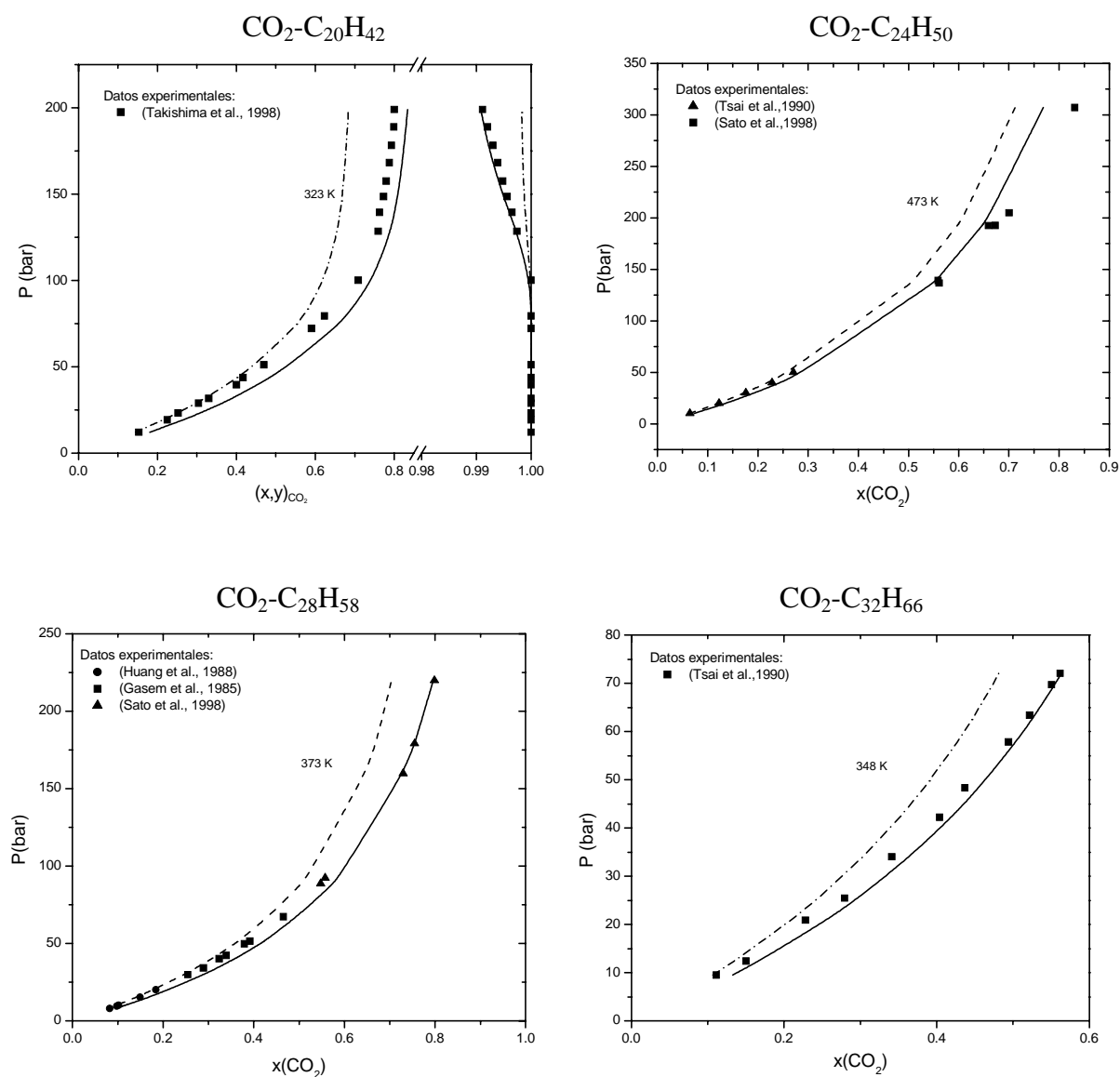


Figura 4.3

VLE de mezclas binarias CO_2 -alcenos pesados.

Las líneas discontinuas representan *predicciones* de la GC-EOS con parámetros originales y las continuas con parámetros revisados (esta Tesis).

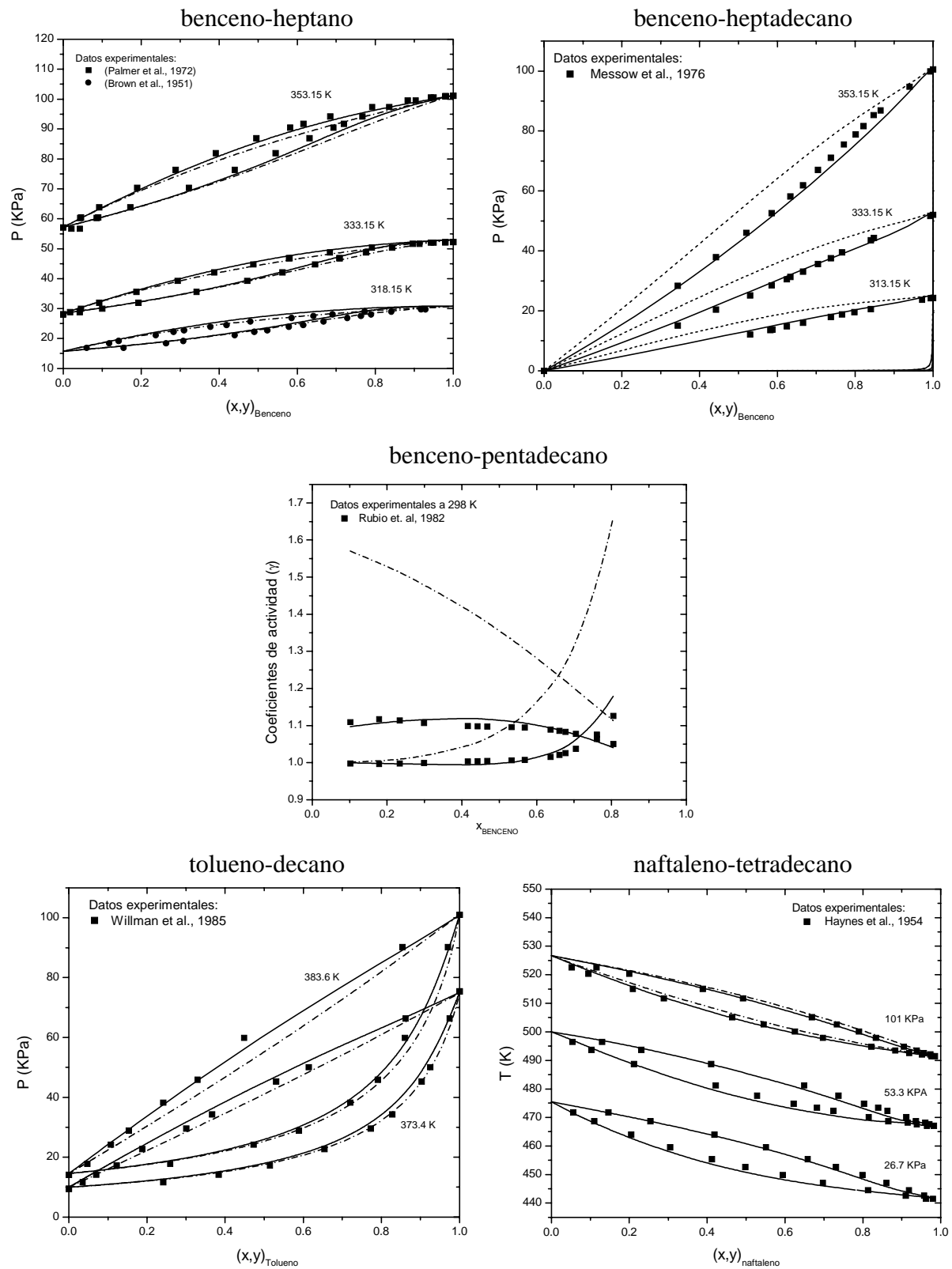


Figura 4.4

Equilibrio de fases de mezclas binarias de aromáticos y poliaromáticos con alcanos. Las líneas discontinuas representan resultados de la GC-EOS con parámetros originales y las continuas con parámetros revisados (esta Tesis).

Tabla 4.6 Comparación entre datos de VLE experimentales y calculados con la GC-EOS, usando parámetros originales y revisados para las mezclas:a) CO₂-alcanos normales

Alcanos	N ⁽¹⁾	Temperatura (K)	Rango de Presión (bar)	STD% ⁽²⁾		Ref.
				parámetros originales	parámetros revisados	
Butano (C4)	61	311, 344, 378, 411	4 - 82	11.6	14	<i>a</i>
Pentano (C5)	53	278, 311, 344, 378	2 - 96	11.1	11.4	<i>b</i>
Hexano (C6)	39	313, 353, 393	8 - 116	12.7	5.2	<i>c</i>
Heptano (C7)	64	311, 353, 394	2 - 133	19.6	8.4	<i>d</i>
Decano (C10)	90	278, 311, 344, 378, 411, 444, 478, 511	3 - 188	13.2	11.1	<i>e</i>
Hexadecano (C16)	76	308, 313, 323, 333, 343	7 - 170	20.9	10.2	<i>f</i>
Eicosano (C20)	106	310, 323, 348, 373, 423, 473, 573	5 - 344	21.9	11.2	<i>g, h, i</i>
Docosano (C22)	71	323, 348, 373, 423, 473	10 - 373	21.1	10.7	<i>h, j</i>
Tetracosano (C24)	35	373, 423, 473, 573	6 - 311	17.2	9.8	<i>h, k</i>
Octacosano (C28)	40	348, 373, 423, 473, 573	8 - 409	15.4	8.9	<i>h, i</i>
Dotriacontane (C32)	41	348, 373, 398, 423, 473, 573	9 - 72	17.7	9.5	<i>k</i>
Hexatriacontane (C36)	18	373, 423	5 - 86	20.6	12.3	<i>l</i>
Tetratetracosane (C44)	14	373, 423	6 - 71	14.0	6.1	<i>l</i>

^a Olds et al., 1949; ^b Besserer et al., 1973; ^c Li et al., 1981; ^d Kalra et al., 1978; ^e Reamer et al., 1963; ^f Charoensombut-Amon et al., 1986; ^g Takishima et al., 1998; ^h Sato et al., 1998; ⁱ Huang et al., 1988; ^j Fall et al., 1984; ^k Tsai et al., 1990; ^l Gasem et al., 1985.

(1) Número de datos experimentales analizados.

(2) Desviación standard en la composición de CO₂ en la fase líquida. Para alcanos livianos, las desviaciones correspondientes a la fase vapor con los dos conjuntos de parámetros son inferiores al 1%; para eicosano y superiores no se reportan datos experimentales de dicha fase.

b) Benceno-alcanos normales

Alcanos	N ⁽¹⁾	T (K)	Rango de P (10 ³ bar)	Parámetros originales		Parámetros revisados		Ref.
				STD%		STD%		
				x _{Bc} ⁽²⁾	y _{Bc} ⁽³⁾	x _{Bc} ⁽²⁾	y _{Bc} ⁽³⁾	
Heptano (C7)	82	313, 318, 333, 353	12-100	11.8	11.2	12.	11.	a, b, c, d, e
Octano (C8)	94	313, 328, 348	4-60	6.2	2.8	5.1	2.5	a, f, g
Decano (C10)	22	313	0.4-24	12.	1.7	2.9	1.5	a
Dodecano (C12)	52	298, 313, 323, 333	6-52	12.7	0.5	3.2	0.4	h, i
Tetradecano (C14)	44	308, 323	0.2-36	16.7	0.6	4.8	0.6	j, k
Pentadecano (C15)	30	298, 323	3-36	23.2	0.7	6.6	0.7	l
Hexadecano (C16)	69	308, 313, 333, 353	0.4-100	16.7	0.1	6.	0.1	j, m
Heptadecano (C17)	42	313, 333, 353	0.2-100	15.9	0.1	3.5	0.1	m

^a Góral et al., 1994; ^b Palmer et al., 1972; ^c Brown et al., 1951; ^d Kirss et al., 1975; ^e Treszczanowicz et al., 1973; ^f Elshayal et al., 1968; ^g Ellis, 1952; ^h Rubio et al., 1983; ⁱ Messow et al., 1976a; ^j Snow et al., 1986; ^k Rubio et al., 1982a; ^l Rubio et al., 1982b; ^m Messow et al., 1976b.

(¹) número de datos experimentales analizados; (²) fracción molar de benceno en la fase líquida; (³) fracción molar de benceno en la fase vapor

considerado. Las columnas 3 y 4 dan información de las isoterms utilizadas y el rango de presiones empleado en la correlación y predicción de los datos experimentales. Las columnas 5 y 6 contienen los valores de desviaciones standard porcentuales, obtenidas con ambos conjuntos de parámetros de la expresión:

$$\text{STD\%} = 100 * \sqrt{\sum_{i=1}^c [(x_{i,\text{exp}} - x_{i,\text{cal}}) / x_{i,\text{exp}}]^2 / N} \quad (13)$$

siendo x la fracción molar de la fase líquida (o vapor), N el número de datos experimentales utilizados y c el número de componentes en la mezcla.

4.3.4 Parametrización de triglicéridos, aceites y derivados

Con el objetivo de modelar el equilibrio de fases de productos naturales con solventes supercríticos, fue necesario introducir nuevos grupos en la matriz de parámetros de la ecuación de estado a contribución grupal GC-EOS, los que se discuten a continuación. Todas las figuras mostradas en esta sección corresponden a sistemas utilizados en la *correlación* de parámetros, los que posteriormente son aplicados para *predecir* VLE y LLE de mezclas de productos naturales con fluidos supercríticos (ver Sección 4.3.6)

Grupo triglicérido (TG)

Cuando la definición y los parámetros de un grupo monoéster son extendidos a la predicción de presiones de vapor de triacetín, se observa una gran desviación respecto de los datos experimentales. Teniendo en cuenta que los efectos de proximidad pueden modificar el carácter de los grupos éster en una molécula de triglicérido, fue necesario introducir un nuevo grupo, llamado grupo triglicérido (TG), dado por la expresión (7) ya vista, y escrita nuevamente aquí:



El triacetín es el triglicérido de cadena más corta, cuya estructura química es la siguiente:



de modo que sus mezclas con hidrocarburos pequeños infinitamente diluidos, tendrán efectos de tamaño despreciables respecto de una marcada contribución energética. Este concepto fue utilizado por Bottini et al. (1999) para ajustar los parámetros del grupo puro TG y sus parámetros de interacción binaria con el grupo CH₃, utilizando datos experimentales de presiones de vapor y de γ^∞ de un considerable número de solutos en triacetín. Los parámetros

restantes para el grupo TG fueron obtenidos en un trabajo conjunto (Espinosa et al., 2000d) y son reportados en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Parámetros del término atractivo de la GC-EOS para el grupo triglicérido.
(La información experimental utilizada es reportada en Tabla A5 del Apéndice A)

Parámetros de grupo puro					
<i>Grupo</i>	T^* (K)	q	G	g'	g''
TG (triglicérido) (CH ₂ COO) ₂ CHCOO	600	3.948	346350	-1.3460	0
Parámetros de interacción binaria					
<i>i</i>	<i>j</i>	k_{ij}	k'_{ij}	α_{ij}	α_{ji}
TG	CH ₃ /CH ₂	0.860	0	0	0
	CH=CH	0.883	0	0	0
	CH ₃ COO/CH ₂ COO	1.237	0	-8.700	-3.656
	etano/propano	0.860	0	0	0
	CO ₂	1.094	0.1120	-1.651	-1.651
	DME/CH ₂ O	1.233	0.1500	0	0
	ACH/AC/ACCH ₃	0.986	0	0	0
	ACCI	1.233	0.1	-19.201	-19.201

En particular, la interacción del grupo triglicérido TG con el grupo CO₂ fue obtenida de datos de solubilidad a baja presión del binario CO₂ + triacetín (Shakhova et al., 1966). Los resultados obtenidos de la correlación de datos son mostrados en la Figura 4.5a.

Recientemente, van't Hof et al. (2000) midieron solubilidades de CO₂ en triacetín a mayores presiones y temperaturas que los datos utilizados en la correlación de parámetros. En la Figura 4.5b puede verse que cuando estos parámetros son utilizados para predecir el equilibrio del mismo sistema a mayores presiones, los resultados son muy buenos para temperaturas subcríticas, pero se alejan de los datos experimentales a altas temperaturas y presiones. Considerando los nuevos datos experimentales en la correlación de parámetros, no se logra corregir esta desviación. Probablemente, un mejor ajuste del modelo podría lograrse si la

estimación de parámetros se realizara con datos experimentales de composiciones de ambas fases, líquida y vapor, pero mediciones en la fase vapor no han sido aún reportadas.

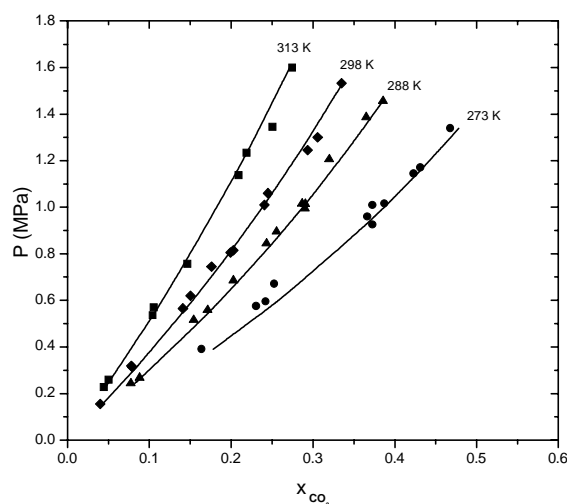


Figura 4.5a

Correlación de datos de solubilidad de CO_2 en triacetín, a baja presión. Datos experimentales : Shakhova et al., 1966

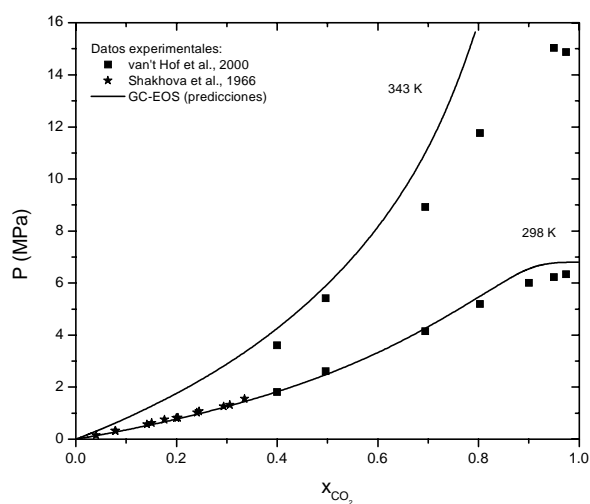


Figura 4.5b

Predicción de solubilidades a baja y alta presión para el binario CO_2 + triacetín.

Grupos éster (COOCH_2 y COOCH_3)

En el modelo GC-EOS, las moléculas de ésteres alifáticos son construidas a partir de dos diferentes grupos oxigenados: $\text{CH}_3\text{COO-}$ y $-\text{CH}_2\text{COO-}$. Los parámetros de grupo puro para ambos grupos difieren en el número de segmentos de superficie por mol (q), calculados según Fredenslund et al. (1975), pero tienen los mismos valores de parámetros de interacción binaria con otros grupos.

La estimación de parámetros se realizó a partir de información experimental de presiones de vapor y datos de equilibrio líquido-vapor para ésteres de cadena corta (metil y etil acetatos) con parafinas de cadena corta, olefinas y CO_2 . La interacción correspondiente con el grupo TG ya fue discutida en el punto anterior. La Tabla A5 del Apéndice A contiene referencias de la información experimental utilizada. Los parámetros obtenidos son presentados en la Tabla 4.8. La Figura 4.6 muestra VLE de sistemas empleados en la correlación de datos binarios.

Tabla 4.8 Parámetros del término atractivo de la GC-EOS para grupos ésteres.

(La información experimental utilizada es reportada en Tabla A5 del Apéndice A)

Parámetros de grupo puro

Grupo	T^* (K)	q	g^*	g'	g''
Ester (CH ₃ COO)	600	1.728	831400	-1.0930	0
Ester (CH ₂ COO)	600	1.420	831400	-1.0930	0

Parámetros de interacción binaria

grupos		parámetros de interacción		
i	j	k_{ij}	k'_{ij}	$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$
CH ₃ COO/CH ₂ COO	CH ₃ /CH ₂	0.8695	0	0
	CH=CH	1.006	0	-0.876
	CO ₂	1.115	0.094	-1.615

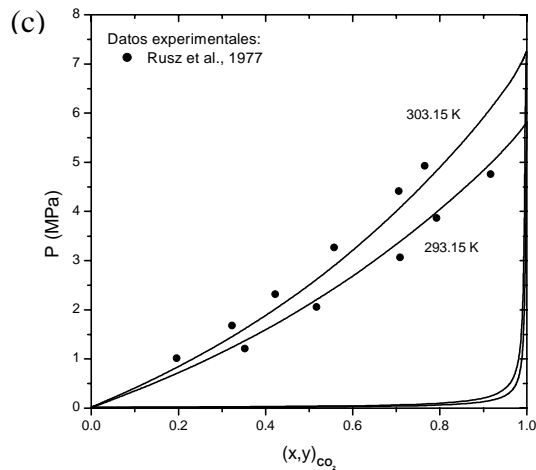
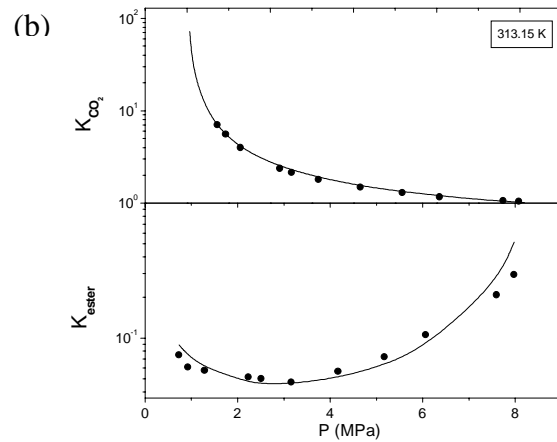
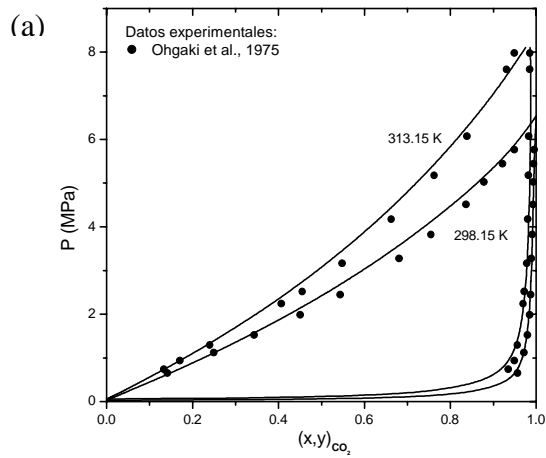


Figura 4.6

- (a) VLE de metil-acetato + CO₂
- (b) Coeficientes de distribución: $K_i = y_i/x_i$ de metil-acetato + CO₂
- (c) VLE de etil-acetato en CO₂.

Grupo éter-aromático (AC₃OCH₃)

El grupo éter-aromático (AC₃OCH₃) forma parte de la estructura química de los tocoferoles (C₂₉H₅₀O₂), compuestos presentes en aceites comestibles, industrialmente utilizado como aditivo de alimentos y productos cosméticos debido a sus marcados efectos anti-oxidantes y a su actividad como vitamina E. Ohgaki (1983) ha patentado un proceso para extracción de tocoferoles de aceites vegetales usando dióxido de carbono supercrítico, en tanto que Brunner et al. (1991) emplearon CO₂ y CO₂ + etanol para obtener tocoferoles de condensados desodorizados resultantes del procesado de aceites comestibles por destilación con vapor.

La parametrización de este grupo se realizó a partir de información experimental del compuesto anisol (metil fenil éter). Debido a que su estructura química contiene 5 grupos aromáticos ACH y 1 grupo AC₃OCH₃, es necesario estimar simultáneamente los parámetros de grupo puro y los parámetros de interacción entre los dos grupos presentes, utilizando para ello datos de presiones de vapor de anisol (Daubert & Danner, 1989) y de equilibrio líquido-vapor de la mezcla binaria anisol-benceno.

Posteriormente, se obtuvieron las interacciones de este grupo con otros grupos aromáticos (AC, ACCH₃), parafínicos (CH₃, CH₂), cíclicos (CYCH₂) y con el grupo CO₂. Los resultados se indican en la Tabla 4.9. En la Figura 4.7 se presentan equilibrio de fases de algunos de los sistemas binarios que contienen los grupos mencionados.

Tabla 4.9 Parámetros del término atractivo de la GC-EOS para el grupo éter aromático.

(La información experimental utilizada es reportada en Tabla A5 del Apéndice A)

Parámetros de grupo puro					
Grupo	T^* (K)	Q	G^*	g'	g''
AC ₃ OCH ₃	600	1.208	514800	-0.9771	0

Parámetros de interacción binaria					
grupos		parámetros de interacción			
i	j	k_{ij}	k'_{ij}	$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$	
AC ₃ OCH ₃	CH ₃ /CH ₂	0.9466	0	0	
	ACH	0.9824	0	0	
	ACCH ₃	1.133	0	0	
	CY-CH ₂	0.9475	0	0	
	ACOH	1.075	0	0	
	CO ₂	1.006	0.185	0	

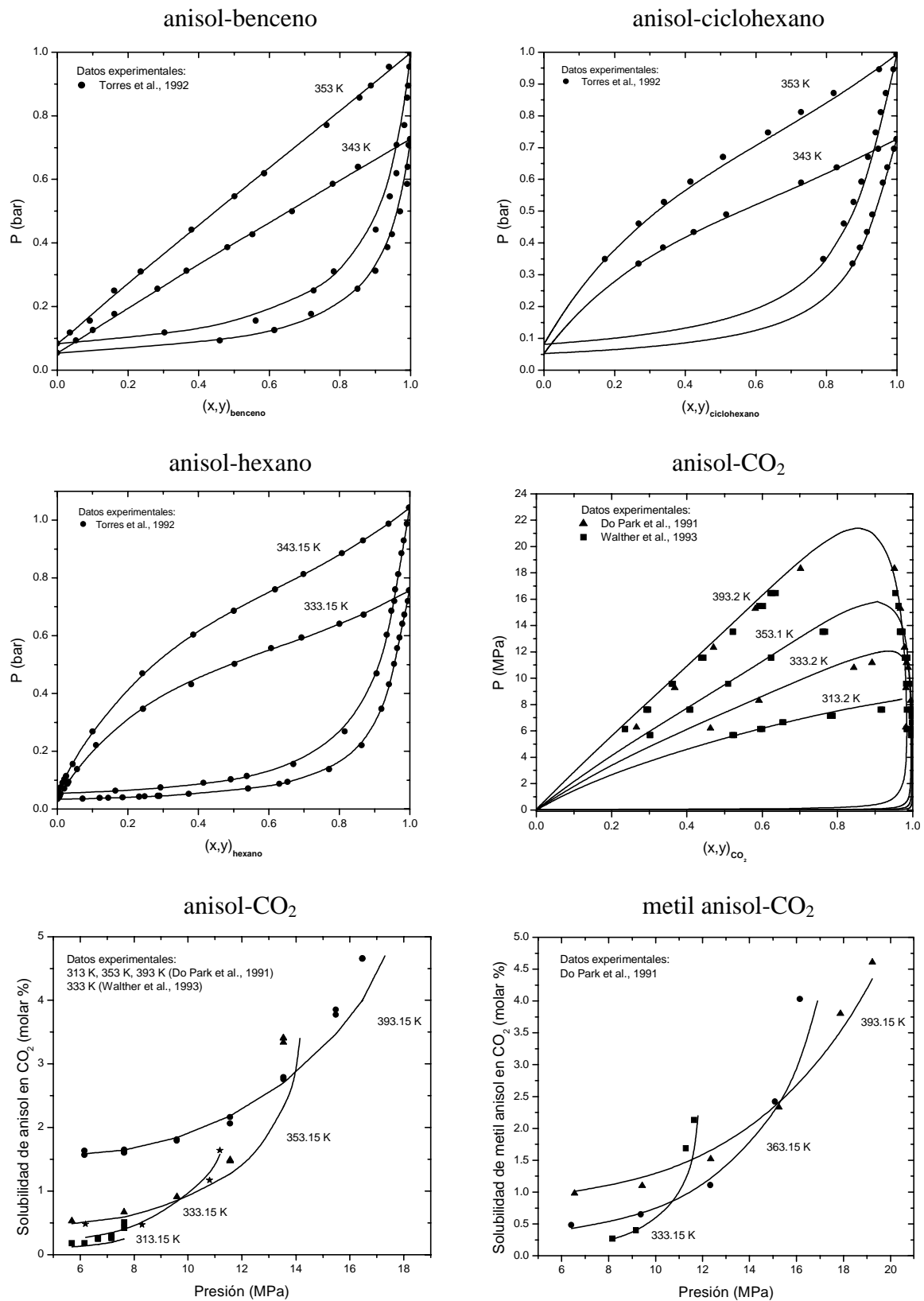


Figura 4.7

Correlación de VLE de anisol con aromáticos, alcanos y CO₂. Las líneas continuas indican resultados de la GC-EOS. Los símbolos indican datos experimentales (referencias en las figuras).

Grupo aldehído (HCO)

Los aceites esenciales cítricos están formados por cientos de componentes de diferente volatilidad. Los compuestos oxigenados (ésteres, alcoholes, aldehídos y cetonas) son los responsables del aroma y sabor característico de los cítricos. El modelado de estos aceites con la ecuación de estado GC-EOS requiere conocer los parámetros de grupo puro y de interacción de cada uno de estos grupos con los grupos presentes en los componentes claves de cada cítrico. Los grupos alcohol (CH_3OH , CH_2OH , COH) y cetona (CO) pertenecen a la matriz de parámetros original de la GC-EOS, y el grupo éster ($\text{CH}_3\text{-COO}$, $\text{-CH}_2\text{-COO-}$) fue obtenido en esta Tesis y discutido en este mismo capítulo. En esta sección tratamos la parametrización de los parámetros correspondientes al grupo aldehído. En el Capítulo 7, la información obtenida será aplicada al modelado de aceites esenciales cítricos con el objetivo de diseñar un proceso óptimo de extracción supercrítico para esta clase de productos naturales.

Los parámetros de grupo puro fueron obtenidos en forma simultánea con los parámetros de interacción entre este grupo y los grupos parafínicos, a partir de información experimental de presiones de vapor de aldehídos de cadena corta y de datos de VLE de mezclas binarias de estos mismos aldehídos con hidrocarburos saturados. Datos experimentales de VLE de mezclas binarias aldehído + aromáticos y aldehído + dióxido de carbono fueron posteriormente utilizados para estimar los parámetros de interacción entre el grupo aldehído y los grupos ACH , ACCH_3 y CO_2 , respectivamente. La Tabla 4.10 muestra los resultados de la optimización de parámetros. Es importante notar que, como en otros casos, los parámetros pueden, en principio, extrapolarse para ser utilizados con grupos equivalentes. Así, por ejemplo, los parámetros de interacción del grupo HCO con los grupos parafínicos (CH_3 y CH_2) pueden extenderse para cuantificar las interacciones con otros grupos parafínicos tales como CH , CH_3 (B), CH_2 (B), etc., diferenciándose por sus parámetros de grupo puro. Lo mismo puede aplicarse para los grupos aromáticos, extendiendo los resultados encontrados para la interacción del grupo ACH con HCO a la interacción AC-HCO . De esta forma, las tablas de parámetros resultante de la optimización de datos experimentales de ciertos sistemas son aplicables a una gran cantidad de mezclas que contienen grupos de la misma familia.

En la Figura 4.8 se comparan predicciones de la GC-EOS con datos experimentales para algunos de los sistemas estudiados.

Tabla 4.10 Parámetros del término atractivo de la GC-EOS para el grupo aldehído.
(La información experimental utilizada es reportada en Tabla A5 del Apéndice A)

Parámetros de grupo puro

Grupo	T^* (K)	q	g^*	g'	g''
HCO	600	0.948	738700	-0.3461	0

Parámetros de interacción binaria

Grupos		parámetros de interacción			
i	j	k_{ij}	k'_{ij}	α_{ij}	α_{ji}
HCO	CH ₃	1.005	0.211	-3.952	3.556
	CH ₂	0.885	-0.022	-3.952	3.556
	ACH	0.960	0.000	7.560	7.560
	ACCH ₃	0.960	0.000	7.560	7.560
	CO ₂	1.098	0.045	-0.634	8.104

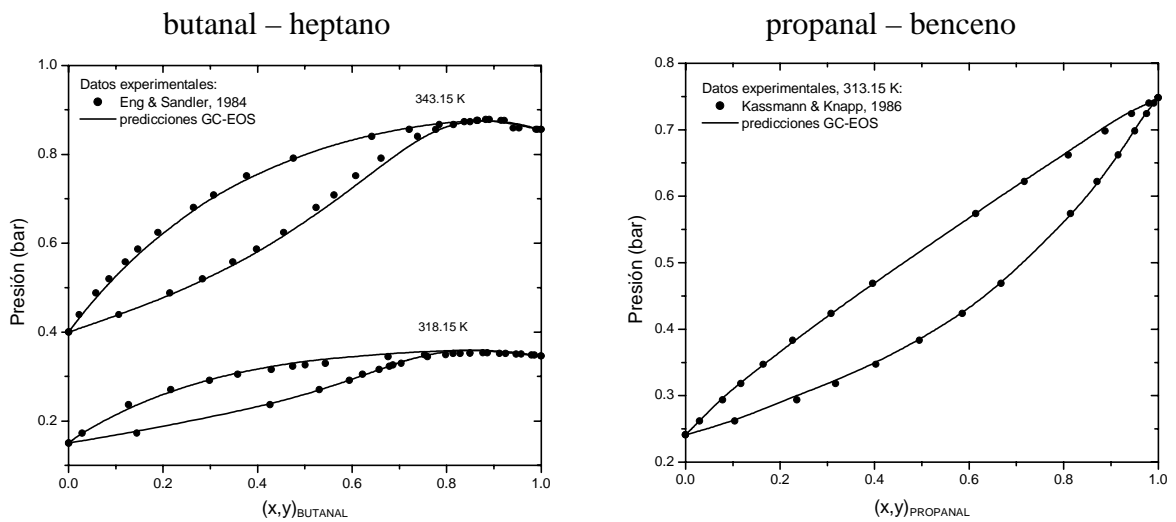


Figura 4.8

VLE de aldehídos con alcanos y aromáticos. Las líneas continuas indican resultados de la GC-EOS.

Grupo aromático-clorado (ACCl)

Los aceites pueden contener trazas de distintos contaminantes tales como aromáticos, poliaromáticos y aromáticos clorados.

El modelado de procesos para *lavado* de aceites utilizando SCF requiere la estimación previa de los parámetros de interacción entre los grupos presentes (TG y grupos aromáticos: AC, ACH y ACH₃ y aromático-clorados: ACCl).

El grupo ACCl no estaba originalmente disponible en la GC-EOS; datos de presiones de vapor de aromáticos clorados fueron utilizados en conjunto con datos de equilibrio de fases de benceno + clorobenceno, para estimar simultáneamente los parámetros del grupo puro ACCl y la interacción de este grupo con el grupo ACH.

Adicionalmente se correlacionaron datos de VLE de cloro-aromáticos con CO₂ y compuestos parafínicos y olefínicos. En la Tabla 4.11 pueden encontrarse los parámetros ajustados para el grupo aromático-clorado. Los resultados del modelado de VLE con la GC-EOS para algunos sistemas seleccionados se muestran en la Figura 4.9.

Tabla 4.11 Parámetros del término atractivo de la GC-EOS para el grupo aromático-clorado. (La información experimental utilizada es reportada en Tabla A5 del Apéndice A)

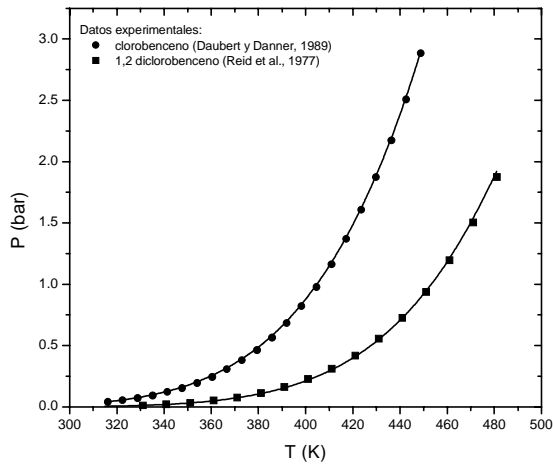
Parámetros de grupo puro

<i>Grupo</i>	T^* (K)	q	G^*	g'	g''
ACCl	600	0.844	881900	-0.8453	0

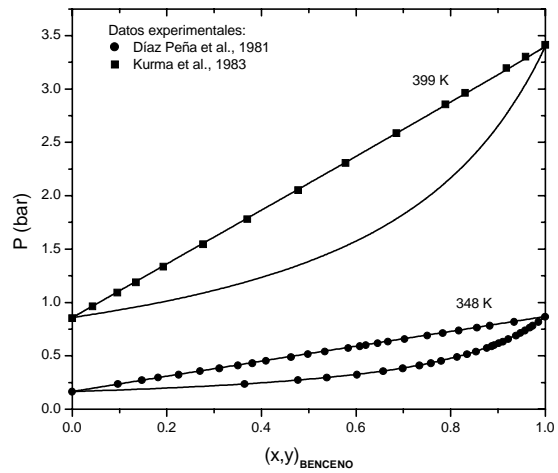
Parámetros de interacción binaria

Grupos		parámetros de interacción		
i	j	k_{ij}	k'_{ij}	$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$
ACCl	ACH	1.037	0.1210	3.440
	CH ₃ /CH ₂	1.006	0	0
	CH=CH	1.286	0	0
	TG	1.233	0.1	-19.201
	CO ₂	0.986	0.1845	-0.488

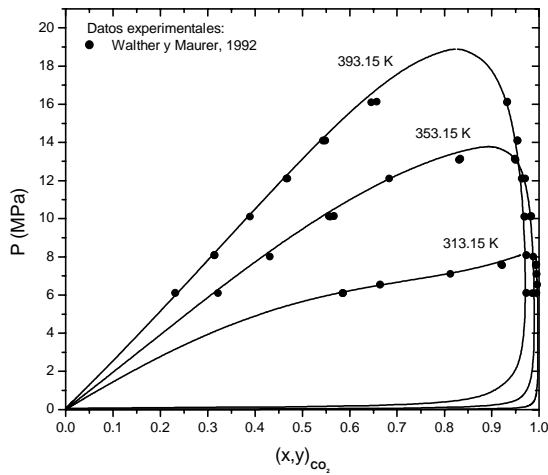
presiones de vapor de aromático-clorados



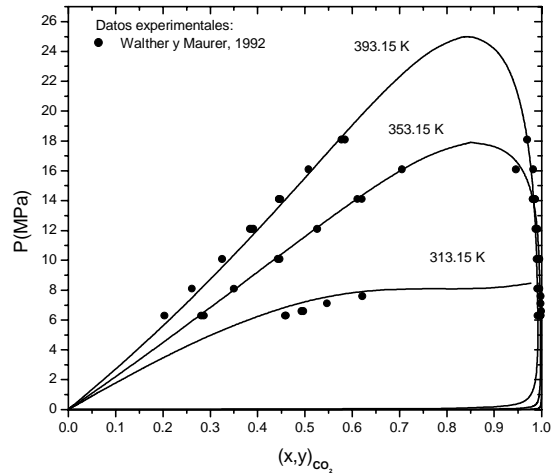
clorobenceno-benceno



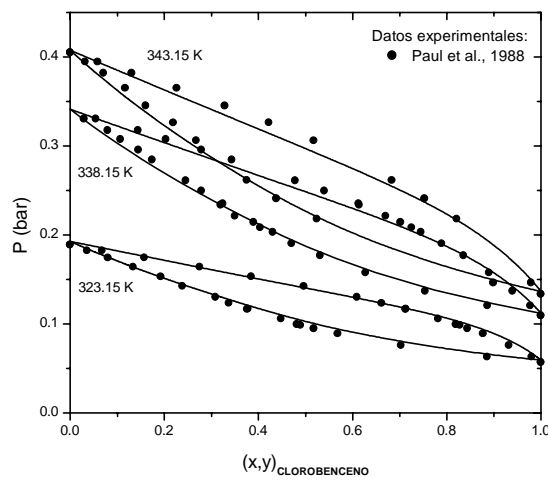
clorobenceno - CO₂



1,2 diclorobenceno - CO₂



clorobenceno - heptano



clorobenceno - penteno

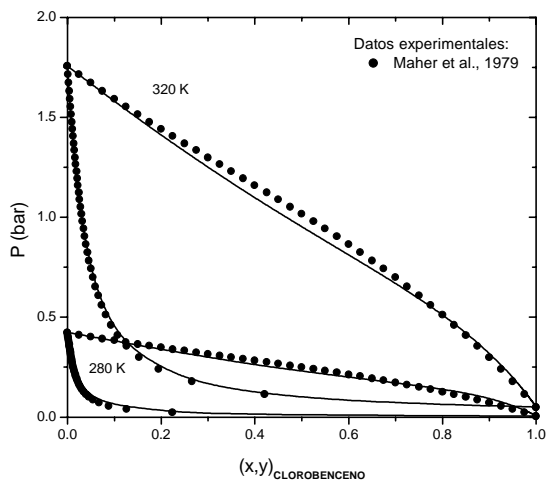
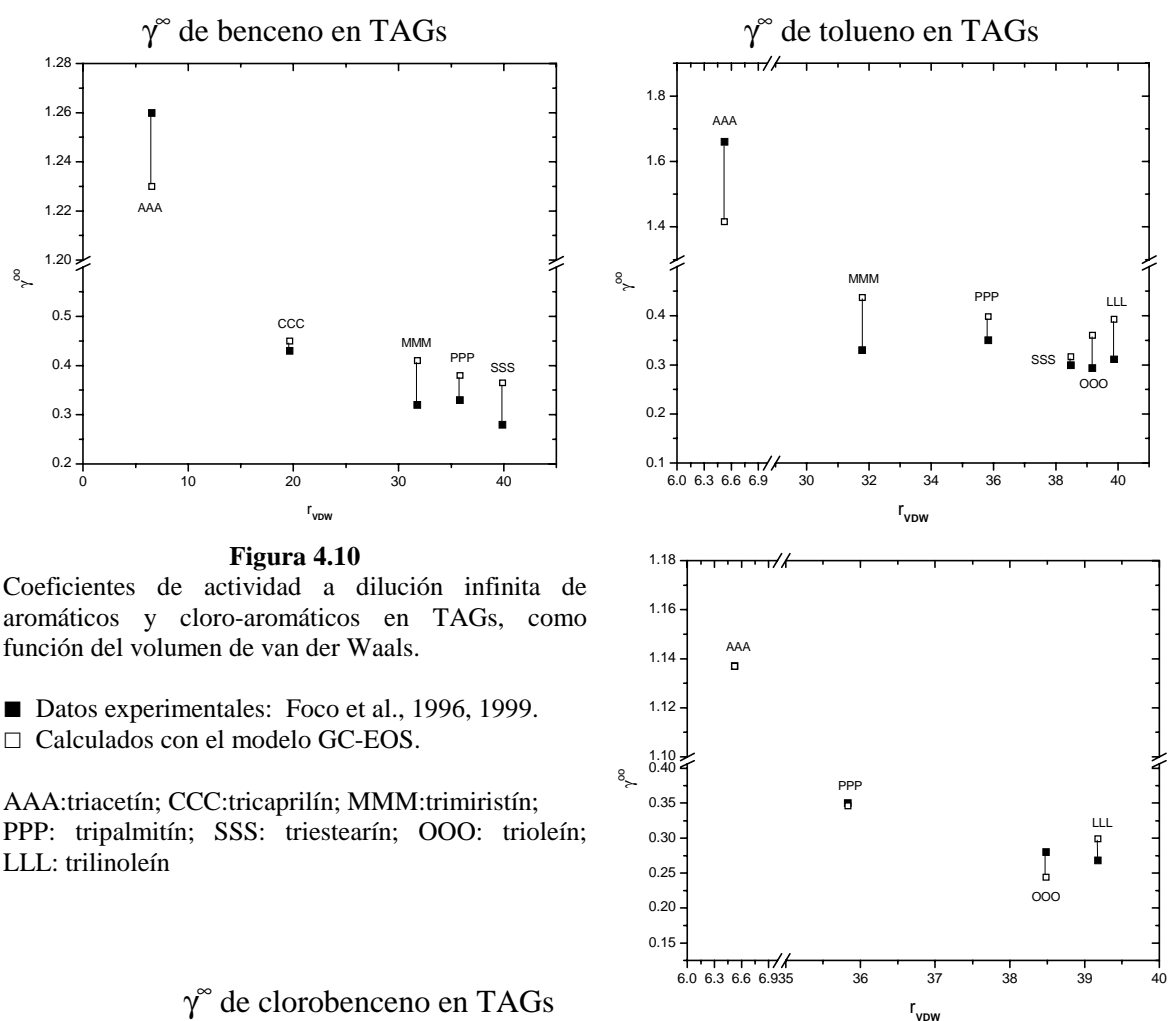


Figura 4.9

Correlación de presiones de vapor y VLE de cloroaromáticos con benceno, CO₂, alcanos y alquenos. Las líneas continuas indican resultados de la GC-EOS.

Posteriormente, datos experimentales de coeficientes de actividad a dilución infinita de benceno, tolueno y clorobenceno en triglicéridos fueron utilizados para determinar las interacciones de los grupos aromáticos y cloro-aromáticos con el grupo triglicérido TG.

En la Figura 4.10, se grafican valores experimentales y calculados por la GC-EOS de γ^∞ de aromáticos en triglicéridos en función del volumen de van der Waals del TAG correspondiente. Los errores entre ambos conjuntos de datos están dentro del error experimental.



4.4 Comparación de la GC-EOS con modelos EOS/ G^E

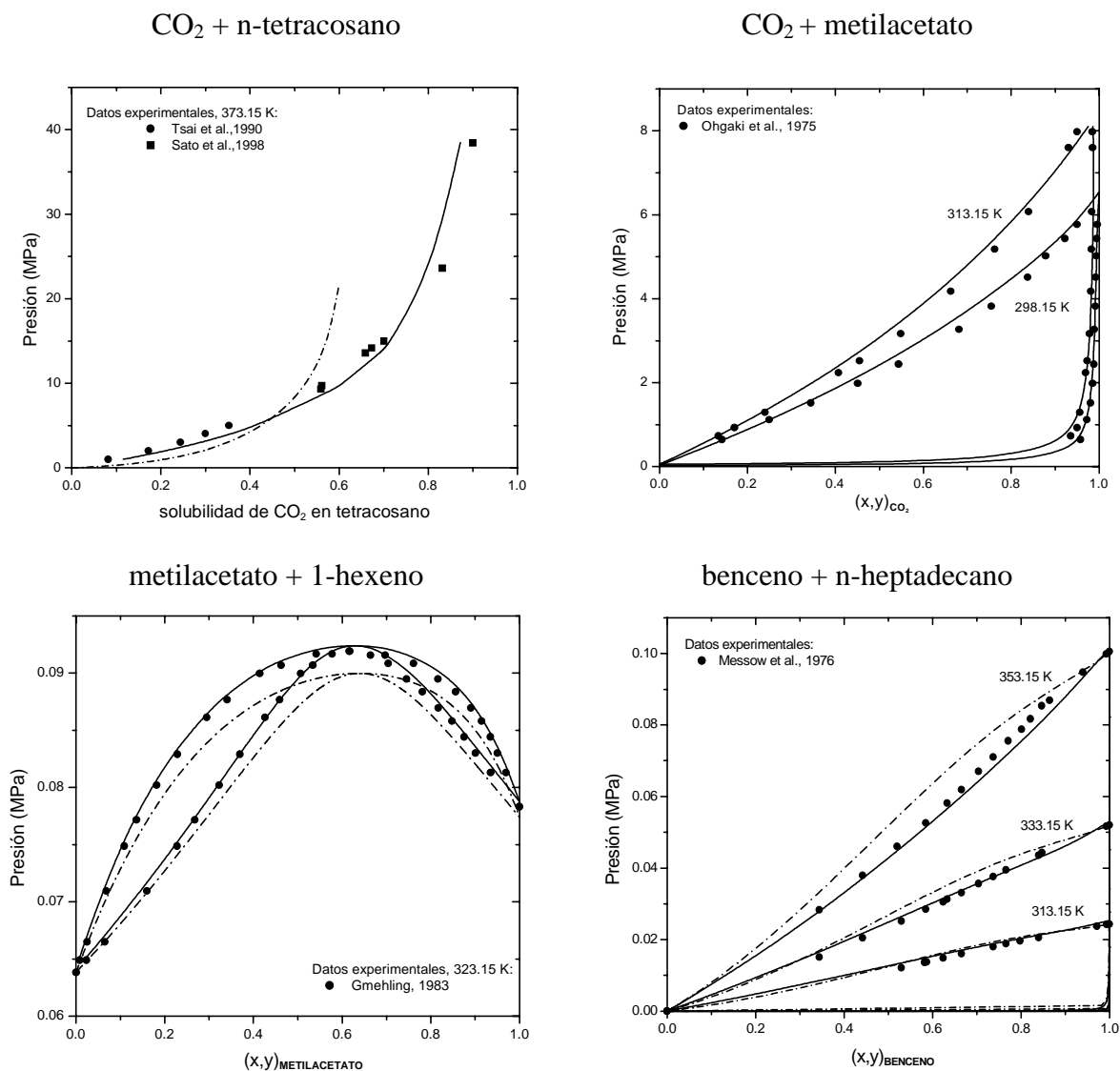
En el capítulo 3 nos referimos a los modelos EOS/ G^E en los que la energía libre de exceso de Gibbs (G^E) es introducida en la expresión de la regla de mezclado para el término atractivo de las ecuaciones de estado cúbicas. Modelos de G^E basados en contribución grupal (UNIFAC) permiten utilizar las ecuaciones de estado como una herramienta predictiva.

El objetivo de esta sección es comparar los modelos EOS/ G^E con el modelo GC-EOS en el modelado del equilibrio de fases. Los modelos considerados son:

- (a) MHV2 (Dahl y Michelsen, 1990): aproximación de segundo orden de la regla de mezclado modificada de Huron-Vidal (Michelsen, 1990) aplicada a la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) con el modelo UNIFAC modificado (Larsen et al., 1987)
- (b) PSRK (Holderbaum y Gmehling, 1991): aproximación de segundo orden de la regla de mezclado modificada de Huron-Vidal (Michelsen, 1990) aplicada a la SRK-EOS con el modelo UNIFAC original (Hansen et al., 1991)

Ambos modelos han sido utilizados en este trabajo en la forma sugerida en las publicaciones originales; esto es, con los mismos parámetros de componente puros de la EOS, la misma versión de UNIFAC y con la regla de mezclado lineal para el parámetro de covolumen.

En la Figura 4.11 se compara la descripción de VLE lograda con los modelos MHV2 y GC-EOS. Los resultados muestran que ambos modelos son adecuados para describir el equilibrio líquido-vapor en mezclas de componentes de bajo peso molecular y tamaño molecular similar, sin embargo, los sistemas asimétricos CO_2 + n-tetracosano (C24) y benceno + n-heptadecano (C17) muestran ciertas limitaciones del modelo MHV2.

**Figura 4.11**

VLE de mezclas binarias. (---) MHV2; (—) GC-EOS con nuevos parámetros

El efecto del incremento de las diferencias de tamaño es evaluado en la Tabla 4.12, en la que se compararan resultados experimentales de VLE de mezclas $\text{CO}_2 + \text{n-alcános}$ con predicciones de los modelos MHV2, PSRK y GC-EOS.

La MHV2 y PSRK tienen un pobre desempeño cuando se aplican a componentes asimétricos en tamaño molecular, siendo aún mayores las desviaciones cuando se incrementa la presión (ver $\text{CO}_2 + \text{n-tetracosano}$ en la Figura 4.11). Las predicciones de la GC-EOS con parámetros revisados están en buen acuerdo con los datos experimentales, incluyendo el rango a alta presión.

Tabla 4.12 Comparación entre los modelos GC-EOS y EOS/G^E en predicción de solubilidades de CO₂ en alcanos normales de alto peso molecular (Sato et al., 1998).

Alcanos	rango de T (K)	rango de P (MPa)	N*	ARD%**		
				MHV2	PSRK	GC-EOS
Eicosano (C20)	323-473	5.9-34.4	22	25.5	18.7	8.2
Docosano (C22)	323-473	6-37.3	31	28.7	21.3	5.7
Tetracosano (C24)	373-473	9.4-31.1	20	24.6	24.5	3.9
Octacosano (C28)	373-423	9-40.8	9	28.6	28.6	2.6

* Número de datos experimentales

$$** \text{Desviación relativa promedio: } \text{ARD}\% = 100 * \sum_{i=1}^c \left(\frac{|x_{i,\text{exp}} - x_{i,\text{cal}}|}{x_{i,\text{exp}}} \right) \frac{1}{N}$$

El término repulsivo de van der Waals en las EOS ha sido identificado como una fuente potencial de dificultades (Heidemann et al., 1990) en el modelado de sistemas de tamaños asimétricos. Esto ha sido atribuido a las grandes diferencias en el parámetro de tamaño de las EOS, el covolumen de cada componente b_i . Al respecto, el término repulsivo de Carnahan-Starling conduce a mejores resultados (Bottini et al., 1999; Peters et al., 1992)

Por otro lado, la miscibilidad parcial líquido-líquido es generalmente observada en sistemas con componentes de grandes diferencias en tamaño. Este fenómeno no puede ser predicho por la EOS-cúbicas con el modelo a contribución grupal UNIFAC (Fredenslund y Sørensen, 1994). En el Capítulo 3 mostramos que el modelo GC-EOS es capaz de predecir VLE y LLE de mezclas propano-alcanos pesados con un único conjunto de parámetros. En la próxima sección veremos predicciones similares para sistemas propano-triglicéridos y propano-aceites.

4.5 Predicciones de la GC-EOS del equilibrio de fases de mezclas de triglicéridos, aceites y derivados con SCF

Los parámetros estimados en la Sección 4.3 son utilizados en esta sección para *predecir* el comportamiento de fases de mezclas fluido supercrítico + solutos de alto peso molecular.

En la Tabla 4.13 se resumen los sistemas binarios y pseudo-binarios estudiados.

Tabla 4.13 Base de datos experimentales de equilibrio de fases de sistemas utilizados para comparar la capacidad predictiva del modelo GC-EOS.

CO₂ + FAAE (n° de carbonos : n° de dobles enlaces)	ΔT (K)	ΔP (MPa)	Tipo de datos	Referencias
Metil miristato (C14:0)	313 - 343	1 - 16	VLE	Inomata, Kondo, Hirohama, Arai, Suzuki & Konno, 1989
Metil palmitato (C16:0)	313 - 343	1 - 18	VLE	Inomata et al., 1989
Metil estearato (C18:0)	313 - 343	3 - 20	VLE	Inomata et al., 1989
Etil estearato (C18:0)	313 - 333	3 - 18	VLE	Bharath, Inomata, Arai, Shoji & Noguchi, 1989
Metil oleato (C18:1)	313 - 343	2 - 20	VLE	Inomata et al., 1989
Etil oleato (C18:1)	313 - 333	3 - 19	VLE	Bharath et al., 1989
Metil linoleato (C18:2)	343	4 - 21	VLE	Adams, Zollweg & Streett, 1988
	313 - 333	2 - 17	VLE	Bharath et al., 1989
Etil linoleato (C18:2)	313 - 333	2 - 17	VLE	Bharath et al., 1989
EPA etil éster (C20:5)	313 - 333	2 - 20	VLE	Bharath et al., 1989
DHA etil éster (C22:6)	313 - 333	2 - 21	VLE	Bharath et al., 1989
SCF + TAGs (n° de carbonos)				
Propano + tripalmitín (51)	300 - 430	0.3 - 14	LLE + VLE	Coorens, Peters & Swaan Arons, 1988
Propano + triestearín (57)	300 - 460	0.2 - 16	LLE + VLE	Straver, de Roo, Peters & Swaan Arons, 1998a
	353	2 - 3.5	VLE	Weber, Petkov & Brunner, 1999
Propano + trioleín (57)	340 - 400	2 - 12	LLE + VLE	Straver, Peters & Swaan Arons, 1998b
CO ₂ + triacetín (9)	278 - 368	1 - 15	VLE	van't Hof, Florusse & Peters, 1999
CO ₂ + tributirín (15)	313	8 - 35	solubilidad	Hammam*, 1992
	313 - 333	8 - 25	solubilidad	Chrastil, 1982
CO ₂ + tricaproín (21)	313		solubilidad	Hammam*, 1992
CO ₂ + tricaprilín (27)	313	10 - 35	solubilidad	Hammam*, 1992
	333 - 353	5 - 25	VLE	Bharath, Yamane, Inomata, Adschiri & Arai, 1993
CO ₂ + tricaprin (33)	313		solubilidad	Hammam*, 1992
CO ₂ + trilaurín (39)	313	9 - 25	solubilidad	Bamberger, Erickson, Cooney & Kumar, 1988
	313	15 - 35	solubilidad	Hammam*, 1992
	353	10 - 32	VLE	Bharath et al., 1993
	308 - 333	15 - 40	solubilidad	Ashour & Hammam, 1993
CO ₂ + trimiristín (45)	313	9 - 30	solubilidad	Bamberger et al., 1988
	313	9.5 - 32	solubilidad	Pearce & Jordan*, 1991
CO ₂ + tripalmitín (51)	353	5 - 24	VLE	Bharath et al., 1993
	313 - 333	17 - 31	solubilidad	Nilsson & Hudson, 1993
	313 - 353	20 - 50	VLE	Weber et al., 1999
CO ₂ + triestearín (57)	313 - 333	8 - 25	solubilidad	Chrastil, 1982
	313	15 - 25	solubilidad	Pearce* et al., 1991
	333 - 353	20 - 50	VLE	Weber et al., 1999
CO ₂ + trioleín (57)	313 - 353	8 - 25	solubilidad	Chrastil, 1982
	313 - 333	20 - 30	solubilidad	Brunetti, Daghetta, Fedeli, Kikic & Zanderighi, 1989
	313 - 333	15 - 31	VLE	
	313 - 333	17 - 31	solubilidad	Bharath, Inomata, Adschiri & Arai, 1992
	333 - 353	20 - 50	VLE	Nilsson et al., 1993
				Weber et al., 1999
CO ₂ + trilinoleín (57)	313 - 333	8 - 25	solubilidad	Chrastil, 1982
SCF + ACEITES				
propane + aceite de girasol	313 - 373	0.1 - 5	LLE + VLE	de la Fuente et al., 1994
etane + aceite de girasol	298 - 308	0.1 - 8	LLE + VLE	de la Fuente et al., 1994
CO ₂ + aceite de girasol	313 - 353	10 - 33	VLE	Bharath et al., 1992
CO ₂ + aceite de sésamo	313 - 353	10 - 33	VLE	Bharath et al., 1992

continuación Tabla 4.13

CO ₂ + aceite de canola	313 - 373	10 - 85	VLE	Klein & Schulz, 1989
propane + aceite de palma ^a	340 - 400	2 - 12	LLE + VLE	Straver et al., 1998b
CO ₂ + aceite de palma ^a	323 - 353	6 - 30	VLE	Kalra, Chung & Chen, 1987
	313 - 353	6 - 32	VLE	Bharath et al., 1992
	343 - 348	20 - 51	VLE	Stoldt & Brunner, 1998
etane + propano + aceite de girasol	313 - 353	24 - 124	LLE + VLE	de la Fuente et al., 1997b
CO ₂ + propano + aceite de palma	323 - 353	9	LLE	Peter, Schneider, Weidner & Ziegelitz, 1986

^adatos experimentales disponibles solo en forma gráfica; ^apalm kernel oil

El parámetro molecular del término repulsivo del modelo termodinámico se estimó utilizando la correlación basada en coeficientes de actividad a dilución infinita, como función del volumen de van der Waals, excepto para ésteres, para los que se utilizaron datos de presiones de vapor experimentales (Daubert & Danner, 1989; Rose et al., 1964; Goodwin et al., 1975; Rose et al., 1961). En el caso particular de los ésteres eicosapentaenoico (EPA, C20:5) y docosahexaenoico (DHA, C22:6) para los cuáles las presiones de vapor son extremadamente bajas e imprecisas, es posible aún calcular el parámetro molecular a partir de datos de presión y temperatura crítica, estimados por métodos grupales. Sin embargo, las diferencias entre los distintos métodos son tan significativas que optamos por tomar el diámetro crítico como un parámetro de ajuste que minimice los errores respecto de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor. Sólo en estos dos casos, las figuras correspondientes no son completamente predictivas, si bien los parámetros de interacción de los grupos que lo forman siguen siendo los obtenidos como se indicó en la Sección 4.3.

Las Figuras 4.12a y 4.12b comparan predicciones del modelo GC-EOS con datos experimentales de equilibrio de fases de mezclas de dióxido de carbono con ésteres de alto peso molecular (C14 a C22) y distinto grado de insaturación (1 a 6 dobles enlaces).

Las desviaciones de las predicciones respecto de datos experimentales para sistemas CO₂ + ésteres son inferiores al 5%. En el Capítulo 6 veremos cómo es posible utilizar los parámetros estimados para el grupo éster para predecir comportamientos de fase de aceites de pescado, modelados como complejas mezclas de los ésteres vistos en las Figuras 4.12a y 4.12b.

En el Capítulo 2 vimos en detalle el comportamiento de fases de mezclas de triglicéridos y aceites con alcanos de bajo peso molecular, tales como etano y propano. En estos sistemas, a altas concentraciones de solvente y temperaturas superiores a la del punto crítico final inferior

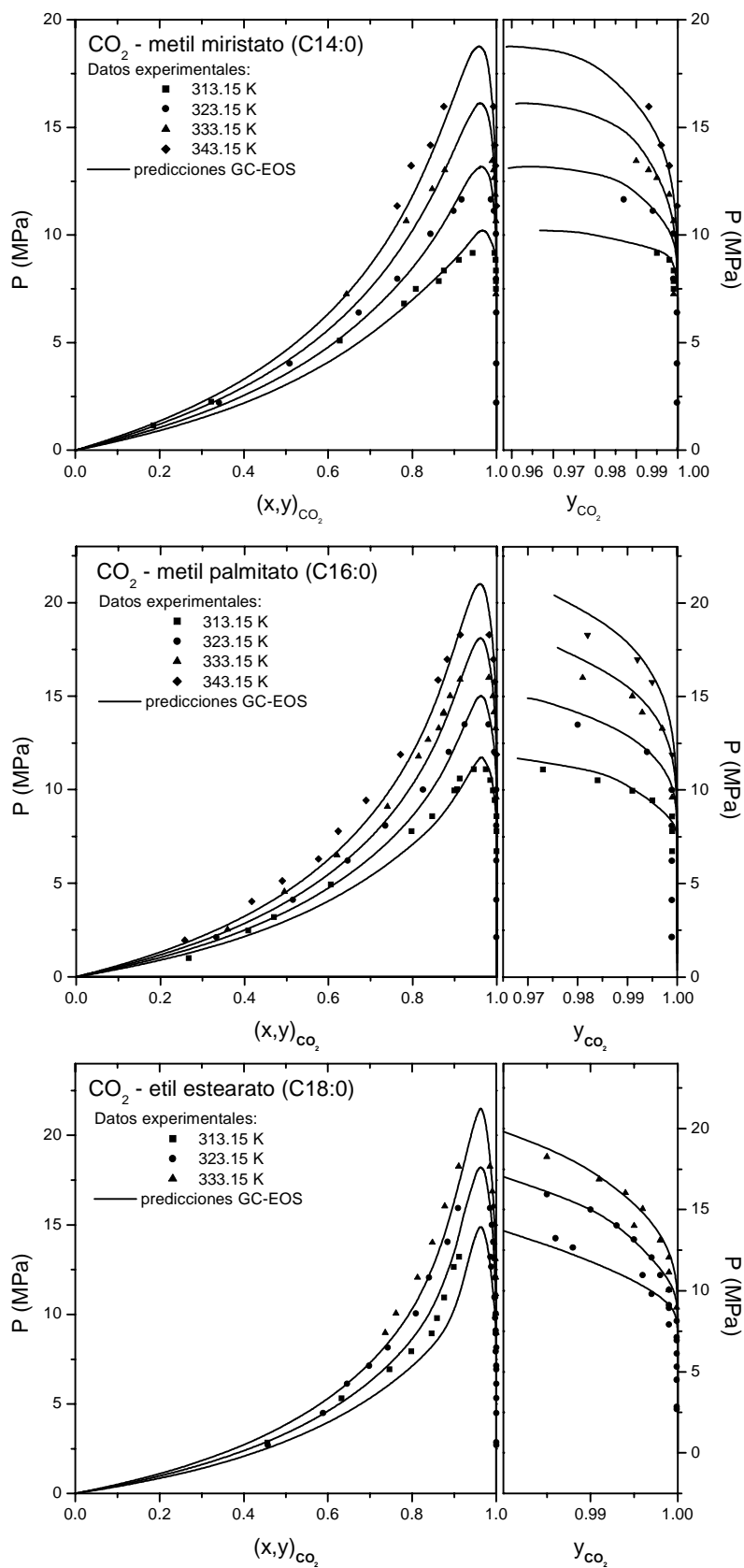


Figura 4.12a

Equilibrio líquido-vapor de mezclas CO_2 + ésteres saturados (referencias de datos experimentales en Tabla 4.13)

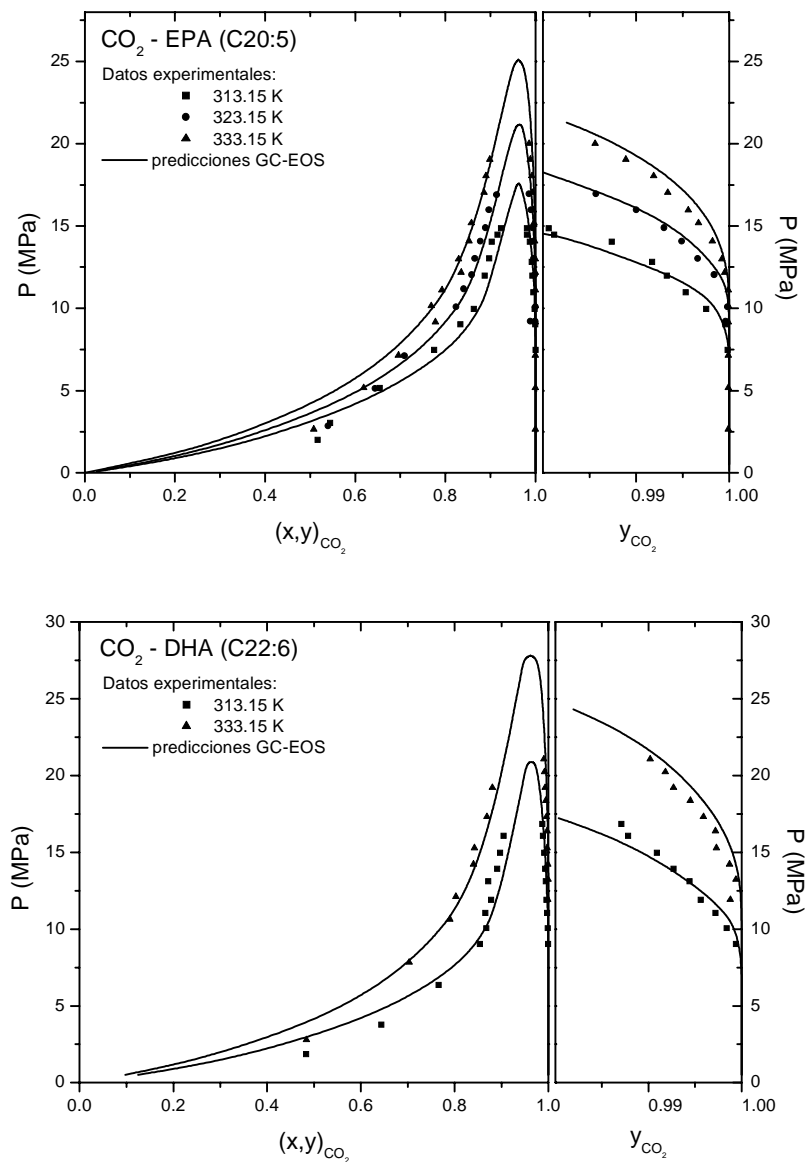


Figura 4.12b

VLE de mezclas CO₂ + ésteres insaturados (referencias de datos experimentales en Tabla 4.13)

(LCEP), se presenta una región de miscibilidad líquida limitada. Este comportamiento de fases pertenece a sistemas Tipo V^(b) en la clasificación de Van Konynenburg & Scott (1980) dada en la Figura 2.4, y es el mismo observado para mezclas homólogas de alcanos que difieren apreciablemente en tamaño.

La Figura 4.13 muestra la envolvente de fases del sistema binario propano-tripalmitín. Las

(b) Puede también clasificarse como Tipo IV si se considera que el segundo locus crítico a más baja temperatura queda oculto por la presencia de la fase sólida.

líneas continuas representan las predicciones de la GC-EOS y los círculos llenos indican datos experimentales. El acuerdo entre ambos es muy bueno. Puede verse claramente que si bien los datos experimentales están restringidos a una *ventana* de condiciones P-T, el hecho de disponer de herramientas de modelado eficientes permite extrapolar resultados a zonas donde no existen mediciones y analizar todo el *universo* de fases de una mezcla variando la composición de sus componentes.

En la Figura 4.13 se han graficado algunas curvas a composición constante (isopletas) seleccionadas del trabajo de Coorens et al. (1988) de modo de comparar el modelo GC-EOS con sus datos experimentales; estas composiciones son indicadas en porcentajes de tripalmitín (PPP) en la mezcla. La isopleta a menor temperatura corresponde a la curva de tensión de vapor de propano (0% de PPP), al final de la cual encontramos el punto crítico del propano puro. La presión de vapor de PPP puro es extremadamente baja, de modo que no se representa en la figura. En el caso de mezclas, tendremos un punto crítico para cada composición

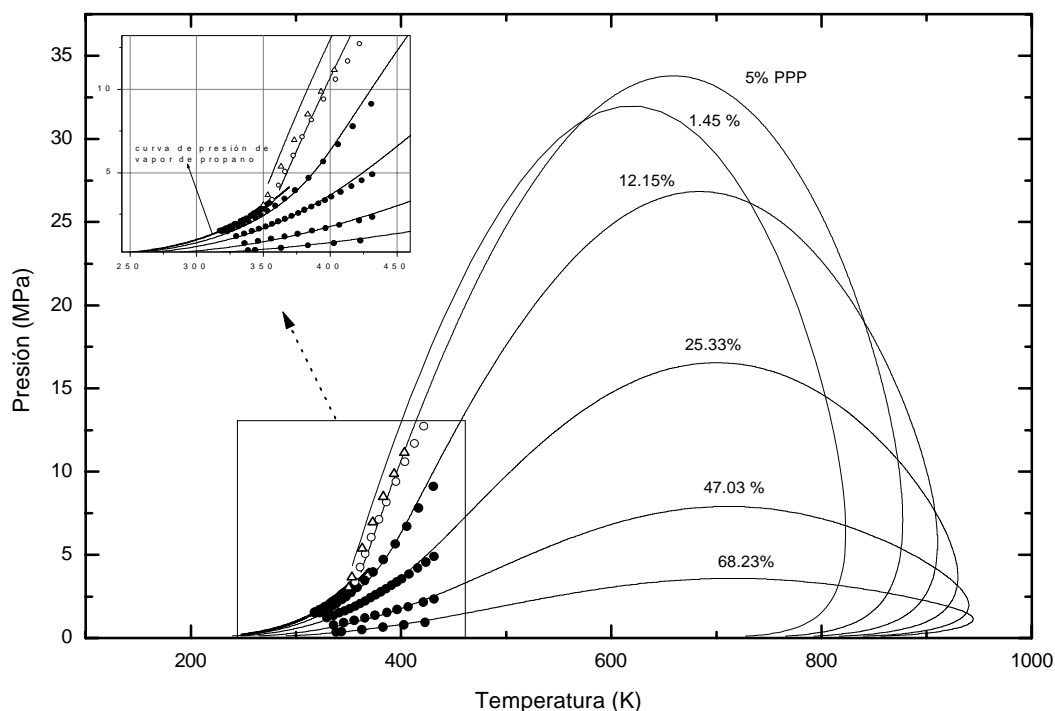


Figura 4.13

Proyección P-T de la mezcla propano + tripalmitín usando el modelo GC-EOS. Datos experimentales a composición constante de Coorens et al. (1988): ● VLE en diferentes isopletas; (○) y (Δ): LLE a 5 y 1.45 % en peso de tripalmitín; — predicciones con el modelo GC-EOS.

(recordamos que en este punto se igualan las composiciones de la fase líquida y de la fase vapor). Sobre cada isopleta se han indicado los puntos críticos de la mezcla binaria (triángulos llenos). La unión de estos puntos críticos define el locus crítico $l_2=g$ y $l_1=l_2$, por debajo del cual se presenta el equilibrio bifásico (líquido-líquido o líquido-vapor), en tanto que en la zona exterior los componentes forman una mezcla homogénea (ver diagramas P-x y P-T de la Figura 2.8).

El comportamiento anterior puede verse más fácilmente en un diagrama P-x, como se muestra en la Figura 4.14, en la que también se comparan predicciones del modelo termodinámico con datos experimentales del sistema pseudo-binario propano + aceite de palma. A temperaturas entre el punto crítico final inferior, LCEP, y el punto crítico final superior, UCEP, ambos indicados en la figura, encontramos equilibrio líquido-líquido, en tanto que isothermas tales como las de 370 K y superiores, corresponden a equilibrio líquido-vapor (o líquido-fluido supercrítico ya que las condiciones críticas del propano puro son 369.8 K y 42.5 bar).

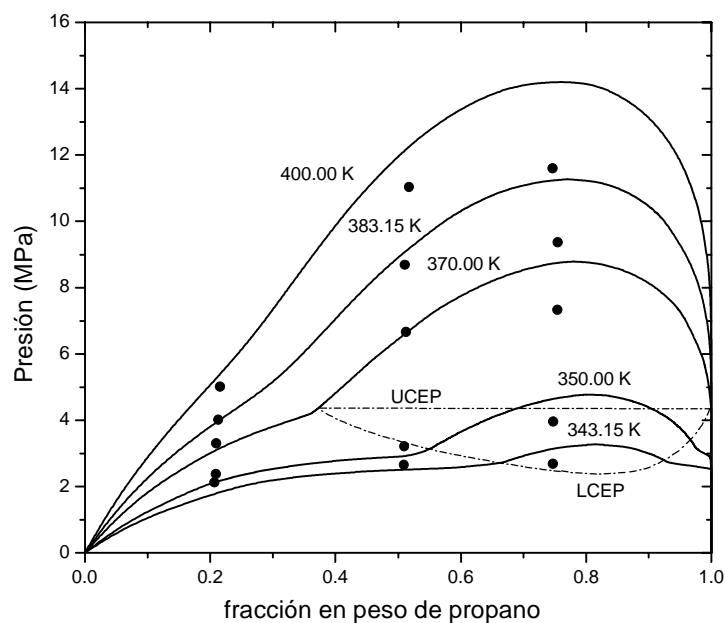


Figura 4.14

Diagrama P-x de la mezcla propano + aceite de palma (PKO) a diferentes temperaturas. • Datos experimentales (Straver et al., 1998b) —predicciones de GC-EOS.

El máximo de las curvas a temperatura constante limita la zona de inmiscibilidad; así por ejemplo, a 370 K y presiones superiores a 9 MPa, el propano y el aceite de palma forman una

fase homogénea en todo el rango de composiciones. Las predicciones de la GC-EOS del equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido están en buen acuerdo con los datos experimentales, pero existe un desfase del máximo de las isothermas que se acentúa a temperaturas supercríticas, para las cuáles el modelo predice inmiscibilidad de fases a presiones superiores a las encontradas experimentalmente. Esta deficiencia está siendo actualmente corregida ajustando parámetros de interacción específicos entre el grupo triglicérido (TG) y el propano (un grupo en sí mismo), los que aquí se han considerado iguales a los de la interacción TG-parafinas (ver Tabla 4.7). La Figura 4.14 es por lo tanto, totalmente predictiva.

Los puntos críticos finales LCEP y UCEP son predichos satisfactoriamente para éste y otros sistemas que contienen triglicéridos.

En la Tabla 4.14 se comparan resultados experimentales y predichos del LCEP. En todos los casos, datos experimentales y predicciones del modelo determinan un UCEP que prácticamente coincide con el punto crítico del propano puro.

Tabla 4.14 Comparación entre condiciones experimentales correspondientes al LCEP y predicciones de la GC-EOS para mezclas propano + triglicéridos y propano + aceites.

Sistema: propano +	NC ^(a)	LCEP				Referencias de datos experimentales
		experimental		predicción GC-EOS		
		T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)	
PKO ^(b)	46	343.2	2.577	338.9	2.38	Straver et al., 1998b
trimiristín	45	352.5	n.a.	352.7	3.03	King & List, 1996
tripalmitín	51	348.9	2.876	345.0	2.70	Coorens et al., 1988
triestearín	57	341.1	2.477	344.6	2.68	Straver et al., 1998b

^(a) Número de carbonos del TAG; ^(b) aceite de semillas de palma (palm kernel oil)

En cuanto al comportamiento de fases de mezclas de triglicéridos y aceites con dióxido de carbono, éste difiere ampliamente de aquel observado en sistemas con alcanos livianos. Se vio también en el Capítulo 2 que si bien existe inmiscibilidad líquido-líquido para mezclas de CO₂ con alcanos, la misma desaparece a partir de docosano (C22) debido a la presencia de sólido (Fall et al., 1984). La extensión a componentes más pesados es inmediata y los

resultados experimentales lo comprueban: no se ha observado miscibilidad líquida parcial en mezclas de triglicéridos y aceites con CO_2 .

Las Figuras 4.15 a 4.19 muestran diagramas presión-composición para mezclas de CO_2 con triglicéridos puros y aceites. Las fases líquida y vapor se han graficado en escalas diferentes de modo de comparar la calidad predictiva del modelo GC-EOS frente a datos experimentales. La zona bifásica -entre ambas curvas- se extiende hasta presiones muy superiores a 35 bar. Para el sistema CO_2 -aceite de soja, Stahl et al. (1983) reportan miscibilidad total a 100°C y 750 bar, lo que está de acuerdo con los resultados de Friedrich (1984) para el mismo sistema, el que informa un máximo de la zona bifásica a 70°C y 800 bar. Klein y colaboradores (1989) observaron el mismo comportamiento para CO_2 -aceite de rape a 100°C y 800 bar.

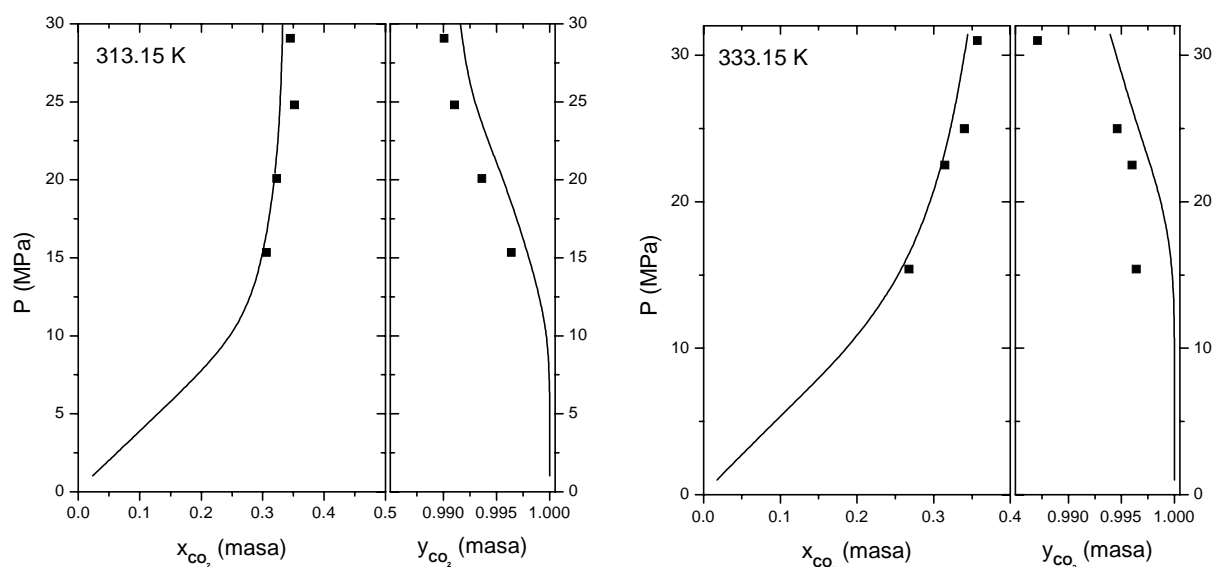


Figura 4.15

Equilibrio líquido-vapor de la mezcla binaria CO_2 + trioleín a temperaturas supercríticas.

- Datos experimentales (Bharath et al., 1992); — predicciones con el modelo GC-EOS

A pesar de que las predicciones del equilibrio son en general satisfactorias para el rango de presiones de las Figuras 4.15 a 4.19, el modelo continúa prediciendo inmiscibilidad a presiones superiores. La Figura 4.16 representa VLE de la mezcla CO_2 – aceite de rape, que fue previamente caracterizado como se indicó en la Sección 4.1. Puede notarse cómo las predicciones de equilibrio con la GC-EOS se separan de los datos experimentales a presiones

superiores a 30 MPa, siendo este efecto más marcado a bajas temperaturas. Este comportamiento ha sido reportado también para otras ecuaciones de estado y probablemente se deba a que la densidad no se incrementa lo suficientemente rápido al aumentar la presión (Klein et al., 1989). Afortunadamente, los procesos de extracción aplicados en esta Tesis operan generalmente a presiones inferiores a 30 MPa, rango donde las predicciones de la GC-EOS son confiables.

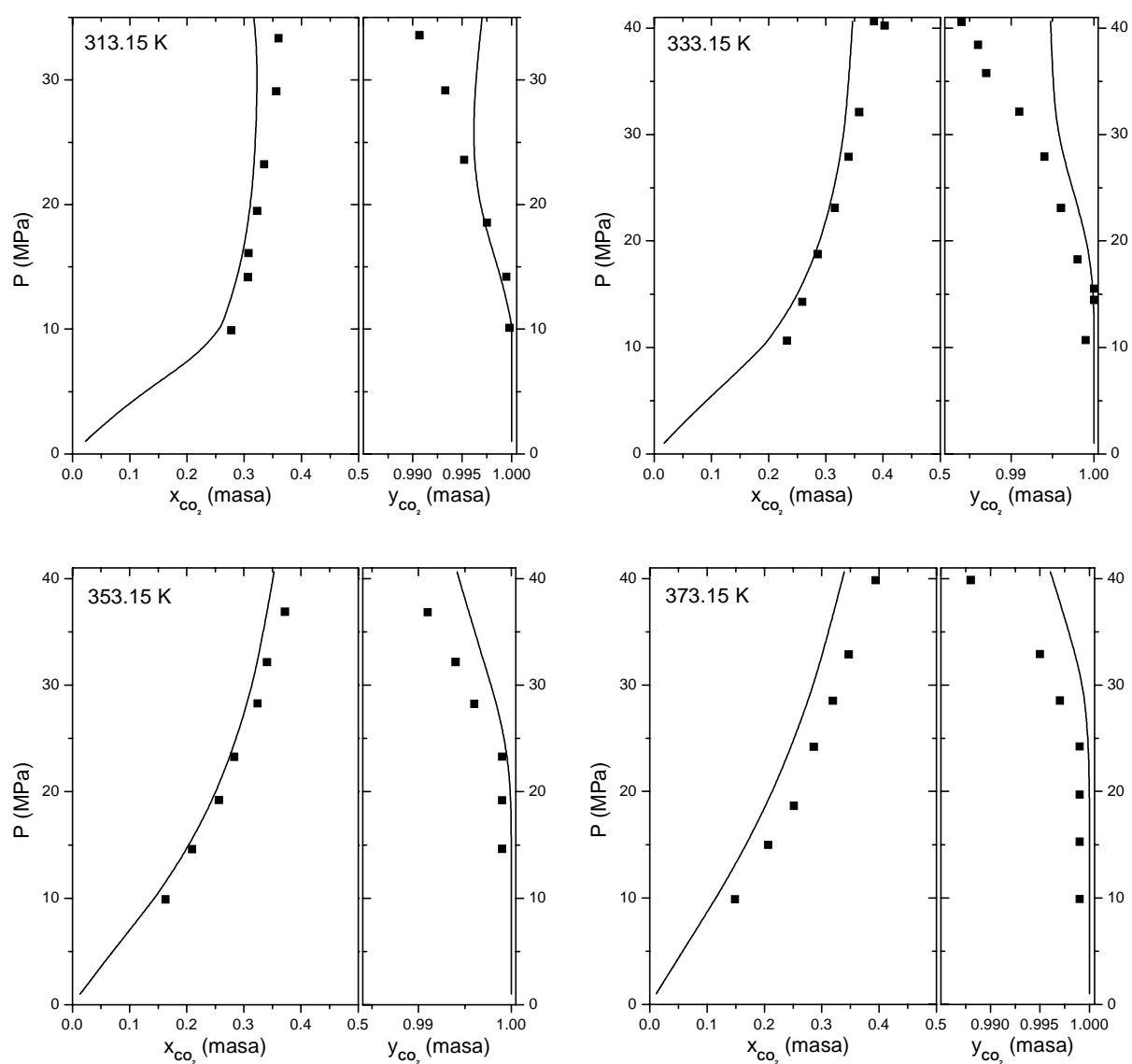


Figura 4.16

Equilibrio líquido-vapor de la mezcla pseudobinaria CO_2 + aceite de rape (rapeseed oil) a temperaturas supercríticas. ● Datos experimentales (Klein et al., 1989); — predicciones con el modelo GC-EOS

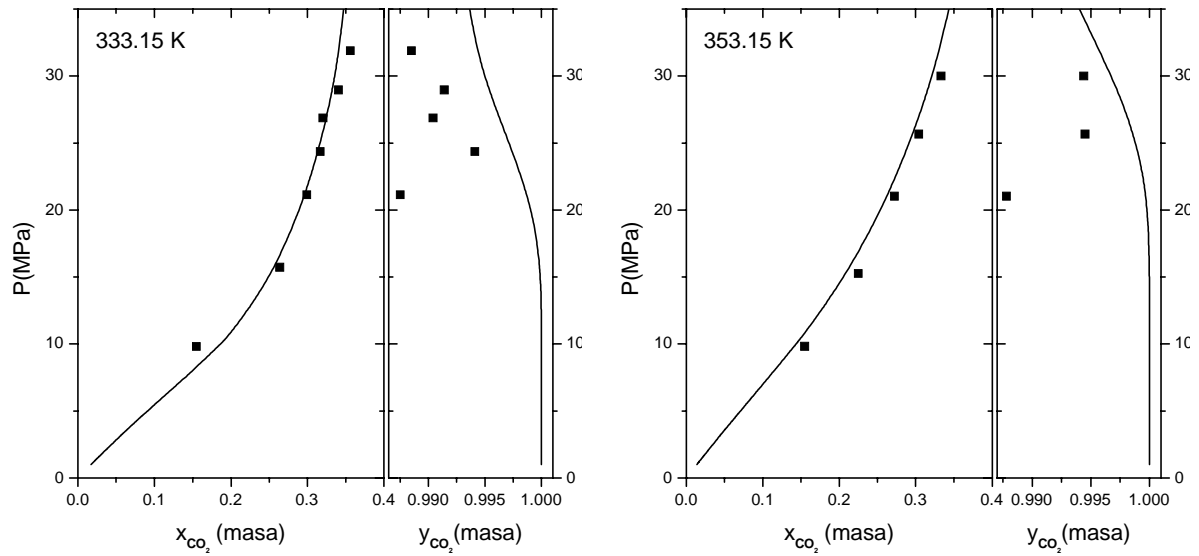


Figura 4.17

Equilibrio líquido-vapor de la mezcla pseudobinaria CO_2 + aceite de sésamo a temperaturas supercríticas. ● Datos experimentales (Bharath et al., 1992); — predicciones con el modelo GC-EOS

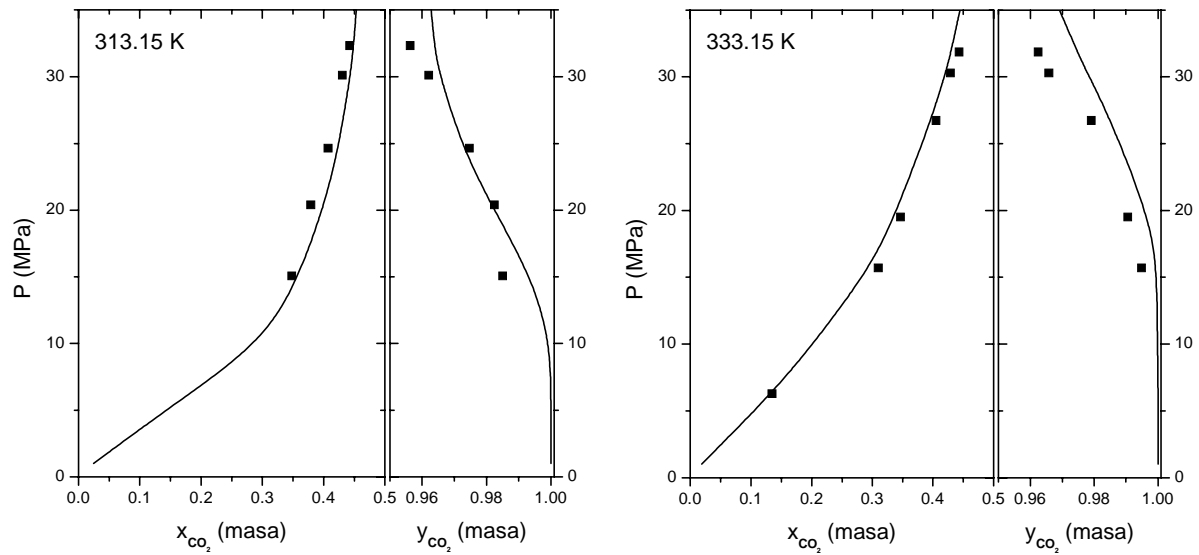


Figura 4.18

Equilibrio líquido-vapor de la mezcla pseudobinaria CO_2 + aceite de palma (palm kernel oil) a temperaturas supercríticas. ● Datos experimentales (Bharath et al., 1992); — predicciones con el modelo GC-EOS

En las figuras anteriores la composición es dada en fracción en masa, lo que permite una mejor visualización de los diagramas de equilibrio. En este tipo de mezclas, con relaciones de

pesos moleculares del orden de 20, la solubilidad (molar) del componente pesado en la fase vapor/ supercrítica es muy pequeña, y adicionalmente, se disuelven grandes volúmenes de solvente en la fase líquida, de modo que la zona bifásica se presenta en la región de altas composiciones de CO_2 . Como ejemplo, la Figura 4.19 representa diagramas presión-composición molar del mismo sistema CO_2 + trioleín representado en la Figura 4.15. En este caso, la región heterogénea para las tres isotermas, se encuentra restringida a un rango de composiciones muy estrecho (los datos experimentales indican composiciones de equilibrio líquido-vapor entre aproximadamente 0.9 y 1, a presiones por encima de 20 MPa). Sin embargo, cuando se tienen en cuenta los pesos moleculares de los compuestos de la mezcla, la región bifásica se extiende abarcando todo el rango de composiciones, como sucede en la Figura 4.15.

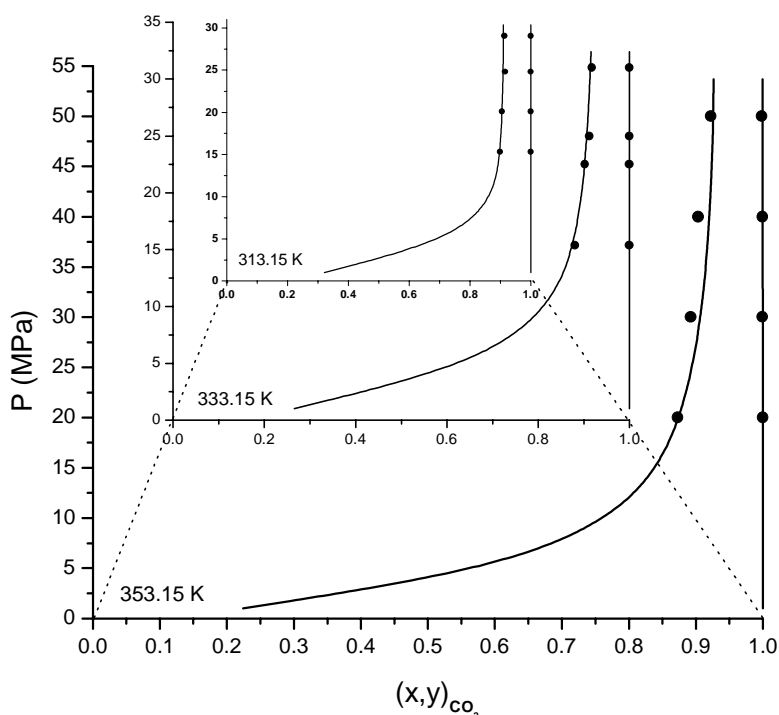


Figura 4.19

Diagrama P-T-composición para la mezcla CO_2 + trioleín. A altas presiones el VLE se presenta en un rango muy estrecho de composiciones molares. Datos experimentales (●) de Bharath et al., 1992 (313.15 K y 333.15 K) y Weber et al., 1999 (353.15 K), (—) predicciones de la GC-EOS.

Generalmente, los datos de equilibrio de fases de mezclas CO_2 - TAG son reportados en la literatura a temperaturas de 313 K y superiores. Como se muestra en la Tabla 4.15, los

triglicéridos puros saturados de alto peso molecular, tienen puntos de fusión muy por encima de esta temperatura. Sin embargo, esto no significa que permanezcan en estado sólido cuando se mezclan con CO₂. Cuando pequeñas muestras de TAGs son puestas en contacto con dióxido de carbono a alta presión, se produce una depresión del punto de fusión del TAG, de modo que el equilibrio corresponde a líquido-vapor o líquido-fluido supercrítico. Este fenómeno no se da en todos los casos (depende del TAG utilizado, de la cantidad de muestra y de las condiciones de presión y temperatura bajo las cuáles se desarrollan las experiencias), y muchas veces los autores no aclaran debidamente la clase de equilibrio que están observando. Bamberger y colaboradores (1988) trabajaron a 313 K y 15 MPa, con distintos triglicéridos puros y sus mezclas binarias y ternarias. Durante sus experiencias, los autores notaron que los triglicéridos trilaurín (LLL) y trimiristín (MMM) y sus mezclas LLL-MMM y LLL-MMM-PPP se fundieron en presencia del CO₂, mientras que tripalmitín (PPP) y las mezclas LLL-PPP y MMM-PPP permanecieron en estado sólido. La solubilidad en uno u otro estado en dióxido supercrítico puede ser muy diferente, y en muchos casos, las grandes diferencias de solubilidades encontradas en la literatura pueden deberse a este hecho.

Tabla 4.15 Temperatura de fusión de algunos triglicéridos

triglicérido	peso molecular	punto de fusión (°C)
tributirín	302	-75
tricaproín	386	-25
tricaprilín (CCC)	470	8.3
tricaprin	530	31.5
trilaurín (LLL)	638	46.5
trimiristín (MMM)	722	57.0
tripalmitín (PPP)	806	65.5
triestearín (SSS)	890	73.0
trioleín (OOO)	884	5.5
trilinoleín	878	-24.2

Como puede apreciarse en la Tabla 4.13, muy pocos autores han medido las composiciones en ambas fases para mezclas CO_2 + TAGs. En la Figura 4.20 se muestran algunos de tales sistemas que han sido modelados con la GC-EOS. Las predicciones son muy buenas para CO_2 + trilaurín y CO_2 + tricaprilín, y relativamente buenas para CO_2 + triestearín. Sin embargo, para este último binario existen grandes discrepancias entre los datos experimentales reportados por diferentes autores. En la Figura 4.21 se comparan datos de equilibrio para la fase liviana reportados por Weber et al. (1999) con aquellos reportados por otros autores, observándose diferencias de hasta un orden de magnitud en las composiciones de equilibrio. Adicionalmente, los resultados para el mismo sistema reportados por Pearce et al. (1991) son aún menores que los de Chrastil (estos datos no son indicados en la figura porque dichas solubilidades no fueron tabulados por los autores y están disponibles sólo en forma gráfica). Lamentablemente, estas diferencias se repiten cuando se comparan datos experimentales de solubilidades en la fase liviana para otros sistemas CO_2 + TAGs.

La Figura 4.21 muestra tal disparidad entre datos experimentales para mezclas binarias de CO_2 + LLL y CO_2 + PPP. Las solubilidades de LLL reportadas por Bharath et al. (1993) concuerdan con aquellas de Bamberger et al. (1988). Según estos autores a mayor temperatura, menor solubilidad, lo que significa que estamos trabajando a presiones inferiores a las del punto de inversión de solubilidades (en este punto los efectos de la temperatura sobre la densidad son contrarrestados por un aumento en la presión de vapor). Por el contrario, las composiciones reportadas por Ashour et al. (1993) son muy superiores a las de estos dos autores y presentan además un comportamiento anómalo con la temperatura. Si comparamos sus datos experimentales a presión constante, digamos por ejemplo 35 MPa, vemos que la menor solubilidad se obtiene a 323 K; a partir de este punto un aumento de temperatura hasta 333 K provoca un aumento de la solubilidad del PPP y este mismo efecto se logra disminuyendo la temperatura a 313 K. En otras palabras, los datos de Ashour y colaboradores presentan un comportamiento impredecible con la temperatura y por lo tanto, sólo aquellos reportados por Bharath et al. (1993) y Bamberger et al. (1988) serán utilizados en esta Tesis para verificar las predicciones de la GC-EOS.

En la Figura 4.22 puede notarse el acuerdo entre solubilidades de LLL predichas por el modelo y los datos experimentales de estos autores.

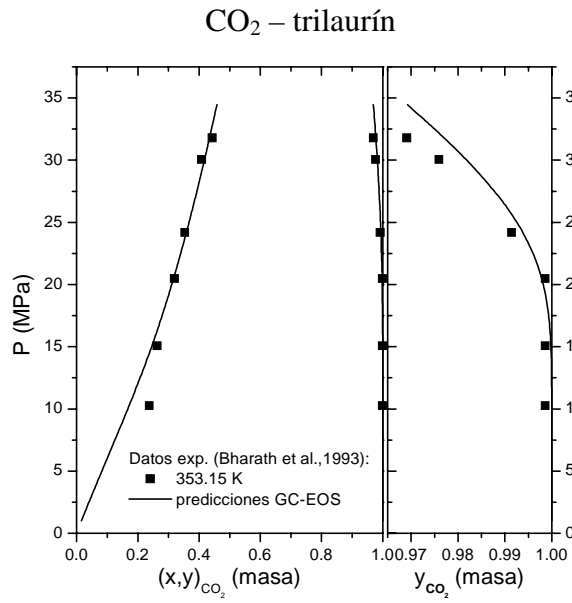
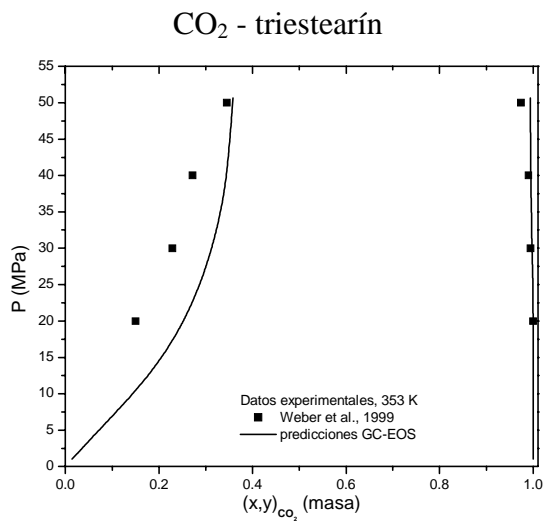
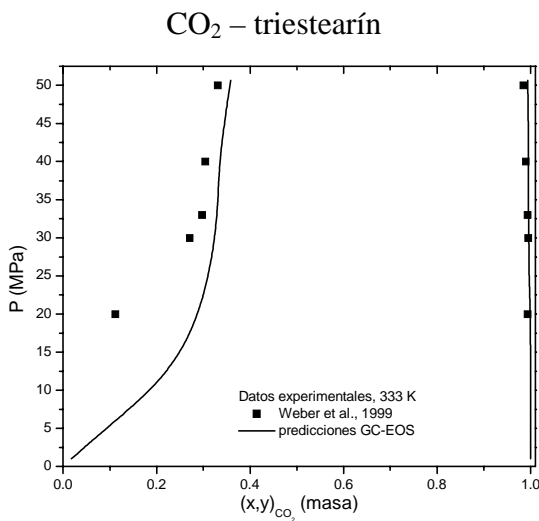
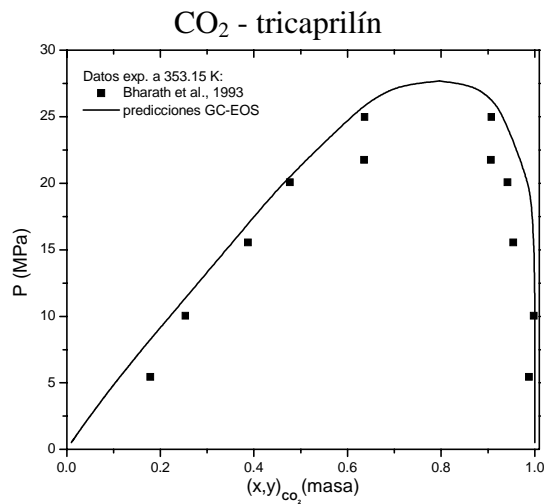
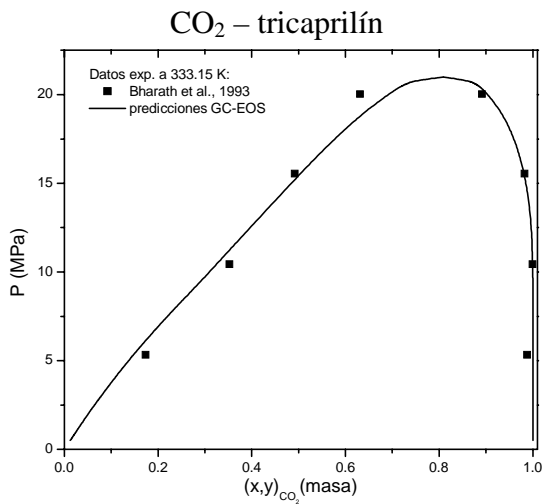
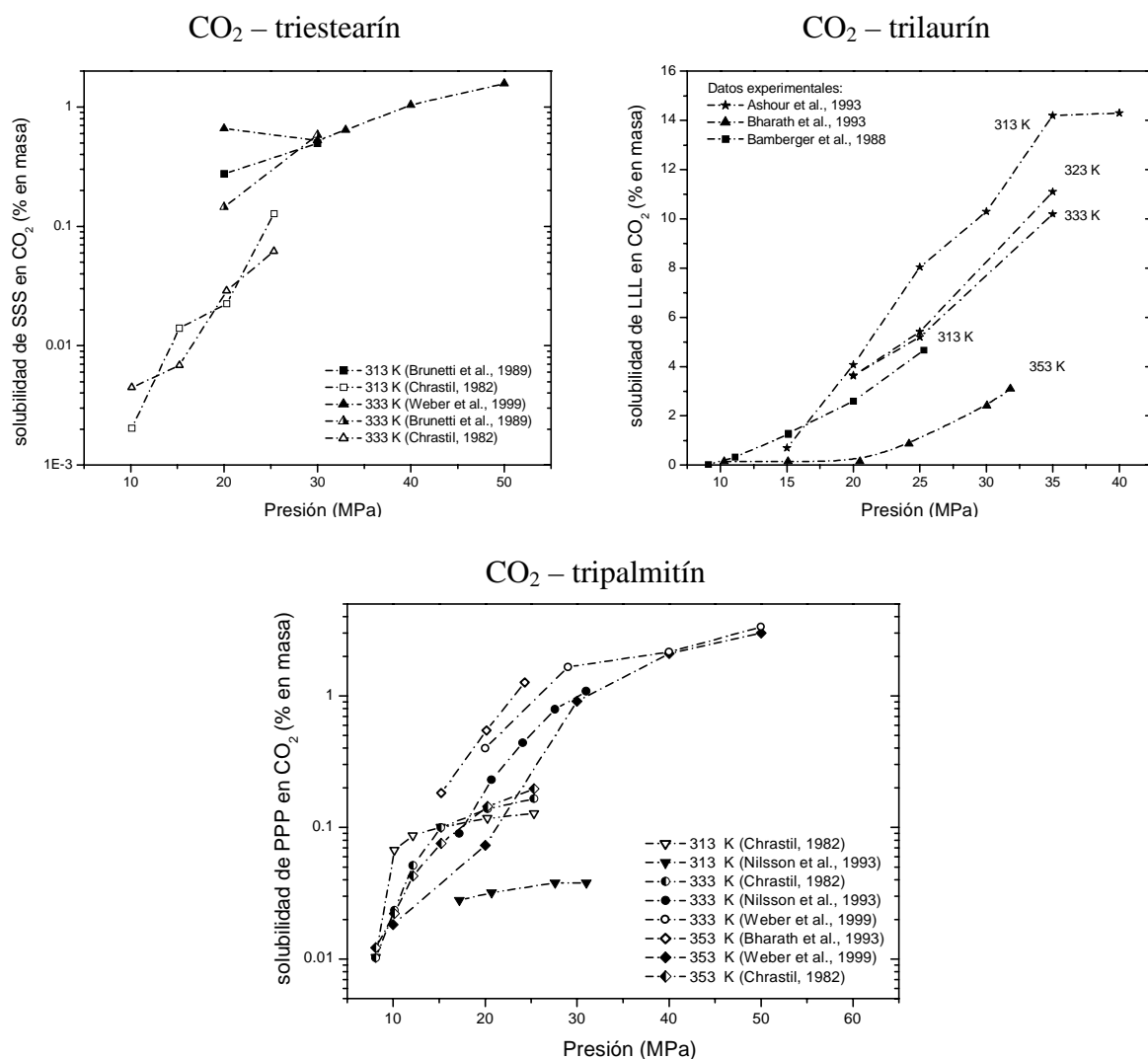


Figura 4.20
Equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias CO₂ – triglicéridos.



**Figura 4.21**

Comparación de datos experimentales de solubilidad de TAGs en CO₂ provenientes de distintas fuentes.

En cuanto al sistema CO₂ + PPP, también en la Figura 4.21 se observan desacuerdos de un orden de magnitud y superiores entre los datos correspondientes a distintos autores.

Adicionalmente, no encontramos acuerdo entre el punto o región de inversión de solubilidades obtenido de los datos de cada autor. El concepto de inversión de solubilidades es fundamental cuando se trata de analizar el comportamiento de solubilidades con la temperatura; si se trabaja a presiones inferiores a la correspondiente al punto de inversión de solubilidades, un aumento de temperatura provocará una disminución de la solubilidad del triglicérido, en tanto que a presiones superiores a la del punto de inversión, la solubilidad

aumenta con la temperatura. En el primer caso, este comportamiento es debido al efecto de la densidad del fluido sobre la solubilidad, la que disminuye al aumentar la temperatura y por lo tanto disminuye su poder solvente. Sin embargo, aumentos de temperatura provocan también aumentos en la presión de vapor del soluto, lo que se traduce en un aumento de solubilidad en la fase liviana. En el punto de inversión, ambos efectos son contrarrestados, y por lo tanto, a uno y otro lado de dicho punto, el efecto de la temperatura sobre el comportamiento de solubilidad del soluto en la fase liviana es opuesto. La Figura 4.23 muestra datos experimentales de solubilidades de tripalmitín en dióxido de carbono correspondientes a tres autores en el rango de 313 a 353 K. Según Chrastil (1982), el rango de inversión de solubilidades se encuentra entre 15 y 20 MPa, lo que coincide con los resultados de Nilsson et al. (1993), que predice un punto de inversión a aproximadamente 15 MPa en el rango de 313 a 333 K. Sin embargo, si observamos el comportamiento de los datos experimentales de Weber et al. (1999), la solubilidad a 333 K es superior a aquella a 353 K en todo el rango de presiones de la figura, lo que significa que el punto de inversión se encuentra a presiones superiores a 50 MPa.

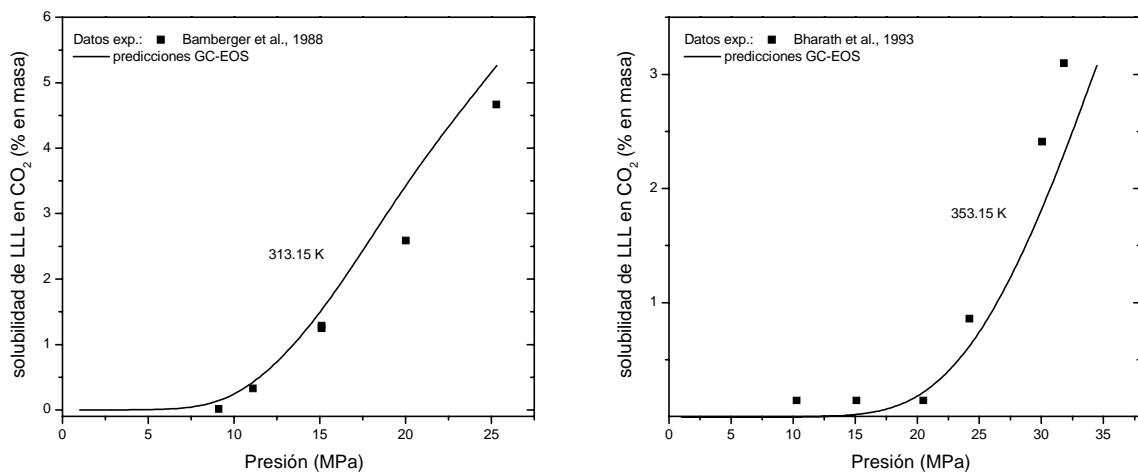


Figura 4.22 Solubilidad de LLL en CO₂. Comparación de datos experimentales con resultados del modelado.

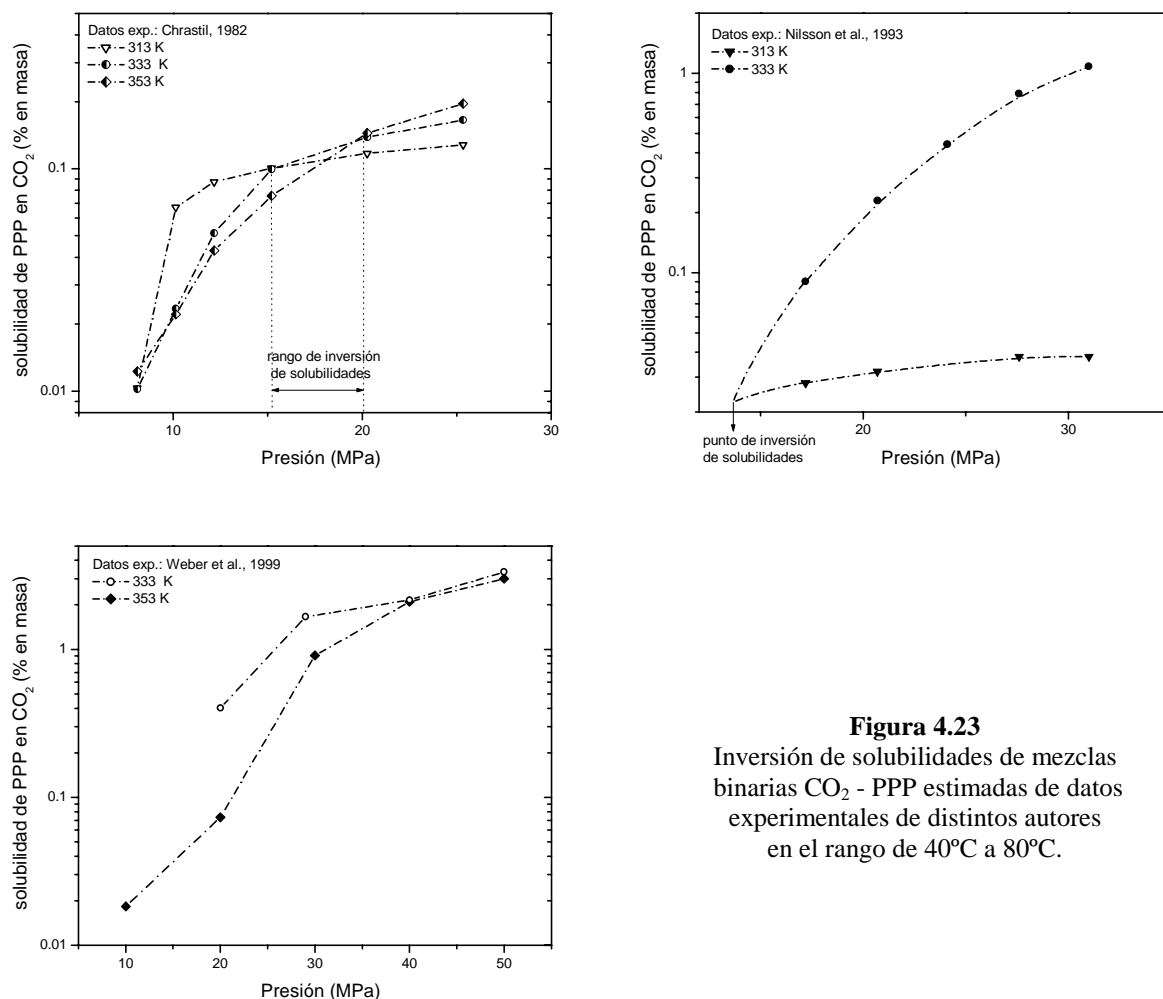


Figura 4.23
Inversión de solubilidades de mezclas binarias CO₂ - PPP estimadas de datos experimentales de distintos autores en el rango de 40°C a 80°C.

4.6 Conclusiones

En este capítulo analizamos la metodología empleada en esta Tesis con el objetivo último de realizar predicciones confiables del equilibrio de fases de mezclas que involucran solutos de moderado a alto peso molecular, sometidas a relativamente altas presiones.

La caracterización de aceites permitió identificar tres grupos: grupo triglicérido, y grupos parafínicos y olefínicos, de modo que una ecuación de estado a contribución grupal resulta adecuada para el modelado de sistemas aceite + solvente cuasicrítico.

El modelo termodinámico GC-EOS se extendió de modo de aplicarlo a sistemas de baja volatilidad, reparametrizando interacciones alcano-CO₂ y aromáticos-CO₂ a partir de

información experimental reportada recientemente, e incorporando nuevos grupos en la matriz de parámetros original.

Las predicciones son muy buenas para mezclas de dióxido de carbono y alquil ésteres saturados y poliinsaturados, representativos de los aceites de pescado.

Cuando las predicciones se extienden a mezclas de solventes cuasicríticos con triglicéridos puros y aceites vegetales, los resultados son satisfactorios hasta presiones del orden de 300 bar. Es probable que esta limitación se deba a una sub-estimación del incremento de la densidad del solvente con la presión, lo que de comprobarse, requeriría una modificación en las ecuaciones del modelo GC-EOS.

Por otro lado, la dificultad para realizar mediciones experimentales precisas de solubilidades de compuestos de alto peso molecular en solventes cuasicríticos, se traduce en una gran disparidad de datos de equilibrio reportados en la literatura, y hace dificultosa la tarea de correlación de datos para mejorar las predicciones en la fase vapor. Sin embargo, nuevos datos experimentales son reportados día a día, lo que permite confirmar o modificar los parámetros de interacción actuales apuntando a lograr modelos termodinámicos de equilibrio de fases cada vez más confiables.

PARTE II

Optimización y Diseño de Procesos a Alta Presión

Capítulo 5. Remoción de contaminantes presentes en productos naturales con solventes cuasi-críticos

Capítulo 6. Fraccionamiento de aceites de pescado con fluidos supercríticos

Capítulo 7. Desterpenación de aceites esenciales con SC-CO₂

Remoción de contaminantes presentes en aceites naturales con solventes cuasicríticos

5.1 Procesado de aceites grasos con fluidos cuasicríticos	5.1
5.1.1 Introducción	5.1
5.1.2 Trabajos previos	5.2
5.1.3 Modelado termodinámico	5.4
5.2 Análisis y optimización de procesos de extracción cuasi-críticos	5.7
5.2.1 Selección de condiciones de extracción	5.8
5.2.1.1 Extracción con Dióxido de carbono:	5.10
5.2.1.2 Extracción con Propano:	5.15
5.2.2 Optimización del proceso de purificación de aceites naturales	5.18
5.3 Conclusiones	5.20

5.1 Procesado de aceites grasos con fluidos cuasicríticos

En este capítulo se estudia la remoción de contaminantes de aceites grasos utilizando CO₂ y propano cuasicríticos como solventes. Fueron predichos coeficientes de distribución de diferentes compuestos químicos entre el aceite y la fase supercrítica (solvente) y determinadas óptimas condiciones de proceso, en base a predicciones de equilibrio entre fases utilizando la ecuación de estado a contribución grupal GC-EOS. Dicha ecuación fue ampliada para cubrir comportamientos de sistemas con grandes diferencias de tamaño molecular. El análisis del proceso permitió identificar presiones y temperaturas de operación óptimas, que minimizan los requerimientos de solvente y las pérdidas de aceite en el extracto.

5.1.1 Introducción

Distintos solutos están comúnmente presentes en aceites vegetales. Hidrocarburos parafínicos, aromáticos o clorados pueden provenir del proceso de extracción del aceite de la matriz sólida o haber sido originados por el uso de herbicidas o plaguicidas o por técnicas de tratamiento de terrenos para agricultura. Trazas de hexano y otros contaminantes son generalmente removidas por destilación a vapor, a temperaturas superiores a los 180°C (Woerlee et al., 1994), comprometiendo la calidad de los aceites tratados.

El uso de CO₂ para la remoción de estos compuestos –de aquí en adelante llamados *solutos*– de aceites naturales es una alternativa atractiva. El dióxido de carbono es un solvente ambientalmente benigno y la solubilidad de aceites naturales en CO₂ líquido o cuasicrítico es muy baja. Con una temperatura crítica de 31°C, este solvente es particularmente apto para la extracción de materiales termolábiles. El propano tiene mayor poder solvente que el CO₂ pero tiene la desventaja de ser inflamable. Además, el uso de propano está restringido a un rango limitado de presiones y temperaturas para lograr inmiscibilidad solvente-aceite (de la Fuente et al., 1994; Straver et al., 1998b). Bajo estas condiciones la solubilidad del aceite en la fase propano es también muy baja. Adicionalmente, el bajo peso molecular de estos solventes (44 kg/kmol) es beneficioso en la extracción de solutos de materiales de alto peso molecular (TAGs:800 kg/kmol), debido a que los requerimientos de solvente son directamente proporcionales a la relación de pesos moleculares solvente-refinado (fase aceite). Dicha relación también afecta favorablemente al coeficiente de distribución en peso del soluto (K_{iw})

entre las fases aceite y extracto (CO_2 o propano), una propiedad fundamental desde un punto de vista económico.

La determinación de posibles condiciones para la purificación de aceites con solventes cuasi-críticos requiere información acerca del efecto de presión y temperatura sobre coeficientes de distribución de solutos y sobre la solubilidad de aceites en la fase cuasi-crítica.

En este trabajo se seleccionan condiciones operativas que maximizan la solubilidad de solutos en la fase cuasi-crítica, manteniendo al mismo tiempo la solubilidad de triglicéridos (TAGs) en la fase extracto en muy bajos valores y asegurando una diferencia de densidades entre ambas fases adecuada para una operación a contracorriente. Las condiciones óptimas han sido identificadas resolviendo un problema de programación no lineal (NLP) con la asistencia de la ecuación de estado GC-EOS como soporte termodinámico.

5.1.2 Trabajos previos

La extracción de componentes indeseables o productos valiosos de aceites grasos con solventes supercríticos está siendo actualmente estudiada desde el punto de vista experimental. Contaminantes, colesterol y vitaminas son algunos de los compuestos posibles de extraer de aceites y derivados, utilizando tecnología supercrítica. Los resultados reportados son preliminares, generalmente basados en datos de equilibrio de fases más que en resultados de planta piloto.

Los tocoferoles son sustancias orgánicas que tiene actividad antioxidante. El α -tocoferol es conocido como vitamina E. La principal fuente natural de tocoferoles son los aceites comestibles crudos (500-800 ppm). Sin embargo, luego del proceso de refinado de aceites, los tocoferoles son prácticamente eliminados del aceite y concentrados en el condensado desodorizado, de donde puedan ser recuperados por extracción supercrítica, utilizando un extractor a contracorriente multietapas (Brunner, 1994; Stoldt et al., 1998; Jungfer et al., 1999) o bien por cromatografía supercrítica utilizando CO_2 o mezclas CO_2 /alcohol como fase móvil (Saito et al., 1989; Saito et al., 1990; Brunner, 1994).

El β -caroteno (pro-vitamina A) se encuentra presente en pequeñas cantidades en los aceites naturales; 500 a 700 ppm de este compuesto forma parte de la composición del aceite de palma. Ooi et al. (1996) no lograron una separación exitosa de β -caroteno con CO_2 supercrítico, aún utilizando un entrainer. Jungfer et al. (1999) analizaron alternativamente la separación de este valioso compuesto de aceite de palma previamente esterificado. Los

autores concluyen que es posible separar selectivamente β -caroteno utilizando dióxido supercrítico a temperaturas superiores a 360 K y presiones cercanas a 20 MPa. Stoldt et al.(1998) discute acerca de la posible separación de colesterol de aceite de soja deacidificado en base a datos de coeficientes de distribución de distintos esteroides presentes en la mezcla esteroides-TAGs. A 70°C y 26 MPa, el coeficiente de distribución correspondiente a colesterol es superior a la unidad (base libre de solvente) en tanto que el de triglicéridos es levemente inferior a 1, indicando que, en principio, sería factible separar este componente del aceite.

La remoción de trazas de poliaromáticos y pesticidas de aceites comestibles usando CO₂ supercrítico fue analizada por Woerlee et al.(1994). Un proceso de separación en un extractor relleno multietapas con reflujo y condiciones operativas de 100 °C y 40 MPa fueron necesarias para extraer en forma selectiva compuestos indeseables tales como fenantreno (Mw=178) y compuestos más pesados como poliaromáticos hexaclorados (Mw=290). En este trabajo se diseña el proceso de purificación de aceites utilizando dióxido sub y supercrítico, y si bien los números indican que la remoción de contaminantes con extracción supercrítica es más costosa que las técnicas tradicionales, los autores apuntan a que tanto los costos de inversión como los costos operativos son ampliamente influenciados por el reciclaje de solvente, el que debe ser optimizado para lograr mejores resultados.

Recientemente, la purificación de aceites fue abordada por Reverchon et al. (2000). Enfocado en la eliminación de residuos de hexano, resultante de una extracción tradicional previa de aceite de porotos de soja, este trabajo intenta demostrar la factibilidad de un proceso alternativo de extracción que utiliza CO₂ supercrítico en condiciones operativas menos severas que aquellas empleadas convencionalmente. Estos autores estudiaron la extracción en un equipo a escala piloto funcionando en dos niveles de presión, 90 y 120 bar, y temperaturas de 40 a 60°C, logrando reducir el contenido de hexano en el aceite de 10% en peso a 20 ppm a 40°C y 120 bar. Sin embargo, las normas internacionales exigen un contenido inferior de hexano en aceites comestibles, lo que según los autores mencionados, podría lograrse usando un relleno de alta eficiencia en la columna y una mayor relación solvente/alimentación. Espinosa et al. (1998, 2000a) analizan el mismo proceso comparando resultados al emplear dióxido de carbono o propano cuasicríticos como solventes e imponiendo mayores restricciones sobre la pureza del aceite.

5.1.3 Modelado termodinámico

Los aceites naturales son mezclas complejas de TAGs con cadenas de ácidos grasos de diferente longitud y grados de saturación. Sin embargo, su estructura molecular puede ser caracterizada por unos pocos grupos funcionales. Esta característica soporta la selección de un procedimiento a contribución grupal para las predicciones y correlación del equilibrio de fases de mezclas que contienen aceites naturales. El desarrollo de procesos cuasi-críticos para la remoción de solutos demanda predicciones de equilibrio de fases en mezclas no-ideales asimétricas en tamaño molecular. El uso de ecuaciones de estado tipo van der Waals no ha sido exitosa para representar simultáneamente el equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor de TAGs con propano o etano (de la Fuente et al., 1994). Por lo tanto, una versión revisada del modelo GC-EOS fue elegida para correlacionar y simular el procesamiento de aceites grasos con fluidos cuasi-críticos. Esta ecuación fue originalmente desarrollada para sustancias de bajo a medio peso molecular (Skjold-Jørgensen, 1984,1988). La extensión del modelo para describir la remoción de químicos de aceites grasos con CO₂ o propano requiere del ajuste de los parámetros de interacción propios de la contribución atractiva a la energía de Helmholtz. El número de grupos metil y metilenos en las moléculas de aceite está en el orden de 40 a 60. Para moléculas de este tamaño, aún con moderadas energías de interacción es muy importante evaluar cuidadosamente los parámetros de interacción binaria para evitar la degeneración de las predicciones con el incremento en tamaños moleculares. Este es el caso de las interacciones entre CO₂ y los grupos CH₂ o CH₃. Las predicciones de equilibrio de fases con parámetros originales se deterioran para alcanos con un número de carbonos superior a 7 (ver Figura 4.2 y 4.3). Por otro lado, los solutos a ser removidos del aceite serán en general de bajo a medio peso molecular, de modo que el modelo debe ser capaz de dar razonables predicciones con compuestos dentro de un amplio rango de pesos moleculares. El mismo deterioro se presenta en las predicciones con parámetros originales de equilibrio líquido-vapor de parafinas pesadas con compuestos aromáticos (ver Figura 4.4). La reparametrización de las interacciones entre grupos parafínicos con CO₂ y con grupos aromáticos fue discutida en profundidad en el Capítulo 4. Los parámetros de grupo puro del *grupo triglicérido*: TG ((CH₂COO)₂CHCOO) característico de TAGs y aceites y los de interacción de TG con propano fueron obtenidos de Bottini et al. (1999). La obtención de los parámetros de interacción binaria entre los grupos CO₂, TG, parafínicos (CH₃ y CH₂), olefínicos (CH=CH), aromáticos (AC, ACH y ACCH₃) y clorados (ACCl) fue discutida en el

Capítulo 4. Los resultados son dados en la Tabla 5.1. Las referencias de los datos experimentales utilizados para ajustar dichos parámetros pueden encontrarse en el Apéndice, Tabla A5. Los parámetros de interacción entre los grupos aromáticos y el grupo TG fueron determinados de información experimental de coeficientes de actividad a dilución infinita de benceno y tolueno en triacetín, tricaprilín, trimiristín, tripalmitín y triestearín. Los parámetros de interacción entre CO₂ y grupos aromáticos fueron tomados de Bamberger et al. (1994) y aquellos entre grupos aromáticos y grupos olefínicos y parafínicos fueron tomados de Pusch et al. (1993). El resto de los parámetros utilizados se tomaron de la matriz original (Skjold-Jørgensen, 1988). Los valores de estos parámetros pueden encontrarse en el Apéndice, Tablas A1, A2 y A3.

En cuanto al parámetro relativo al tamaño (diámetro crítico, d_c) característico del término repulsivo de la energía de Helmholtz, el mismo no puede obtenerse para el caso de aceites y TAGs como fue propuesto por Jørgensen, puesto que para estos compuestos no existen datos de condiciones críticas y sus presiones de vapor son extremadamente bajas haciendo que sus mediciones sean inciertas. Se utilizó entonces una metodología alternativa basada en datos experimentales de coeficientes de actividad a dilución infinita de distintos compuestos en triglicéridos. Resultados y correlaciones de diámetros críticos para compuestos de alto peso molecular fueron oportunamente discutidos en el Capítulo 4, sección 4.3.2.

El desarrollo de procesos de extracción requiere del modelado de los coeficientes de distribución de solutos entre la fase aceite y la fase cuasi-crítica. Sin embargo, ninguna información experimental ha sido reportada hasta el momento. Consecuentemente, las predicciones estarán principalmente basadas sobre información experimental de los respectivos sistemas binarios (solute – solvente cuasicrítico, soluto – aceite y aceite – solvente cuasicrítico).

El modelo termodinámico debe ser capaz de representar equilibrio vapor-líquido, líquido-líquido y líquido-fluido cuasicrítico, en un amplio rango de presiones, temperaturas y composiciones. En el presente trabajo, el modelo GC-EOS es aplicado para estudiar la remoción de los siguientes solutos de aceites grasos: hexano, benceno, tolueno, bifenilo, naftaleno, clorobenceno y diclorobenceno.

Tabla 5.1 Parámetros obtenidos en esta tesis aplicados al modelado de la extracción de contaminantes con la GC-EOS. (Datos experimentales en Tabla A5 del Apéndice)

Parámetros de grupo puro					
<i>Grupos</i>	T^* (K)	q	g^*	g'	g''
TG: triglicérido	600	3.948	346350	-1.3460	0
ACCl: aromático clorado	600	0.844	881900	-0.8453	0
Parámetros de interacción binaria					
<i>i</i>	<i>j</i>	k_{ij}	k'_{ij}	α_{ij}	α_{ji}
CO ₂	CH ₃	0.898	0	4.683	4.683
	CH ₂	0.874	0	4.683	4.683
	TG	1.094	0.1120	-1.651	-1.651
	ACCl	0.986	0.1845	-0.488	-0.488
TG	CH ₃ /CH ₂	0.860	0	0	0
	CH=CH	0.883	0	0	0
AC	CH ₃ /CH ₂	0.8544	0	0	0
	CH=CH	1.100	0	0	0
	TG	0.986	0	0	0
ACH	CH ₃	0.937	0.0200	-0.794	-0.794
	CH ₂	1.136	0.0200	-2.678	-2.678
	ACCl	1.037	0.1210	3.440	3.440
	CH=CH	1.100	0	0	0
	TG	0.986	0	0	0
ACCH ₃	CH ₃ /CH ₂	1.012	0	0	0
	CH=CH	1.100	0	0	0
	TG	0.986	0	0	0
ACCl	CH ₃ /CH ₂	1.006	0	0	0
	CH=CH	1.286	0	0	0
	TG	1.233	0.1000	-19.201	-19.201

5.2 Análisis y optimización de procesos de extracción cuasi-críticos

El estudio de las condiciones de extracción para la remoción de contaminantes parafínicos, aromáticos y derivados se realizó usando la subrutina *GC-EXTRAC* desarrollada por Andersen (1986) para extracción multicomponente, soportada por el modelo termodinámico GC-EOS.

El ciclo de extracción y el sistema de recuperación de solvente se muestran en la Figura 5.1.

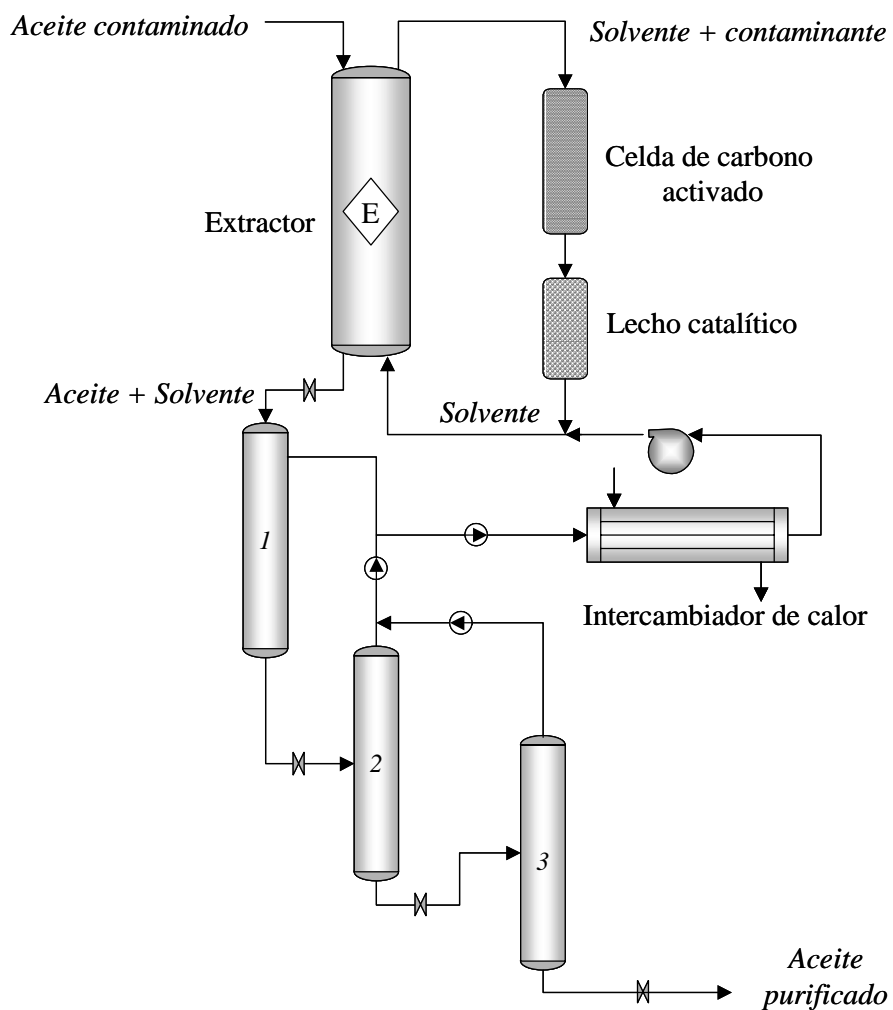


Figura 5.1

Diagrama de flujo del proceso de extracción con fluidos cuasi-críticos.
1, 2, 3: unidades de recuperación de solvente.

El solvente conteniendo el contaminante extraído, es enviado a una celda de carbono activado donde se retienen los componentes pesados antes de su reutilización. Se utilizó un extractor de 15 etapas teóricas operando con flujos a contracorriente. La remoción de solutos se estudió en el rango diluido de concentraciones: 1 % en peso de hexano y 0.01 % en peso de aromáticos y otros solutos. El máximo valor de contaminantes permitido en el aceite tratado fue de 5 ppm para hexano y 0.01 ppm de benceno y otros contaminantes aromáticos. El contenido de aceite en el extracto se restringió a un valor inferior al 0.05 % en peso para evitar saturación de la celda de carbono activado.

5.2.1 Selección de condiciones de extracción

En esta sección se analiza la influencia de la presión y temperatura sobre el equilibrio de fases y su efecto sobre la relación solvente/alimentación y sobre la pérdida de aceite en el extracto, utilizando CO₂ y propano como posibles solventes.

Una selección preliminar de las condiciones operativas del proceso de remoción de compuestos químicos de aceites naturales puede ser obtenida sobre la base de la curva binodal de equilibrio líquido-líquido o líquido-fluido cuasicrítico para el sistema ternario aceite - soluto - solvente. Ejemplos de curvas binodales computadas con el modelo GC-EOS para las mezclas ternarias aceite de palma - hexano - CO₂ y aceite de palma - benceno - propano se muestran en las Figuras 5.2 y 5.3, respectivamente. La zona rayada indica la región de inmiscibilidad requerida para lograr la distribución selectiva de solutos en la fase solvente. En ambas figuras puede notarse que temperaturas de extracción elevadas favorecen la remoción de contaminantes (hexano o benceno), y reducen la solubilidad del aceite en la fase liviana.

El coeficiente de distribución en peso del soluto es una propiedad importante para determinar la factibilidad del proceso de separación. Su valor está relacionado al cociente de fracciones molares como sigue:

$$K_{i_w} = \left(\frac{M_x}{M_y} \right) \frac{y_i}{x_i} \quad (1)$$

con:

$$M_x = \sum_{j=1}^N x_j M_j; \quad M_y = \sum_{j=1}^N y_j M_j \quad (2a,b)$$

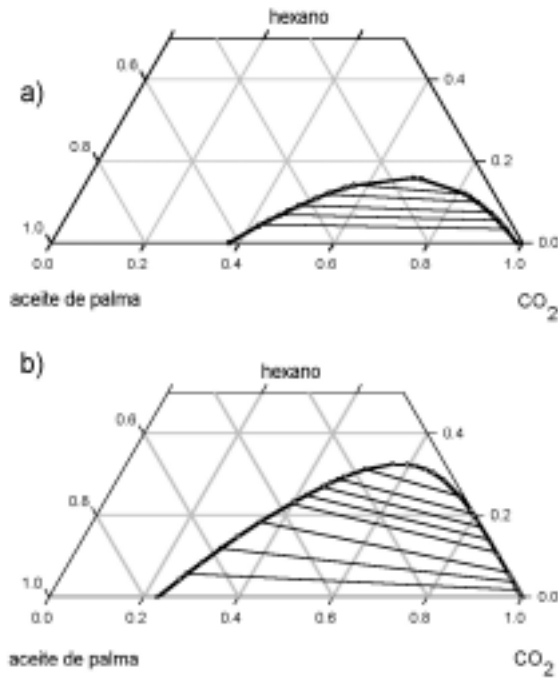


Figura 5.2 Equilibrio de fases (base másica) para el sistema CO₂ + hexano + aceite de palma (palm kernel oil). a) 293.15 K, 10 MPa ; b) 323.15 K, 10 MPa.

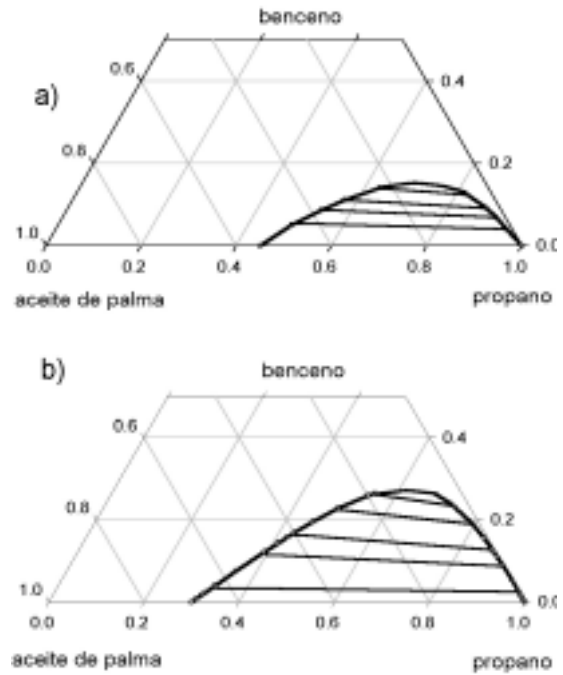


Figura 5.3 Equilibrio de fases (base másica) para el sistema propano + benceno + aceite de palma (palm kernel oil). a) 365.15 K, 4.5 MPa; b) 390.15 K, 6 MPa.

donde x_i e y_i son las fracciones molares del componente i en las fases refinado y extracto, M_x y M_y los respectivos pesos moleculares promedio y N es el número de componentes. El valor de M_y es muy aproximado al peso molecular del solvente en la mayor parte de los casos. Por otro lado, el peso molecular M_x de la fase aceite es mucho más bajo que el peso molecular del aceite debido a la solubilidad del solvente cuasi-crítico en el aceite. Resultados experimentales de Kalra et al.(1987) indican una solubilidad de dióxido de carbono en aceite de palma (palm kernel oil) de 38.6 % en peso a 323 K y 20.8 MPa. Bajo estas condiciones, el coeficiente de distribución en peso del soluto i resultante de la ecuación (1) es $K_{iw} = 2.5$ (y_i/x_i). Sin embargo, modificando las condiciones de extracción es posible reducir la solubilidad del CO₂ en el aceite, aumentando el cociente M_x/M_y y favoreciendo la extracción del soluto. Como puede apreciarse en la Figura 5.4, lo anterior puede lograrse operando a altas temperaturas y bajas presiones. Lo expuesto puede extenderse a otros solventes; la

solubilidad de propano en aceite de palma (palm kernel oil) es aproximadamente 50% en peso a 370 K y 6.6 MPa, reduciéndose al 20% a 400 K y 5 MPa (Straver et al., 1998b).

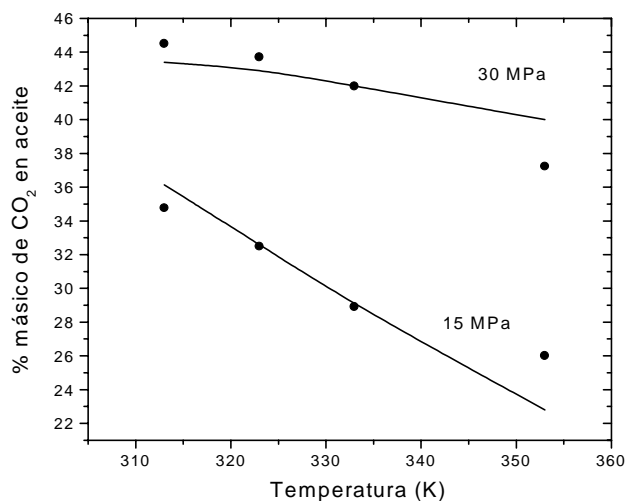


Figura 5.4

Solubilidad de CO₂ en aceite de palma (palm kernel oil).

● Datos experimentales (Bharath et al., 1992); — predicciones GC-EOS.

5.2.1.1 Extracción con Dióxido de Carbono:

Las mezclas pseudobinarias aceite vegetal - CO₂ muestran inmiscibilidad de fases bajo condiciones de CO₂ sub y supercrítico. En la Figura 5.5 puede notarse que la región bifásica se extiende hasta muy altas presiones. Por lo tanto, el comportamiento bifásico requerido para la remoción de contaminantes a contracorriente con CO₂ es observado sobre todas las condiciones operativas previsible.

Por el contrario, la extracción selectiva de los posibles contaminantes requiere trabajar en condiciones operativas tales que los solutos sean completamente miscibles en el solvente cuasicrítico. Así por ejemplo, para la extracción de hexano con CO₂ completa miscibilidad es lograda a 40°C y presiones superiores a 80 bar, en tanto que 80°C, la presión deberá ser superior a 120 bar (Figura 5.6). Aproximadamente las mismas condiciones son requeridas para el resto de los contaminantes considerados.

Se estudió en primer lugar la remoción de hexano de aceites vegetales. Este contaminante es un residuo de la extracción tradicional de aceites vegetales de las matrices sólidas que los contienen. Las normas internacionales establecen una concentración de hexano en aceites para consumo humano inferior a 5 ppm (Food and Drug Administration).

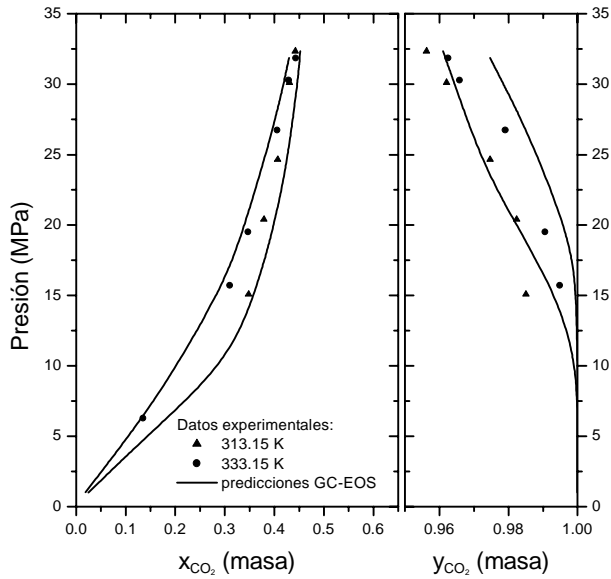


Figura 5.5 VLE de la mezcla CO_2 + aceite de palma.
Datos experimentales: Bharath et al.(1992)

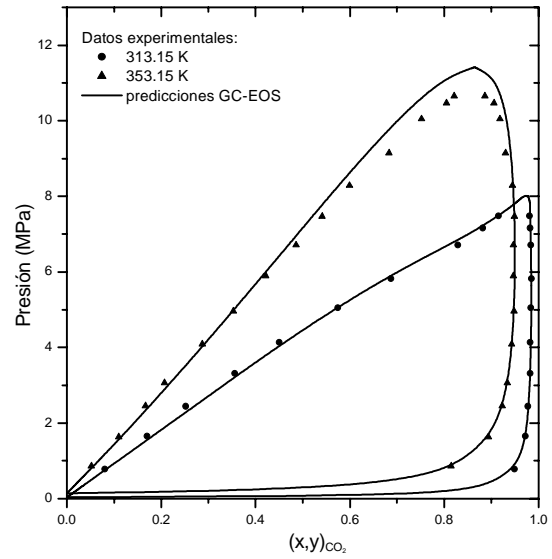
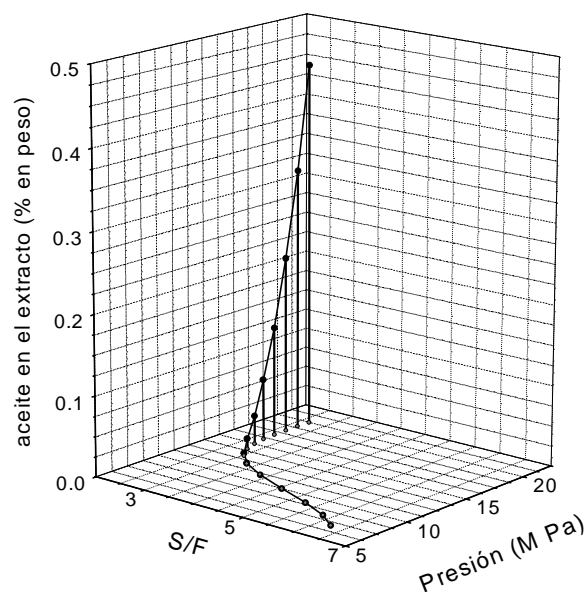


Figura 5.6 VLE del binario CO_2 + n-hexano.
Datos experimentales: Li et al. (1981)

El análisis de condiciones operativas fue realizado en el rango de temperaturas $303 \leq T(\text{K}) \leq 340$ y para presiones de 7 a 20 MPa. El efecto de la presión sobre la pérdida de aceite en el extracto y sobre la masa de solvente necesaria para lograr las especificaciones de pureza requeridas puede discutirse de la Figura 5.7. El valor S/F es aproximadamente constante e igual a 2.7 Kg/Kg para presiones superiores a 15 MPa. Sin embargo, hay un drástico incremento en la concentración de aceite en el extracto cuando la presión aumenta de 15 MPa a 20 MPa. Por lo tanto, las condiciones de extracción óptimas (alta selectividad) a 330 K son obtenidas a presiones cercanas a 15 MPa. A esta presión la relación solvente/alimentación es sólo 10 % más alta que aquella a 20 MPa, pero la pérdida de aceite es despreciable.

Reverchon *et al.* (2000) han informado resultados de planta piloto para la extracción de hexano de aceites vegetales usando CO_2 como solvente. En dicho estudio, se requirió una relación S/F aproximadamente igual a 5 para disminuir la concentración de hexano desde 10 % en peso a 20 ppm, trabajando a 313 K y 12 MPa. La Tabla 5.2 compara estos resultados experimentales a los obtenidos con nuestro simulador/optimizador sobre la base de 10 % en peso de hexano en la alimentación y 20 ppm en el refinado. Para las mismas condiciones operativas nuestro simulador da una relación S/F de 5.4 para una columna de 7 etapas teóricas, lo que está en muy buen acuerdo con los resultados experimentales.

**Figura 5.7**

Relación CO₂/alimentación y pérdida de aceite versus presión operativa, en la remoción de hexano de aceite de palma a 330 K.
Alimentación: 1% en peso de hexano. Residuo final: 5 ppm de hexano.

En la última columna de la tabla se indica una pérdida de aceite en el extracto de 0.19 % en peso. Dicho parámetro no fue reportado por Reverchon y colaboradores. Este valor es superior al requerido para el funcionamiento adecuado del sistema de recuperación de solvente de la Figura 5.1. El optimizador logra cumplir con tal restricción aumentando levemente la temperatura de extracción y la relación S/F, como se muestra en la última fila de la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Extracción de hexano de aceite de soja. Comparación del modelo de simulación/optimización con resultados de planta piloto.

Bases de comparación: Alimentación: 10 % en peso de hexano; Refinado: 20 ppm de hexano.

	T (K)	P (bar)	CO ₂ / alimentación	aceite en el extracto (% en peso)
Experimental*	313.15	120	5.0	n.a.
Simulación	313.15	120	5.4	0.19
Optimización	318.15	120	5.6	0.05

* Reverchon et al., JAOCS 2000, 77, 1, 9

Las Figuras 5.8 muestran los resultados de la simulación a diferentes temperaturas, para las especificaciones propuestas en esta tesis. Se observa que la pérdida de aceite representa una restricción activa para cada temperatura operativa. Trabajando a mayores temperaturas se incrementa la presión requerida (intersección de ambas curvas) pero disminuye el valor de S/F. Es claro que la presión operativa tiene un efecto significativo sobre el valor *óptimo*. Más allá del punto de intersección hay una pequeña ganancia en la reducción de la relación solvente/alimentación, pero un gran incremento en la pérdida de aceite.

Por otro lado, la relación S/F requerida será una función del valor del coeficiente de distribución de tal soluto en particular entre el aceite y la fase CO₂. La Figura 5.9 ilustra el efecto de la presión y temperatura sobre el coeficiente de distribución de benceno. Puede verse que los más altos coeficientes de distribución son obtenidos para CO₂ líquido a la mayor presión estudiada: 20 MPa. Sin embargo, la presión óptima de extracción será menor de modo de mantener la pérdida de aceite por debajo del límite. Los círculos vacíos de la Figura 5.9 indican las presiones operativas óptimas para el rango de temperaturas permitido. La extracción de compuestos clorados y aromáticos policíclicos requerirá mayores relaciones S/F.

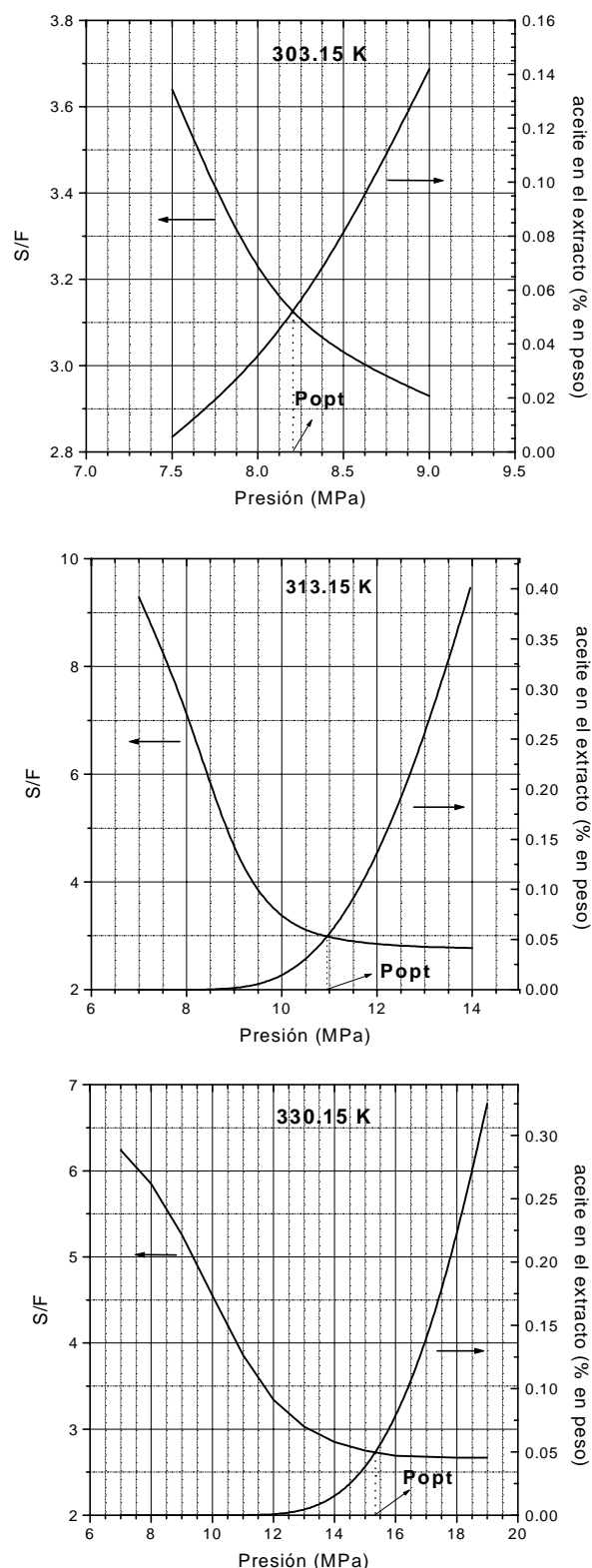


Figura 5.8 Efecto de la temperatura sobre la presión óptima y la mínima relación S/F para la remoción de hexano de aceite de palma con CO₂.

Una importante propiedad en la operación de extracción a contracorriente con CO₂ es la diferencia de densidad entre el refinado y el extracto. La densidad del extracto puede ser considerada aquella del CO₂ puro. La densidad del refinado puede ser obtenida de datos experimentales sobre densidades de aceites vegetales (Acosta et al., 1996) y mezclas de CO₂ + aceites vegetales (Kalra et al., 1987). La Figura 5.10 muestra las diferencias de densidades entre el refinado y el extracto, en condiciones óptimas de extracción a distintas temperaturas. Dichas diferencias son suficientemente altas para permitir la operación del proceso de extracción a contracorriente (Stoldt et al., 1998).

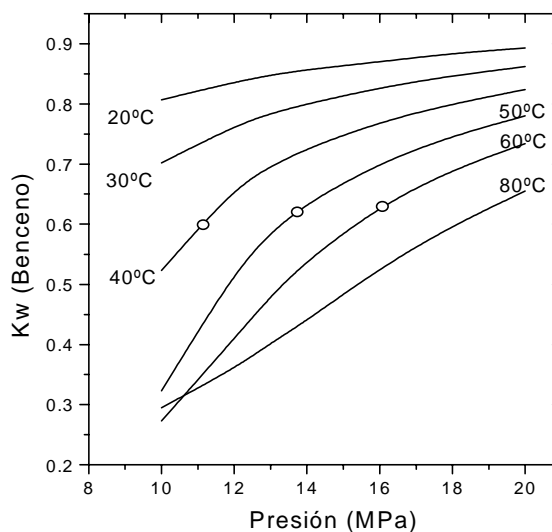


Figura 5.9 Efecto de la presión sobre los coeficientes de distribución de benceno entre aceite de palma y CO₂. Los círculos vacíos indican condiciones óptimas para pérdidas de aceite ≤ 0.05 % en peso.

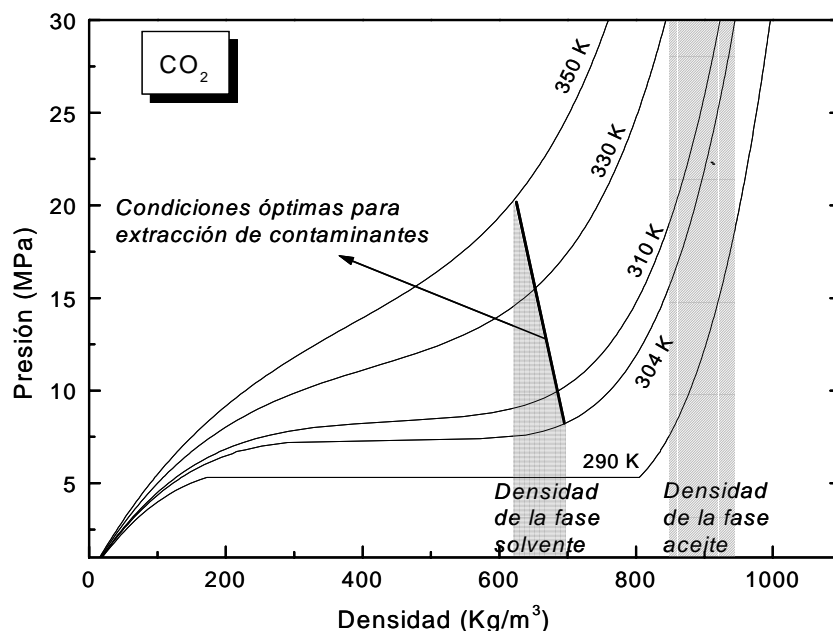


Figura 5.10

Diferencias de densidad entre las fases aceite y CO₂ para el rango de condiciones operativas analizadas.

5.2.1.2 Extracción con Propano:

Para el tipo de solutos estudiados en este trabajo, el propano es un mejor solvente que el CO₂. Sin embargo, también lo es para aceites, cuya solubilidad está restringida a muy bajos valores en este proceso.

Como se analizó en el Capítulo 2, el comportamiento de fases de mezclas de aceites con propano difiere ampliamente de aquel observado en mezclas con CO₂. Los sistemas propano-aceites presentan diagramas de fases Tipo V (Figura 2.4), exhibiendo equilibrio líquido-líquido a temperaturas superiores al *punto crítico final inferior* (LCEP: lower critical end point) hasta el *punto crítico final superior* (UCEP: upper critical end point), a temperaturas cercanas al punto crítico del propano puro (370 K). LCEP de mezclas propano – TAGs han sido reportadas por Straver et al.(1998b). Típicos valores son 349 K para tripalmitín (Coorens et al., 1988) y 341 K para triestearín (Straver et al., 1998a). LCEP predichas por el modelo GC-EOS son mostrados en la Tabla 5.3. A temperaturas superiores al LCEP la fase líquida se separa en dos y la solubilidad del aceite en la fase liviana aumenta fuertemente. Para sistemas propano-aceites, equilibrio líquido-líquido es observado en el rango de temperaturas de 340 a 370 K y presiones inferiores a la presión de saturación del propano. A temperaturas supercríticas, la solubilidad decae y una fase de gas denso y una fase aceite son obtenidas.

Tabla 5.3 Comparación entre LCEP experimentales y predicciones del modelo GC-EOS para mezclas propano-TAGs.

Propano +	N*	<i>Lower critical end point</i> (LCEP)				Referencias de datos experim.
		datos experimentales		predicciones GC-EOS		
		T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)	
Aceite de palma	46	343.2	2.577	339.7	2.46	<i>a</i>
trimiristín	45	352.5	-	352.7	3.03	<i>b</i>
tripalmitín	51	348.9	2.876	345.3	2.72	<i>c</i>
triestearín	57	341.1	2.477	344.6	2.67	<i>d</i>

* N: número de carbonos;

^aStraver et al., 1998b; ^b King et al., 1996; ^c Coorens et al., 1988; ^d Straver et al., 1998a.

En la Figura 5.11, una típica proyección presión - temperatura (P-T) para mezclas propano + aceites, se indican los distintos equilibrios de fases presentes y la región operativa seleccionada para la remoción de solutos con propano. Una proyección presión-composición (P-x-y) para distintas temperaturas y la misma mezcla pseudo-binaria es dada en la Figura 5.12. Puede notarse que la región heterogénea requerida para la separación de solutos disminuye a todas las temperaturas cuando se incrementa la presión y para cada isoterma existe una presión máxima para la cual completa miscibilidad es obtenida. Por lo tanto, a cada temperatura la presión operativa deberá estar por debajo de la máxima presión, de modo de mantener en bajos valores la solubilidad del aceite en la fase propano. Bajo estas condiciones, el propano será un solvente de extracción factible para la purificación y refinado de aceites grasos.

Por otro lado, en la misma figura se ha indicado con líneas discontinuas la región de equilibrio trifásico LLV observada en la Figura 5.11. Las tres isotermas inferiores exhiben VLE a bajas presiones y LLE a presiones superiores. Las isotermas de 383 K y 400 K presentan equilibrios líquido-vapor en todo el rango de presiones inferiores al máximo. La forma de las isotermas que presentan inmiscibilidad líquido-líquido indica claramente el aumento de solubilidad del aceite en la fase solvente.

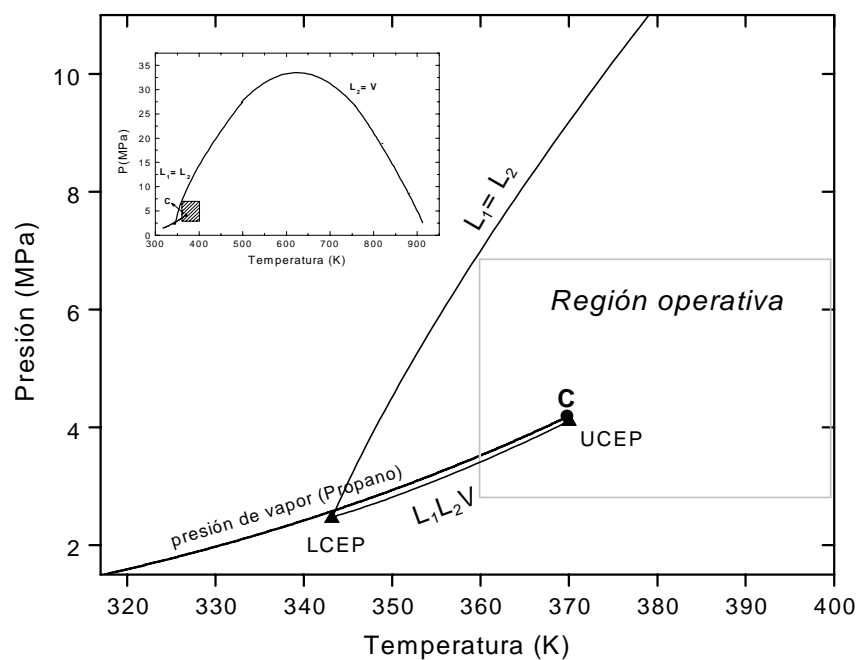


Figura 5.11

Proyección P-T de la superficie de equilibrio de fases para el sistema propano-aceite de palma

La Figura 5.13 muestra los resultados de la simulación de la remoción de hexano de aceite de palma para las mismas concentraciones iniciales y finales especificadas anteriormente (1 % en peso a 5 ppm de hexano en el aceite). Existe un mínimo valor para la relación solvente / alimentación como función de la presión, como resultado del marcado incremento de solubilidad de propano en aceite con la presión. Como consecuencia, el caudal real de refinado en el extractor se incrementa, y un caudal mayor de solvente es requerido. En otros aspectos, el comportamiento con propano es similar a aquel usando CO_2 y un valor óptimo para la presión operativa del extractor puede ser seleccionada a cada temperatura. Este comportamiento es ilustrado para la extracción de clorobenceno de aceite de palma en la Figura 5.14, donde se han seleccionado tres temperaturas, subcrítica, crítica y supercrítica. Cuando estos gráficos son analizados conjuntamente con la Figura 5.12, se observa que al igual que con CO_2 , mayores presiones operativas requieren menor caudal de solvente. Sin embargo, en el rango de 340 K a 370 K la presencia de dos fases líquidas aumenta la solubilidad del aceite en el extracto. Por esta razón, tanto a 360 K como a 370 K, la presión óptima se mantiene levemente por debajo de aquella correspondiente al equilibrio trifásico a cada temperatura. A temperaturas supercríticas, en cambio, una menor solubilidad del aceite en el extracto permite utilizar menores caudales de solvente trabajando a presiones más altas.

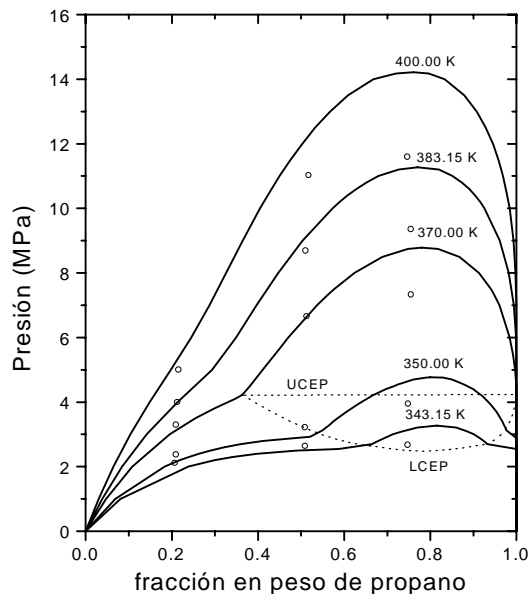


Figura 5.12 Equilibrio de fases del sistema propano + aceite de palma. (○) Datos experimentales a composición constante (Straver et al., 1998b); (—) predicciones del modelo GC-EOS.

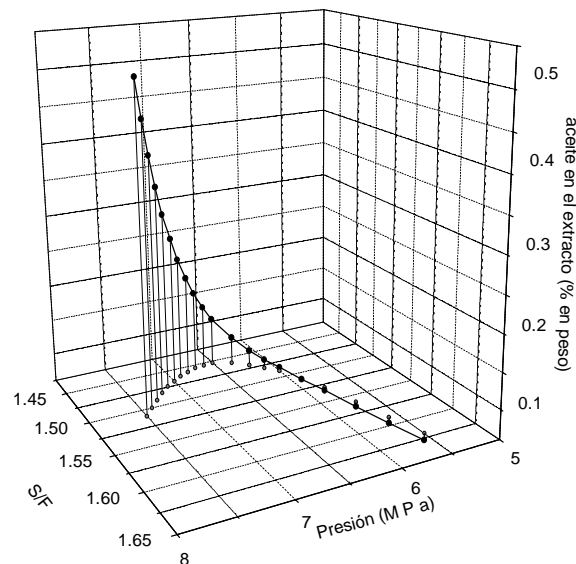


Figura 5.13 Relación propano/alimentación y pérdida de aceite versus presión operativa, en la remoción de hexano de aceite de palma a 390 K. Alimentación: 1% en peso de hexano. Residuo final: 5 ppm de hexano.

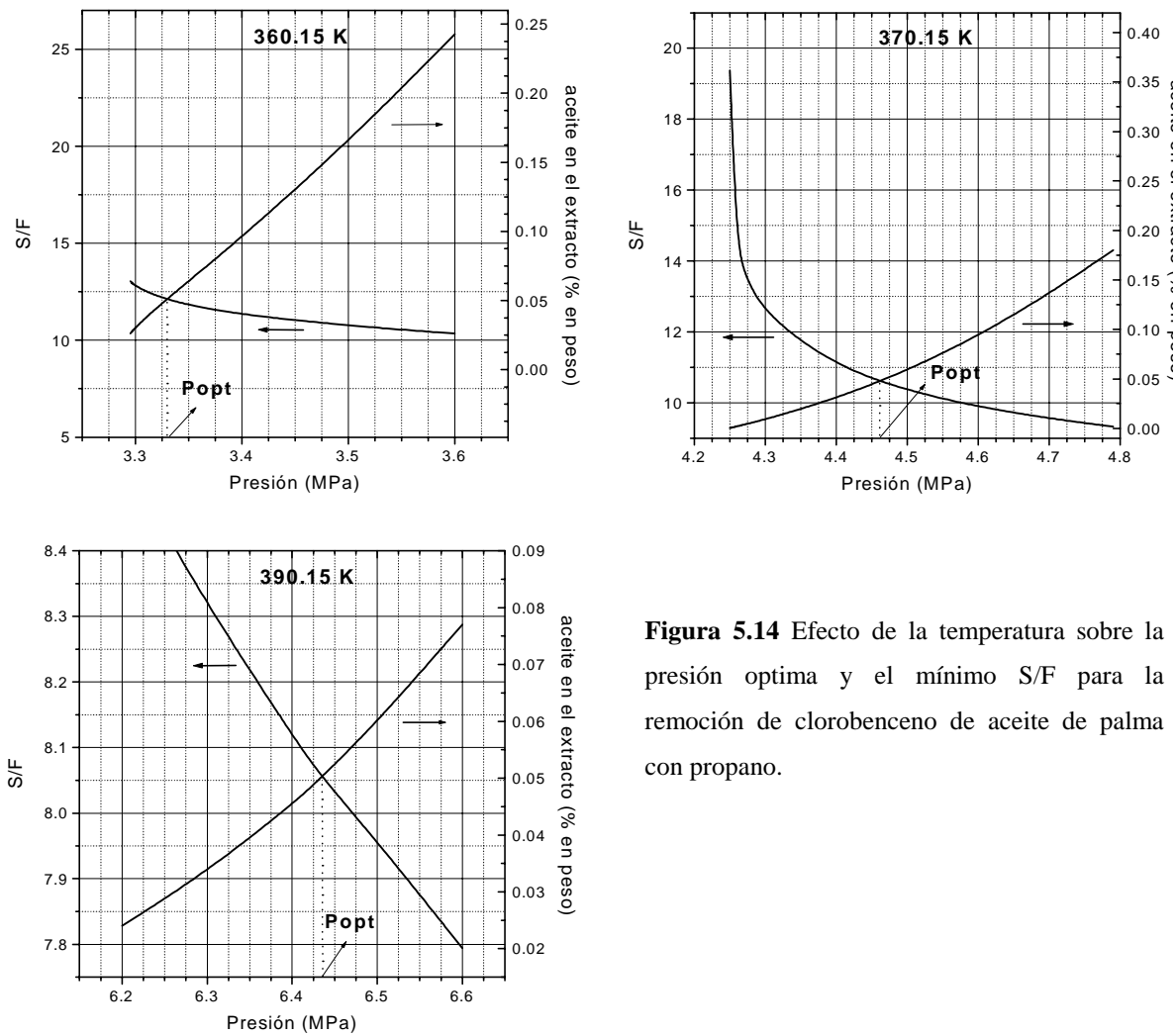


Figura 5.14 Efecto de la temperatura sobre la presión óptima y el mínimo S/F para la remoción de clorobenceno de aceite de palma con propano.

5.2.2 Optimización del proceso de purificación de aceites naturales

Las condiciones operativas óptimas para la remoción cuasi-crítica de contaminantes presentes en aceites grasos han sido obtenidas resolviendo un modelo de Programación No Lineal (NLP) con la función objetivo de minimizar la relación solvente/alimentación (S/F) sujeto a las especificaciones de pureza y restricciones del proceso dadas en la Tabla 5.4. Las variables de optimización y sus límites se dan en la Tabla 5.5. Los resultados se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.4 Restricciones de desigualdad para el proceso de purificación de aceites

Restricciones no lineales	límite superior
hexano en el refinado	5 ppm
aromáticos y cloroaromáticos en refinado	0.01 ppm
aceite en el extracto	0.05% en peso

Tabla 5.5 Límites en las variables de optimización para los dos solventes utilizados

Variables de optimización	CO ₂		Propano	
	límite inferior	límite superior	límite inferior	límite superior
Temperatura (K)	303	340	360	400
Presión (MPa)	7	20	3	8
S/F (Kg/Kg)	-	25	-	25

Tabla 5.6 Condiciones operativas óptimas para la remoción de contaminantes de aceites vegetales con propano y CO₂ como solventes

Contaminante	Textr (K)		Pextr (MPa)		S/F (Kg/Kg)		Contaminante en el refinado (ppm)
	CO ₂	C3	CO ₂	C3	CO ₂	C3	
Hexano	333.7	399.4	16.	7.	2.6	1.28	5.
Benceno	333.	400	16.	7.	4.58	3.65	0.01
Tolueno	333.	400	16.	7.	5.75	4.43	0.01
Clorobenceno	333.	400	16.	7.	13.08	6.99	0.01
Naftaleno	332.8	400	15.9	7.	13.44	13.05	0.01
Diclorobenceno	n.a.	400	n.a.	7.	n.a.	14.06	0.01
Bifenilo	332.8	400	15.9	7.	19.00	20.98	0.01

Para cada solvente, las condiciones operativas óptimas son independientes del soluto extraído, como consecuencia de las bajas concentraciones de contaminantes presentes en la alimentación y de las restricciones impuestas en la pérdida de aceite en el extracto. Las pequeñas diferencias observadas para extracción de hexano se deben fundamentalmente a las menores restricciones de pureza exigidas en el refinado.

El uso de CO₂ supercrítico requiere bajas temperaturas de extracción y altas presiones. Cuando el solvente es propano supercrítico, las temperaturas son mayores y las presiones y los caudales de solvente necesarios para la purificación de aceites son relativamente bajos. Tanto la temperatura como la presión óptima de extracción con propano están en sus límites superiores, como consecuencia de las restricciones en la solubilidad del aceite en el extracto. Como era de esperar, mayores relaciones S/F son requeridas para la extracción de los contaminantes más pesados.

5.3 Conclusiones

Óptimas condiciones operativas para la purificación y refinado de aceites grasos con dióxido de carbono o propano cuasi-críticos son identificadas con la ayuda de predicciones confiables de equilibrio de fases usando el modelo GC-EOS. Este modelo es también usado para determinar la región de equilibrio líquido-líquido para las mezclas de propano con triglicéridos.

Este estudio muestra que para cada solvente, existe una presión y una temperatura de extracción óptima que minimiza los requerimientos de solvente para una máxima selectividad.

La selección final de propano o CO₂ como solventes debe ir acompañada de un análisis de diseño del proceso.

El modelo termodinámico aplicado en el presente trabajo puede ser usado para estudiar una gran variedad de problemas en el procesado, refinado y purificación de aceites naturales con gases a alta presión. Un mejor entendimiento del efecto del equilibrio de fases sobre las condiciones de procesado puede ser la base para la extracción de compuestos indeseables (colesterol) o de productos valiosos presentes en aceites naturales tales como tocoferoles y β -caroteno.

Fraccionamiento de aceites de pescado con fluidos supercríticos

6.1 Fraccionamiento supercrítico de alquil ésteres de ácidos grasos	6.1
6.1.1 Introducción	6.1
6.1.2 Trabajos previos	6.2
6.1.3 Estructura de ácidos grasos	6.4
6.1.4 Modelado termodinámico	6.5
6.1.4.1 Determinación de parámetros de interacción para FAAE con dióxido de carbono	6.6
6.1.4.2 Determinación del diámetro de esfera dura	6.6
6.1.4.3 Predicción del equilibrio de fases de FAAE de aceites de pescado con dióxido de carbono	6.8
6.2 Análisis y Optimización de procesos para recuperación de EPA y DHA de aceites de pescado	6.19
6.2.1 Modelos de Simulación y Optimización	6.20
6.2.2 Discusión de resultados	6.21
6.2.2.1 Separación de fracciones de C20+ y C18- de mezclas de ésteres de aceite de sardina. Comparación con resultados de planta piloto.	6.21
6.2.2.2 Optimización de procesos para recuperación de ésteres de EPA y DHA de mezclas de FAAE de aceites de pescado	6.22
(i) Fraccionamiento con dióxido de carbono supercrítico	6.22
(ii) Fraccionamiento supercrítico combinado con aducción con urea	6.26
6.3 Resumen y Conclusiones	6.30

6.1 Fraccionamiento supercrítico de alquil ésteres de ácidos grasos

En el presente estudio se analiza en forma rigurosa el modelado termodinámico, simulación y optimización para obtención de ácidos grasos poliinsaturados, EPA y DHA, utilizando CO₂ supercrítico. Estos productos de alto valor son obtenidos de mezclas complejas de etil ésteres de ácidos grasos (*fatty acid ethyl esters*: FAEE) de aceites de pescado por fraccionamiento con dióxido supercrítico. El proceso de simulación es soportado por predicciones confiables de solubilidad y equilibrio de fases dadas por la ecuación de estado a contribución grupal GCEOS. La capacidad de la ecuación de estado a contribución grupal es confirmada por una comparación detallada de predicciones con datos experimentales. Rigurosos modelos de simulación para las unidades del procesos han sido formuladas en un modelo de optimización no-lineal para maximizar la recuperación y pureza de EPA y DHA provenientes de distintos aceites de pescado con extracción supercrítica.

6.1.1 Introducción

Los aceites de pescado contienen típicamente ácidos grasos de cadena recta desde C₁₄ a C₂₂, con uno a seis dobles enlaces. Derivados de aceites de pescado en la forma de ácidos grasos omega-3 (ω -3) son incrementalmente demandados como productos farmacéuticos, aditivos alimenticios y suplementos nutricionales.

La mayor parte de estos productos son concentrados de EPA (ácido eicosapentaenoico) y DHA (ácido docosahexaenoico). Ellos tienen valor farmacéutico en la prevención y tratamiento de enfermedades cardiovasculares disminuyendo el contenido de lípidos en sangre (colesterol, LDL's y triglicéridos).

Los ácidos grasos de aceites de pescado pueden ser procesados ya sea como ácidos grasos libres o como metil o etil ésteres. Debido a que los ésteres son más estables que sus respectivos ácidos grasos y a su mayor solubilidad en dióxido supercrítico, los primeros son preferidos para fraccionamiento supercrítico. El uso de etil ésteres es justificado en vistas de la toxicidad del metanol. Metil o etil ésteres serán referidos en general como alquil ésteres o FAAE (*fatty acid alkyl esters*).

6.1.2 Trabajos previos

Diferentes procesos han sido explorados para el fraccionamiento de ésteres: métodos tradicionales tales como extracción con hexano o destilación a vacío y técnicas tales como cromatografía supercrítica (Alkio et al., 2000), extracción supercrítica (Eisenbach, 1984; Krukonis, 1988; Nilsson, 1988; Riha et al., 2000) y cristalización extractiva con urea (Arai et al., 1986). El alto grado de insaturación de estos aceites impide la destilación a vacío debido a que estos componentes son altamente termolábiles. La cromatografía supercrítica alcanza altas recuperaciones (Nilsson et al., 1996), pero sólo es adecuada para una operación a escala laboratorio. Alkio et al. (2000) reportó la producción de ésteres de EPA y DHA con 50% y 90% de pureza, respectivamente, de aceite transesterificado de atún usando CO₂ como fase móvil.

La aducción con urea permite obtener FAAE tres veces más concentrados en EPA y DHA que uno natural. En este proceso, ésteres de ácidos grasos saturados, y mono- y di-insaturados son removidos por formación de aductos con urea, mientras que los componentes más poli-insaturados permanecen en la fase líquida y son fraccionados posteriormente. La aducción con urea puede ser llevada a cabo ya sea con solventes orgánicos como etanol o en dióxido de carbono supercrítico. La Food and Drug Administration de USA ha alertado recientemente acerca de la formación de un carbamato, cuando se aplica aducción con urea en presencia de etanol (Cannas et al., 1999). Consecuentemente, el uso de dióxido de carbono supercrítico es preferido (Arai et al., 1986; Saito, 1986; Suzuki, 1988).

La *destracción* es un proceso de fraccionamiento supercrítico que combina los efectos de la separación por destilación -basada en diferencias de presiones de vapor de los componentes-, y de separación por extracción -fundada en interacciones específicas entre las moléculas de soluto y solvente-.

La extracción (*destracción*) en fluidos supercríticos es una alternativa factible para el fraccionamiento de FAAE y numerosos estudios experimentales han sido reportados. Eisenbach (1984) mostró que EPA podía ser recuperado de una mezcla de etil ésteres de ácidos grasos de aceite de bacalao en un proceso semibach con dióxido de carbono supercrítico. Este autor reportó 77% de recuperación de EPA con una pureza de 48.2%. En este esquema, un *hot finger* en el tope de la columna disminuye la solubilidad de ésteres en la

fase gaseosa trabajando como un condensador parcial. Nilsson et al. (1988) extendió el trabajo de Eisenbach y obtuvo concentraciones de EPA del orden del 70%; principalmente debido a que el aceite de partida contenía una alta concentración de EPA en los ésteres de C20. El proceso semibach es adecuado para una operación a escala laboratorio; para una producción a gran escala, los procesos a contracorrientes continuos son preferidos. Krukonis et al. (1992) propuso un esquema a dos columnas y presentó resultados simplificados de simulación para la recuperación continua de EPA y DHA de aductos formados al tratar con urea una mezcla de FAEE de aceite de menhaden.

Staby et al. (1993a) hicieron una completa revisión sobre datos experimentales de solubilidad y equilibrio de fases en sistemas binarios y multicomponentes de fluidos supercríticos y aceites de pescado y derivados, y sobre extracción con fluidos supercríticos y cromatografía analítica supercrítica de FAEE. En estudios relacionados, Staby et al. (1993b) y Borch-Jensen et al. (1994) midieron equilibrio de fases de CO₂ supercrítico con FAEE derivados de aceite natural de pescado (sand eel oil) y del mismo aceite previamente tratado con urea.

Borch-Jensen y Mollerup (1999) midieron equilibrio de fases de FAEE poli-insaturados de aceite de pescado con tres diferentes fluidos supercríticos: dióxido de carbono, etano y etileno, a distintas temperaturas y concluyeron que los ésteres fueron más solubles en etano que en dióxido de carbono a las temperaturas investigadas.

Coniglio et al. (1995) estudió predicciones de equilibrio de fases de dióxido de carbono supercrítico con derivados de aceite de pescado. Estos autores exploraron las reglas de mezclado de primer orden (MHV1) y segundo orden (MHV2) combinando la ecuación de estado de Soave Redlich Kwong con diferentes energías en exceso de Gibbs basadas en modelos tales como UNIFAC/UNIQUAC y modelos de van der Waals. Ellos concluyeron que las reglas de mezclado MHV1 usadas con UNIFAC modificada y una expresión cuadrática para el co-volumen en la ecuación de estado con una constante universal da resultados satisfactorios para todos los sistemas.

Más recientemente, Riha y Brunner (1999) midieron y modelaron equilibrio de fases de trece mezclas de FAEE. Adicionalmente, ellos realizaron un fraccionamiento continuo de FAEE

derivados de aceite de sardina con dióxido de carbono supercrítico en una columna de destracción a contracorriente, a escala piloto, con diferentes condiciones operativas (Riha y Brunner, 2000). Componentes de bajo peso molecular desde C14 a C18 fueron extraídos como productos de tope mientras que mezclas de C20 y C22 (ésteres ricos en EPA y DHA) conformaron el producto de fondo, obteniendo purezas y rendimientos del orden del 95%. Estos autores apuntan a la necesidad de un trabajo posterior de modelado termodinámico de estos sistemas multicomponentes, especialmente si la separación de una mezcla real es rigurosamente simulada y optimizada.

Diaz et al. (2000a, 2001a) y Espinosa et al. (2000b, 2000c, 2001c) han desarrollado modelos de programación no lineal para la determinación de óptimos esquemas de proceso y condiciones operativas en una variedad de procesos supercríticos. Gros et al. (1998) y Diaz et al. (2000b) han formulado modelos de programación no lineal mezcla entera para la síntesis y optimización de extracción y deshidratación de oxiquímicos de soluciones acuosas con fluidos supercríticos. Mas recientemente, Espinosa y colaboradores han estudiado la remoción de contaminantes de aceites grasos (Espinosa et al., 2000a), la desterpenación de aceites cítricos (Espinosa et al., 2001a, 2001e) y el fraccionamiento de FAEE de aceites de pescado (Espinosa et al., 2000b, 2001b, 2001d), utilizando técnicas de programación no lineal.

En este trabajo, la aplicación de la ecuación de estado a contribución grupal (GC-EOS) (Skjold-Jørgensen, 1984,1988) ha sido estudiada para predicción del equilibrio de fases a alta presión de sistemas compuestos de alquil ésteres de ácidos grasos y dióxido de carbono. Adicionalmente, óptimos esquemas y condiciones operativas para el fraccionamiento supercrítico de estos ésteres con dióxido de carbono han sido determinados a través de la formulación de problemas de programación no lineal que incluyen modelos rigurosos para las unidades del proceso. Diferentes diagramas de flujo alternativos para el fraccionamiento de etil ésteres de aceites de pescado han sido explorados y optimizados.

6.1.3 Estructura de ácidos grasos

En el Capítulo 4 (Sección 4.1) analizamos la estructura y nomenclatura asociada con ácidos grasos y derivados. En este capítulo nos referiremos a estos compuestos utilizando generalmente la nomenclatura abreviada; por ejemplo: C20:5 ω -3, indicando un ácido (o

éster) con una cadena lineal de 20 átomos de carbono y 5 dobles enlaces alternados, el primero de ellos en la posición 3 a partir del grupo metilo terminal. En la Tabla 4.1 pueden verse las estructuras y nomenclatura de algunos de los ácidos más comunes presentes en aceites vegetales. Los aceites de pescado contienen adicionalmente ácidos de mayor longitud de cadena y con mayor número de dobles enlaces. Como se apuntó anteriormente, los ácidos y ésteres de mayor importancia económica son los conocidos como EPA (C20:5) y DHA (C22:6), compuestos que buscamos separar a partir de procesos supercríticos.

6.1.4 Modelado termodinámico

Las predicciones de equilibrio de fases son obtenidas con la ecuación de estado a contribución grupal, GC-EOS propuesta por Skjold-Jørgensen (1984, 1988) para estudiar la solubilidad de gases en mezclas no ideales a alta presión. Brignole et al. (1984) usó este modelo para predecir la solubilidad de solventes en fluidos supercríticos.

Aún cuando los ácidos grasos y derivados de aceites de pescado son compuestos de diferente longitud de cadena y grados de saturación, su estructura molecular puede ser caracterizada por unos pocos grupos funcionales: parafínicos (CH_3/CH_2), olefínicos ($\text{CH}=\text{CH}$) y los grupos éster ($\text{CH}_3\text{COO}-$ / $-\text{CH}_2\text{COO}-$).

El desarrollo de procesos supercríticos para el fraccionamiento de ácidos grasos y derivados de aceites de pescado requiere la predicción de condiciones y composiciones de fases en equilibrio para mezclas de componentes de alto peso molecular con gases a alta presión. A tal efecto, el modelo GC-EOS ha probado ser exitoso, describiendo equilibrios líquido-vapor, líquido-líquido y líquido-fluido supercrítico para sistemas multicomponentes con el mismo conjunto de parámetros.

En el modelo GC-EOS, la energía de exceso de Helmholtz es expresada como:

$$A_r = A_{\text{rep}} + A_{\text{atr}} \quad (1)$$

donde A_{rep} (término repulsivo) es la contribución de volumen libre y A_{atr} es un término atractivo de van der Waals basado en interacciones a contribución grupal. La contribución al volumen libre de la energía de exceso de Helmholtz es calculada asumiendo que las moléculas son esferas duras, así que existe un diámetro característico para cada compuesto. De esta forma, equilibrio líquido-vapor y equilibrio líquido-líquido pueden ser predichos para

sistemas multicomponentes si los diámetros de esfera dura para cada componente son provistos, junto con parámetros de interacción para diferentes grupos. Detalles de las ecuaciones y parámetros del modelo fueron dados en el Capítulo 3.

En este trabajo se propone una estrategia para la determinación del diámetro de esfera dura de ésteres de largas cadenas con diferentes grados de insaturación. Adicionalmente, se presenta una discusión sobre ajuste de parámetros de interacción entre grupos para mezclas de dióxido de carbono y alquil ésteres de ácidos grasos de aceites de pescado.

6.1.4.1 Determinación de parámetros de interacción para FAAE con dióxido de carbono

Este punto fue discutido en el Capítulo 4 (Sección 4.3.4). Con el objetivo de modelar termodinámicamente aceites de pescado, dos nuevos grupos característicos de ésteres de ácidos grasos fueron introducidos en la matriz de parámetros del modelo GC-EOS. Parámetros de grupo puro para los grupos oxigenados $\text{CH}_3\text{COO-}$ y $-\text{CH}_2\text{COO-}$ fueron dados en la Tabla 4.8, en la que también pueden consultarse sus parámetros de interacción con grupos parafínicos, olefínicos y dióxido de carbono.

6.1.4.2 Determinación del diámetro de esfera dura

El parámetro relacionado al tamaño en el término repulsivo es el diámetro de esfera dura a la temperatura crítica (d_c). Skjold-Jørgensen (1984) propuso una dependencia del diámetro crítico con la presión y la temperatura críticas, $d_c = f(T_c, P_c)$, para gases (componentes compuestos de sólo un grupo, por ejemplo, CO_2) y para moléculas con completa aleatoriedad ($\alpha_{ij}=0$ para todo i,j , si $v=v_c$).

Si este no es el caso, la presión y la temperatura críticas no son suficientes y el diámetro crítico de esfera dura es encontrado ajustando la presión de vapor calculada a la experimental, a una temperatura dada. En este trabajo, el diámetro de esfera dura para metil y etil ésteres ha sido determinado de esta forma, cuando datos experimentales de presiones de vapor estuvieron disponibles.

Para ésteres saturados y poliinsaturados de cadena larga no es posible determinar parámetros críticos experimentalmente y las presiones de vapor reportadas son extremadamente bajas e inciertas, de modo que los diámetros se ajustaron tal que sean capaces de reproducir datos

experimentales de VLE de mezclas binarias con dióxido de carbono. Este es el caso, por ejemplo, de los ésteres de ácidos grasos EPA (eicosapentaenoico: C20:5) y DHA (docosahexaenoico: C22:6).

Existe aún un tercer grupo de ésteres para los cuáles no se reportan en la literatura datos experimentales de presiones de vapor ni de equilibrio en mezclas con CO₂. Ante tal ausencia de datos experimentales, resta la posibilidad de estimar los diámetros críticos de ésteres en base a alguna correlación obtenida a partir de los diámetros que resultan de información experimental. Siguiendo esta técnica, graficamos los diámetros calculados en base a presiones de vapor, como función de los volúmenes de van der Waals, r_{vdW} (Fredenslund et al., 1977) de cada éster puro. Los valores correspondientes a metil y etil ésteres saturados se distribuyen sobre una recta cuando se grafican en escala logarítmica. En la Figura 6.1 los círculos llenos representan los diámetros críticos de ésteres saturados y la línea continua, la correlación lineal obtenida en función del volumen de van der Waals de cada componente:

$$\ln d_c = 1.075124 + 0.386989 \ln r_{vdW} \quad (1)$$

Para ésteres no saturados, el volumen se reduce en forma proporcional a los grupos CH=CH introducidos, respecto de ésteres saturados de la misma longitud de cadena. El diámetro crítico, d_c , muestra el mismo comportamiento, de modo que una única correlación es posible para ésteres saturados y no saturados si la expresión (1) se afecta de un término negativo, función del número de dobles enlaces (ω):

$$d_c = \exp(1.075124 + 0.386989 \ln(r_{vdW})) - 0.07 \omega \quad (2)$$

donde ω indica el número de dobles enlaces del compuesto y r_{vdW} es el volumen de van der Waals del mismo compuesto *saturado*. Así por ejemplo, el diámetro del éster poliinsaturado C20:4 se calculó con r_{vdW} correspondiente a C20:0 y con $\omega=4$.

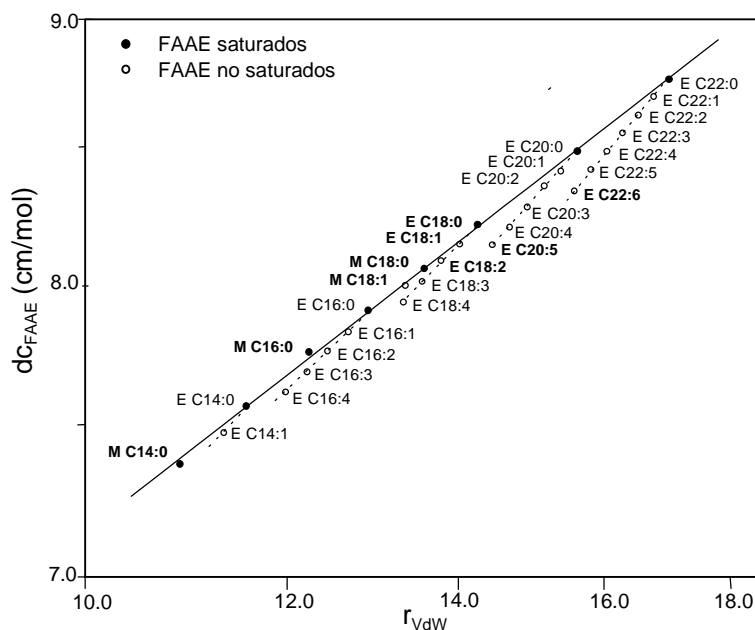


Figura 6.1

Diámetro crítico (d_c) de alquil ésteres de ácidos grasos, como función de los correspondientes volúmenes de van der Waals. ● Saturados, ○ Insaturados, — diámetros correlacionados para alquil ésteres saturados. **M**: metil éster, **E**: etil éster. Los símbolos en negrita corresponden a diámetros críticos obtenidos de datos experimentales.

La Tabla 6.1 muestra los volúmenes de van der Waals para los ésteres modelados en este trabajo, junto con los parámetros críticos estimados con el método de Joback (Joback et al., 1983). Los correspondientes puntos normales de ebullición fueron estimados con el Método de Meissner (Meissner, 1949).

6.1.4.3 Predicción del equilibrio de fases de FAAE de aceites de pescado con dióxido de carbono

Equilibrios de fase binarios entre componentes puros y dióxido de carbono han sido predichos con el modelo GC-EOS y comparados a datos experimentales para diferentes metil ésteres (Inomata et al., 1989): miristato (C14:0), palmitato (C16:0), estearato (C18:0) y oleato (C18:1) desde 313.15 K a 343.15 K y etil ésteres (Bharath et al., 1989): estearato (C18:0), oleato (C18:1), linoleato (C18:2), eicosapentanoato (C20:5) y docohexanoato (C22:6), desde 313.15 K a 333.15 K. La composición grupal de FAAE es mostrada en la Tabla 6.1, junto con propiedades críticas, volúmenes de van der Waals y pesos moleculares.

En el Capítulo 4, las Figuras 4.12a y 4.12b muestran equilibrios de fases de diferentes binarios alquil éster – CO₂. Un buen acuerdo de las predicciones con valores experimentales puede notarse a lo largo de todo el rango de composiciones.

Las predicciones del modelo han sido también cotejadas con datos experimentales de equilibrio de fases de distintas mezclas multicomponentes. Riha y Brunner (1999) reportaron mediciones de equilibrio de fases para trece mezclas de FAEE diferentes con dióxido de carbono en un rango de temperaturas de 313.15 K a 353.15 K y con presiones variando entre 9 y 25 MPa. Para modelar estas mezclas, ellos unieron varios componentes en cinco pseudo-componentes sobre la base de la longitud de cadena (C14, C16, C18, C20 y C22) y correlacionaron datos de equilibrio binarios y ternarios con la ecuación de estado Peng Robinson en combinación con la regla de mezclado de Melhem. La mezcla fue tratada como un pseudo-componente con el objetivo de obtener correlaciones de solubilidad. Para cálculos ternarios, estos autores unieron los cinco pseudo-componentes anteriores en dos nuevos: (C14, C16, C18) y (C20, C22), regresionando diferentes ecuaciones exponenciales para obtener coeficientes de partición como una función de pesos moleculares y parámetros de ajuste a cada temperatura.

En este trabajo ha sido modelada la mezcla de cinco componentes descrita en la Tabla 6.2 que representa aquella identificada como EE-4 por Riha y Brunner (1999). Su composición ha sido obtenida sobre la base de la composición de la mezcla reportada por dichos autores, de modo de reproducir la composición de la pseudo-mezcla si los componentes fueran condensados en cinco componentes sobre la base de longitud de cadena. Los componentes seleccionados modelados con la GC-EOS son: C14:0, C16:0, C18:0, C20:5 y C22:6; los que han sido elegidos para reproducir el peso molecular de la mezcla real (ver Tabla 6.2).

Tabla 6.1 Composición grupal (como es modelada por la GC-EOS) y propiedades características estimadas para alquil ésteres saturados y no saturados. **M:** metil éster, **E:** etil éster.

Componentes	Grupos				T _b ^a (K)	T _c ^b (K)	P _c ^b (bar)	r _{vdw} ^c	Mw
	CH ₃	CH ₂	CH=CH	CH ₂ COO					
M C14:0	2	11	0	1	555.43	707.90	14.21	10.897	242
M C16:0	2	13	0	1	585.90	735.40	12.35	12.246	270
M C18:0	2	15	0	1	614.85	762.90	10.84	13.595	298
M C18:1	2	13	1	1	619.33	767.00	10.53	13.363	296
E C14:0	2	12	0	1	570.87	721.67	13.23	11.571	256
E C16:0	2	14	0	1	600.55	749.05	11.56	12.920	284
E C16:1	2	12	1	1	605.17	757.73	11.98	12.688	282
E C16:2	2	10	2	1	609.94	766.94	12.42	12.456	280
E C16:3	2	8	3	1	614.87	776.73	12.89	12.224	278
E C16:4	2	6	4	1	619.98	787.11	13.39	11.991	276
E C18:0	2	16	0	1	628.81	776.70	10.19	14.269	312
E C18:1	2	14	1	1	633.17	784.20	10.53	14.037	310
E C18:2	2	12	2	1	637.67	792.20	10.89	13.805	308
E C18:3	2	10	3	1	642.31	800.70	11.28	13.573	306
E C18:4	2	8	4	1	647.10	809.74	11.69	13.341	304
E C20:0	2	18	0	1	655.80	794.39	9.05	15.618	340
E C20:1	2	16	1	1	659.96	811.44	9.33	15.386	338
E C20:2	2	14	2	1	664.23	818.26	9.64	15.154	336
E C20:3	2	12	3	1	668.62	825.56	9.96	14.922	334
E C20:4	2	10	4	1	673.14	833.33	10.29	14.689	332
E C20:5 (EPA)	2	8	5	1	677.78	878.00	10.64	14.457	330
E C21:5	2	9	5	1	690.30	853.25	10.01	15.132	344
E C22:0	2	20	0	1	681.68	834.65	8.08	16.967	368
E C22:1	2	18	1	1	685.65	839.89	8.33	16.735	366
E C22:2	2	16	2	1	689.72	840.57	8.58	16.502	364
E C22:3	2	14	3	1	693.90	851.67	8.85	16.270	362
E C22:4	2	12	4	1	698.19	858.23	9.13	16.038	360
E C22:5	2	10	5	1	702.59	865.26	9.43	15.806	358
E C22:6 (DHA)	2	8	6	1	707.11	872.77	9.74	15.574	356

^a Punto normal de ebullición, estimado por el Método de Meissner (Meissner, 1949)

^b Parámetros críticos, estimados por el Método de Joback (Joback et al., 1983)

^c r_{vdw}: volumen de van der Waals, calculados como en UNIFAC (Fredenslund et al., 1977)

Tabla 6.2 Composición de FAEE de aceite de sardina. Comparación entre la mezcla EE4 de componentes condensados (Riha y Brunner, 1999) y la mezcla de cinco componentes modelada con la GC-EOS (esta Tesis).

Componentes condensados (Datos experimentales)	Componentes modelados (GC-EOS, este trabajo)	Composición (% en peso)
C14	C14:0	7.69
C16	C16:0	30.73
C18	C18:0	23.25
C20	C20:5	22.55
C22	C22:6	15.78
$M_w = 308.0$	$M_w = 307.3$	

La Figura 6.2 muestra un diagrama presión-composición para la mezcla EE-4 (Riha y Brunner, 1999) y predicciones (esta Tesis) a tres temperaturas diferentes para la mezcla de 5 componentes con dióxido de carbono. Se debe notar que las predicciones están basadas sobre la información grupal indicada en la Tabla 6.1. El equilibrio de fases del sistema pseudo-ternario de la Figura 6.3 es también predicho satisfactoriamente por la ecuación de estado.

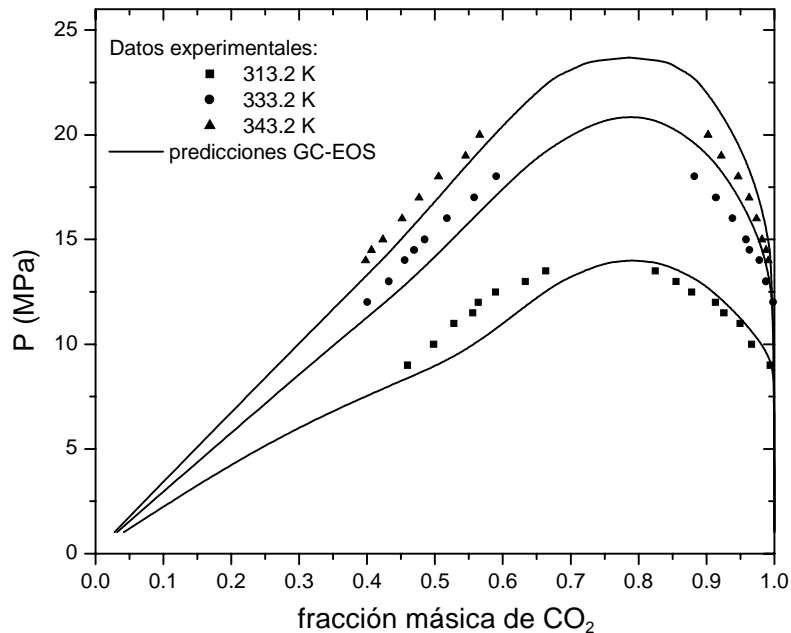


Figura 6.2.

Datos experimentales (Riha y Brunner, 1999) para la mezcla EE-4 y predicciones de la GC-EOS para equilibrio líquido-vapor de mezclas pseudo-binarias FAEE-CO₂.

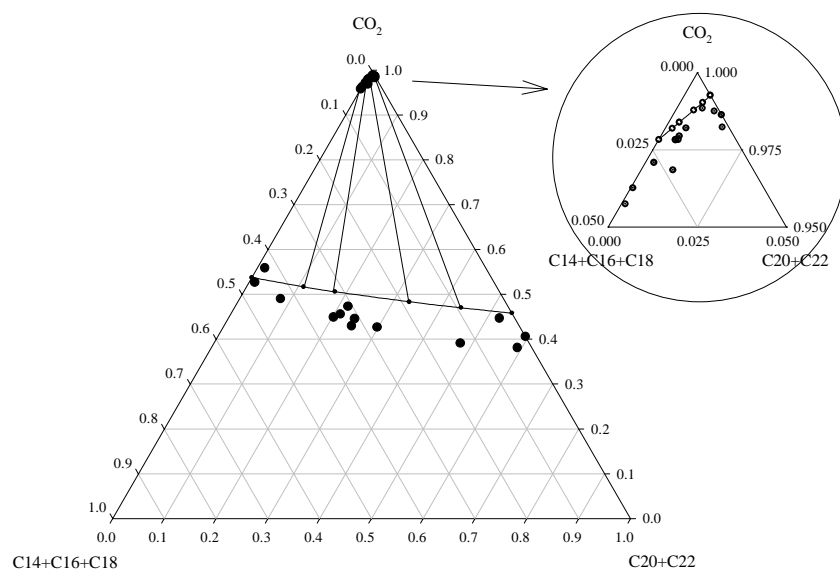


Figura 6.3.

Equilibrio de fases para el sistema pseudo-ternario a 333.15 K y 14 MPa (fracción en peso)

- Datos experimentales (Riha y Brunner, 1999), — predicciones GC-EOS.

Un concentrado de diez componentes ω -3 (Tabla 6.3) propuesto por Borch-Jensen et al. (1999) ha sido también modelado y predicciones de equilibrio líquido-vapor de la mezcla con dióxido de carbono han sido comparadas a datos experimentales en la Figura 6.4. Como puede verse, las predicciones del modelo GC-EOS son satisfactorias para 343.15 K pero no son tan buenas a baja temperatura y presiones por encima de 8 MPa. Probablemente, las diferencias entre composiciones de fase experimentales y predichas son debidas a la proximidad al equilibrio líquido-líquido, cuando la temperatura disminuye. En este caso, el modelo es muy sensitivo a los diámetros críticos de los componentes, algunos de los cuáles han sido estimados, cuando ninguna información experimental estuvo disponible.

Finalmente, dos mezclas reales de etil ésteres de ácidos grasos de aceite de pescado han sido modeladas para comparar la calidad de las predicciones con datos experimentales: un aceite natural (sand eel oil) y uno previamente tratado con urea (urea-sand eel oil).

La Tabla 6.4 muestra las composiciones de estas mezclas como se modelaron en este trabajo, junto con mediciones experimentales determinadas cromatográficamente por Staby et al. (1993) y Borch-Jensen et al. (1994), respectivamente.

Tabla 6.3 Composición de etil ésteres de ácidos grasos (concentrado de ω -3) (Borch-Jensen et al., 1999).

Componentes	Concentración	
	masa (%)	molar (%)
C16:3	0.29	0.353
C16:4	0.20	0.244
C18:0	0.45	0.49
C18:4	2.28	2.545
C20:4	2.92	2.984
C20:5 (EPA)	52.53	54.03
C22:3	1.68	1.574
C22:4	1.08	1.02
C22:5	2.47	2.34
C22:6 (DHA)	36.10	34.42
Porcentaje de EPA en ésteres de C20	95	
Porcentaje de DHA en ésteres de C22	87	

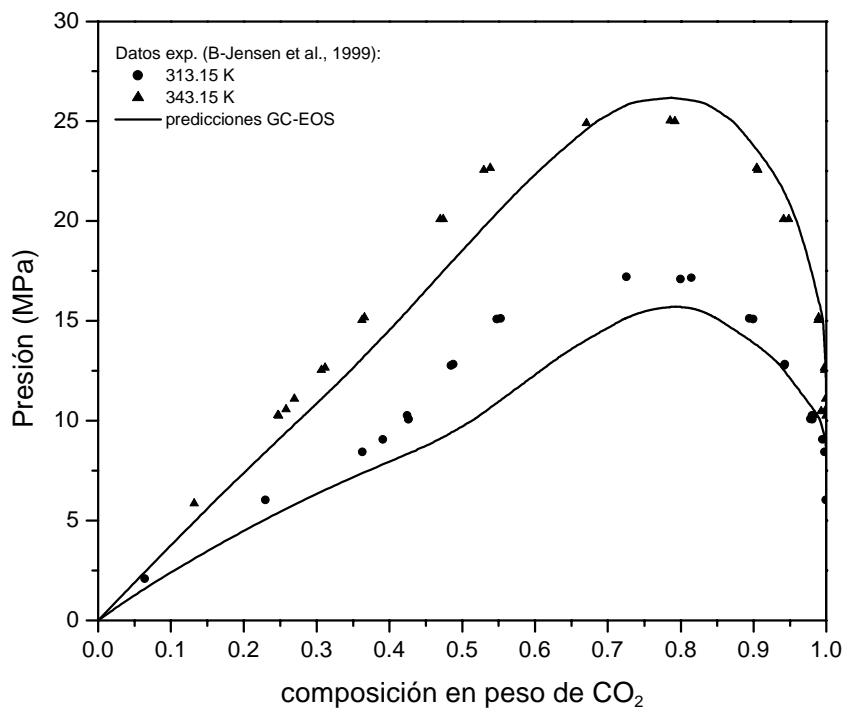


Figura 6.4 Equilibrio entre fases para un concentrado de ω -3 y CO_2 . Comparación con datos experimentales (Borch-Jensen et al., 1999).

Tabla 6.4 Composición de aceite (sand eel oil): natural y previamente tratado con urea. Comparación de la mezcla modelada (GC-EOS) con mediciones experimentales.

Componente	Aceite natural		Componente	Aceite tratado con urea	
	datos exp ^a masa%	modelado masa% (mol%)		datos exp ^b masa%	modelado masa% (mol%)
C10:0	0.4				
C12:0	0.2				
C14:0	7.5	9.3 (11.1)	C14:0	0.8	1.2 (1.5)
C14:1 ω 5	0.5		12-Me-C14:0	0.1	
C15:0	0.5		C14:1 ω 5	0.2	
C15:1 ω 5	0.2		C15:1 ω 5	0.1	
C16:0	18.5	18.5 (19.9)	C16:1 ω 7	0.5	
C16:1 ω 7	12.4	15.2 (16.5)	14-Me-C16:0	0.3	
C16:2	1.4		C16:2	2.3	3.1 (3.6)
C16:3	0.6		C16:3	1.6	
C16:4 ω 3	0.8		C16:4 ω 3	2.9	4.3 (5.1)
C18:0	2.2	2.1 (2.1)			
C18:1 ω 9	10.2	12.5 (12.2)	C18:1 ω 9	0.6	
C18:1 ω 7	2.3		C18:2 ω 6	1.2	1.8 (1.9)
C18:2 ω 6	2.9		C18:3 ω 6	0.8	
C18:3 ω 6	0.4		C18:3 ω 3	0.9	1.7 (1.8)
C18:3 ω 3	1.3	8.4 (8.4)	C18:4 ω 3	12.7	12.5 (13.5)
C18:4 ω 3	3.8				
C20:0	0.2		C20:1 ω 9	0.6	
C20:1 ω 9	4.2	4.4 (4.0)	C20:2 ω 6	0.5	1.1 (1.1)
C20:2 ω 6	0.3		C20:4 ω 6	0.9	
C20:3 ω 3	0.2		C20:3 ω 3	0.1	
C20:4 ω 3	0.7	1.2 (1.1)	C20:4 ω 3	1.0	1.8 (1.8)
C20:5 ω 3 (EPA)	10.0	10.1 (9.3)	C20:5 ω 3 (EPA)	35.9	35.9 (35.8)
C22:1 ω 11	6.5	7.6 (6.3)	C22:1 ω 11	0.3	0.4 (0.4)
C22:1 ω 9	1.0		C22:1 ω 9	0.1	
C21:5 ω 3	0.4	0.5 (0.4)	C21:5 ω 3	1.5	1.5 (1.4)
C22:5 ω 3	0.5	0.5 (0.4)	C22:5 ω 3	0.4	1.5 (1.4)
C22:6 ω 3 (DHA)	9.6	9.7 (8.3)	C22:5 ω 6	1.1	
			C22:6 ω 3 (DHA)	33.2	33.2 (30.7)
% de EPA en ésteres de C20	64.5		% de EPA en ésteres de C20	92.0	
% de DHA en ésteres de C22	53.9		% de DHA en ésteres de C22	90.7	
<i>M_w</i>	305.18	304.83	<i>M_w</i>	328.60	328.69

^a(Staby et al., 1993); ^b(Borch-Jensen et al., 1994)

Como se apuntó previamente, la GC-EOS puede predecir no sólo el equilibrio líquido-vapor sino también el equilibrio líquido-líquido (LLE) en condiciones subcríticas, con el mismo conjunto de parámetros. Staby et al. (1993) reportaron LLE a 283.15 K y equilibrio trifásico LLV a dicha temperatura y presiones cercanas a 5 MPa, para el sistema CO₂-aceite de pescado (sand eel oil). Cuando el modelo GC-EOS es utilizado para identificar las diferentes regiones de equilibrio, se obtiene la Figura 6.5. Esta figura es una ampliación de la isoterma inferior de la Figura 6.6, un diagrama presión-composición para la mezcla natural aceite de pescado + CO₂ a tres temperaturas diferentes.

La separación de fases líquidas es encontrada a 292 K y el LLVE en el rango de presiones indicado en la figura. El desfasaje en la temperatura probablemente sea consecuencia de la aproximación de diámetros críticos en los componentes para los cuales no hay datos experimentales de equilibrio líquido-vapor, dado que el LLE es muy sensible a dichos parámetros. Por otro lado, el rango de composiciones donde se producen los distintos cambios de fase (Figura 6.5) es muy pequeño, lo que puede apreciarse en la Figura 6.6 donde toda la escala de composiciones es graficada. Esto confirma la capacidad del modelo GC-EOS para detectar cambios en las propiedades de los sistemas, cuando un único conjunto de parámetros es utilizado para representarlos.

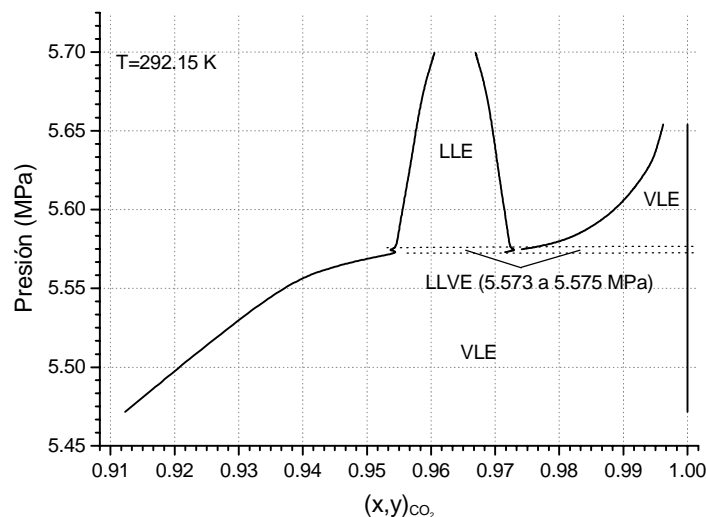


Figura 6.5

Diferentes regiones de equilibrio de fases identificados con el modelo GC-EOS y un único conjunto de parámetros, para el sistema pseudo-binario CO₂-FAEE de aceite natural de pescado.

Los procesos de simulación y optimización también requieren predicciones confiables de solubilidad de mezclas reales de FAEE de aceites de pescado en la fase rica en dióxido de carbono y coeficientes de distribución (K_{FAEE}) en el rango de temperaturas y presiones correspondiente a extracción supercrítica. En la Figura 6.7, datos experimentales de solubilidad de aceite natural (sand eel oil) en la fase vapor en función de la presión, son comparados a predicciones de la GC-EOS para dos típicas temperaturas operativas del proceso de fraccionamiento. Como es bien conocido, los procesos de destracción con dióxido de carbono son normalmente llevados a cabo a temperaturas entre 50°C y 70°C y la recuperación del solvente es realizada a temperaturas cercanas a 40°C.

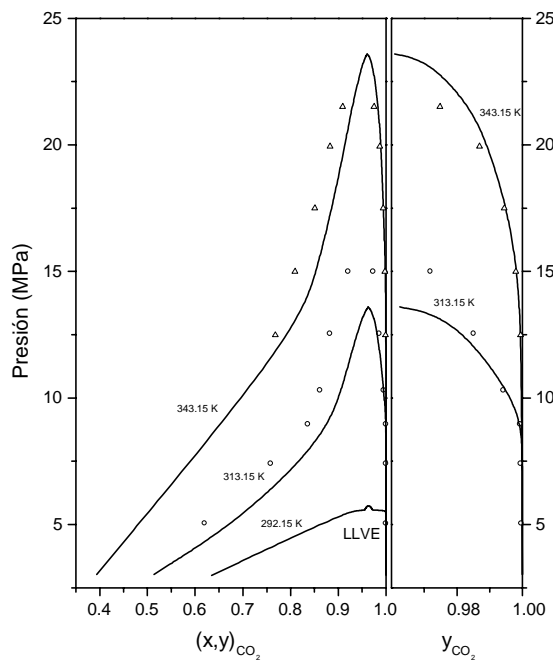


Figura 6.6 Diagrama presión-composición para un aceite natural de pescado (sand eel oil) y CO₂. Valores experimentales (Staby et al., 1993) y predicciones de la GC-EOS (esta Tesis)

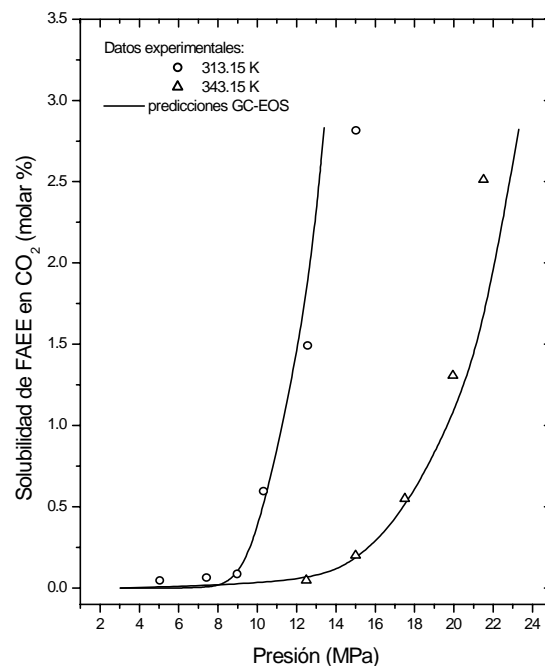


Figura 6.7 Solubilidad de ésteres de aceite natural de pescado en CO₂ como función de la presión a dos temperaturas diferentes. Comparación entre valores experimentales (Staby et al., 1993) y predichos (este trabajo).

Adicionalmente, en la Figura 6.8, predicciones de coeficientes de distribución para trece componentes que representan el aceite natural son graficados contra datos experimentales a 343 K y dos niveles de presión diferentes. Cada símbolo corresponde al coeficiente de

distribución de un éster diferente, mostrando que las predicciones son buenas cuando los símbolos caen sobre la diagonal o muy cerca de ésta.

Para mayor claridad, los trece ésteres fueron posteriormente condensados en cinco componentes sobre la base de sus longitudes de cadena para graficar sus coeficientes de distribución como función de la presión y estudiar la calidad de las predicciones en el rango completo de presiones, como se muestra en la Figura 6.9.

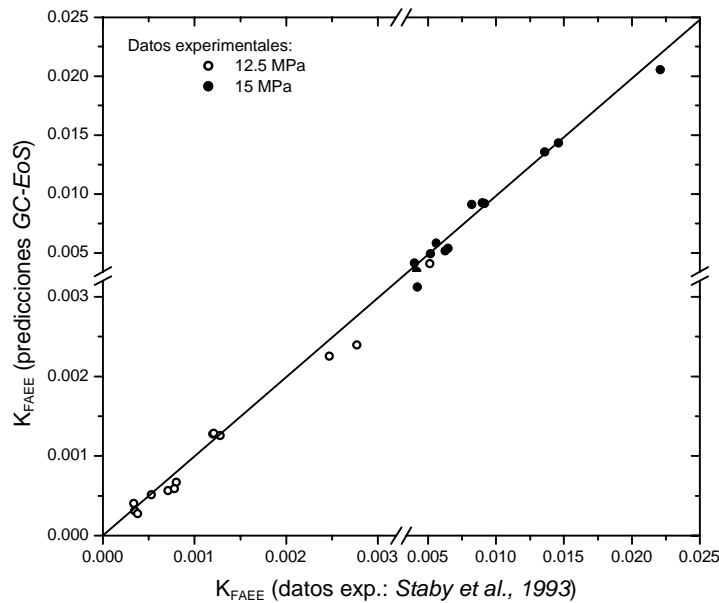


Figura 6.8

Coefficientes de distribución (K_{FAAE}) de ésteres de aceite natural (Tabla 6.4) a 343 K.
 Comparación entre predicciones y datos experimentales a 12.5 y 15 MPa.

La Figura 6.10 muestra el efecto de la presión sobre los coeficientes de distribución de los ésteres del ácido eicosapentaenoico (EPA) y docosahexaenoico (DHA) para el aceite natural (sand eel oil) y dióxido de carbono a dos temperaturas diferentes. Esta figura confirma que el modelo es capaz de predecir los coeficientes de distribución de estos componentes entre ambas fases, en las condiciones de extracción. Las predicciones no son tan confiables a la temperatura de recuperación del solvente, 40°C, y presiones superiores a 10 MPa, lo que también puede apreciarse en la Figura 6.6. Sin embargo, esta operación es realizada a más bajas presiones, en el rango donde las predicciones del modelo son seguras.

Cuando predicciones del equilibrio líquido-vapor de una mezcla de CO₂ y ésteres de aceite previamente tratados con urea (urea-sand eel oil), son contrastadas contra datos experimentales, el acuerdo entre ambos es también satisfactorio. En la Figura 6.11 se grafican coeficientes de distribución de dichos ésteres sobre una base libre de solvente.

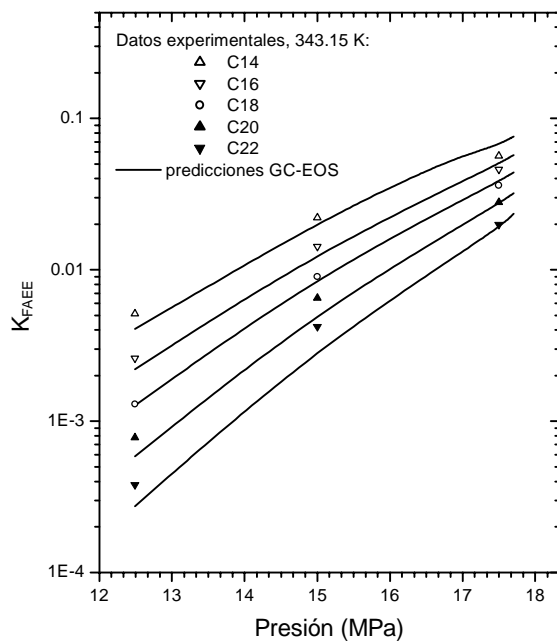


Figura 6.9 Dependencia con la presión de coeficientes de distribución de etil ésteres (C14 a C22) de aceite natural (sand eel oil), a 343.15 K. Predicciones (esta Tesis) y datos experimentales (Staby et al.,1993)

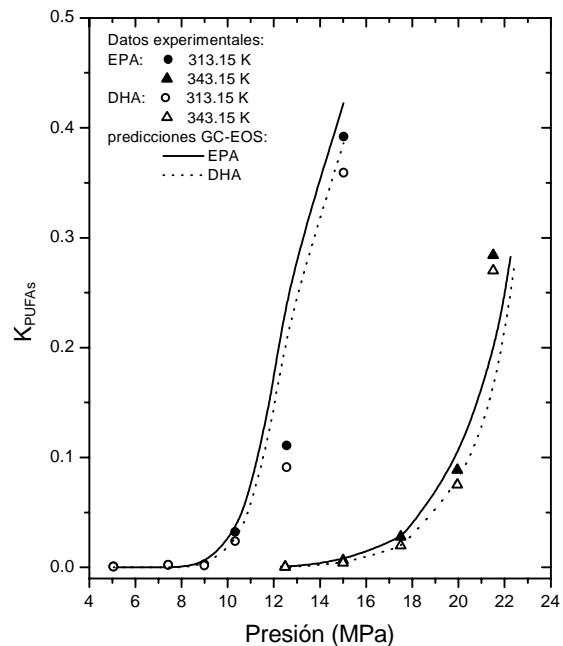


Figura 6.10 Dependencia de la presión de los coeficientes de distribución de ésteres de EPA y DHA entre un aceite natural (sand eel oil) y CO₂, a dos temperaturas. Predicciones (esta Tesis) y datos experimentales (Staby et al.,1993)

De los resultados de esta sección podemos concluir que las predicciones de equilibrio de fases multicomponentes con el modelo termodinámico GC-EOS, basado en parámetros de grupo puro y coeficientes de interacción obtenidos en este trabajo, provee claramente un buen acuerdo con datos experimentales, tanto para mezclas de FAEE de aceites naturales como sintéticos con dióxido de carbono.

Con predicciones termodinámicas confiables pueden llevarse a cabo posteriores procesos de simulación y optimización.

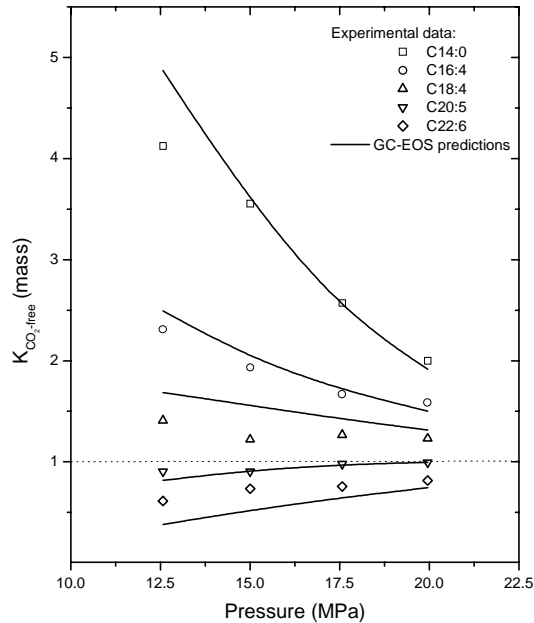


Figura 6.11

Coefficientes de distribución (base libre de CO_2) de etil ésteres de aceite de pescado tratado con urea (urea-sand eel oil) como función de la presión, a 343.15 K. Datos experimentales (Borch-Jensen et al., 1994) y predicciones de la GC-EOS (esta Tesis)

6.2 Análisis y Optimización de procesos para recuperación de EPA y DHA de aceites de pescado

El fraccionamiento de etil ésteres de ácidos grasos usando dióxido de carbono cuasacrítico es realizado en una columna de despojo multietapas a alta presión con flujos a contracorriente. La Figura 6.12 muestra el esquema más simple extractor/separador que permite separar la mezcla alimentada en dos fracciones. Una corriente de reciclo de dióxido de carbono es alimentada al fondo de la columna y los componentes que son más solubles en la fase solvente son removidos de la fase líquida. La alimentación de FAEE es introducida en una posición intermedia. El producto de tope, rico en los componentes más volátiles, es calentado y expandido en el separador. Bajo estas condiciones, la solubilidad de los FAEE en CO_2 es drásticamente reducida y ellos forman una fase líquida saturada. El dióxido de carbono es recomprimido y reciclado a la columna. El líquido es parcialmente retornado a la columna como reflujo y el resto es obtenido como destilado (extracto). El refinado es una corriente de FAEE enriquecido en los componentes más pesados. El reflujo es necesario no solo para

producir un efecto de rectificación, sino también para mantener el sistema dentro de la región bifásica. Para el fraccionamiento completo de FAEE se requieren columnas adicionales.

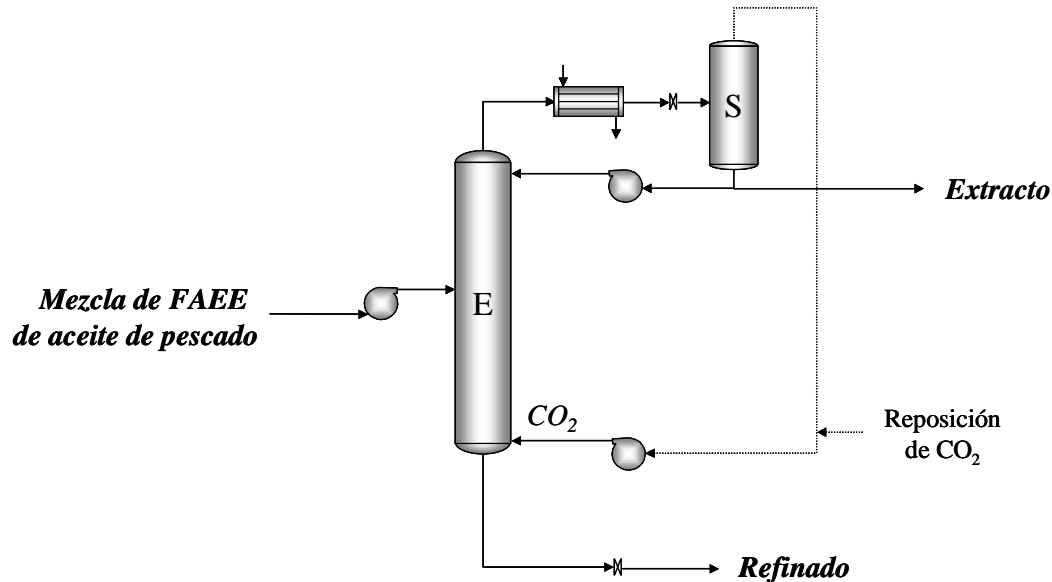


Figura 6.12

Esquema simple de separación de una mezcla de FAEE en dos fracciones.

6.2.1 Modelos de Simulación y Optimización

El problema de optimización para la determinación de condiciones operativas óptimas para diferentes esquemas de procesos supercríticos ha sido formulado como el siguiente modelo de Programación No Lineal (NLP):

$$\text{Max } f(x)$$

$$x$$

$$\text{s.t.}$$

$$h(x) = 0$$

$$c(x) = 0$$

$$g(x) \leq 0$$

$$x \in \mathcal{R}^n, x_L \leq x \leq x_U,$$

donde x corresponde a variables de optimización continuas. Ellas son presión y temperatura de extracción, flujo de solvente y relación de reflujo para cada etapa de extracción-separación. Las restricciones de igualdad, h , representan el modelo matemático del proceso, el que es resuelto en un simulador secuencial de procesos. Este programa incluye modelos rigurosos para un extractor multietapas a alta presión (Brignole et al., 1987) y un flash multifásico (Michelsen et al., 1982).

La GC-EOS ha sido integrada como soporte termodinámico para estas rutinas de simulación de las unidades del proceso. Las restricciones de desigualdad, g , incluyen especificaciones del proceso y límites operativos. En este trabajo, la función objetivo es la maximización de la recuperación de ésteres de EPA (C20:5) y DHA (C22:6). Las restricciones de igualdad adicionales, c , corresponden a las ecuaciones de reciclaje del reflujo. El subproblema de optimización no-lineal ha sido resuelto en la forma de camino no-factible.

Los problemas de programación no-lineal han sido resueltos con un algoritmo de Programación Cuadrática Sucesiva (Biegler et al., 1985).

El modelo de optimización no-lineal, resuelto con técnicas de optimización locales, no garantiza una solución para un óptimo global; sin embargo, los resultados numéricos reportados han sido obtenidos corriendo el programa con diferentes puntos iniciales que convergen al mismo óptimo local.

6.2.2 Discusión de resultados

6.2.2.1 Separación de fracciones de C20+ y C18- de mezclas de ésteres de aceite de sardina. Comparación con resultados de planta piloto.

Un sistema simple extractor-separador (Figura 6.12) ha sido rigurosamente simulado para el fraccionamiento de una mezcla de ésteres de aceite de sardina, obteniéndose ésteres de C20 y C22 como productos de fondo. La composición de la mezcla alimentada al extractor, representativa de aquella determinada por Riha y Brunner (1999), fue dada en la Tabla 6.2. En un trabajo posterior, los mismos autores (Riha y Brunner, 2000) realizaron la separación entre ésteres de bajo peso molecular (C14, C16 y C18) y ésteres de alto peso molecular (C20 y

C22), en una columna de destracción a contracorriente a escala piloto. A efectos de comparar con sus resultados, las mismas condiciones operativas han sido simuladas para una columna de 40 etapas. Ambos resultados se muestran en la Tabla 6.5. Un valor más pequeño ha sido obtenido para la relación solvente/alimentación, probablemente debido a las diferentes condiciones experimentales utilizadas en el separador, las cuáles no fueron reportadas. En este trabajo la separación flash se llevó a cabo a 6 MPa y 313 K. El acuerdo es razonablemente bueno, considerando que la volatilidad relativa entre los componentes claves es menor que 1.5 y, en este rango, las variables del proceso de separación son muy sensibles a errores en dicho parámetro.

Tabla 6.5 Fraccionamiento de ésteres de aceite de sardina con dióxido de carbono supercrítico. Resultados experimentales (Riha y Brunner, 2000) y de simulación (esta Tesis).

Variables	Valor experimental	Resultados de simulación
Pextractor (MPa)	14.5	14.5
Textractor (K)	333.15	333.15
Reflujo/Líquido del separador	0.88	0.74
Solvente/alimentación (Kg/Kg)	126.00	102.67
Pureza del producto de tope (C14,C16,C18) (%)	95.98	97.61
Pureza del producto de fondo (C20,C21,C22) (%)	99.04	99.32
Recuperación de livianos (C14 a C18) (%)	99.40	99.20
Recuperación de pesados (C20 a C22) (%)	92.66	95.24

6.2.2.2 Optimización de procesos para recuperación de ésteres de EPA y DHA de mezclas de FAEE de aceites de pescado

(i) Fraccionamiento con dióxido de carbono supercrítico

La mezcla de FAEE de aceite natural (sand eel oil) dada en la Tabla 6.4 ha sido fraccionada en contracorriente con CO₂ para obtener concentrados de EPA y DHA. La alimentación se

modeló como una mezcla de trece componentes en el rango de C14:x a C22:x. Distintos compuestos del mismo número de carbonos fueron incluidos para explorar la posibilidad de separar C20:5 y C22:6 de otros ésteres de ácidos grasos que sólo difieren en el grado de insaturación. La Figura 6.13 muestra el esquema de tres columnas analizado para recuperar EPA y DHA en las corrientes de productos.

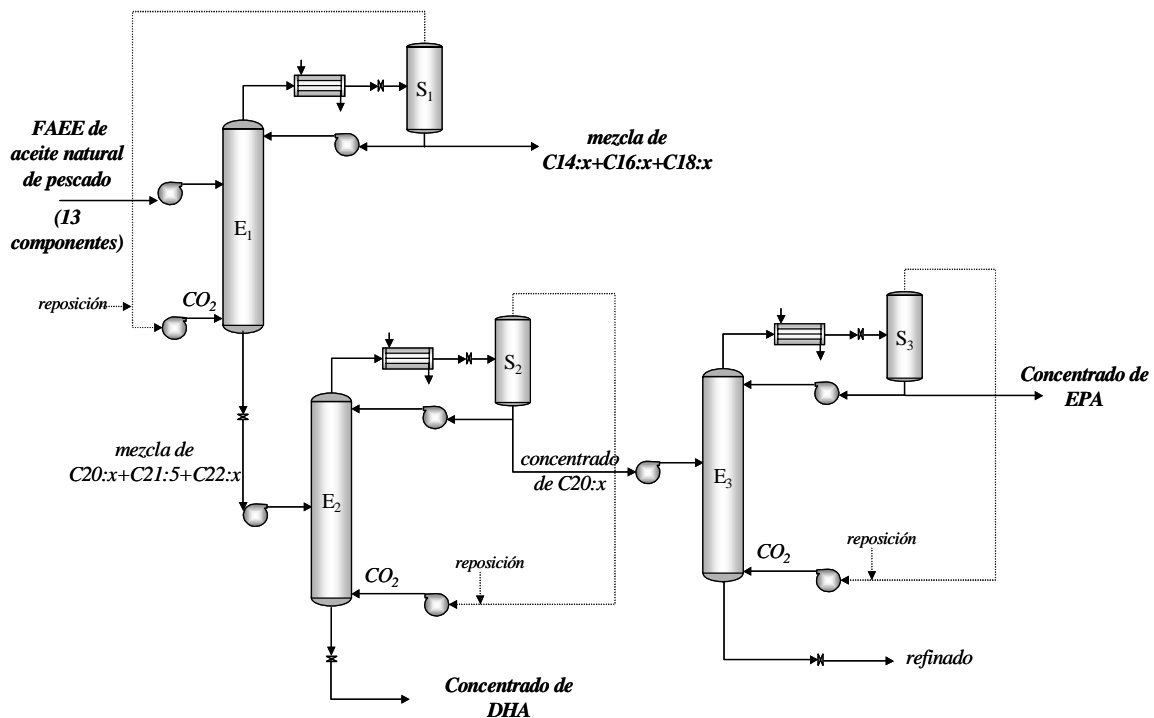


Figura 6.13

Esquema para el fraccionamiento de ésteres de EPA y DHA con dióxido de carbono supercrítico a partir de aceite natural de pescado (sand eel oil)

En la primera columna, una mezcla enriquecida de C20:x a C22:x es obtenida como producto de fondo. La presencia de ésteres de alta volatilidad relativa en dicha columna, conjuntamente con la corriente de reflujo, logran un efecto de rectificación importante y una consiguiente remoción de componentes livianos del producto de fondo. Las dos columnas restantes, por lo tanto, actúan como columnas de despojo, con sólo un efecto menor de rectificación, de modo que el producto de tope está siempre contaminado con componentes de mayor número de carbonos. Este efecto fue observado también en los resultados de planta piloto y de simulación reportados en la Tabla 6.5. En consecuencia, parte del EPA alimentado es perdido

por tope en la primera columna y parte de DHA en el producto de tope de la segunda columna. El DHA es obtenido como producto de fondo en la segunda columna, y en la tercera un concentrado de EPA es recuperado como destilado.

La Tabla 6.6 muestra los límites sobre las variables de optimización y sus valores en el óptimo no-lineal para cada columna. La relación de reflujo corresponde a la fracción del producto líquido del separador que es reciclado a la columna de extracción. Las columnas operan a temperatura similar, pero más altas presiones y mayores relaciones solvente/alimentación son requeridas para las últimas dos columnas, debido a que la separación tiene lugar con componentes en un pequeño rango de número de carbonos (C20+C21+C22). La Tabla 6.7 da la recuperación y pureza total en el punto óptimo. Aún cuando la concentración de ésteres de C20 en la corriente de producto de tope de la columna E3 es de 91.70%, el concentrado de EPA tiene una pureza de sólo 60.46% molar, debido a la baja concentración de EPA en la fracción de C20 del aceite natural (sand eel) alimentado (64.50% molar, ver Tabla 6.4). Esto indica que ninguna separación posterior pudo ser obtenida entre EPA y los restantes ésteres de C20. La Tabla 6.7 también muestra que la recuperación óptima total de DHA ha sido 80.02 % en la corriente de producto (corriente de fondo en la columna E2), con aproximadamente una concentración molar de 80%, y 99.83% de concentración molar para ésteres de C22. El DHA remanente y los ésteres de C22 han sido obtenidos como productos de fondo en la tercera columna. La composición y recuperación para las diferentes columnas que comprende el esquema de separación completo son dadas en la Tabla 6.8.

Tabla 6.6 Variables de optimización y sus límites para la recuperación de ésteres de EPA y DHA con SC-CO₂ en el esquema óptimo de la Figura 6.13.

Alimentación: FAEE de aceite natural (sand eel oil). Composición en Tabla 6.4.

Variable	límites		Óptimo operativo		
	inferior	superior	Columna E1	Columna E2	Columna E3
Pextr (MPa)	12.00	17.00	14.50	15.52	15.80
Textr (K)	320.00	350.00	333.02	333.30	334.60
Reflujo (%)	40.00	90.00	77.00	79.00	83.00
S/F (base libre de CO ₂)	100.00	300.00	110.21	193.85	208.55

Los resultados de la Tabla 6.8 muestran que el fraccionamiento con SC-CO₂ puede ser comparable a un paso de cromatografía supercrítica, la que alcanza concentraciones de 50% y 90% de EPA y DHA obtenidos de una mezcla de FAEE de aceite de atún (Alkio et al., 2000). Sin embargo, el contenido de DHA de este aceite es de 24%, contra 11% del aceite fraccionado en nuestro estudio (sand eel oil) y las concentraciones de EPA y DHA logradas en las corrientes de productos son altamente dependientes de sus concentraciones en la fracción del número de carbonos correspondiente en el aceite de partida.

Tabla 6.7 Recuperación y pureza total óptimas para el esquema de separación de tres columnas con CO₂ como solvente. Alimentación: FAEE de aceite natural (sand eel oil)

Variable	Óptimo operativo
Recuperación total de C20 (%)	93.72
C20 en la corriente de producto (% molar)	91.70
Recuperación total de EPA (%)	94.98
EPA en la corriente de producto (% molar)	60.46
Recuperación total de DHA (%)	80.02
DHA en la corriente de producto (% molar)	80.09

Tabla 6.8 Detalle de recuperación y concentración para unidades individuales de fraccionamiento de FAEE de aceite natural (sand eel oil) con CO₂ en el esquema óptimo de separación con tres columnas. T: producto de tope; B: producto de fondo.

Variable	Columna E1	Columna E2	Columna E3
Número de etapas	40	48	60
Plato de alimentación	12	24	25
Recuperación de la fracción C14 a C18 (%)	99.7 (T)	100.00 (T)	-
Recuperación de C20 (%)	96.28 (B)	99.90 (T)	97.44 (T)
Concentración de C20 (% molar)	47.04 (B)	65.47 (T)	91.70 (T)
Recuperación de EPA (%)	96.82 (B)	99.92 (T)	98.18 (T)
Concentración de EPA(% molar)	30.88 (B)	42.97 (T)	60.46 (T)
Recuperación de C22 (%)	99.87 (B)	55.46 (B)	90.63 (B)
Concentración de C22 (% molar)	50.83 (B)	99.83 (B)	94.46 (B)
Recuperación de DHA (%)	99.97 (B)	80.34 (B)	99.63 (B)
Concentración de DHA (% molar)	28.15 (B)	80.09 (B)	25.40 (B)

Con el objetivo de lograr una separación posterior de las corrientes ricas en C20:5 y C22:6, se ensayaron técnicas de separación adicionales. La opción de utilizar un entrainer (o cosolvente) para fraccionamiento ulterior de etil ésteres de ácidos grasos con diferente grado de insaturación e igual longitud de cadena, fue una de las alternativas explorada. La corriente de producto de DHA (fondo de E2) fue posteriormente alimentada a una cuarta columna, con dióxido de carbono supercrítico como solvente y etil acetato como cosolvente (en la proporción 99 a 1%, respectivamente), pero la recuperación de C22:6 no pudo ser mejorada. La misma conclusión fue obtenida cuando se exploró el uso de este entrainer en una columna adicional para separar EPA del resto de los ésteres de C20. Los resultados numéricos obtenidos indican que, a pesar de que la adición de etil acetato incrementa la solubilidad de ésteres en la fase vapor, éste es levemente selectivo respecto del grado de insaturación, lo que no justifica la inclusión de un componente adicional al proceso.

En el punto siguiente se analiza otra posible alternativa para lograr mayores recuperaciones y purezas.

(ii) Fraccionamiento supercrítico combinado con aducción con urea

Los resultados de la sección previa muestran que bajas concentraciones de EPA (C20:5) y DHA (C22:6) en las fracciones de C20 y C22 de la corriente alimentada implican bajas concentraciones de estos componentes en el producto. Cada fracción de ésteres de un número dado de carbonos no puede ser separada en sus componentes individuales por destrucción supercrítica, debido a que sus volatilidades relativas son muy cercanas.

Si el aceite de partida contiene una concentración más alta de EPA y DHA, más altas concentraciones pueden ser esperadas. El contenido de ésteres poliinsaturados de un aceite natural de pescado puede aumentarse tratando previamente la mezcla de FAEE con urea. Esta técnica, conocida como *aducción*, permite remover los ésteres saturados y levemente insaturados, tratando la mezcla de ésteres con una solución de urea caliente en un solvente tal como etanol. Después de enfriar, la urea cristaliza formando *aductos* con los ésteres saturados y monoenos y dienos, mientras que los ésteres de ácidos grasos poliinsaturados permanecen disueltos y pueden ser más tarde aislados de la fase solvente.

El efecto del procesamiento del aceite con urea puede verse en la Tabla 6.4, donde se muestran las composiciones de aceite de pescado (sand eel oil) natural (Staby et al., 1993) y del mismo aceite tratado con urea (Borch-Jensen et al., 1994). Para esta nueva alimentación, predicciones de coeficientes de distribución entre la fase líquida y la fase dióxido de carbono supercrítico fueron comparadas con datos experimentales en la Figura 6.11, sobre una base libre de solvente.

Se estudiaron diferentes procesos de optimización, los que se discuten en los párrafos siguientes.

En un esquema de dos columnas, 92.2% de EPA puede ser recuperado como producto de tope en la segunda columna, con sólo 74.71 % de concentración. Consecuentemente, se requiere una tercer columna, y el proceso es aquel mostrado en la Figura 6.14. En este caso, el proceso tiene una recuperación total óptima de EPA de 80.18% con 80% de concentración molar de EPA en el refinado de la columna E3 (contra 60% cuando éste fue obtenido del mismo aceite natural). El producto de fondo de la columna E2 es un concentrado de DHA, con una concentración molar de 95.32% y una recuperación total óptima de DHA de 89.06%. Las Tablas 6.9 a 6.11 muestran las variables operativas principales, la relación solvente/alimentación (S/F) y la recuperación de productos en este proceso óptimo.

Tabla 6.9 Variables de optimización y sus límites para recuperación de EPA y DHA con SC-CO₂ en un esquema de tres columnas. Alimentación: urea-sand eel oil, composición: Tabla 6.4.

Variable	Límites		Óptimo operativo		
	inferior	superior	Columna E1	Columna E2	Columna E3
Pextr (MPa)	12.00	17.00	15.9	15.84	14.99
Textr (K)	320.00	350.00	340.3	334.8	339.5
Reflujo (%)	40.00	90.00	83.0	78.9	87.8
S/F (base másica)	100.00	300.00	90.5	147.87	174.30

En el fraccionamiento supercrítico de ésteres de aceites natural de pescado (sin aducción con urea), un claro corte es obtenido entre C18 y C20 en la primer columna de destracción. Sin embargo, con aducción con urea, la separación entre C18 y C20 es muy dificultosa –los C18

distribuyen entre el extracto y el refinado-, así que la recuperación de C20 es del 92.5% en el refinado, con 86% de recuperación de C18 en la corriente de producto de tope (contra 99% en el fraccionamiento del aceite natural)

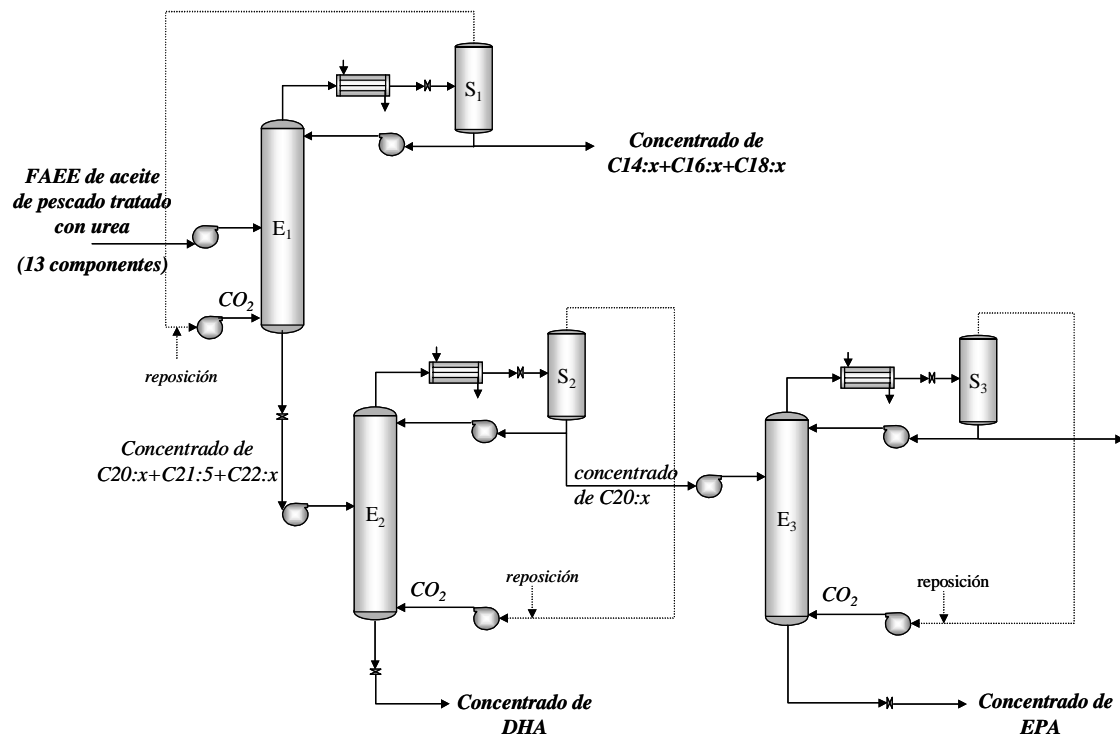


Figura 6.14

Recuperación de ésteres de EPA y DHA con SC-CO₂ a partir de aceite de pescado previamente tratado con urea (urea-sand eel oil).

Tabla 6.10 Recuperación y pureza total óptimas para el esquema de separación de tres columnas con CO₂ como solvente. Alimentación: aceite tratado con urea (urea adducted sand eel oil)

Variable	Óptimo operativo
Recuperación total de C20 (%)	83.35
C20 en la corriente de producto (% molar)	86.37
Recuperación total de EPA (%)	80.18
EPA en la corriente de producto (% molar)	80.00
Recuperación total de DHA (%)	89.06
DHA en la corriente de producto (% molar)	95.32

Una alternativa para obtener productos de mayor pureza con más alta recuperación puede ser la introducción de un paso de aducción con urea para cada corriente de producto al final del proceso de fraccionamiento supercrítico de la Figura 6.13.

De esta forma, la concentración de EPA en el producto final se incrementa de 60 % a 87 %, con 94 % de recuperación total en el proceso, y la concentración de DHA llega a ser del 96.40 % en el producto final, con un 80 % de recuperación total.

Finalmente, el tratamiento con urea del refinado de la columna E1 de la Figura 6.13, que consiste de un concentrado de EPA-DHA al 59.03% resulta en un concentrado de EPA-DHA al 90.5%. Esta corriente puede ser enviada como un concentrado de ω -3 de alta pureza o posteriormente fraccionado en las columnas E2 y E3.

Tabla 6.11 Detalle de recuperación y concentración para unidades individuales de fraccionamiento con CO₂ de FAEE de aceite de pescado previamente tratado con urea (urea-adducted sand eel oil). T: producto de tope; B: producto de fondo.

Variable	Columna E1	Columna E2	Columna E3
Número de etapas	60	60	40
Plato de alimentación	30	25	6
Recuperación de la fracción C14 a C18 (%)	86.06 (T)	100.00 (T)	90.52 (T)
Recuperación de C20 (%)	92.50 (B)	99.61 (T)	90.46 (B)
Concentración de C20 (% molar)	48.70 (B)	80.68 (T)	86.37 (B)
Recuperación de EPA (%)	92.49 (B)	99.67 (T)	86.98 (B)
Concentración de EPA(% molar)	45.10 (B)	74.71 (T)	80.00 (B)
Recuperación de C22 (%)	100.00 (B)	89.81 (B)	99.16 (B)
Concentración de C22 (% molar)	44.16 (B)	99.52 (B)	9.14 (B)
Recuperación de DHA (%)	100.00 (B)	90.89 (B)	99.38 (B)
Concentración de DHA (% molar)	41.79 (B)	95.32 (B)	7.75 (B)

6.3 Resumen y Conclusiones

Predicciones seguras de equilibrio de fases en condiciones cuasicríticas, para mezclas de CO₂ con ésteres grasos altamente insaturados provenientes de la trans-esterificación de aceites de pescado, han sido obtenidas con el modelo termodinámico GC-EOS.

Una correlación a contribución grupal de diámetros críticos ha sido desarrollada para componentes para los cuáles ninguna información experimental estaba disponible.

Tanto las predicciones de equilibrio como las rigurosas simulaciones de procesos fueron verificadas con resultados experimentales.

La formulación de un modelo de programación no lineal permitió determinar condiciones operativas óptimas para las complejas columnas de destracción, altamente sensibles al caudal y composición del reflujo y caudal de solvente.

Se discutieron esquemas de procesamiento para diferentes mezclas de aceites naturales y de aquellos tratados previamente con urea, y se analizó el uso de cosolventes.

Las predicciones termodinámicas y simulaciones del proceso justifican el uso de un paso de aducción con urea cuando una mayor recuperación y concentración de EPA y DHA son requeridas.

Desterpenación de aceites esenciales con SC-CO₂

7.1 Procesado de aceites esenciales con SC-CO₂	7.1
7.1.1 Introducción	7.1
7.1.2 Trabajos previos	7.3
7.1.3 Modelo de Optimización	7.9
7.2 Desterpenación de aceite de naranja	7.10
7.2.1 Modelado Termodinámico	7.10
7.2.2 Análisis y Optimización del proceso	7.18
7.2.3 Discusión de resultados	7.20
(i) Extracción simple a contracorriente	7.20
(ii) Extracción a contracorriente con gradiente de temperatura	7.22
(iii) Extracción a contracorriente con reflujo externo	7.24
(iv) Extracción a contracorriente con reflujo interno y externo	7.26
7.3 Desterpenación de aceite de limón	7.28
7.3.1 Modelado Termodinámico	7.28
7.3.2 Análisis y Optimización del proceso	7.33
7.3.3 Discusión de resultados	7.33
(i) Extracción simple a contracorriente	7.34
(ii) Extracción a contracorriente con reflujo externo	7.34
7.4 Diseño óptimo de procesos supercríticos	7.37
7.4.1 Trabajos previos	7.38
7.4.2 Optimización del diseño. El ciclo de solvente	7.39
7.4.3 Modelo de optimización	7.41
7.4.4 Discusión y resultados	7.42
7.5 Conclusiones	7.47

7.1 Procesado de aceites esenciales con SC-CO₂

En esta sección son analizados esquemas y condiciones operativas óptimas para la remoción de terpenos de aceites esenciales cítricos con dióxido de carbono supercrítico. El problema es formulado como un modelo de programación matemática utilizando la ecuación de estado a contribución grupal (GC-EOS) para predicciones rigurosas de equilibrio de fases. Tanto las predicciones termodinámicas como los resultados de simulación son acordes con estudios experimentales. Resultados de optimización permiten mejorar los valores experimentales reportados de pureza y recuperación de productos.

7.1.1 *Introducción*

Los aceites esenciales cítricos son ampliamente utilizados en perfumes, productos farmacéuticos y químicos y principalmente como saborizantes y aromatizantes en productos alimenticios.

Estos aceites están contenidos en pequeñas glándulas presentes en la porción coloreada de la piel de los frutos y consisten de cientos de componentes, tales como terpenos, sesquiterpenos, alcoholes, aldehídos y ésteres, además de pigmentos, ceras, resinas y flavonoides.

La extracción tradicional de aceites cítricos se realiza por prensado en frío de las frutas antes o durante la extracción del jugo. El proceso comienza con la ruptura de las celdas que contienen el aceite y lavado con agua, con lo que se logra una emulsión agua-aceite que es posteriormente concentrada por centrifugación al 93-95%. Luego de eliminar las ceras los aceites son almacenados a 15-22 °C bajo una atmósfera inerte para evitar una ulterior degradación del producto.

Los terpenos son hidrocarburos cíclicos y alicíclicos insaturados de fórmula molecular C₁₀H₁₆ que contribuyen levemente al sabor del aceite, actuando fundamentalmente como transporte de los compuestos oxigenados. Estos hidrocarburos son fácilmente descompuestos por la luz y el calor y se oxidan rápidamente, produciendo compuestos indeseables. Por otra parte, su naturaleza no polar los hace solubles en alcohol pero insolubles en agua.

El proceso de remoción de terpenos denominado desterpenación o *foldin*, permite concentrar los compuestos oxigenados –aldehídos, alcoholes, ésteres y cetonas- que constituyen la fracción de sabor y aromática característica de estos aceites, conduciendo a un producto final más estable y soluble. El aceite desterpenado se comercializa como tal a un precio considerablemente superior al del aceite obtenido por prensado en frío, en tanto que la fracción terpénica obtenida como subproducto es utilizada en la preparación de bebidas gaseosas, en productos de panadería/repostería y en productos farmacéuticos y de perfumería.

Existen diferentes procesos para obtener el aceite concentrado: destilación con vapor, destilación a vacío, extracción con solventes y procesos de adsorción.

La diferencia de puntos de ebullición entre la fracción terpénica (149-177°C) y la fracción oxigenada (170-220°C) permite separarlas por destilación con vapor, pero el aceite es expuesto a relativamente altas temperaturas, conduciendo a degradación térmica del producto. Para mantener la temperatura tan baja como sea posible se debe recurrir a destilación a vacío, un proceso de mayor costo donde se producen importantes pérdidas de aldehídos y la consiguiente alteración el sabor del producto.

En cuanto a la extracción con solventes orgánicos (éter, hexano, etc.), los productos finales resultan contaminados con residuos de solvente, los que tienen que ser removidos por destilación, implicando posterior degradación térmica.

El fraccionamiento de aceites cítricos ha sido resuelto exitosamente por adsorción/desorción cromatográfica (Chouchi et al., 1994, 1995) utilizando sílica gel como adsorbente, pero altos consumos energéticos son necesarios para desorber los compuestos oxigenados. Por otra parte, la operación es semibatch, lo que podría no ser atractivo para procesar grandes volúmenes de aceites cítricos.

Los procesos descriptos son objetables porque conducen a diferencias en el sabor del producto cuando se lo compara con el de aceite resultante de prensado en frío, y por sus bajos rendimientos, formación de productos degradados que producen olores y sabores indeseables y/o adición de solventes que más tarde deben ser removidos.

En este marco, la extracción supercrítica (SCE) aparece como un interesante proceso alternativo de destilación a baja temperatura para separar hidrocarburos terpénicos de los compuestos oxigenados en aceites cítricos prensados en frío. A las características propias de

los fluidos supercríticos debe sumarse la no toxicidad de solventes como el dióxido de carbono, de primordial importancia para aplicaciones en el procesado de alimentos.

La extracción supercrítica de terpenos de aceites cítricos crudos es altamente influenciada por propiedades físicas tales como presión de vapor, polaridad y peso molecular de los componentes, las que afectan sus solubilidades en dióxido de carbono. La Tabla 7.1 muestra las propiedades físicas de algunos de los componentes presentes en estos aceites esenciales. La Figura 7.1 compara presiones de vapor de componentes característicos de los aceites cítricos prensados en frío. Puede notarse que los hidrocarburos terpénicos (limoneno y α -pineno) tienen las más altas presiones de vapor. La presión de vapor de limoneno es 4.3 veces superior a aquella de linalool a 50°C (Temelli, 1987) y el linalool es el componente de más alta presión de vapor de los compuestos oxigenados. Por otra parte, las fuerzas de interacción entre las moléculas facilitan la separación de terpenos. Los coeficientes de actividad de limoneno son mayores que aquellos de linalool, y dicha diferencia se incrementa con el caudal de dióxido de carbono (Temelli, 1987).

Por ser los compuestos más volátiles del aceite y debido a su naturaleza no polar, los terpenos son selectivamente arrastrados a la fase de dióxido denso, en un proceso de fraccionamiento supercrítico denominado *destracción*, que combina los efectos de la separación por destilación -basada en diferencias de presiones de vapor de los componentes-, y de separación por extracción -fundada en interacciones específicas entre las moléculas de soluto y solvente-.

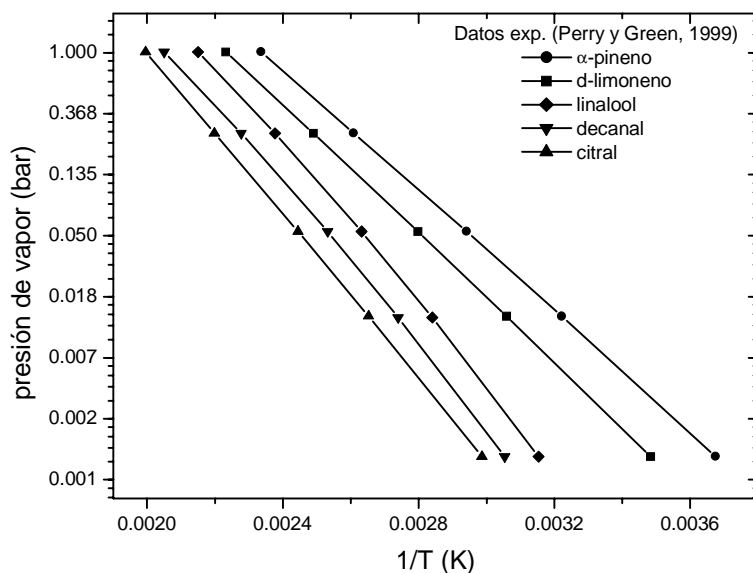
En este trabajo se aborda el problema de modelado termodinámico y síntesis de procesos de desterpenación a alta presión de aceites cítricos con fluidos supercríticos: una opción “limpia” con bajas temperaturas de operación y sin residuos de solvente.

7.1.2 Trabajos previos

Una práctica usual en el modelado de procesos de fraccionamiento es trabajar con componentes claves del sistema a tratar. Si la separación es posible, es válido inferir que todos los componentes de mayor volatilidad que el componente extraído serán removidos del aceite y todos aquellos con volatilidades relativas inferiores al producto clave de fondo, resultarán igualmente recuperados en el refinado.

Tabla 7.1 Propiedades físicas de componentes seleccionados de aceites esenciales cítricos.

Clasificación	Compuestos	Fórmula	Peso molecular	Punto de ebullición normal (°C)
Terpenos	sabineno	$C_{10}H_{16}$	136	149
	α -pineno	$C_{10}H_{16}$	136	155
	mirreno	$C_{10}H_{16}$	136	166
	d-limoneno	$C_{10}H_{16}$	136	177
	γ -terpineno	$C_{10}H_{16}$	136	182
Aldehídos	decanal	$C_{10}H_{20}O$	156	208
	citral	$C_{10}H_{16}O$	152	225
Alcoholes	linalool	$C_{10}H_{18}O$	154	198
	α -terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154	220
Ésteres	linalil acetato	$C_{12}H_{20}O_2$	196	220
Cetonas	nootkatone	$C_{15}H_{22}O$	218	170 _(1 mm Hg)

**Figura 7.1**

Presiones de vapor versus temperatura para algunos componentes característicos de aceites cítricos crudos. (Perry y Green, 1999)

En la mayoría de los aceites cítricos, el *limoneno* es el terpeno que se encuentra en mayor proporción, pero difieren en el compuesto oxigenado que les confiere las características propias de sabor y aroma. Es así que en el aceite esencial de naranja la fracción oxigenada es representada por un alcohol (*linalool*) y un aldehído (*decanal*), en el aceite de limón por un aldehído (*citral*), en el aceite de mandarina y de pomelo es también el citral el compuesto responsable del sabor y un éster (*antranilato de metilo*) en el primer caso y una cetona (*nootkatone*) en el segundo, son los responsables del aroma.

Existe en la literatura relativamente escasa información de equilibrios de fases binarios a alta presión entre componentes presentes en los aceites cítricos y dióxido de carbono.

Di Giacomo et al.(1989) midieron solubilidades de limoneno y citral en dióxido de carbono denso a temperaturas de 308-323 K y presiones de 3-11 MPa, conjuntamente con unos pocos datos de selectividad para diferentes mezclas de estos componentes en dióxido supercrítico.

Pavlíček et al. (1993) reportaron datos experimentales de equilibrio de fases del binario CO₂ - α -pineno, un terpeno presente en los aceites cítricos, de mayor volatilidad relativa que el limoneno. Los datos obtenidos a 313, 323 y 328 K y en el rango de 3.5 a 10 MPa de presión, fueron posteriormente modelados con Soave-Redlich-Kwong utilizando reglas de mezclado de van der Waals, con parámetros de interacción ajustados a cada temperatura.

Iwai et al.(1994, 1996) y Chang et al. (1999) reportaron datos experimentales de equilibrio líquido-vapor a alta presión de los binarios CO₂-limoneno y CO₂-linalool en rangos de temperatura y presión de 313-333 K y 4-10 MPa, en tanto que Marteau et al. (1995) midieron VLE de CO₂-limoneno y CO₂-citral a presiones cercanas al punto crítico de la mezcla (7 a 10 MPa) en el rango de temperaturas de 310 a 323 K.

Recientemente han sido publicados datos de equilibrio de sistemas ternarios representativos de los aceites cítricos: CO₂-limoneno-citral (Kalra et al., 1987) y CO₂-limoneno-linalool (Morotomi et al., 1999; Vieira de Melo et al., 1999). Sin embargo, existen muy pocos trabajos que contengan datos de equilibrio de fases entre CO₂ y aceite cítrico crudo (Temelli, 1987; Kalra et al., 1987; Dariva et al., 1999).

Temelli (1987) discutió la aplicación de SC-CO₂ para remover terpenos de aceite de naranja (variedad: Valencia) prensado en frío, reportando datos de equilibrio de fases para este sistema a temperaturas de 40 a 70°C y presiones de 8.3 a 12.4 MPa y analizando aspectos dinámicos relacionados a la extracción. Utilizando un extractor a escala piloto, Temelli midió solubilidades mutuas de aceite y dióxido de carbono y estudió cromatográficamente la composición de ambas fases líquida y vapor. En un trabajo posterior (Temelli et al., 1990) los autores utilizaron dichos resultados experimentales como paso previo para modelar termodinámicamente el sistema aceite de naranja-CO₂, calculando la selectividad del solvente respecto a los componentes claves limoneno y linalool con un enfoque γ - ϕ y empleando la ecuación de estado a contribución grupal (GC-EOS) para estimar el coeficiente de fugacidad de todos los componentes como función de la temperatura y de la presión. Lamentablemente, no se dan en este trabajo tablas o gráficos donde los resultados experimentales puedan compararse con aquellos predichos por la ecuación de estado. Sin embargo, se reportan errores absolutos promedio entre los valores de solubilidad reales y predichos, siendo de 8.1% para limoneno y 11.5 % para linalool. Al respecto, los autores consideran estos errores consistentes con la incertidumbre experimental estimada.

En un completo y consistente trabajo experimental realizado por Kalra et al. (1987), los autores analizaron la composición de aceite de limón utilizando cromatografía gaseosa y reportando 23 componentes en el rango de C10 a C15. Datos de equilibrio de fases del pseudo-binario aceite de limón-CO₂ fueron medidos a tres temperaturas (50, 60 y 80°C) y presiones de 9.3 a 10.7 MPa. Adicionalmente, la distribución de componentes en fase líquida y fase vapor fue estudiada a partir de una mezcla representativa del aceite de limón: 75% en peso de limoneno y 25% en peso de citral. Densidades de equilibrio de ambas fases fueron también tabuladas para el aceite real y para la mezcla modelo 75/25 limoneno/citral.

Recientemente, datos de VLE para el pseudo-binario CO₂-aceite de naranja fueron publicados por Dariva et al. (1999). Los experimentos se llevaron a cabo en una celda de volumen variable a alta presión, permitiendo a los autores realizar un diagrama de fases P-T para este sistema, cubriendo un amplio rango de temperaturas (35-70°C) y presiones de 7 a 11 MPa.

Respecto al uso de fluidos supercríticos aplicados a este tipo de problemas de separación, el tema ha sido intensamente estudiado desde un punto de vista experimental, con enfoques que han abarcado desde la simple extracción a contracorriente, al uso de extracción en contracorriente semibatch y continua con reflujo externo o interno –inducido por gradientes térmicos-. Uno de los primeros trabajos en este campo corresponde a Gerard (1984), quien utilizó una columna continua de extracción a contracorriente a alta presión con reflujo y propuso una presión de extracción de 8 MPa y una temperatura de 60 a 70 °C basado en el comportamiento de los componentes del aceite esencial puro. Sin embargo, en un trabajo posterior, Stahl y Gerard (1985) estudiaron la solubilidad de limoneno y de tres sesquiterpenos presentes en los aceites esenciales a temperatura cercana a la temperatura crítica del CO₂ y en el rango de presiones de 4 a 12 MPa, concluyendo que terpenos e hidrocarburos sesquiterpénicos pueden ser separados de la fracción oxigenada a menor temperatura (40°C) y presiones superiores a 8 MPa, condiciones para las cuáles estos compuestos son completamente miscibles en CO₂.

El efecto de reflujo interno sobre la recuperación y selectividad en un proceso semi-continuo fue estudiado experimentalmente por Sato y colaboradores (1995). Estos autores analizaron el comportamiento de aceite de naranja crudo y de una mezcla modelo consistente de limoneno, linalool y citral, cuando son puestas en contacto con dióxido de carbono introducido en forma continua en el fondo de la columna con una distribución axial de temperaturas de 313 a 333 K. Los resultados fueron comparados a aquellos obtenidos sin gradiente de temperatura y sin reflujo externo. El efecto de la presión y caudal de solvente fue también analizado variando las condiciones de extracción entre 8.8 y 11.8 MPa y el caudal de CO₂ entre 0.091 a 0.512 gr/s. Manteniendo la columna a una temperatura uniforme de 313 K, la solubilidad de los componentes en CO₂ fue muy alta y ninguna separación fue conseguida. Un experimento posterior se realizó a temperatura controlada de 333 K y 8.8 MPa, y el limoneno fue separado de los compuestos oxigenados (linalool y citral), pero la selectividad para cada componente fue pequeña, requiriéndose grandes tiempos de extracción debido a la baja solubilidad comparada con aquella a baja temperatura. Trabajando con un gradiente de temperaturas desde 313 K en el fondo a 333 K en el tope de la columna, la selectividad fue aumentada y limoneno, linalool y citral fueron extraídos secuencialmente. Los autores concluyen que un pequeño gradiente de temperaturas de 20 K es suficiente para mejorar la separación como

resultado del efecto de la temperatura sobre la solubilidad de los componentes y que la velocidad de extracción de terpenos aumenta con un aumento en el caudal de solvente y en la presión, limitada por la aparición de una mezcla homogénea de solutos y dióxido de carbono supercrítico. Sato et al. (1995) aseguran haber logrado una exitosa desterpenación del aceite de naranja crudo trabajando a 8.8 MPa y con distribución de temperaturas de 313 a 333 K, pero sugieren la optimización de las condiciones operativas del proceso para aumentar el fraccionamiento. En un trabajo posterior, Sato et al. (1996a) estudiaron el proceso anterior utilizando la ecuación de estado cúbica Peng-Robinson para estimar el equilibrio del sistema ternario CO₂-limoneno-linalool representativo del aceite de naranja. Con el objetivo de procesar mayores volúmenes de aceite y mejorar la selectividad y el rendimiento de la separación, Sato et al. (1996b) analizaron la extracción continua a contracorriente de la misma mezcla ternaria anterior, reemplazando el reflujo interno por uno externo, y operando a 333 K y 8.8 MPa. En estas condiciones y con una relación de caudales solvente/alimentación igual a 80, los autores afirman que una máxima selectividad y recuperación de limoneno puede ser lograda alimentando la mezcla de modo de generar una mayor sección de despojo (*stripping*) que de enriquecimiento.

Reverchon *et al.* (1997) estudiaron experimentalmente el fraccionamiento de aceites cítricos con dióxido supercrítico introduciendo una mezcla de cuatro componentes claves en una columna continua y operando a contracorriente con reflujo externo. Los autores analizaron el efecto de distintas variables sobre la extracción de terpenos de una mezcla modelo formada por dos hidrocarburos terpénicos (limoneno y γ -terpineno) y dos compuestos oxigenados (linalool y linalil acetato). Un exhaustivo trabajo experimental fue realizado cambiando alternativamente el punto de alimentación de la mezcla en la columna, la presión y temperatura de operación, la relación solvente/aceite requerida y el tipo de relleno utilizado en la columna. Sin embargo, los autores apuntan a la necesidad de un análisis asistido computacionalmente para minimizar el número de experimentos y optimizar condiciones operativas en términos de recuperación de la fracción oxigenada y selectividad de la separación.

En un trabajo experimental más reciente, Budich y colaboradores (1999) exploran las condiciones de extracción de terpenos de aceite esencial de naranja con el objetivo de

minimizar la relación solvente/alimentación, alegando que un mínimo S/F en función de las condiciones operativas, minimiza el diámetro de la columna requerido y los costos operativos relacionados al reciclo de solvente.

En las siguientes secciones se plantea el diseño de un proceso de desterpenación de aceites esenciales cítricos basado en un riguroso modelado termodinámico y en la optimización del proceso.

7.1.3 *Modelo de Optimización*

El problema de optimización ha sido formulado como un modelo de Programación No Lineal (NLP):

$$\begin{aligned} & \text{Min. } f(x) \\ & x \\ & \text{s.t.} \\ & h(x) = 0 \\ & c(x) = 0 \\ & g(x) \leq 0 \\ & x \in \mathfrak{R}^n, x_L \leq x \leq x_U, \end{aligned}$$

donde x corresponde a las variables de optimización, las que han sido seleccionadas para representar las principales decisiones continuas: presión y temperatura de extracción y separación, caudal de solvente y relación de reflujo. Las restricciones de igualdad, h , representan el modelo matemático del proceso, resuelto en un simulador secuencial de procesos. Este programa incluye rigurosos modelos para un extractor multietapas a alta presión (Brignole et al., 1987) y un flash multifásico (Michelsen, 1982). La GC-EOS ha sido integrada como soporte termodinámico para las rutinas de simulación de las unidades del modelo. El problema de optimización no lineal fue resuelto con el algoritmo de programación SQP (Biegler y Cuthrell, 1985) por el método de *camino no-factible* (Biegler, 1985) con restricciones de igualdad adicionales, c , correspondientes al reciclo del reflujo. Las restricciones de desigualdad, g , incluyen especificaciones del proceso y límites operativos. Se consideraron diferentes funciones objetivo $f(x)$.

7.2 Desterpenación de aceite de naranja

7.2.1 Modelado Termodinámico

La Figura 7.2 muestra la composición característica del aceite de naranja con una fracción másica promedio de terpenos (componentes 1 a 5 en la figura) entre 80-95 % en peso, según la variedad.

No obstante la complejidad de la mezcla, este aceite puede modelarse en principio como una mezcla de dos componentes claves: limoneno y linalool; el primero representativo de la fracción terpénica, el segundo de la fracción aromática oxigenada. El decanal fue inicialmente considerado como un potencial compuesto representativo de la fracción oxigenada -debido a que su concentración es casi tan grande como la de linalool-; sin embargo, el cociente de presiones de vapor de limoneno a decanal es del orden de 8, frente a 4 para limoneno/linalool, haciendo que esta última separación sea más dificultosa (ver Figura 7.1).

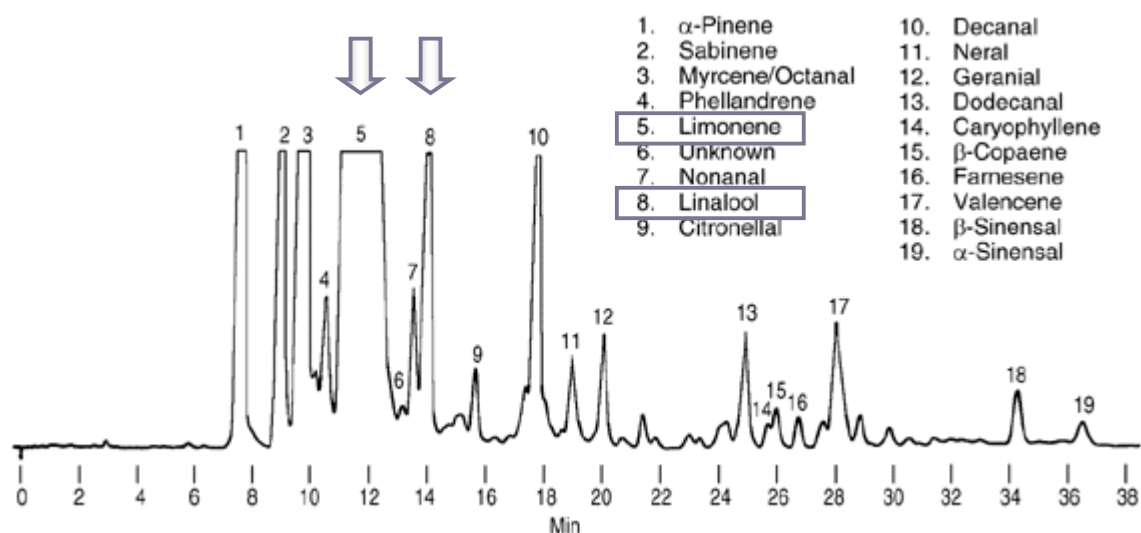


Figura 7.2
Cromatograma de aceite esencial de naranja.

De este modo, si utilizando CO_2 como solvente es posible obtener un producto de fondo del extractor prácticamente libre de terpenos, será válido inferir que todos los compuestos más volátiles que el limoneno (1 a 4 en la Figura 7.2) dejarán la columna como productos de tope, y en forma equivalente, todos los componentes más pesados que el linalool (9 a 19 en la

Figura 7.2, incluyendo decanal) saldrán en el refinado de la misma, conformando el aceite desterpenado, un producto de alto valor comercial¹.

El modelado de equilibrio de fases a contribución grupal requiere conocer las estructuras químicas de los componentes involucrados para identificar los grupos que los conforman.

En la Figura 7.3 se muestran las estructuras del limoneno, un hidrocarburo cíclico no saturado y del linalool, un alcohol terciario insaturado.

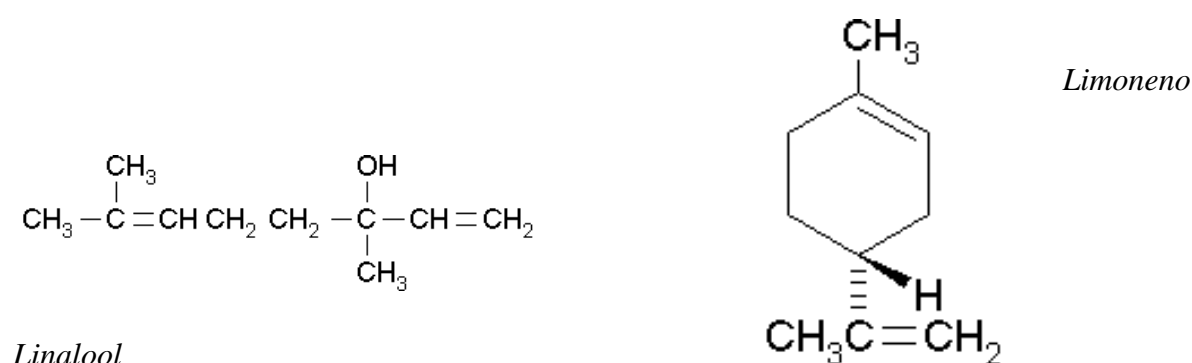


Figura 7.3
Estructuras químicas de componentes claves.

En la Tabla 7.2 se dan los parámetros críticos y la presión normal de ebullición (Daubert & Danner, 1989) a partir de los cuáles se calculó el diámetro crítico de los componentes puros. En la Tabla 7.3 se dan los parámetros de grupo puro y de interacción binaria utilizados en el modelado de mezclas entre componentes de aceite de naranja y dióxido de carbono. Los parámetros de grupos olefínicos fueron tomados de Pusch y Schmelzer (1993) o interpolados de sus valores (en cursiva). Para la interacción dióxido de carbono - aromáticos se utilizaron parámetros revisados de Bamberger et al. (1994). Los parámetros restantes (no mostrados en la Tabla 7.3) se tomaron de la matriz original de la GC-EOS (Skjold-Jørgensen, 1988).

¹ No obstante, las interacciones en una mezcla multicomponente podrían hacer más compleja la separación.

Tabla 7.2 Propiedades físicas y diámetro crítico de componentes puros.

Componente	T _c (K)	P _c (bar)	T _b (K)	Peso molecular	D _c (cm ³ /mol)
CO ₂	304.2	72.80	-	44.00	3.129
Limoneno	660.0	27.50	449.65	136.2	5.603
Linalool	630.5	23.88	471.15	154.24	6.198

Tabla 7.3 Parámetros aplicados al modelado de mezclas de limoneno y linalool con CO₂.

Parámetros de grupo puro (Pusch & Schmelzer, 1993)

Grupos	T* (K)	q	g*	g'	g''
C=CH	600	0.676	546780	-1.0966	0
C=CH ₂	600	0.988	323440	-0.6328	0
CH=CH ₂	600	1.176	337980	-0.6764	0

Parámetros de interacción binaria (los valores en cursiva son extrapolados)

i	j	k _{ij}	k' _{ij}	α _{ij}	α _{ji}
C=CH	CH ₂	1.000	0	0.	0.
	WS-CH ₃ (B)	1.000	0	0.	0.
	CY-CH	<i>1.000</i>	<i>0</i>	<i>0.</i>	<i>0.</i>
	CY-CH ₂	<i>1.000</i>	<i>0</i>	<i>0.</i>	<i>0.</i>
	ACH	<i>1.000</i>	<i>0</i>	<i>0.</i>	<i>0.</i>
	ACCH ₃	<i>1.000</i>	<i>0</i>	<i>0.</i>	<i>0.</i>
	CH=CH ₂	1.094	0	0.	0.
	C=CH ₂	1.094	0	0.	0.
	CO ₂	<i>1.000</i>	<i>0</i>	<i>0.</i>	<i>0.</i>
	COH	0.773	0	1.376	1.376
C=CH ₂	CH ₂	1.000	0	0.	0.
	WS-CH ₃ (B)	1.000	0	0.	0.

continuación Tabla 7.3

	CY-CH	1.040	0	0.	0.
	CY-CH ₂	1.040	0	0.	0.
	ACH	1.040	0	0.	0.
	ACCH ₃	1.040	0	0.	0.
	CH=CH ₂	1.094	0	0.	0.
	CO ₂	1.057	0	0.	0.
	COH	0.769	0	0.603	0.603
CH=CH ₂	CH ₂	1.000	0	0.	0.
	WS-CH ₃ (B)	1.000	0	0.	0.
	CY-CH	1.000	0	0.	0.
	CY-CH ₂	1.000	0	0.	0.
	ACH	0.984	0	0.	0.
	ACCH ₃	1.034	0	0.	0.
	CO ₂	0.948	0	0.	0.
	COH	1.040	0	-4.389	1.146
CO ₂	ACH	1.060	0	-3.329	-6.888
	ACCH ₃	1.100	0	-3.94	-14.93

En las Figuras 7.4 y 7.5, predicciones de equilibrio de fases a alta presión para los sistemas binarios limoneno + CO₂ y linalool + CO₂ son comparadas con datos experimentales de Iwai *et al.* (1994, 1996). La calidad del ajuste en la fase densa puede verse en la sección ampliada a la derecha de cada isoterma. La calidad del modelo para reproducir datos de equilibrio binarios de estos dos sistemas es remarcable, considerando que ni el limoneno ni el linalool fueron incluidos en la estimación de parámetros de la base de datos de la GC-EOS, es decir, el modelo es totalmente predictivo.

La Figura 7.6 compara el comportamiento de solubilidad a temperatura cercana a la crítica para dióxido de carbono (31°C) y relativamente baja presión. A presiones cercanas a la del punto crítico de CO₂ puro (7.28 MPa), la solubilidad en CO₂ es pequeña para ambos

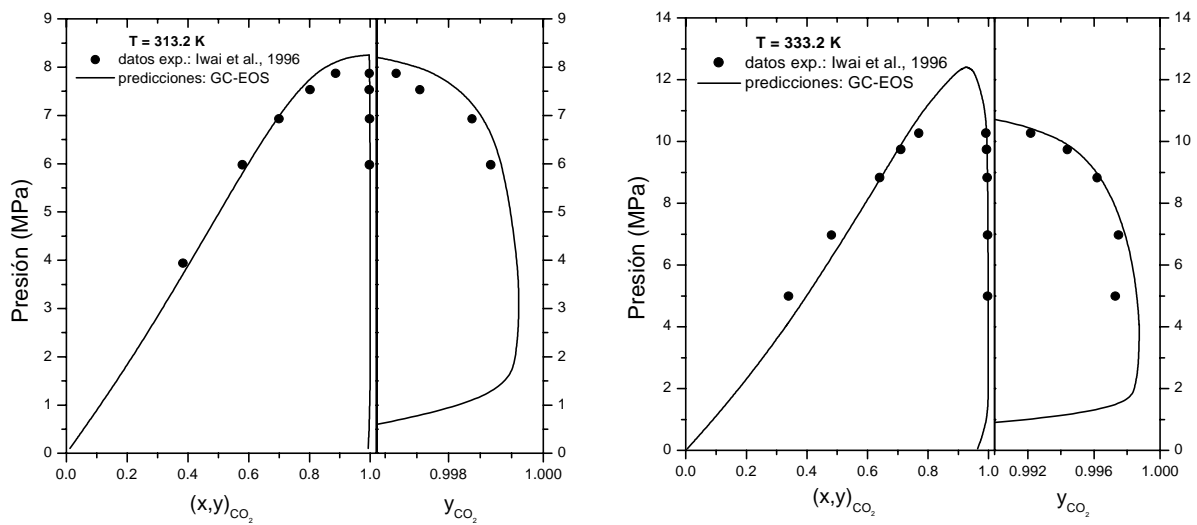


Figura 7.4 VLE de la mezcla CO₂ + limoneno.

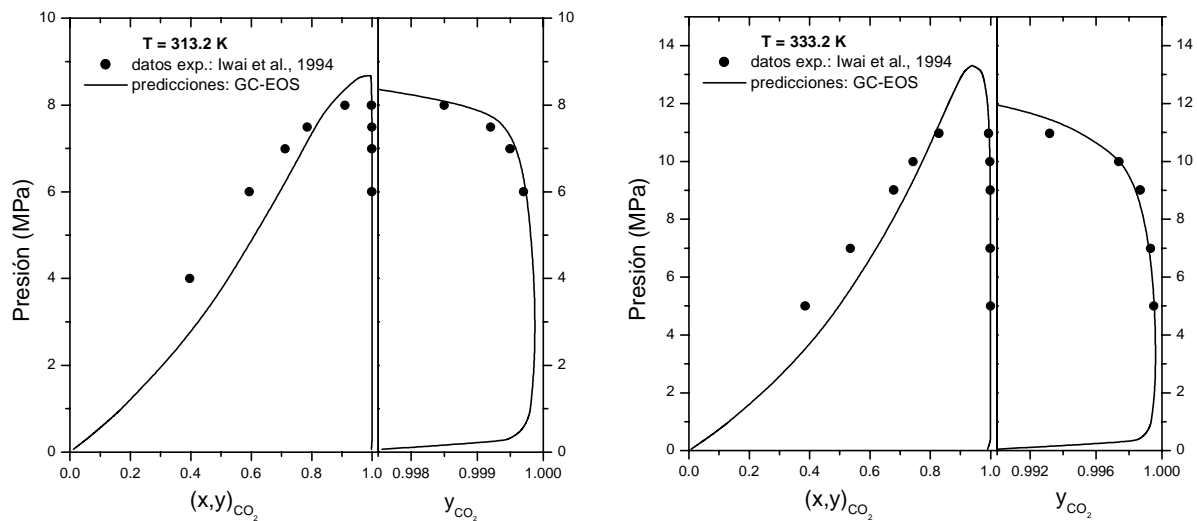


Figura 7.5 VLE de la mezcla CO₂ + Linalool

componentes, creciendo exponencialmente a presiones superiores, como resultado del aumento exponencial de la densidad de la fase liviana. Aún cuando en este caso el limoneno continua exhibiendo la más alta solubilidad, la diferencia respecto del componente oxigenado se reduce, indicando una pérdida de selectividad en el sistema. Al respecto, la optimización restringida del proceso resulta fundamental para la elección de las variables operativas.

En la Figura 7.7 se observan los llamados puntos de inversión de solubilidades, dados por la intersección de las dos isotermas. A uno y otro lado de dichos puntos el comportamiento de solubilidad es opuesto: a presiones inferiores a las del punto de inversión la solubilidad aumenta con la temperatura, en tanto que a mayores presiones el aumento de temperatura se traduce en menor solubilidad. Puede notarse que el modelo es capaz de predecir satisfactoriamente dicho punto de inversión. Este comportamiento será oportunamente utilizado en el proceso de extracción para generar el reflujó necesario, disminuyendo la temperatura y la presión del extracto para producir la separación del CO₂ de la fase pesada.

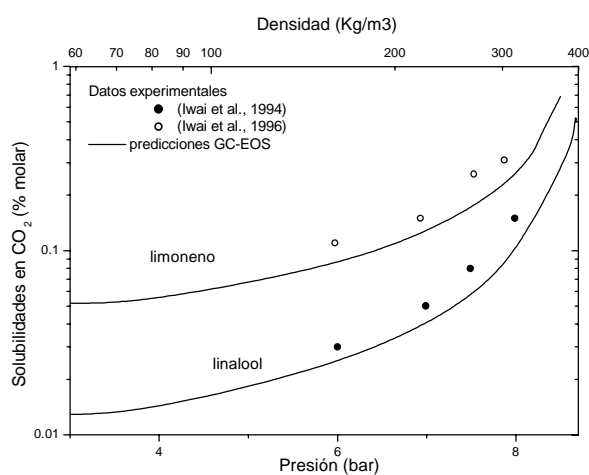


Figura 7.6
Comparación de solubilidades de limoneno y linalool en CO₂ a 313.15 K.

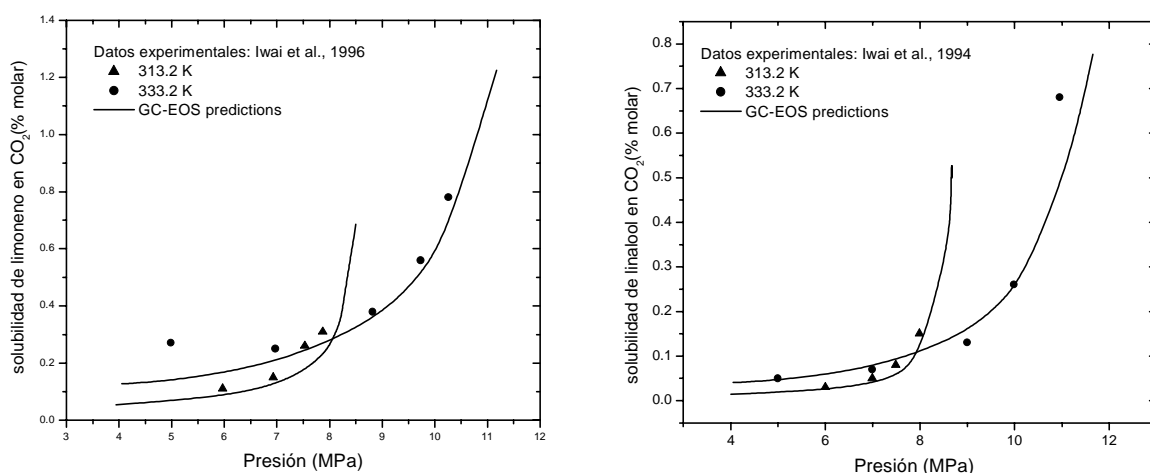


Figura 7.7
Puntos de inversión de solubilidades de limoneno y linalool en CO₂ a temperaturas supercríticas.

Posteriormente evaluamos la capacidad predictiva del sistema ternario CO_2 + limoneno + linalool, basándonos en datos experimentales de Morotomi et al. (1999). El diagrama ternario de la Figura 7.8 muestra la evolución de composiciones a temperatura y presión constante.

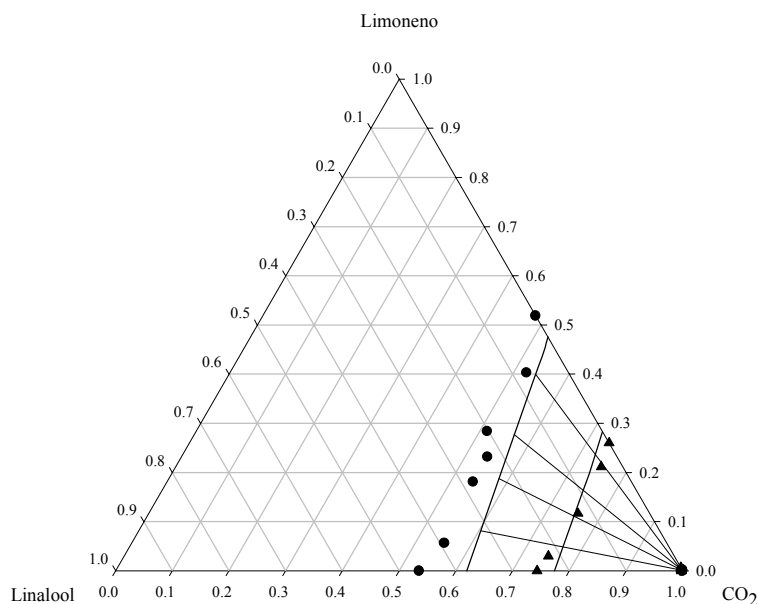


Figura 7.8

Diagrama ternario para el sistema CO_2 + limoneno + linalool. Datos experimentales a 333.2 K (Morotomi et al., 1999): (●) 6.9 MPa, (▲) 10 MPa; (—) predicciones de la GC-EOS.

Sobre el mismo se han graficado dos isobaras. La zona rayada corresponde a la región de inmiscibilidad líquido-fluido supercrítico, donde la fase líquida es claramente observada, en tanto que la fase vapor se confunde con el vértice derecho por estar formada prácticamente por CO_2 puro (las líneas rectas son “líneas de unión” -o “*tie lines*”- que unen los puntos representativos de fases en equilibrio). En el Capítulo 2 vimos que esta clase de diagramas ternarios (Tipo II; ver Figura 2.13 b), con presencia de inmiscibilidad para dos de los sistemas binarios, resulta muy conveniente para la separación en una columna a contracorriente, garantizando el equilibrio bifásico en toda la columna y asegurando una alta separación del componente más volátil.

Solubilidades de ambas fases para el sistema aceite de naranja crudo - CO_2 han sido reportadas en Temelli (1987) y Temelli et al. (1988) a distintas presiones y temperaturas. Sin embargo, los resultados fueron publicados en forma gráfica, lo que impide una comparación cuantitativa con predicciones de nuestro modelo.

Dariva et al. (1999) midieron la composición del sistema CO₂ – aceite de naranja tabulando los datos a dos temperaturas diferentes y para tres presiones distintas. Estos datos experimentales nos permitieron comparar el comportamiento de solubilidad de la mezcla modelo (80% en peso de limoneno + 20% de linalool) con aquel de la mezcla real. La Figura 7.9 muestra un acuerdo satisfactorio entre datos medidos y simulados.

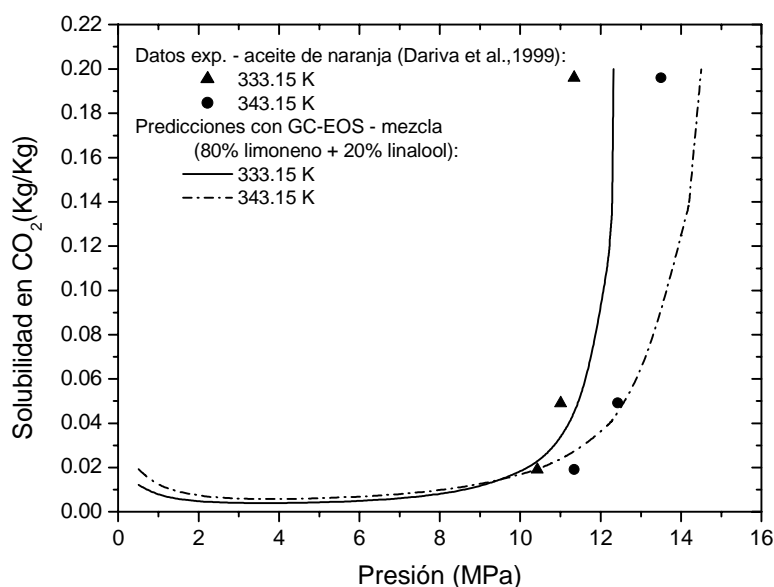


Figura 7.9

Comparación de datos experimentales de equilibrio de la mezcla CO₂-aceite de naranja, con resultados de la GC-EOS para la mezcla representativa CO₂ + limoneno/linalool (80/20% en peso)

Adicionalmente, la selectividad de limoneno frente a linalool en la mezcla ternaria fue cotejada con datos experimentales reportados por Sato et al. (1996a) a dos presiones diferentes y para temperaturas de 323 a 353 K. Estos autores utilizaron la ecuación de estado Peng-Robinson para modelar el equilibrio de fases. Considerando que la selectividad representa un límite termodinámico a la eficiencia de la separación, resulta necesario contar con un modelo que reproduzca ciertamente esta variable. La Tabla 7.4 contiene los valores predichos por la GC-EOS y los experimentales y calculados con PR-EOS por Sato y colaboradores. La desviación relativa promedio respecto a datos medidos es del 14% para la GC-EOS y 54% para PR-EOS.

Tabla 7.4 Selectividad de limoneno frente a linalool. Comparación de datos experimentales con resultados de los modelos termodinámicos PR-EOS y GC-EOS.

T (K)	P (MPa)	Experimental (Sato et al., 1996a)	PR-EOS (Sato et al., 1996a)	GC-EOS (esta Tesis)
323	8.8	2.26	3.47	2.48
333	8.8	2.05	3.44	2.49
343	8.8	2.30	3.22	2.42
353	8.8	1.98	2.96	2.31
333	9.8	1.88	2.97	2.22

7.2.2 *Análisis y Optimización del proceso*

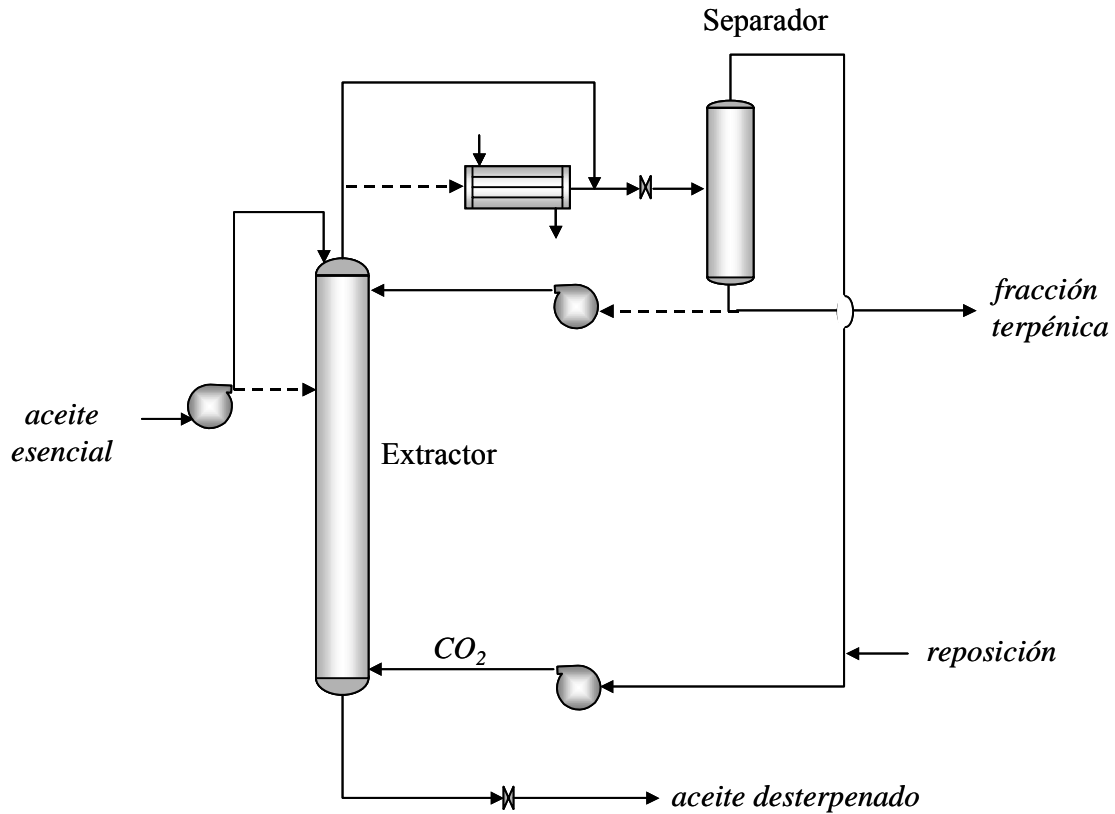
Se consideraron cuatro alternativas para un estudio detallado:

- i) simple extracción a contracorriente,
- ii) extracción a contracorriente con gradientes de temperatura,
- iii) extracción con reflujo externo,
- iv) una combinación de reflujo externo e interno.

El esquema general es mostrado en la Figura 7.10. En esta figura, las líneas continuas indican extracción a contracorriente con o sin gradientes de temperatura (alternativas i y ii) y las líneas punteadas indican caminos alternativos cuando reflujo externo es elegido (alternativas iii y iv). Por lo tanto, la alimentación de aceites esenciales es introducida en el tope del extractor en la extracción a contracorriente y unas pocas etapas por debajo del tope cuando es utilizado reflujo externo, en tanto que el dióxido de carbono supercrítico es alimentado por el fondo de la columna.

Con este esquema obtenemos la fracción terpénica como producto de tope y el aceite desterpenado en el refinado de la columna.

El extracto es calentado –si hay reflujo externo-, expandido y enviado al separador. El dióxido es presurizado y reciclado al extractor. La corriente de fondo del separador puede ser parcialmente reciclada al extractor (reflujo externo) u obtenida como el producto terpénico en el esquema de extracción simple.

**Figure 7.10**

Proceso supercrítico de desterpenación de aceites esenciales naturales.

El problema de optimización ha sido formulado como un modelo de programación no lineal considerando temperatura y presión de extracción, relación de reflujo, temperatura de separación y flujo de solvente como variables de optimización.

Se consideraron como funciones objetivo alternativas: maximizar la recuperación de linalool o minimizar la relación de caudales de solvente a alimentación (S/F).

Las restricciones no lineales incluyen modelos rigurosos de las distintas unidades y especificaciones del proceso. La factibilidad de la separación estuvo basada en el comportamiento de equilibrio de la mezcla ternaria, modelado con la ecuación de estado a contribución grupal GC-EOS. El problema no lineal ha sido resuelto con OPT (Biegler y Cuthrell, 1985).

7.2.3 Discusión de resultados

El análisis y optimización del proceso de desterpenación de aceite de naranja prensado en frío con dióxido de carbono supercrítico se realizó alimentando a la columna 26 Kg/h de una mezcla modelo compuesta de 80% en peso de limoneno y 20% en peso de linalool. Las condiciones operativas óptimas fueron determinadas utilizando las variables de optimización y sus límites dados en la Tabla 7.5. El límite superior de temperatura se varió entre 60 y 70°C como máximo, para evitar degradación térmica de los componentes (Temelli, 1987). La presión de extracción se mantuvo por debajo de 100 bar para permanecer en la región bifásica de la mezcla en el rango de temperaturas empleado. La presión del separador se fijó a 20 bar, de modo de lograr una baja solubilidad del aceite en CO₂. Menores presiones afectarían los costos de recompresión del solvente.

(i) Extracción simple a contracorriente

La simplicidad de este esquema de separación va acompañada de baja pureza y recuperación de producto.

Tabla 7.5 Límites sobre las variables de optimización.

Variable	límite inferior	límite superior
temperatura del extractor (K)	313	333-343
presión del extractor (bar)	50	95
relación de reflujo	0.40	0.90
temperatura del separador (K)	273	298
solvente/alimentación (Kg/Kg)	60.00	150.

A efectos de verificar las predicciones de nuestro modelo con datos experimentales, previo a la optimización se realizó una simulación del proceso se realizó en las condiciones propuestas por Reverchon et al. (1997); esto es, extractor de 6 etapas de equilibrio operando a 75 bar y con una relación S/F=80 (Kg/Kg). Reverchon *et al.* (1997) utilizaron una mezcla modelo de cuatro componentes claves: limoneno (60% en peso), γ -terpineno (10%), linalool (20%) y

linalil acetato (10%), representativa de aceites esenciales presentes en algunos cítricos tales como bergamota, mandarina y lima. Dado que el componente γ -terpineno ($M_w=136.24$) es un terpeno de menor volatilidad que el limoneno, su incorporación hará más dificultosa la separación. Por el contrario, el linalil acetato ($M_w=196.29$) presenta menor volatilidad que el linalool, de modo que si éste último se obtiene como producto de fondo en la columna, lo mismo podrá decirse del éster. En otras palabras, fue necesario incorporar el γ -terpineno para comparar cuantitativamente resultados calculados y medidos, pero el linalil acetato se sumó al linalool conformando una fracción oxigenada única. De este modo, se alimentó al extractor la siguiente mezcla ternaria: limoneno (60% en peso), γ -terpineno (10% en peso) y linalool (30% en peso).

La Tabla 7.6 muestra un buen acuerdo de ambos resultados cuando se comparan las concentraciones molares de cada uno de los componentes en función de la temperatura de extracción. Lamentablemente, no fue posible verificar la recuperación de cada componente por tope y fondo puesto que los datos experimentales no cumplen con el balance de masa en

Tabla 7.6 Distribución molar de componentes en el extracto y el refinado como función de la temperatura, a 75 bar. Comparación con datos de planta piloto (Reverchon *et al.*, 1997).

T (°C)	datos	limoneno(%)		γ -terpineno(%)		fracción oxigenada(%)	
		tope	fondo	tope	fondo	tope	fondo
40	exp.	74.1	45.9	11.8	8.8	14.1	44.6
	calc.	77.2	50.7	10.0	10.2	12.8	39.2
50	exp.	75.8	50.5	11.2	9.7	12.9	39.2
	calc.	76.9	49.9	9.6	10.4	13.5	39.7
60	exp.	75.4	41.3	11.1	9.1	13.5	48.9
	calc.	76.0	49.4	9.5	10.6	14.5	43.0
70	exp.	71.1	40.1	11.1	9.3	17.7	49.8
	calc.	74.8	38.9	9.6	10.8	15.6	50.3

Base de comparación: extractor de 6 etapas teóricas, sin reflujo, S/F=80, alimentación (% en peso): 60% limoneno, 10% terpineno, 30% compuestos oxigenados.

la columna, esto es, la suma de recuperaciones porcentuales por tope y fondo de un componente dado varía entre 62 y 86%, valores significativamente alejados del 100% esperado. Sin embargo, nuestras predicciones indican una recuperación de terpenos en el extracto inferior al 70% y una recuperación de la fracción oxigenada en el producto de fondo de la columna de 84% como máximo.

Dadas las bajas recuperaciones y purzas de producto (Tabla 7.6) obtenidas en forma experimental y numérica, hemos incrementado el número de etapas teóricas con el objetivo de maximizar la recuperación del compuesto oxigenado, sujeto a una concentración del 90% molar en el refinado, en base libre de solvente. La Tabla 7.7 muestra el efecto de un número incremental de etapas ideales (N) sobre las variables de optimización y las principales variables del proceso. La temperatura se mantuvo en la cota superior de 333 K en todos los casos.

Tabla 7.7 Condiciones operativas óptimas para extracción simple a contracorriente.

N	P _{extractor} (bar)	S/F (Kg/Kg)	Linalool (% molar)	Recuperación (%)	
				Linalool	Limoneno
15	85.0	135.22	90.00	50.04	98.00
30	85.5	125.47	90.74	59.78	98.21
40	85.3	126.30	91.96	60.67	98.44

Estos resultados muestran que con un esquema de extracción a contracorriente sin reflujo es posible obtener una corriente de fondo concentrada en linalool (90-92% molar, en base libre de CO₂) pero con una baja recuperación de producto (50-61%).

(ii) Extracción a contracorriente con gradiente de temperatura

Para aumentar la recuperación de linalool, se analizó una operación a contracorriente con reflujo interno inducido por un gradiente de temperaturas en el extractor. El concepto de reflujo interno se basa en la disminución de solubilidad asociada al aumento de temperatura,

cuando el extractor opera a una presión superior a aquella del punto de inversión -alrededor de 8 MPa-, como se ve en la Figura 7.7. Por otro lado, la selectividad de limoneno aumenta debido a un aumento en su presión de vapor, la relación de presiones de vapor limoneno/linalool es de 4.3 a 40°C, aumentando a 4.7 a 50°C. Se genera así una corriente líquida descendente, rica en los componentes menos volátiles, aumentando la pureza y recuperación del producto de fondo de la columna.

Sato *et al.* (1996a) estudiaron experimentalmente una extracción semi-continua con reflujo interno, trabajando con una columna de rectificación en serie con el extractor, logrando un aumento en la selectividad de la separación cuando fue comparada al proceso a temperatura constante.

De modo de explorar esta opción, determinamos condiciones óptimas de extracción trabajando con un extractor de 30 etapas teóricas y temperatura uniforme de 333 K, y posteriormente con un gradiente de temperaturas desde 328 K en el fondo a 343 K en el tope de la columna. Los resultados numéricos indican que no existe mejora con un gradiente de temperaturas en este rango y que la pureza de linalool es levemente más baja, como se muestra en la Tabla 7.8.

Tabla 7.8 Óptimas condiciones operativas para extracción a contracorriente con y sin gradiente de temperatura.

T _{extr.} (K)	P _{extr.} (bar)	S/F (Kg/Kg)	Linalool		Limoneno	
			pureza (% molar)	recuperación (%)	pureza (% molar)	recuperación (%)
333 K	85.52	125.2	90.74	59.78	89.25	98.21
328 – 343 K	83.71	134.7	88.43	59.37	89.10	97.71

Sato y colaboradores utilizaron un gradiente de 20 K y una temperatura de 313 K en el fondo de la columna, a 88 bar, en un proceso semibach. En estas condiciones hay una importante disminución en la solubilidad del producto. Sin embargo, a 313 K se forma una fase homogénea y ninguna corriente líquida puede ser obtenida en el fondo de la columna en un proceso continuo (Sato et al., 1996b). Como consecuencia, deben seleccionarse más altas

temperaturas. Pero la disminución de solubilidad en el rango de 328 K-343 K es despreciable y no se produce reflujo interno.

(iii) Extracción a contracorriente con reflujo externo

Al igual que en el punto anterior, en este esquema se aprovecha también el efecto de la temperatura y presión sobre la solubilidad de los componentes, pero en este caso la expansión de la corriente de tope del extractor hasta una presión menor que aquella correspondiente al punto de inversión (Figura 7.7) produce un descenso de la temperatura y como consecuencia una disminución de solubilidad. El extracto debe ser calentado antes de despresurizarlo para compensar el fuerte efecto Joule-Thomson en la válvula de expansión y evitar la condensación del dióxido de carbono a la presión del separador. Parte del líquido obtenido en el separador es reciclado al tope del extractor como reflujo; la corriente restante constituye la fracción terpénica. La mezcla limoneno + linalool es alimentada en el sexto plato a partir del tope en un extractor de 40 etapas. Las secciones superior e inferior de la columna actúan como secciones de enriquecimiento y despojo, respectivamente.

En el ciclo de extracción simple a contracorriente, un incremento del caudal de solvente mejora la recuperación del componente más volátil, pero disminuye la recuperación de linalool en el refinado. La existencia de un reflujo externo contrarresta este efecto incrementando el caudal de líquido en la columna, con un consecuente aumento en la recuperación del compuesto oxigenado. En la Figura 7.11 se grafican caudales de solvente óptimos obtenidos variando los límites de las restricciones no-lineales de pureza de linalool en el refinado entre 80 y 95%. En todos los casos la temperatura y presión de extracción están en sus límites superiores (333 K y 95 bar). El aumento de la relación S/F es casi lineal cuando más pureza del producto de fondo es requerida; sin embargo, no sucede lo mismo con la recuperación de dicho componente, la que se torna prácticamente asintótica para valores de pureza superiores al 95%. Al respecto, si una mayor concentración de linalool en el refinado es requerida, no será afectada la recuperación del mismo en el fondo de la columna.

El problema de optimización se resolvió minimizando costos operativos asociados a la relación S/F, con las restricciones de desigualdad y sus límites mostrados en la Tabla 7.9.

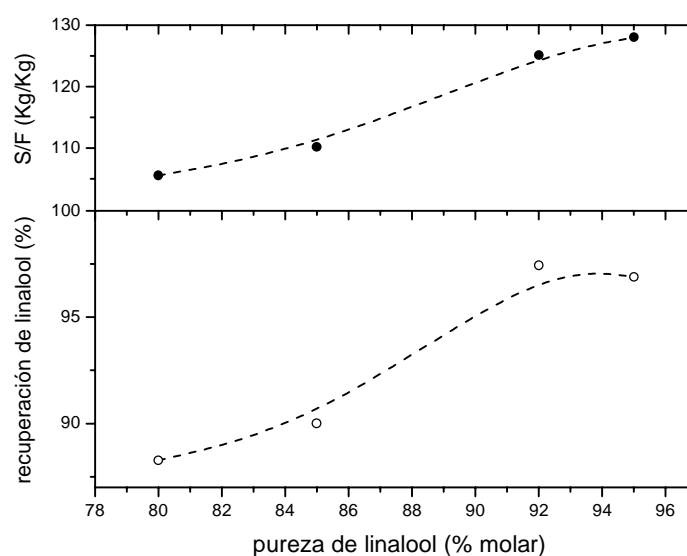


Figura 7.11
Óptima relación solvente/alimentación y recuperación de linalool para diferentes especificaciones de pureza de linalool en el refinado.

Tabla 7.9 Restricciones de desigualdad no lineales para el proceso de destemperación.

Restricciones no lineales	límite inferior
linalool en el refinado (libre de CO ₂) (% molar)	99.00
recuperación de linalool (%)	92.00
limoneno en el extracto (libre de CO ₂) (% molar)	98.00
recuperación de limoneno (%)	97.00
dióxido de carbono en el vapor (% molar)	99.99

Los resultados numéricos indican una buena recuperación de producto (93.37 % de linalool y 97.65 % de limoneno) y alta pureza (99 % de linalool y 98.52 % de limoneno), como se muestra en la Tabla 7.10.

Posteriores mejoras en la recuperación de linalool se lograron aumentando el límite superior de temperatura a 343 K. Como la función objetivo continúa siendo minimizar la relación solvente/alimentación requerida para llevar a cabo la separación, la variable de optimización

presión de extracción resulta nuevamente en su límite superior. Los resultados se muestran en la primera fila de la Tabla 7.11.

Tabla 7.10 Condiciones operativas óptimas para extracción a contracorriente con reflujo externo.

Variable	punto inicial	Optimo-NLP
presión del extractor (bar)	70.0	95.0
temperatura del extractor (K)	330.0	333.0
temperatura del separador (K)	275.0	298.0
relación de reflujo	0.40	0.54
solvente/alimentación (Kg/Kg)	118.0	139.5
linalool en el refinado (% molar libre de CO ₂)	23.54	99.00
Recuperación de linalool (%)	90.03	93.37
limoneno en el separador, líquido (% molar)	98.51	98.52
Recuperación de limoneno (%)	65.07	97.65
CO ₂ en el separador, vapor (% molar)	99.99	99.99

(iv) Extracción a contracorriente con reflujo interno y externo

En este esquema combinamos dos posibles ventajas de extracción: reflujo externo obtenido como corriente de fondo del separador operando a 20 bar y 273 K y reflujo interno, resultante de una disminución de solubilidad cuando el tope de la columna se encuentra a 343 K y el fondo a 323 K. En la Tabla 7.11 se comparan resultados a aquellos trabajando a temperatura uniforme. Es evidente que un gradiente de temperaturas en este rango no resulta en mejora alguna del proceso de separación. También se exploró la utilización del llamado *punto caliente* donde la etapa superior de la columna se encuentra a una alta temperatura (70°C) y el resto a temperatura uniforme, pero tampoco mejoraron la pureza y recuperación del producto. De estas consideraciones podemos concluir que un gradiente de temperatura puede ser justificado en un proceso semicontinuo pero no en un proceso continuo de extracción, donde

la forma más efectiva de aumentar la eficiencia del extractor resulta ser un reflujo externo. Sólo de esta forma es posible lograr las purezas y recuperaciones del producto requeridas.

Tabla 7.11 Comparación de resultados para extracción a contracorriente con reflujo externo, con y sin gradiente de temperatura en el extractor.

T _{extr.} (K)	P _{extr.} (bar)	S/F (Kg/Kg)	Linalool		Limoneno	
			pureza (% molar)	recuperación (%)	pureza (% molar)	recuperación (%)
343 K	95	128.2	99.00	95.82	99.06	97.65
323 – 343 K	95	139.0	99.00	95.82	98.23	97.76

7.3 Desterpenación de aceite de limón

7.3.1 Modelado Termodinámico

La composición característica del aceite de limón puede verse en la Figura 7.12. La fracción másica promedio de terpenos (componentes 1 a 6 en la figura) varía entre 70-80 %, y está compuesta principalmente de limoneno y γ -terpineno. El principal compuesto oxigenado es el citral, una mezcla de isómeros cis-trans conocidos como neral y geranial. En la Figura 7.13 pueden verse sus estructuras junto con aquellas de limoneno y γ -terpineno.

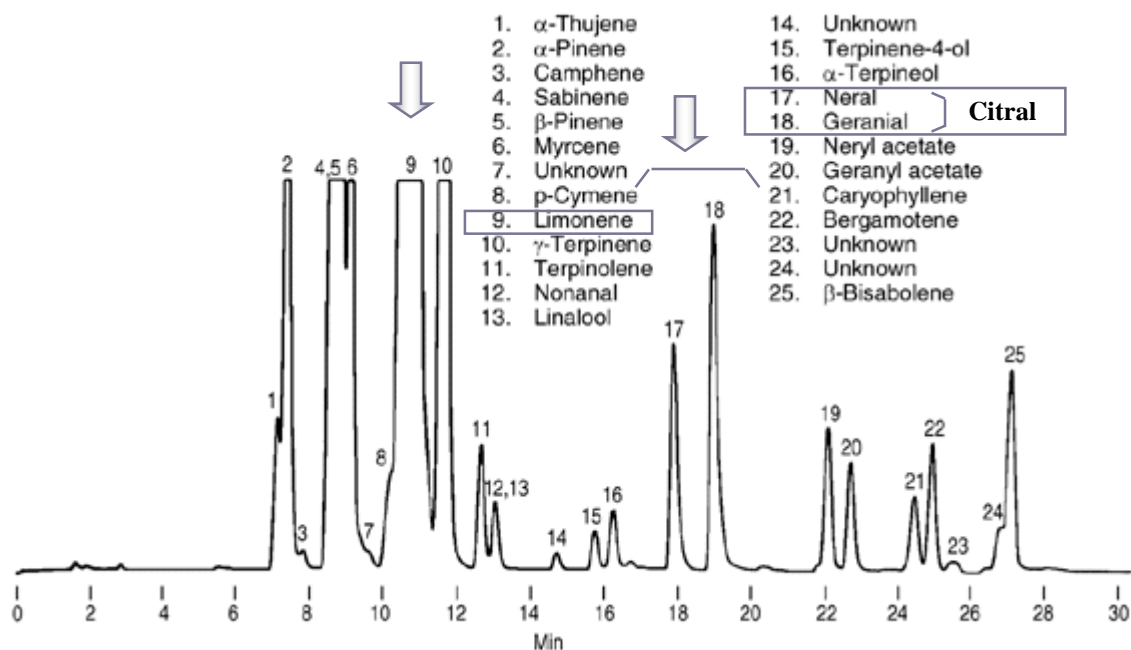
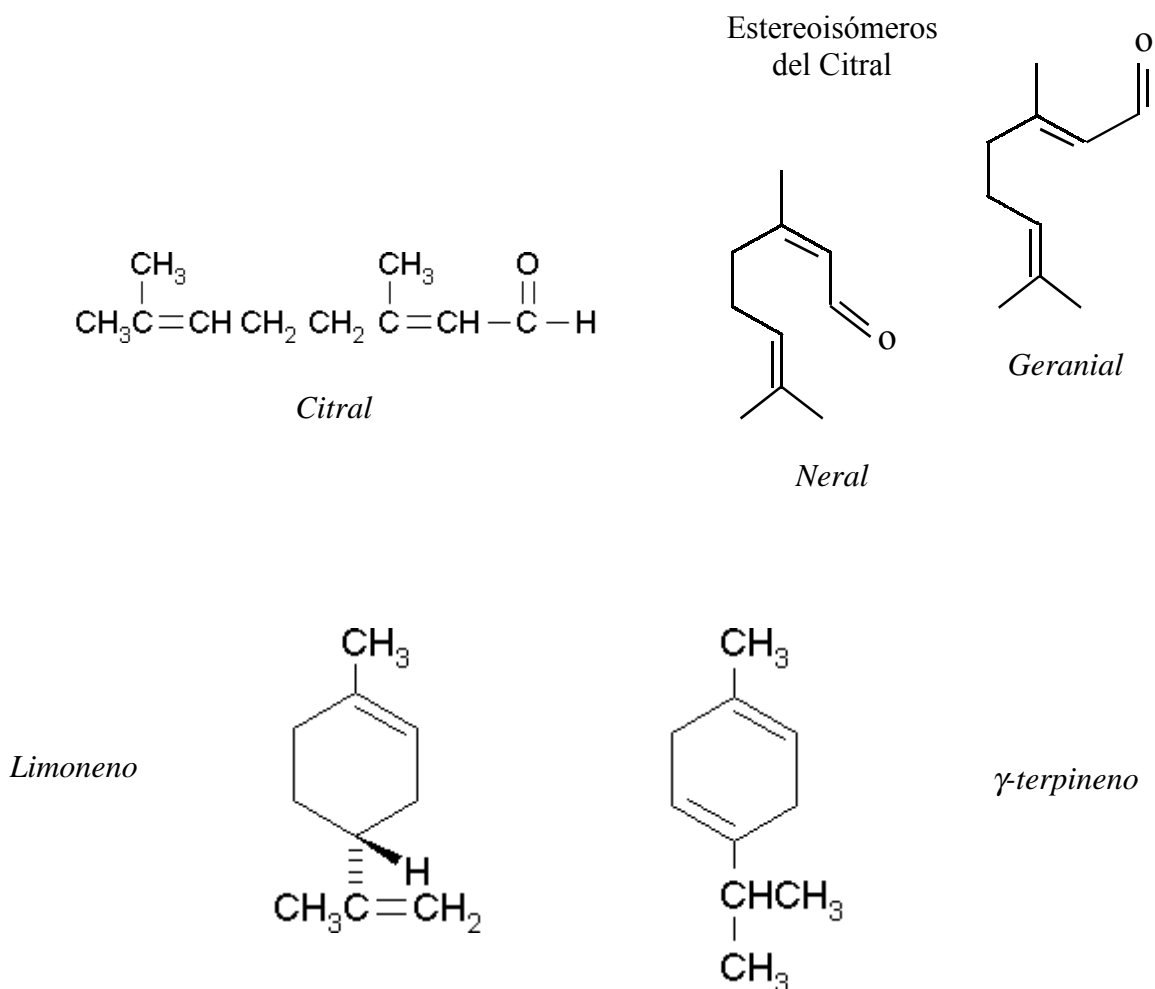


Figura 7.12
Cromatograma de aceite esencial de limón.

Kalra et al. (1987) estudiaron el comportamiento de equilibrio de fases del sistema pseudo-binario CO_2 - aceite de limón prensado en frío y aquel de una mezcla modelo CO_2 - (limoneno + citral). En base a sus resultados, el aceite de cáscara de limón ha sido modelado en esta tesis como una mezcla de dos componentes: limoneno y citral, con una composición 75/25% en peso, respectivamente.

**Figura 7.13**

Estructuras químicas de componentes claves del aceite de limón natural.

Las predicciones de equilibrio se realizaron con la ecuación de estado a contribución grupal GC-EOS (Skjold-Jorgensen, 1984,1988). En este trabajo, el grupo aldehído (HCO), presente en la estructura química del citral (Figura 7.13) fue introducido como un nuevo grupo en la matriz de parámetros de la GC-EOS. Parámetros de grupo puro fueron estimados junto con parámetros de interacción binarios entre este nuevo grupo y parafinas, dióxido de carbono y aromáticos. Dichos parámetros se dan en las Tablas 7.12 y 7.13. La metodología de estimación y los datos de equilibrio de fases empleados fueron oportunamente presentados en el Capítulo 4. A los parámetros originales de la GC-EOS se han agregado aquellos correspondientes a grupos olefínicos (Pusch y Schmelzer, 1993) y parámetros de interacción

binaria entre dióxido de carbono y aromáticos (Bamberger et al., 1994), los que fueron dados anteriormente en la Tabla 7.3.

Tabla 7.12 Propiedades físicas y diámetro crítico de componentes puros.

Componente	T _c (K)	P _c (bar)	T _b (K)	Peso molecular	D _c (cm ³ /mol)
CO ₂	304.2	72.80	-	44.00	3.129
Limoneno	660.0	27.50	449.65	136.2	5.603
Citral	694.6	22.60	498.15	152.24	6.005

Tabla 7.13 Parámetros aplicados al modelado de mezclas de limoneno y citral con CO₂.

Parámetros de grupo puro						
Grupos	T* (K)	q	G*	g'	g''	fuentes
C=CH	600	0.676	546780	-1.0966	0	<i>Pusch et al., 1993</i>
C=CH ₂	600	0.988	323440	-0.6328	0	<i>Pusch et al., 1993</i>
HCO (grupo aldehído)	600	0.948	738700	-0.3461	0	<i>esta Tesis</i>

Parámetros de interacción binaria.

i	j	k _{ij}	k' _{ij}	α _{ij}	α _{ji}
HCO	WS-CH ₃ (B)	1.005	0.211	-3.952	3.556
	CY-CH ₂	1.005	0.211	-3.952	3.556
	ACH	0.960	0	7.560	7.560
	ACCH ₃	0.960	0	7.560	7.560
	C=CH	0.773	0	1.376	1.376
	C=CH ₂	0.769	0	0.603	0.603
	CO ₂	1.098	0.045	-0.634	8.104

La Figura 7.14 muestra predicciones satisfactorias de equilibrio de fases obtenidas en base a contribución grupal para el sistema binario dióxido de carbono - citral, cuando son comparadas a datos experimentales medidos por Marteau et al. (1998).

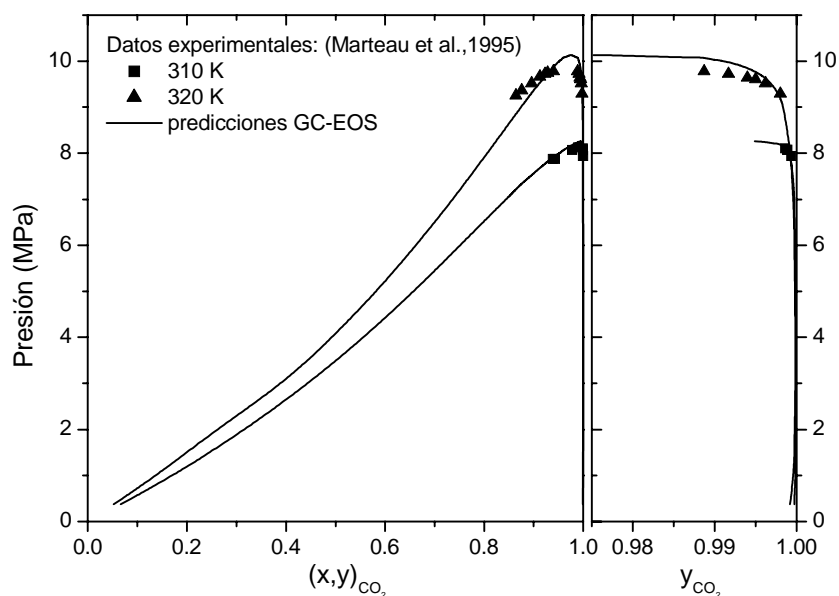


Figura 7.14 Equilibrio líquido-vapor de la mezcla binaria CO_2 - citral.

Posteriormente, se comprobó también la calidad de las predicciones ternarias. La Figura 7.15 muestra un diagrama presión-composición para el equilibrio de una mezcla de aceite de limón sintética (75% de limoneno y 25% de citral) con CO_2 y nuestras predicciones para tres isotermas. Adicionalmente, datos de solubilidad para una mezcla aceite de limón real - CO_2 (Kalra et al., 1987), se han comparado a las predicciones de la GC-EOS para una mezcla 75% limoneno-25% citral en CO_2 , como se muestra en la Figura 7.16, a tres temperaturas diferentes.

Los resultados obtenidos demuestran que una mezcla binaria compuesta de limoneno-citral (75-25 % en peso) es un modelo simplificado válido para representar aceite de cáscara de limón crudo. La simulación y optimización del proceso se realizó alimentando al extractor una mezcla binaria de tales características.

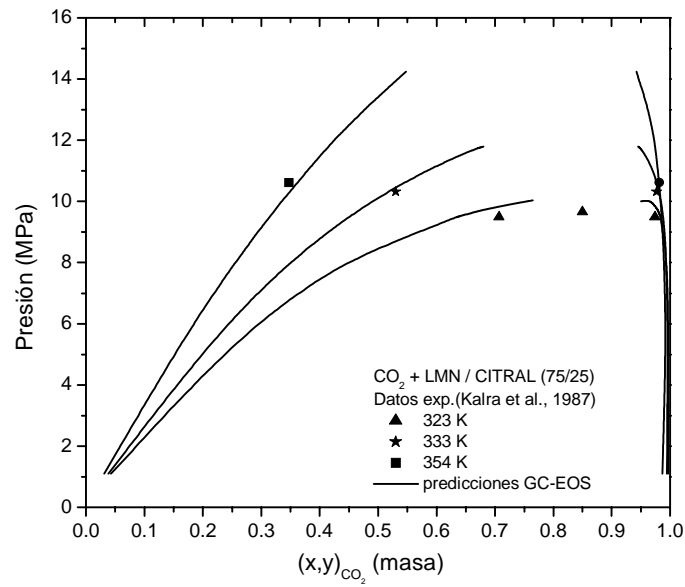


Figura 7.15

Diagrama presión-composición para la mezcla ternaria CO_2 -limoneno-citral.

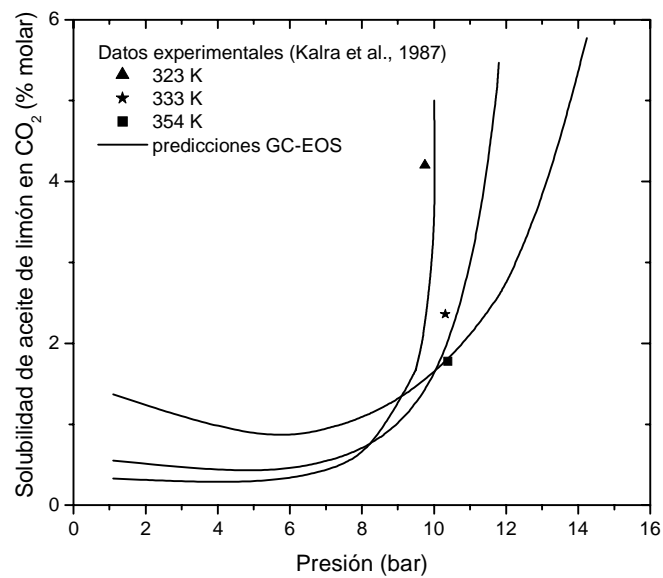


Figura 7.16

Predicciones y datos experimentales de solubilidad de aceite de limón crudo en CO_2 .

7.3.2 *Análisis y Optimización del proceso*

El problema de optimización fue formulado como uno de programación no lineal donde se consideraron dos funciones objetivo (*f.o.*) alternativas: máxima pureza de producto y mínima relación solvente/alimentación. se alimentaron al extractor 20 Kg/h de una mezcla modelo limoneno/citral (75/25% en peso), obteniéndose aceite de limón destemperado como producto. Las variables de optimización continuas incluyeron temperatura y presión de extracción, relación de reflujo (si fuera necesario) y relación solvente/alimentación.

El esquema de separación de terpenos es aquel propuesto en la sección anterior (Figura 7.9) y las distintas alternativas de extracción supercrítica consideradas fueron extracción simple con CO₂ y extracción con reflujo interno o externo.

7.3.3 *Discusión de resultados*

En esta sección discutiremos acerca de las condiciones operativas óptimas para la destemperación de aceite de limón prensado en frío utilizando dióxido de carbono como solvente supercrítico. Para el análisis se alimentó al extractor una mezcla modelo compuesta de 75% en peso de limoneno y 25% en peso de citral. Como se demostró en la sección 7.1, esta mezcla es representativa del aceite de limón crudo.

Las restricciones no lineales corresponden a las especificaciones del proceso dadas en la Tabla 7.14.

Tabla 7.14 Restricciones no lineales para el proceso de destemperación de aceite de limón.

Restricciones no lineales	límite inferior
pureza de citral en el refinado (libre de CO ₂) (% molar)	99.00
recuperación de citral (%)	95.00
pureza de limoneno en el extracto (libre de CO ₂) (% molar)	98.00
recuperación de limoneno (%)	85.00
dióxido de carbono en el vapor del separador (% molar)	99.97

(i) Extracción simple a contracorriente

Cuando este esquema de extracción fue aplicado a la desterpenación de aceite de naranja se obtuvieron bajas purzas y rendimientos. De igual manera, cuando la mezcla alimentada fue aquella representativa de aceite de limón, no fue posible cumplir con las restricciones de la Tabla 7.14. A efectos de estudiar las posibilidades de este simple esquema de extracción, el problema de optimización fue reformulado considerando máxima pureza de citral en el refinado como función objetivo, con los límites sobre las variables de optimización dados en la Tabla 7.15. Las condiciones operativas seleccionadas fueron de 93.22 bar y 343 K, con una relación S/F = 67 (base másica) y 15 etapas teóricas. Sin embargo, aún con la temperatura de extracción en su cota máxima, no fue posible cumplir con las especificaciones del proceso; sólo un 89% de pureza de citral (en base libre de solvente) con 66.5 % de recuperación pudo ser obtenida, junto con 89.7% y 97.4 % de pureza y recuperación de limoneno en el producto de tope, respectivamente. Cuando se incrementó el número de etapas de la columna (de 15 a 40) no se obtuvo cambio alguno. De igual manera, la implementación de un gradiente axial de temperaturas en el extractor (323 a 343 K) no introdujo mejoras significativas.

Tabla 7.15 Límites sobre las variables de optimización. Extracción sin reflujo externo.

Variable	límite inferior	límite superior
temperatura del extractor (K)	313	343
presión del extractor (bar)	50	95
solvente/alimentación (Kg/Kg)	60.00	150.

(ii) Extracción a contracorriente con reflujo externo

Cuando el extracto es enviado a un separador a menor presión, la temperatura desciende por efecto Joule-Thomson en la válvula de expansión y los solutos son expulsados de la fase liviana como resultado de una menor solubilidad (ver Figura 7.16). La corriente gaseosa a la salida del separador se recomprime y envía nuevamente al fondo del extractor, en tanto que parte de la corriente líquida se alimenta en la etapa superior de la columna como reflujo y el resto se obtiene como producto de tope. La extracción supercrítica con reflujo externo

permite obtener mayores recuperaciones y purezas, enviando hacia abajo en la columna los componentes más pesados que pudieran haber sido arrastrados por la corriente ascendente de solvente supercrítico.

El problema de optimización se resolvió con las variables de optimización y sus límites dados en la Tabla 7.16. La presión del separador se fijó en 45 bar. Debido a que en procesos supercríticos los mayores costos operativos están asociados al costo de regeneración del solvente (Brignole, 1985; Budich et al., 1999; Brunner, 2000), un mínimo valor de S/F (equivalente a mínimo costo operativo) se planteó como función objetivo. La Tabla 7.17 muestra los valores de las variables de optimización junto con recuperaciones y purezas de producto. En este caso, una columna de 20 etapas teóricas fue suficiente debido a que ninguna mejora posterior se logró con un mayor número de etapas.

Tabla 7.16 Límites sobre las variables de optimización. Extracción con reflujo externo.

Variable	límite inferior	límite superior
temperatura del extractor (K)	313	343
presión del extractor (bar)	50	95
relación de reflujo	0.40	0.90
temperatura del separador (K)	273	298
solvente/alimentación (Kg/Kg)	60.00	150.

Puede notarse que una mínima relación solvente/alimentación pudo ser obtenida trabajando a mayores presiones y menores temperaturas que en el caso anterior. No obstante, los costos asociados a la recompresión del solvente no sólo son afectados por el caudal a comprimir sino también por el salto de presiones necesario para llevar el solvente desde las condiciones del separador a aquellas del extractor (ver Figura 7.9). La magnitud relativa en que estas variables afectan la economía del proceso es estudiada en la próxima sección. La factibilidad

económica del proceso de desterpenación de aceites esenciales cítricos es determinada de un análisis de costos detallado basado en la producción nacional y en precios de mercado.

Tabla 7.17 Variables de optimización y principales variables del proceso
(f.o.: mínima relación solvente/alimentación)

Variable	Punto inicial	Óptimo
presión del extractor (bar)	85.00	94.58
temperatura del extractor (K)	333.00	337.01
temperatura del separador (K)	297.43	295.40
relación de reflujo (%)	49.00	54.93
relación solvente/alimentación (en masa)	135.00	117.47
citral en el refinado, libre de CO ₂ (%molar)	78.77	99.34
recuperación de citral (%)	94.67	95.00
limoneno en el producto de tope (%molar)	98.07	98.36
recuperación de limoneno (%)	78.38	87.77

7.4 Diseño óptimo de procesos supercríticos

El diseño de un proceso de desterpenación de aceite esencial de limón prensado en frío ha sido planteado en términos de un análisis detallado de costos. Una función objetivo de máximo beneficio fue propuesta para determinar las condiciones operativas óptimas de extracción y el diseño óptimo del ciclo de solvente. La factibilidad económica del proceso supercrítico se evaluó considerando precios actualizados de mercado para aceites esenciales producidos en Argentina.

Argentina es el primer productor mundial de limón y cuenta con la mayor capacidad del mundo para su procesamiento industrial (7000 tn/día), haciendo un aprovechamiento intensivo del fruto: producción de jugos concentrados y pulpa, aceite esencial de limón y cáscara deshidratada.

Con un crecimiento del 66.6% en la producción nacional de aceites esenciales desde 1990, Argentina cuenta actualmente con una alta participación en el mercado de aceites esenciales, abasteciendo el 50% del consumo mundial, y con exportaciones que muestran una tendencia ascendente en la presente década. Sin embargo, nuestro país exporta la mayor parte del aceite esencial de limón sin someterlo a desterpenación previa.

Teniendo en cuenta que el precio de mercado del aceite de limón producido por prensado en frío en Argentina es de USD 28 por kilogramo (Chemical Market Reporter, abril/01), en tanto que el precio de aceite de limón desterpenado es de USD 847 por kilogramo (TGSC, goodsent@execpc.com, abril/01), resulta extremadamente interesante analizar la factibilidad económica de un proceso supercrítico de extracción de terpenos de aceite de limón con CO₂ (Diaz et al., 2001).

En las secciones siguientes se aborda el diseño del ciclo de solvente en la producción de aceites esenciales desterpenados utilizando tecnología supercrítica. Costos fijos y costos operativos asociados al proceso de extracción y a las unidades de recuperación de solvente fueron determinados teniendo en cuenta el esquema óptimo de regeneración de solvente.

7.4.1 Trabajos previos

El tema de diseño de procesos supercríticos ha sido apenas apuntado en la literatura y no hemos encontrado trabajos que aborden la factibilidad económica de procesos supercríticos aplicados a la purificación de aceites esenciales.

Uno de los primeros intentos por evaluar la competitividad de los procesos supercríticos frente a técnicas convencionales de separación fueron realizados por Brignole (1985) y Brignole y col. (1987). En estos trabajos se investigaron potenciales reducciones de consumos energéticos asociados a la deshidratación de alcoholes empleando fluidos supercríticos. Utilizando el modelo termodinámico GC-EOS unido a subrutinas de simulación de procesos, se determinaron valores óptimos de la relación solvente/alimentación y condiciones de operación con el objetivo de minimizar costos operativos. En base a estos resultados los autores concluyeron que la extracción supercrítica es competitiva frente a las técnicas de separación convencionales.

Posteriormente, Cygnarowicz y Seider (1989) investigaron la deshidratación supercrítica de acetona, empleando el modelo termodinámico GC-EOS y el simulador SEPSIM (Andersen et al., 1987). El análisis del proceso incluyó tanto costos operativos como costos fijos, los que fueron calculados de correlaciones dadas en Ulrich (1984). Los autores concluyen que la extracción supercrítica dejó de ser competitiva respecto a la destilación convencional debido al alto costo de equipos de alta presión, los que tienen mayor impacto sobre la factibilidad económica del proceso cuando se trata de productos requeridos en grandes volúmenes de producción sumado a bajos valores de mercado, como es el caso de acetona y alcoholes. Lo contrario sucede cuando se procesan relativamente pequeñas cantidades de compuestos valiosos, como es el caso de la extracción supercrítica aplicada a la separación de β -caroteno de un sustrato sólido (Cygnarowicz et al., 1990), el que resultó económicamente viable.

En este trabajo analizaremos la economía del proceso de concentrado de aromas y sabores de aceites esenciales cítricos en base al precio de mercado del producto destemperado y los costos totales involucrados.

7.4.2 Optimización del diseño. El ciclo de solvente

La factibilidad económica de un proceso supercrítico es altamente afectada por las importantes cantidades de energía asociadas al ciclo de regeneración del solvente (Brunner, 2000).

Existen diferentes secuencias de operaciones para cambiar el estado y composición del solvente, dependiendo de las condiciones operativas del proceso principal, de la naturaleza del solvente y de la escala de las unidades del proceso. El solvente puede ser conducido ya sea por una bomba o por un compresor y consecuentemente, puede ser reciclado en estado líquido o supercrítico. Usualmente, menores costos fijos están asociados a bombas que a compresores, pero el ciclo en modo bomba requiere varios intercambiadores de calor y condensadores y energía térmica adicional, en tanto que el modo compresor necesita sólo un intercambiador de calor con bajos consumos de energía térmica, y más altos consumos de energía eléctrica. La determinación del ciclo óptimo de solvente constituye, por lo tanto, un importante problema de diseño en procesos supercríticos.

La Figura 7.17 muestra el esquema general del proceso de desterpenación junto con dos alternativas del sistema de recuperación de solvente (*I* y *II*). En la columna de extracción, el aceite esencial crudo es alimentado en la sexta etapa en contracorriente con dióxido de carbono supercrítico. Como producto de fondo del extractor se obtiene el aceite desterpenado. El solvente cargado de terpenos constituye el extracto, el que es enviado al separador para recuperar una corriente líquida que constituye el producto de tope y la corriente gaseosa de CO₂ que se reenvía al extractor previo acondicionamiento. La separación se logra disminuyendo la solubilidad de solutos en el solvente reduciendo la presión en una válvula de expansión o alternativamente, disminuyendo la temperatura a presión constante. Sin embargo, en este último caso, las especificaciones de pureza de solvente para su reutilización no puede ser lograda.

A la salida del separador, el solvente es reciclado al extractor. En modo compresor, el dióxido de carbono es comprimido (C1) a la presión de extracción y luego enfriado a la temperatura de extracción (HE1), mientras que en modo bomba, el solvente recuperado es condensado (HE2), bombeado (P1) y calentado (HE3) a la presión y temperatura de extracción, respectivamente.

El análisis de optimización se realizó con la función objetivo de máxima ganancia neta cumpliendo con las especificaciones de recuperación y pureza de producto. Los costos de los equipos fueron estimados a partir de correlaciones obtenidas de datos gráficos dados en Ulrich et al. (1984), en los que se dan costos de equipos básicos de procesos como una función de los tamaños de las unidades y condiciones operativas.

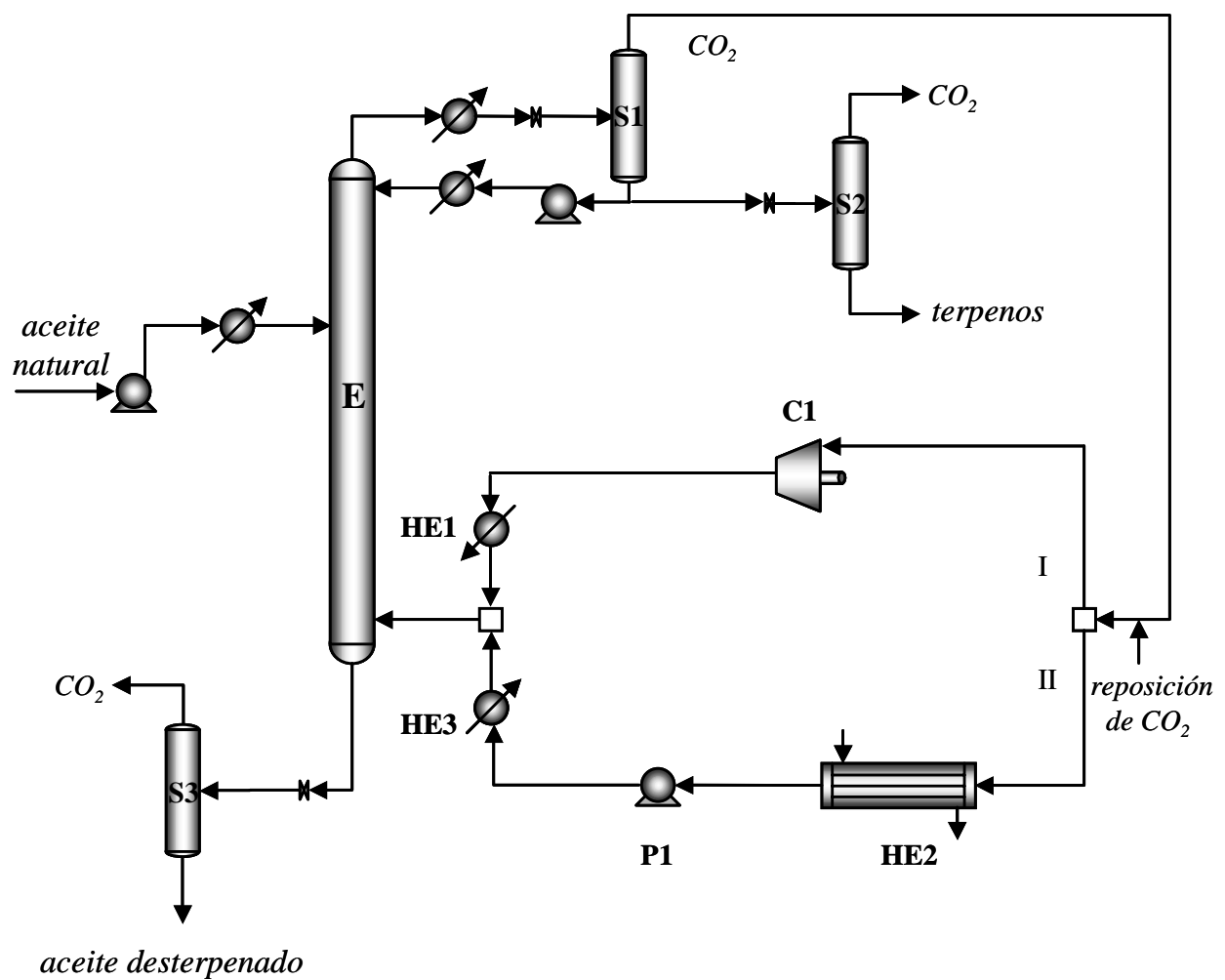


Figura 7.17
Esquema de desterpenación supercrítica con las alternativas I y II para el ciclo de solvente.

Las variables de mayor impacto sobre los costos y el rendimiento y pureza del proceso son temperatura y presión de extracción, presión del separador, número de etapas de la columna de extracción y relación solvente/alimentación. El número de etapas del extractor fue fijado y la rutina de optimización fue usada para determinar los mejores valores de las variables restantes.

7.4.3 *Modelo de optimización*

El problema de determinación del esquema óptimo del ciclo de solvente y condiciones operativas óptimas para la destemperación supercrítica de aceite de limón ha sido formulado como el siguiente modelo de Programación No Lineal (NLP):

$$\begin{aligned} & \text{Max } f(x) \\ & x \\ & \text{s.t.} \\ & h(x) = 0 \\ & c(x) = 0 \\ & g(x) \leq 0 \\ & x \in \mathcal{R}^n, x_L \leq x \leq x_U, \end{aligned}$$

donde el vector x corresponde a variables de optimización continuas –presión de extracción, presión del separador, caudal de solvente y relación de reflujo. Las restricciones de igualdad, h , representan el modelo matemático del proceso resuelto en un simulador secuencial de procesos que incluye un extractor multietapas a alta presión (Brignole et al., 1987) y un flash multifásico (Michelsen, 1982), integrado con el modelo termodinámico GC-EOS. Restricciones de igualdad adicionales, c , corresponden al reciclo de reflujo, el que ha sido tratado como un subproblema de optimización no lineal resuelto con la estrategia de *camino no-factible* (Biegler, 1985). Las restricciones de desigualdad, g , incluyen especificaciones de pureza y recuperación de productos, pureza de solvente y límites operativos. En base a resultados previos, especificaciones de proceso más estrictas fueron requeridas (Tabla 7.18) conservando los límites operativos en aquellos dados en la Tabla 7.16.

Tabla 7.18 Restricciones no lineales para el proceso de desterpenación de aceite de limón.

Restricciones no lineales	límite inferior
pureza de aceite desterpenado (libre de CO ₂) (% molar)	99.98
recuperación de aceite desterpenado (%)	96.00
recuperación de terpenos (%)	98.00
Dióxido de carbono en el vapor del separador (% molar)	99.98

7.4.4 *Discusión y resultados*

Esquemas óptimos de recuperación de solvente para la desterpenación de aceite crudo de limón han sido determinados para extracción supercrítica con dióxido de carbono, junto con condiciones operativas óptimas.

La planta procesa 20 Kg/h de aceite de limón, compuesto de 75% de limoneno y 25% de citral (en base másica), una mezcla que representa aproximadamente el aceite natural de limón.

La función objetivo fue maximizar la ganancia neta, calculada como:

$$\begin{aligned}
 \text{Ganancia neta} = & (\text{Precio} * \text{Producción})_{\text{aceite desterpenado}} \\
 & - (\text{Precio} * \text{Consumo})_{\text{aceite crudo}} \\
 & - \text{Costos Operativos} \\
 & - \text{Costos de Capital}
 \end{aligned}$$

Los costos operativos incluyen costos de compresión de solvente y corrientes de entrada a la columna, precalentamiento de la corriente de alimentación, extracto y reflujo y costos asociados al agregado o remoción de calor en los intercambiadores .

Los costos de capital contemplan los costos de los equipos asociados a las distintas alternativas de regeneración de solvente.

Costos de materia prima y productos

Se consideraron los siguientes precios de mercado de materia prima:

- aceite de limón natural (lemon oil, Argentina): 28 \$/Kg (Chemical Market Reporter, abril/01)

y de productos:

- aceite de limón desterpenado: 847 \$/Kg (TGSC, goodsent@execpc.com, abril/01)

Si bien la corriente terpénica obtenida como extracto constituye un subproducto del proceso de desterpenación de aceites cítricos, su precio de mercado es relativamente bajo (precio de limoneno: 1.44 \$/Kg, Chemical Market Reporter, abril/01) y por lo tanto, no fue considerada en el cálculo de la ganancia neta.

Costos operativos

Un ciclo de refrigeración con propano ha sido considerado para condensar dióxido de carbono en el modo bomba (*II*). Posteriormente el solvente líquido es calentado a la temperatura del extractor (intercambiador HE3) utilizando vapor a baja presión. Cuando el modo compresor (*I*) es elegido para reciclar el solvente, el dióxido de carbono es enfriado con agua de refrigeración en el intercambiador de calor HE1.

Por otro lado, el proceso requiere motores eléctricos como conductores de bombas y compresores.

Los costos asociados a servicios son dados en la Tabla 7.19. Los coeficientes de costos (\$/KW) fueron calculados considerando que la planta opera 8000 hs. al año.

Tabla 7.19 Costos de servicios y coeficientes anualizados (planta operando 8000 hs/año)

<i>Servicios</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Costos</i>	<i>Coef. (\$/KW)</i>
agua de enfriamiento	$T_{ent}=293.15\text{ K}$; $T_{sal}=306.15\text{ K}$; $\Delta h_{vap}=54.35\text{ KJ/Kg}$	0.017\$/tn	9.0
vapor	vapor a baja presión (3 bar); 407.15 K; $\Delta h_{cond.}=2162\text{ KJ/Kg}$	4 \$/tn	53.3
costo de electricidad	-	0.068 \$/KWh	544.0
costo de refrigeración	$T_{ref}=268\text{ K}$; función de la potencia de refrigeración (P_r)	-	2680.0 (si $P_r < 600\text{ KW}$)

Costos fijos

Dado que los aceites cítricos son corrosivos, todas las unidades del proceso fueron consideradas de acero inoxidable (ss316).

Se utilizaron intercambiadores de tubo y coraza para calentar o enfriar corrientes a la entrada del extractor y para condensar dióxido de carbono cuando el solvente es reciclado en estado líquido. En todos los casos se seleccionaron bombas de diafragma considerando eficiencias del 40%. Se utilizó un compresor centrífugo con una eficiencia del 75%. Los costos asociados a intercambiadores, compresores y bombas han sido obtenidos de Ulrich (1984).

Los costos de los recipientes a alta presión del extractor y del separador se estimaron en base a curvas dadas en el Manual del Institut Français du Pétrole (IFP, 1981), puesto que cuando fueron considerados de Ulrich (1984), los mismos resultaron altamente sobredimensionados, principalmente por correcciones debidas a alta presión. Alternativamente, fueron también estimados de Peters y Timmerhaus (1968) y en este caso los resultados son muy similares a los del IFP. Las correlaciones de costos utilizadas se encuentran al final de capítulo.

Los costos asociados al ciclo de refrigeración con propano para condensar dióxido de carbono en modo bomba, fueron igualmente estimados del Manual IFP.

El costo básico de capital se multiplicó en todos los casos por el factor 1.8 para tener en cuenta contingencias y cargas, por el factor 1.3 que considera un 30% adicional para plantas nuevas. Los costos fueron anualizados considerando que la planta opera 8000 hs/año y actualizados en base al índice de costos del año 2000 (ICE=394.1), publicado en *Chemical Engineering* (May 2001). La amortización de la planta se estimó en 3 años. Los costos indirectos utilizados se detallan en la Tabla 7.20.

En la Tabla 7.21 se dan los resultados obtenidos cuando el problema NLP es resuelto considerando los dos sistemas alternativos de recuperación de solvente. Las condiciones operativas óptimas son prácticamente las mismas cuando se recicla el solvente líquido o en estado supercrítico, lo que indica que las restricciones de pureza y recuperación de productos son determinantes para las condiciones de operación del extractor y separador.

Por otro lado, dado que los caudales máximos que salen del extractor como función de las condiciones del proceso determinan el mínimo diámetro necesario para una cierta alimentación, los volúmenes y costos asociados al extractor y separador son independientes

del modo de regeneración de solvente. Sin embargo, los costos totales y la ganancia neta reportados en la Tabla 7.21 indican la conveniencia de reciclar CO₂ en modo compresor.

Tabla 7.20 Costos indirectos como función del capital fijo base

Costos indirectos	Porcentajes del capital fijo base
Mantenimiento	6
Cargas operativas suplementarias	1
Tasas y seguros	2
Depreciación	33
General	5
<u>Total</u>	<u>47</u>

La relación solvente/alimentación es levemente superior a aquella obtenida en la sección anterior (Tabla 7.17) debido a que en este caso exigimos mayores purezas y recuperaciones. Por estar asociado a los costos de compresión del solvente, la relación S/F controla los costos operativos, de modo que minimizar dicha relación es una función objetivo válida en procesos supercríticos.

Los resultados de la optimización muestran que en ambos casos los costos operativos son muy bajos cuando se los compara a los costos de capital. Según Sovova y col. (1994), los costos son comparables si el proceso es llevado a cabo en condiciones óptimas y para un volumen de extracción suficiente. La ventaja de los procesos supercríticos aumenta cuando se trata de la producción de compuestos de alto valor agregado, como es el caso de los aceites esenciales libres de terpenos, y aún más si se tienen en cuenta restricciones ambientales.

La última fila de la Tabla 7.21 contiene el *precio de indiferencia* del aceite desterpenado, es decir, el precio necesario para cubrir los costos totales de producción, con un margen nulo de ganancia. Resulta sumamente interesante la diferencia entre el precio de indiferencia y el precio actual del producto en el mercado internacional (847 \$/Kg).

Tabla 7.21 Variables de optimización y costos mínimos asociados a la extracción de terpenos en contracorriente con reflujo para dos ciclos de solvente alternativos.

Variable	NLP Óptimo	
	modo compresor	modo bomba
presión de extracción (bar)	95.00	95.02
temperatura de extracción (K)	333.14	333.00
presión del separador ^a (bar)	44.60	44.60
temperatura del separador (K)	288.03	287.82
relación de reflujo (%)	58.58	58.68
relación solvente / alimentación (masa)	125.31	125.40
citral en el refinado, libre de CO ₂ (%molar)	99.98	99.98
recuperación de citral (%)	96.03	96.03
limoneno en el producto de tope (%molar)	98.72	98.72
recuperación de limoneno (%)	91.54	91.66
CO ₂ en el vapor del separador (% molar)	99.98	99.98
Extractor		
volumen (m ³)	0.42	0.42
costo (\$/Kg prod.)	0.88	0.88
Separador		
volumen (m ³)	0.03	0.03
costo (\$/Kg prod.)	4e-2	4e-2
Intercambiadores de calor		
Area (m ²)	4.94	7.34
costo (\$/Kg prod.)	0.69	0.88
Condensador		
Area (m ²)	-	6.10
costo (\$/Kg prod.)	-	0.69
Bombas		
consumo (KW)	0.13	8.89
costo (\$/Kg prod.)	1.54	7.49
Compresor		
consumo (KW)	30.00	-
costo (\$/Kg prod.)	4.94	-
Costos de capital (\$/Kg prod.)	8.09	9.98
Costos de materia prima (\$/Kg prod.)	116.5	116.5
Costos operativos (\$/Kg prod.)		
agua de enfriamiento	8e-3	-
vapor de calentamiento	2e-3	0.21
electricidad	0.61	0.18
refrigeración	-	3.03
Inversión de capital (\$)	664 000	820 000
Ganancia		
(\$/Kg prod.)	721.80	717.10
Precio de indiferencia (\$/Kg prod.)	125.21	129.90

^afija

La Figura 7.18 compara en un diagrama TS los consumos energéticos del ciclo de solvente en modo compresor y en modo bomba, para las condiciones óptimas del proceso. Las áreas rayadas muestran claramente que el óptimo NLP corresponde al ciclo de recuperación de solvente en modo compresión. Esta conclusión es avalada por otros autores, que aseguran que el modo compresor es la mejor opción cuando el proceso supercrítico transcurre en la región de presiones inferiores a 300 bar (Brunner, 1994).

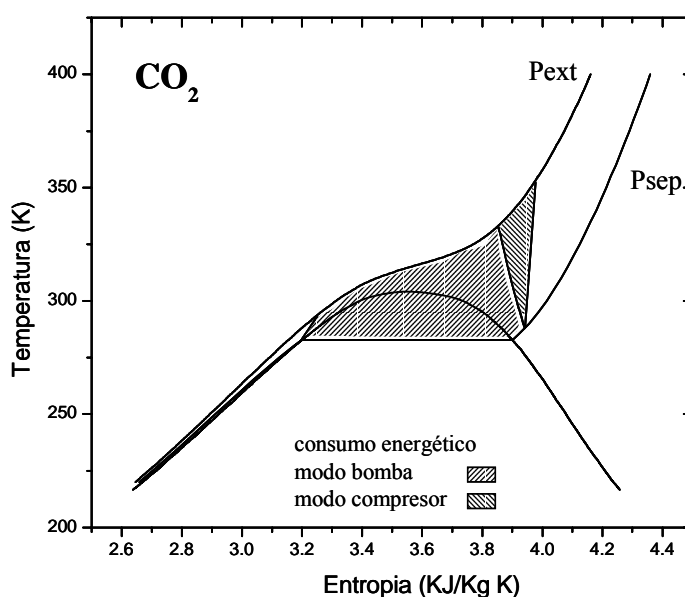


Figura 7.18
Diagrama T-S para el reciclo de solvente.

7.5 Conclusiones

La desterepenación de aceites esenciales con dióxido de carbono supercrítico ha sido estudiada experimentalmente por distintos autores. Sin embargo, el problema de optimización y diseño de procesos con modelos termodinámicos confiables y técnicas de programación no ha sido aún tratado. El uso de estas técnicas es particularmente ventajoso cuando se diseñan procesos supercríticos debido a la cantidad de variables a optimizar y a los altos costos asociados a la construcción y operación de plantas piloto.

En este capítulo se analizó la concentración de aromas y sabores de aceites cítricos utilizando tecnología supercrítica. El modelado de aceite de naranja y aceite de limón se realizó

utilizando componentes claves representativos del comportamiento de la mezcla real. El comportamiento termodinámico de aceites cítricos con dióxido de carbono fue modelado con la ecuación de estado GC-EOS y contrastado con datos experimentales de equilibrio de fases. Condiciones operativas óptimas fueron determinadas utilizando funciones objetivo alternativas. Finalmente, el problema se formuló como uno de diseño de procesos y un completo análisis de costos fue planteado con vistas a determinar la factibilidad económica de una planta a escala real para desterpenación de aceite de limón producido en Argentina. Los resultados preliminares son alentadores, altas purzas de productos y amplios rangos de ganancias obtenidos a partir de tecnología limpia, conjuntamente con un mercado de consumo de aceites desterpenados en continuo crecimiento, avalan un estudio posterior para determinar la posible implementación de este proceso no-convencional.

Apéndice

Correlaciones de Costos de Equipos

a) Compresores (Ulrich, 1984)

El costo instalado de compresores en función de la potencia en el eje, W_s (KW), fue estimado como:

- compresores centrífugos: $C_{compr} = ICE / 394.1 * (-34800.29 + 7712.9 * W_s^{0.86173})$
- compresores alternativos: $C_{compr} = ICE / 394.1 * (-40309.51 + 7959.76 * W_s^{0.86173})$

b) Bombas (Ulrich, 1984)

El costo instalado de la bomba de CO₂ fue calculado en función de la potencia en el eje, W_s (KW), como:

$$C_{bomba} = ICE / 394.1 * (8511.87 + 49279.3 * W_s^{0.468})$$

c) Intercambiadores para CO₂ (Ulrich, 1984)

El costo instalado de intercambiadores es dado en función del área de intercambio de calor, A (m²):

$$C_{intercamb} = ICE / 394.1 * (8484.39 + 2574.28 * A^{0.67613})$$

d) Extractor y Separador (Manual del Institut Français du Pétrole, 1981)

El costo del extractor y del separador fueron estimados en base a las siguientes expresiones:

$$C_{carcaza} = 1.15 * (ICE / 182.1 * (cp * fm * fe + C_{acces}) + C_{relleno}) * fp$$

$$\text{con: } cp = \text{Peso} * (2 - \log D)$$

donde cp es el costo de la carcaza para espesores menores a 8 mm; fm : factor de corrección por material (2.9 para ss316), fe : factor de corrección por espesor, fp : factor de corrección por presión, C_{acces} : es el costo de accesorios (toberas, plataformas, etc.), $C_{relleno}$ es el costo actualizado del relleno, el factor 1.15 incluye costos de instalación y el factor 182.1 es el índice de costos promedio para 1975.

El costo del relleno del extractor $C_{relleno}$ fue calculado de curvas del fabricante (Sulzer Chemtech USA Inc., April 2001)

El peso total [Kg] de la carcaza (acero al carbono) puede obtenerse como:

$\text{Peso} = Pe * \pi * D * (H + 0.5 * D) * e$, con H: altura del recipiente [m] y Pe : peso específico de acero al carbono (8750 Kg/m³) y el espesor [m] de paredes de vasijas sometidas a presión:

$e = p * D / 200 * (t - 0.6 * p) + 0.008$, donde D: diámetro del recipiente [m], p: presión [bar] y t: máximo stress de pared permitido [bar]

El diámetro del extractor se computó a partir de la ecuación de continuidad, considerando el 80% de la velocidad del punto de inundación:

$$D = \frac{4 * V_{\max} * M_g}{\pi * \rho_g * 0.8 * u_{s,g}}$$
, donde V_{\max} es el máximo caudal molar de vapor en la torre y

M_g el peso molecular del gas.

La velocidad del punto de inundación de la columna se calculó con la correlación de Souders-Brown:

$$u_{s,g} = K_{SB} * \left(\frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_g} \right)^{0.5}$$
, con K_{SB} : constante de Souders-Brown (asumida 0.08 m/s) y

ρ_l y ρ_v son las densidades de líquido y vapor en el tope de la columna, respectivamente.

La altura de la columna de extracción se estimó como:

$H = N_t / N_m$, con N_t : número de etapas teóricas por metro (hallada en base a curvas del fabricante del relleno de la columna) y N_m : número de etapas teóricas calculado por el programa de optimización.

Para el extractor se seleccionó un relleno estructurado Sulzer (Mellapack 250.y) de acero inoxidable 316, que admite presiones de hasta 150 bar con bajas caídas de presión (0.2 mbar/m a un 70-80% del punto de inundación).

Para el separador flash se seleccionó un tanque vertical cuyo diámetro se calculó de la expresión:

$$D = \frac{4 * V_{\max} M_g}{\pi * \rho_g * u_{s,g}}$$

con la velocidad superficial estimada como:

$$u_{s,g} = 0.064 * \left(\frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_g} \right)^{0.5}, \text{ y } \rho_l \text{ y } \rho_v \text{ son las densidades de líquido y vapor de las}$$

corrientes a la salida del separador, respectivamente.

La altura se seleccionó como en Ulrich (1984): $H = 5 * D$.

Tanto el diámetro como la altura del separador fueron sobredimensionados un 40% para absorber posibles aumentos en los caudales de solvente.

Parámetros de la GC-EOS

Tabla A1. Parámetros originales de la GC-EOS (Skjold-Jørgensen, 1988)	_____ A.2
<i>Parámetros de grupo puro</i>	_____ A.2
<i>Parámetros de interacción: K_{ij}</i>	_____ A.4
<i>Dependencia de los parámetros de interacción con la temperatura: K'_{ij}</i>	_____ A.7
<i>Parámetros de no aleatoriedad: α_{ij} y α_{ji}</i>	_____ A.9
Tabla A2. Extensión de la tabla de parámetros (Pusch y Schmelzer, 1993)	_____ A.13
<i>Parámetros de grupo puro</i>	_____ A.13
<i>Parámetros de interacción binaria</i>	_____ A.13
Tabla A3. Revisión de la tabla de parámetros (Bamberger et al., 1994)	_____ A.16
<i>Parámetros de grupo puro</i>	_____ A.16
<i>Parámetros de interacción binaria</i>	_____ A.16
Tabla A4. Revisión y extensión de la tabla de parámetros (Espinosa et al., 2000d)	_____ A.17
<i>Parámetros de grupo puro</i>	_____ A.17
<i>Parámetros de interacción binaria</i>	_____ A.17
Tabla A5. Referencias de datos experimentales de equilibrio de fases usados en la regresión de los parámetros mostrados en la Tabla A4.	_____ A.20

Tabla A1. Parámetros originales de la GC-EOS (*Skjold-Jørgensen, 1988*)

Parámetros de grupo puro

<i>Grupo</i>	<i>Nº I^a</i>	<i>T (K)</i>	<i>q</i>	<i>g^{*b}</i>	<i>g'</i>	<i>g''</i>
CH ₃	1	600	0.848	316910	-0.9274	0.0000
CH ₂	2	600	0.54	356080	-0.8755	0.0000
CH	3	600	0.228	356080	-0.8755	0.0000
CH ₃ (B)	4	600	0.7891	316910	-0.9274	0.0000
CH ₂ (B)	5	600	0.502	356080	-0.8755	0.0000
CH (B)	6	600	0.212	356080	-0.8755	0.0000
WS-CH ₃	7	600	0.848	316910	-0.9274	0.0000
WS-CH ₂	8	600	0.54	356080	-0.8755	0.0000
WS-CH	9	600	0.228	356080	-0.8755	0.0000
WS-CH ₃ (B)	10	600	0.7891	316910	-0.9274	0.0000
WS-CH ₂ (B)	11	600	0.502	356080	-0.8755	0.0000
WS-CH (B)	12	600	0.212	356080	-0.8755	0.0000
CY-CH ₂	13	600	0.54	466550	-0.6062	0.0000
CY-CH	14	600	0.228	466550	-0.6062	0.0000
ACH	15	600	0.4	723210	-0.606	0.0000
AC	16	600	0.285	723210	-0.606	0.0000
ACCH ₃	17	600	0.968	506290	-0.8013	0.0000
ACCH ₂	18	600	0.66	506290	-0.8013	0.0000
CH ₃ OH	19	512.6	1.432	1109600	-0.9474	0.0000
CH ₂ OH	20	512.6	1.124	1207500	-0.6441	0.0000
CHOH	21	512.6	0.9076	1207500	-0.6441	0.0000
COH	22	512.6	0.7138	1207500	-0.6441	0.0000
CH ₃ CO	23	600	1.488	888410	-0.7018	0.0000
CH ₂ CO	24	600	1.18	888410	-0.7018	0.0000
H ₂ O	25	647.3	0.866	1697000	-0.6707	0.0000
H ₂	26	33.2	0.5705	179460	-0.0843	0.1351
N ₂	27	126.2	0.985	330360	-0.19103	-0.0806
CO	28	132.9	1.06	309610	-0.12882	-0.1074
O ₂	29	154.6	0.955	353780	-0.275	0.0000
CH ₄	30	190.6	1.16	402440	-0.2762	0.0221
C ₂ H ₄	31	282.4	1.485	486510	-0.3724	0.0000
CO ₂	32	304.2	1.261	531890	-0.578	0.0000
C ₂ H ₆	33	305.4	1.696	452560	-0.3758	0.0000
C ₃ H ₈	34	369.8	2.236	436890	-0.463	0.0000
H ₂ S	35	373.2	1.163	780070	-0.3946	0.0000

^a número identificador; ^b cm³ atm mol / (segmentos de área de superficie)²

Referencias para la Tabla A1:

B: grupos unidos a un carbono cuaternario (por ej.: neopentano = 4 CH₃(B), alcohol terbutílico = 1 COH + 3 CH₃(B)).

WS: grupos parafínicos solubles en agua (por ej.: 2-butanol = 1 CHOH + 1 WS CH + 1 WS CH₃).

CY: grupos cíclicos (por ej.: ciclohexano = 6 CYCH).

AC: grupos aromáticos (por ej.: tolueno = 5 ACH + 1 ACCH₃).

T*(K): temperatura de referencia.

q: número de segmentos de superficie/mol.

g*, g', g'': parámetros de energía atractiva entre segmentos por unidad de área de superficie.

g*: coeficiente del término independiente,

g': coeficiente del término de dependencia lineal con la temperatura,

g'': coeficiente del término de la dependencia logarítmica con la temperatura.

Parámetros de interacción: K_{ij}

(Cada fila contiene los parámetros de interacción entre los grupos que figuran en la celda de la derecha, por ej. 1-(1-8) son los K_{ij} entre el grupo 1 y los grupos 1 a 8)

1	1	1	1	1	1	1	1	1-(1-8)
1	1	1	1	1	1	1.041	1.041	1-(9-16)
0.9752	0.9752	0.8106	0.7147	0.7147	0.7147	0.8337	0.8337	1-(17-24)
0.56	10.629	1.040	0.958	0.9072	0.9977	0.9771	0.8918	1-(25-32)
0.9868	1	0.9197						1-(33-35)
1	1	1	1	1	1	1	1	2-(2-9)
1	1	1	1	1	1.041	1.041	0.9752	2-(10-17)
0.9752	0.8106	0.682	0.682	0.682	0.8337	0.8337	0.56	2-(18-25)
1.216	1.040	0.9581	0.9072	0.9404	0.9771	0.8136	0.9868	2-(26-33)
1	0.9197							2-(34-35)
1	1	1	1	1	1	1	1	3-(3-10)
1	1	1	1	1.041	1.041	0.9752	0.9752	3-(11-18)
0.8106	0.682	0.682	0.682	0.8337	0.8337	0.56	1.216	3-(19-26)
1.040	0.9581	0.9072	0.9404	0.9771	0.8136	0.9868	1	3-(27-34)
0.9197								3-35
1	1	1	1	1	1	1	1	4-(4-11)
1	1	1	1.041	1.041	0.9752	0.9752	0.8106	4-(12-19)
0.7147	0.7147	0.7147	0.8337	0.8337	0.56	10.629	0.9005	4-(20-27)
0.958	0.9072	0.9977	0.9771	0.8918	0.9868	1	0.9197	4-(28-35)
1	1	1	1	1	1	1	1	5-(5-12)
1	1	1.041	1.041	0.9752	0.9752	0.8106	0.682	5-(13-20)
0.682	0.682	0.8337	0.8337	0.56	1.216	0.9005	0.9581	5-(21-28)
0.9072	0.9404	0.9771	0.8136	0.9868	1	0.9197		5-(29-35)
1	1	1	1	1	1	1	1	6-(6-13)
1	1.041	1.041	0.9752	0.9752	0.8106	0.682	0.682	6-(14-21)
0.682	0.8337	0.8337	0.56	1.216	0.9005	0.9581	0.9072	6-(22-29)
0.9404	0.9771	0.8136	0.9868	1	0.9197			6-(30-35)
1	1	1	1	1	1	1	1	7-(7-14)
1.041	1.041	0.9752	0.9752	0.8106	0.7147	0.7147	0.7147	7-(15-22)
0.8337	0.8337	0.56	10.629	1.040	0.958	0.9072	0.9977	7-(23-30)
0.9771	0.8918	0.9868	1	0.9197				7-(31-35)
1	1	1	1	1	1	1	1.041	8-(8-15)
1.041	0.9752	0.9752	0.8106	0.682	0.682	0.682	0.8337	8-(16-23)
0.8337	0.56	1.216	1.040	0.9581	0.9072	0.9404	0.9771	8-(24-31)
0.8136	0.9868	1	0.9197					8-(32-35)
1	1	1	1	1	1	1.041	1.041	9-(9-16)

0.9752	0.9752	0.8106	0.682	0.682	0.682	0.8337	0.8337	9-(17-24)
0.56	1.216	1.040	0.9581	0.9072	0.9404	0.9771	0.8136	9-(25-32)
0.9868	1	0.9197						9-(33-35)
1	1	1	1	1	1.041	1.041	0.9752	10-(10-17)
0.9752	0.8106	0.7147	0.7147	0.7147	0.8337	0.8337	0.56	10-(18-25)
10.629	0.9005	0.958	0.9072	0.9977	0.9771	0.8918	0.9868	10-(26-33)
1	0.9197							10-(34-35)
1	1	1	1	1.041	1.041	0.9752	0.9752	11-(11-18)
0.8106	0.682	0.682	0.682	0.8337	0.8337	0.56	1.216	11-(19-26)
0.9005	0.9581	0.9072	0.9404	0.9771	0.8136	0.9868	1	11-(27-34)
0.9197								11-35
1	1	1	1.041	1.041	0.9752	0.9752	0.8106	12-(12-19)
0.682	0.682	0.682	0.8337	0.8337	0.56	1.216	0.9005	12-(20-27)
0.9581	0.9072	0.9404	0.9771	0.8136	0.9868	1	0.9197	12-(28-35)
1	1	0.9802	0.9802	0.9944	0.9944	0.7775	0.7355	13-(13-20)
0.7216	0.719	0.8696	0.8696	0.6052	1.200	1.021	0.958	13-(21-28)
0.9072	1.020	0.981	0.9284	0.9869	0.9907	0.8716		13-(29-35)
1	0.9802	0.9802	0.9944	0.9944	0.7775	0.7355	0.7216	14-(14-21)
0.719	0.8696	0.8696	0.6052	1.200	1.021	0.958	0.9072	14-(22-29)
1.020	0.981	0.9284	0.9869	0.9907	0.8716			14-(30-35)
1	1	1.007	1.007	0.8608	0.8263	0.8263	0.8263	15-(15-22)
0.9246	0.9246	0.6921	1.243	1.071	0.953	0.9406	1.008	15-(23-30)
1.019	1.074	0.9937	0.9905	1.005				15-(31-35)
1	1.007	1.007	0.8608	0.8263	0.8263	0.8263	0.9246	16-(16-23)
0.9246	0.6921	1.243	1.071	0.953	0.9406	1.008	1.019	16-(24-31)
1.074	0.9937	0.9905	1.005					16-(32-35)
1	1	0.7938	0.7741	0.7741	0.7741	0.8885	0.8885	17-(17-24)
0.6959	1.169	1.071	0.953	0.8226	0.9417	1.019	0.891	17-(25-32)
0.9047	0.973	0.915						17-(33-35)
1	0.7938	0.7741	0.7741	0.7741	0.8885	0.8885	0.6959	18-(18-25)
1.169	1.071	0.953	0.8226	0.9417	1.019	0.891	0.9047	18-(26-33)
0.973	0.915							18-(24-35)
1	1.016	1.016	1.085	0.9591	0.9591	1.042	1.435	19-(19-26)
1.011	0.9733	0.955	0.8922	0.9545	0.9453	0.883	0.8495	19-(27-34)
0.91								19-35
1	1	1	1.004	0.9534	0.9493	2.600	1.175	20-(20-27)
1.135	1.172	1.137	0.9553	0.9855	0.7394	0.8	1.014	20-(28-35)
1	1	1.004	0.9534	0.9493	2.600	1.175	1.135	21-(21-28)

Dependencia de los parámetros de interacción con la temperatura: K'_{ij}

(Cada fila contiene los K'_{ij} entre los grupos que figuran en la celda de la derecha, por ej. 1-(1-8) son los K'_{ij} entre el grupo 1 y los grupos 1 a 8)

0	0	0	0	0	0	0	0	1-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0.0944	0.0944	1-(9-16)
0	0	0	0	0	0	0.084	0.084	1-(17-24)
0	0	0	-0.2525	0.1544	-0.0607	0	0	1-(25-32)
0	0	0						1-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	2-(2-9)
0	0	0	0	0	0.0944	0.0944	0	2-(10-17)
0	0	0	0	0	0.084	0.084	0	2-(18-25)
0	0	-0.2525	0.1544	0.0555	0	0	0	2-(26-33)
0	0	0	0	0	0	0	0	2-(34-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	3-(3-10)
0	0	0	0	0.0944	0.0944	0	0	3-(11-18)
0	0	0	0	0.084	0.084	0	0	3-(19-26)
0	-0.2525	0.1544	0.0555	0	0	0	0	3-(27-34)
0								3-35
0	0	0	0	0	0	0	0	4-(4-11)
0	0	0	0.0944	0.0944	0	0	0	4-(12-19)
0	0	0	0.084	0.084	0	0	-0.25	4-(20-27)
-0.2525	0.1544	-0.0607	0	0	0	0	0	4-(28-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	5-(5-12)
0	0	0.0944	0.0944	0	0	0	0	5-(13-20)
0	0	0.084	0.084	0	0	-0.25	-0.2525	5-(21-28)
0.1544	0.0555	0	0	0	0	0		5-(29-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	6-(6-13)
0	0.0944	0.0944	0	0	0	0	0	6-(14-21)
0	0.084	0.084	0	0	-0.25	-0.2525	0.1544	6-(22-29)
0.0555	0	0	0	0	0			6-(30-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	7-(7-14)
0.0944	0.0944	0	0	0	0	0	0	7-(15-22)
0.084	0.084	0	0	0	-0.2525	0.1544	-0.0607	7-(23-30)
0	0	0	0	0				7-(31-35)
0	0	0	0	0	0	0	0.0944	8-(8-15)
0.0944	0	0	0	0	0	0	0.084	8-(16-23)
0.084	0	0	0	-0.2525	0.1544	0.0555	0	8-(24-31)
0	0	0	0					8-(32-35)
0	0	0	0	0	0	0.0944	0.0944	9-(9-16)
0	0	0	0	0	0	0.084	0.084	9-(17-24)
0	0	0	-0.2525	0.1544	0.0555	0	0	9-(25-32)
0	0	0						9-(33-35)
0	0	0	0	0	0.0944	0.0944	0	10-(10-17)
0	0	0	0	0	0.084	0.084	0	10-(18-25)
0	-0.25	-0.2525	0.1544	-0.0607	0	0	0	10-(26-33)
0	0							10-(34-35)
0	0	0	0	0.0944	0.0944	0	0	11-(11-18)
0	0	0	0	0.084	0.084	0	0	11-(19-26)
-0.25	-0.2525	0.1544	0.0555	0	0	0	0	11-(27-34)

Parámetros de no aleatoriedad: α_{ij} y α_{ji}

(Cada fila contiene los α_{ij} entre los grupos que figuran en la celda de la derecha, por ej. 1-(1-8) son los α_{ij} entre el grupo 1 y los grupos 1 a 8)

0	0	0	0	0	0	0	0	1-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0.3915	0.3915	1-(9-16)
0	0	0.8365	1.471	1.471	1.471	0.8544	0.8544	1-(17-24)
0.4951	-1	-2.889	-2.889	0	0	0	3.369	1-(25-32)
0	0	0.5279						1-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	2-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0.3915	0.3915	2-(9-16)
0	0	0.5324	1.471	1.471	1.471	0.8544	0.8544	2-(17-24)
0.4951	-1	-2.889	-2.889	0	0	0	3.369	2-(25-32)
0	0	0.5279						2-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	3-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0.3915	0.3915	3-(9-16)
		0.5324	1.471	1.471	1.471	0.8544	0.8544	3-(17-24)
0.4951	-1	-2.889	-2.889	0	0	0	3.369	3-(25-32)
0	0	0.5279						3-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	4-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0.3915	0.3915	4-(9-16)
0	0	0.8365	1.471	1.471	1.471	0.8544	0.8544	4-(17-24)
0.4951	-1	-2.889	-2.889	0	0	0	3.369	4-(25-32)
0	0	0.5279						4-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	5-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0.3915	0.3915	5-(9-16)
0	0	0.5324	1.471	1.471	1.471	0.8544	0.8544	5-(17-24)
0.4951	-1	-2.889	-2.889	0	0	0	3.369	5-(25-32)
0	0	0.5279						5-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	6-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0.3915	0.3915	6-(9-16)
0	0	0.5324	1.471	1.471	1.471	0.8544	0.8544	6-(17-24)
0.4951	-1	-2.889	-2.889	0	0	0	3.369	6-(25-32)
0	0	0.5279						6-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	7-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0.3915	0.3915	7-(9-16)
0	0	0.8365	1.471	1.471	1.471	0.8544	0.8544	7-(17-24)
1.229	-1	-2.889	-2.889	0	0	0	3.369	7-(25-32)
0	0	0.5279						7-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	8-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0.3915	0.3915	8-(9-16)
0	0	0.5324	1.471	1.471	1.471	0.8544	0.8544	8-(17-24)
0.6374	-1	-2.889	-2.889	0	0	0	3.369	8-(25-32)
0	0	0.5279						8-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	9-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0.3915	0.3915	9-(9-16)
0	0	0.5324	1.471	1.471	1.471	0.8544	0.8544	9-(17-24)
0.6374	-1	-2.889	-2.889	0	0	0	3.369	9-(25-32)

0	0	0.5279						9-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	10-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0.3915	0.3915	10-(9-16)
0	0	0.8365	1.471	1.471	1.471	0.8544	0.8544	10-(17-24)
1.229	-1	-2.889	-2.889	0	0	0	3.369	10-(25-32)
0	0	0.5279						10-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	11-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0.3915	0.3915	11-(9-16)
0	0	0.5324	1.471	1.471	1.471	0.8544	0.8544	11-(17-24)
0.6374	-1	-2.889	-2.889	0	0	0	3.369	11-(25-32)
0	0	0.5279						11-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	12-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0.3915	0.3915	12-(9-16)
0	0	0.5324	1.471	1.471	1.471	0.8544	0.8544	12-(17-24)
0.6374	-1	-2.889	-2.889	0	0	0	3.369	12-(25-32)
0	0	0.5279						12-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	13-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0	0	13-(9-16)
0	0	0.7873	1.471	1.471	1.471	0.8544	0.8544	13-(17-24)
0.5217	0	-0.9774	-0.9774	0	0	0	0	13-(25-32)
0	0	6.920						13-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	14-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0	0	14-(9-16)
0	0	0.7873	1.471	1.471	1.471	0.8544	0.8544	14-(17-24)
0.5217	0	-0.9774	-0.9774	0	0	0	0	14-(25-32)
0	0	6.920						14-(33-35)
0.3915	0.3915	0.3915	0.3915	0.3915	0.3915	0.3915	0.3915	15-(1-8)
0.3915	0.3915	0.3915	0.3915	0	0	0	0	15-(9-16)
0	0	1.416	3.500	3.500	4.091	4.581	4.581	15-(17-24)
0.8459	0	-0.312	0	0	0	0	-4.772	15-(25-32)
0.3915	0.3915	0						15-(33-35)
0.3915	0.3915	0.3915	0.3915	0.3915	0.3915	0.3915	0.3915	16-(1-8)
0.3915	0.3915	0.3915	0.3915	0	0	0	0	16-(9-16)
0	0	1.416	3.500	3.500	4.091	4.581	4.581	16-(17-24)
0.8459	0	-0.312	0	0	0	0	-4.772	16-(25-32)
0.3915	0.3915	0						16-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	17-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0	0	17-(9-16)
0	0	1.416	2.728	2.728	0.784	1.871	1.871	17-(17-24)
0.8459	0	-0.312	0	0	0	0	0	17-(25-32)
0	0	0						17-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	18-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0	0	18-(9-16)
0	0	1.416	2.728	2.728	0.784	1.871	1.871	18-(17-24)
0.8459	0	-0.312	0	0	0	0	0	18-(25-32)
0	0	0						18-(33-35)
2.335	2.158	2.158	2.335	2.158	2.158	2.335	2.158	19-(1-8)
2.158	2.335	2.158	2.158	4.048	4.048	1.416	1.416	19-(9-16)
1.416	1.416	0	0	0	0	0.5756	0.5756	19-(17-24)

0	0	0.1151	0.1151	0.1151	0.1151	0.4728	0.4728	29-(17-24)
0.239	n.d.	0	n.d.	0	n.d.	n.d.	-0.782	29-(25-32)
n.d.	n.d.	n.d.						29-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	30-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0	0	30-(9-16)
		0.4228	0.1852	0.1852	0.1852	0.7214	0.7214	30-(17-24)
0.3985	0	0	0	n.d.	0	0	0	30-(25-32)
0	0	0						30-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	31-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0	0	31-(9-16)
0	0	0.3039	0.7242	0.7242	0.7242	0.3986	0.3986	31-(17-24)
0.5658	0	0	n.d.	n.d.	0	0	0.475	31-(25-32)
0	0	n.d.						31-(33-35)
3.369	3.369	3.369	3.369	3.369	3.369	3.369	3.369	32-(1-8)
3.369	3.369	3.369	3.369	0	0	-4.772	-4.772	32-(9-16)
0	0	0.1298	0.4676	0.4676	0.4676	0.1696	0.1696	32-(17-24)
0.2356	0	0	0	-0.782	0	0.475	0	32-(25-32)
1.272	3.369	0						32-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	33-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0.3915	0.3915	33-(9-16)
0	0	0.3778	0.9413	0.9413	0.9413	0.5991	0.5991	33-(17-24)
0.4	0	0	0	n.d.	0	0	1.272	33-(25-32)
0	0	0.184						33-(33-35)
0	0	0	0	0	0	0	0	34-(1-8)
0	0	0	0	0	0	0.3915	0.3915	34-(9-16)
0	0	0.3018	1.051	1.051	1.051	0.6908	0.6908	34-(17-24)
0.4346	-1	-2.890	-2.890	n.d.	0	0	3.369	34-(25-32)
0	0	0.5279						34-(33-35)
0.5279	0.5279	0.5279	0.5279	0.5279	0.5279	0.5279	0.5279	35-(1-8)
0.5279	0.5279	0.5279	0.5279	6.920	6.920	0	0	35-(9-16)
0	0	0.5534	0.5534	0.5534	0.5534	n.d.	n.d.	35-(17-24)
0	n.d.	0.22	0	n.d.	0	n.d.	0	35-(25-32)
0.184	0.5279	0						35-(35-35)

Tabla A2. Extensión de la tabla de parámetros (*Pusch y Schmelzer, 1993*)

Parámetros de grupo puro

<i>Grupo</i>	<i>T (K)</i>	<i>q</i>	<i>g^{*b}</i>	<i>g'</i>	<i>g''</i>
Ar	150.8	1.070	293700	-0.2691	0.0000
NH ₃	405.6	1.004	1081000	-0.6787	0.0000
C ₃ H ₆	365.	2.024	441900	-0.4052	0.0000
CH=CH	600.	0.867	403590	-0.7631	0.0000
CH ₂ =CH	600	1.176	337980	-0.6764	0.0000
CH ₂ =C	600	0.988	323440	-0.6328	0.0000
CH=C	600	0.676	546780	-1.0966	0.0000

Parámetros de interacción binaria

(los valores en cursiva son extrapolados)

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k[*]_{ij}</i>	<i>k'_{ij}</i>	<i>α_{ij}</i>	<i>α_{ji}</i>
CH ₃	Ar	1.175	0.000	0.000	0.000
	NH ₃	<i>1.143</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>
	C ₃ H ₆	0.956	0.000	0.000	0.000
	CH=CH	1.000	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =CH	1.000	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =C	1.000	0.000	0.000	0.000
	CH=C	1.000	0.000	0.000	0.000
CH ₂	Ar	0.759	0.000	0.000	0.000
	NH ₃	<i>1.143</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>
	C ₃ H ₆	0.956	0.000	0.000	0.000
	CH=CH	1.000	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =CH	1.000	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =C	1.000	0.000	0.000	0.000
	CH=C	1.000	0.000	0.000	0.000
CH	Ar	-0.941	0.000	0.000	0.000
	NH ₃	<i>1.143</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>
	C ₃ H ₆	0.956	0.000	0.000	0.000
	CH=CH	<i>1.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>
	CH ₂ =CH	<i>1.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>
	CH ₂ =C	1.000	0.000	0.000	0.000
	CH=C	1.000	0.000	0.000	0.000
CH ₃ (B)	Ar	0.916	0.000	0.000	0.000
	NH ₃	<i>1.143</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>
	C ₃ H ₆	<i>0.956</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>
	CH=CH	<i>1.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>
	CH ₂ =CH	<i>1.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>
	CH ₂ =C	<i>1.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>
	CH=C	<i>1.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>
CH ₂ (B)	Ar	0.707	0.000	0.000	0.000
	NH ₃	<i>1.143</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>
	C ₃ H ₆	<i>0.956</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>

	CH=CH	1.000	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =CH	1.000	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =C	1.000	0.000	0.000	0.000
	CH=C	1.000	0.000	0.000	0.000
WSCH ₃	Ar	0.329	0.000	0.000	0.000
	NH ₃	1.143	0.000	0.000	0.000
	C ₃ H ₆	0.956	0.000	0.000	0.000
	CH=CH	0.974	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =CH	1.000	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =C	1.000	0.000	0.000	0.000
	CH=C	1.000	0.000	0.000	0.000
WSCH ₂	Ar	0.329	0.000	0.000	0.000
	NH ₃	1.143	0.000	0.000	0.000
	C ₃ H ₆	0.956	0.000	0.000	0.000
	CH=CH	0.974	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =CH	1.000	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =C	1.000	0.000	0.000	0.000
	CH=C	1.000	0.000	0.000	0.000
WSCH	Ar	0.329	0.000	0.000	0.000
	NH ₃	1.143	0.000	0.000	0.000
	C ₃ H ₆	0.956	0.000	0.000	0.000
	CH=CH	0.974	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =CH	1.000	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =C	1.000	0.000	0.000	0.000
	CH=C	1.000	0.000	0.000	0.000
ACH	Ar	1.466	0.388	0.000	0.000
	NH ₃	0.874	0.000	1.443	1.443
	CH ₂ =CH	0.984	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =C	1.040	0.000	0.000	0.000
AC	Ar	1.466	0.388	0.000	0.000
	NH ₃	0.874	0.000	1.443	1.443
	CH ₂ =CH	0.984	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =C	1.040	0.000	0.000	0.000
ACCH ₃	Ar	1.017	0.276	0.000	0.000
	NH ₃	0.874	0.000	1.443	1.443
	CH ₂ =CH	1.034	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =C	1.040	0.000	0.000	0.000
ACCH	Ar	1.017	0.276	0.000	0.000
	NH ₃	0.874	0.000	1.443	1.443
	CH ₂ =CH	1.034	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =C	1.040	0.000	0.000	0.000
CH ₃ OH	Ar	1.106	0.000	0.000	0.000
	NH ₃	1.169	0.000	3.577	2.092
	CH=CH	0.920	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =CH	0.920	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =C	0.920	0.000	0.000	0.000
	CH=C	0.918	0.000	1.331	1.331
CH ₂ OH	Ar	1.391	0.000	-0.220	2.680
	NH ₃	1.055	0.000	0.000	0.000
	CH=CH	0.816	0.000	2.447	3.862
	CH ₂ =CH	1.040	0.000	1.146	-4.389

	CH ₂ =C	0.769	0.000	0.603	0.603
	CH=C	0.773	0.000	1.376	1.376
CHOH	Ar	1.391	0.000	-0.220	2.680
	NH ₃	1.055	0.000	0.000	0.000
	CH=CH	0.816	0.000	2.447	3.862
	CH ₂ =CH	1.040	0.000	1.146	-4.389
	CH ₂ =C	0.769	0.000	0.603	0.603
	CH=C	0.773	0.000	1.376	1.376
COH	Ar	1.391	0.000	-0.220	2.680
	NH ₃	1.055	0.000	0.000	0.000
	CH=CH	0.816	0.000	2.447	3.862
	CH ₂ =CH	1.040	0.000	1.146	-4.389
	CH ₂ =C	0.769	0.000	0.603	0.603
	CH=C	0.773	0.000	1.376	1.376
H ₂ O	Ar	1.242	-0.330	0.000	0.000
	NH ₃	1.235	0.000	0.000	0.000
H ₂	Ar	1.041	0.000	0.000	0.000
	NH ₃	1.044	-0.179	0.000	0.000
	C ₃ H ₆	0.775	1.909	2.496	2.496
N ₂	Ar	0.997	0.000	0.000	0.000
	NH ₃	0.778	0.000	0.000	0.000
	C ₃ H ₆	1.100	0.000	-0.785	-2.770
O ₂	Ar	1.003	0.000	-1.969	-1.969
CO	Ar	0.983	0.000	0.000	0.000
CH ₄	Ar	0.985	-0.330	0.000	0.000
	C ₃ H ₆	0.995	0.000	0.000	0.000
C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	1.012	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =CH	1.084	0.000	0.000	0.000
CO ₂	C ₃ H ₆	0.938	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =CH	0.948	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =C	1.057	0.000	0.000	0.000
C ₂ H ₆	Ar	0.974	0.000	0.000	0.000
	C ₃ H ₆	0.997	0.000	0.000	0.000
C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	0.994	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =C	0.961	0.000	0.000	0.000
Ar	NH ₃	0.764	0.000	0.000	0.000
C ₃ H ₆	CH=CH	1.040	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =CH	1.040	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =C	1.040	0.000	0.000	0.000
	CH=C	1.040	0.000	0.000	0.000
CH=CH	CH ₂ =CH	1.094	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ =C	1.094	0.000	0.000	0.000
	CH=C	1.094	0.000	0.000	0.000
CH ₂ =CH	CH ₂ =C	1.094	0.000	0.000	0.000
	CH=C	1.094	0.000	0.000	0.000
CH ₂ =C	CH=C	1.094	0.000	0.000	0.000

Tabla A3. Revisión de la tabla de parámetros (*Bamberger et al., 1994*)

Parámetros de grupo puro

Los mismos datos por *Skjold-Jørgensen (1988)*

Parámetros de interacción binaria

i	j	k_{ij}^*	k'_{ij}	α_{ij}	α_{ji}
CO ₂	AC	1.060	0.000	-3.329	-6.888
	ACH	1.060	0.000	-3.329	-6.888
	AC-CH	0.976	0.000	-12.32	-32.39
	AC-CH ₂	0.976	0.000	-12.32	-32.39
	AC-CH ₃	0.938	0.000	-3.940	-14.93

Tabla A4. Revisión y extensión de la tabla de parámetros (*Espinosa et al., 2000d*)

Parámetros de grupo puro

Grupo	T^* (K)	q	g^*	g'	g''
TG (triglicérido) (CH ₂ COO) ₂ CHCOO	600	3.948	346350	-1.3460	0.0000
Dimetiléter (DME)	400.1	1.936	549490	-0.5091	0.0000
Éter (CH ₂ O)	600.	0.780	503700.	-0.9821	0.0000
Éster (CH ₃ COO)	600	1.728	831400	-1.0930	0.0000
Éster (CH ₂ COO)	600	1.420	831400	-1.0930	0.0000
Aldehído (HCO)	600	0.948	738700	-0.3461	0.0000
ACCl	600	0.844	881900	-0.8453	0.0000
ACOCH ₃	600	1.208	514800	-0.9771	0.0000

Parámetros de interacción binaria

(los valores en cursiva son extrapolados)

i	j	k^*_{ij}	k'_{ij}	α_{ij}	α_{ji}
CH ₃	TG	0.860	0.000	0.000	0.000
	CO ₂	0.898	0.000	4.683	4.683
	DME	0.924	-0.0564	0.000	0.000
	CH ₂ O	0.924	-0.0564	0.000	0.000
	CH ₃ COO	0.869	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ COO	0.869	0.000	0.000	0.000
	HCO	1.005	0.211	3.556	-3.952
	ACCl	1.006	0.000	0.000	0.000
	ACOCH ₃	0.9466	0.000	0.000	0.000
CH ₂	TG	0.860	0.000	0.000	0.000
	CO ₂	0.874	0.000	4.683	4.683
	DME	0.935	-0.0613	0.000	0.000
	CH ₂ O	0.935	-0.0613	0.000	0.000
	CH ₃ COO	0.869	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ COO	0.869	0.000	0.000	0.000
	HCO	0.885	-0.022	3.556	-3.952
	ACCl	1.006	0.000	0.000	0.000
	ACOCH ₃	0.9466	0.000	0.000	0.000
CH	TG	0.860	0.000	0.000	0.000
	CO ₂	0.874	0.000	4.683	4.683
	DME	0.924	-0.0564	0.000	0.000
	CH ₂ O	0.924	-0.0564	0.000	0.000
	CH ₃ COO	0.869	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ COO	0.869	0.000	0.000	0.000
	HCO	0.885	-0.022	3.556	-3.952
	ACCl	1.006	0.000	0.000	0.000
	ACOCH ₃	0.9466	0.000	0.000	0.000
CH ₃ (B)	TG	0.860	0.000	0.000	0.000
	CO ₂	0.898	0.000	4.683	4.683
	DME	0.924	-0.0564	0.000	0.000
	CH ₂ O	0.924	-0.0564	0.000	0.000
	CH ₃ COO	0.869	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ COO	0.869	0.000	0.000	0.000

	HCO	1.005	0.211	3.556	-3.952
	ACCl	1.006	0.000	0.000	0.000
	ACOCH ₃	0.9466	0.000	0.000	0.000
CH ₂ (B)	TG	0.860	0.000	0.000	0.000
	CO ₂	0.874	0.000	4.683	4.683
	DME	0.935	-0.0613	0.000	0.000
	CH ₂ O	0.935	-0.0613	0.000	0.000
	CH ₃ COO	0.869	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ COO	0.869	0.000	0.000	0.000
	HCO	0.885	-0.022	3.556	-3.952
	ACCl	1.006	0.000	0.000	0.000
	ACOCH ₃	0.9466	0.000	0.000	0.000
CH(B)	TG	0.860	0.000	0.000	0.000
	CO ₂	0.874	0.000	4.683	4.683
	DME	0.935	-0.0613	0.000	0.000
	CH ₂ O	0.935	-0.0613	0.000	0.000
	CH ₃ COO	0.869	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ COO	0.869	0.000	0.000	0.000
	HCO	0.885	-0.022	3.556	-3.952
	ACCl	1.006	0.000	0.000	0.000
	ACOCH ₃	0.9466	0.000	0.000	0.000
WSCH ₃	TG	0.860	0.000	0.000	0.000
	CO ₂	0.898	0.000	4.683	4.683
	DME	0.924	-0.0564	0.000	0.000
	CH ₂ O	0.924	-0.0564	0.000	0.000
	CH ₃ COO	0.869	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ COO	0.869	0.000	0.000	0.000
	HCO	1.005	0.211	3.556	-3.952
	ACCl	1.006	0.000	0.000	0.000
	ACOCH ₃	0.9466	0.000	0.000	0.000
WSCH ₂	TG	0.860	0.000	0.000	0.000
	CO ₂	0.874	0.000	4.683	4.683
	DME	0.935	-0.0613	0.000	0.000
	CH ₂ O	0.935	-0.0613	0.000	0.000
	CH ₃ COO	0.869	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ COO	0.869	0.000	0.000	0.000
	HCO	0.885	-0.022	3.556	-3.952
	ACCl	1.006	0.000	0.000	0.000
	ACOCH ₃	0.9466	0.000	0.000	0.000
WSCH	TG	0.860	0.000	0.000	0.000
	CO ₂	0.874	0.000	4.683	4.683
	DME	0.935	-0.0613	0.000	0.000
	CH ₂ O	0.935	-0.0613	0.000	0.000
	CH ₃ COO	0.869	0.000	0.000	0.000
	CH ₂ COO	0.869	0.000	0.000	0.000
	HCO	0.885	-0.022	3.556	-3.952
	ACCl	1.006	0.000	0.000	0.000
	ACOCH ₃	0.9466	0.000	0.000	0.000
CH=CH	TG	0.883	0.000	0.000	0.000
	CH ₃ COO	1.006	0.000	-0.876	-0.876
	CH ₂ COO	1.006	0.000	-0.876	-0.876
	AC	1.1	0.000	0.000	0.000
	ACH	1.1	0.000	0.000	0.000
	ACCH ₃	1.1	0.000	0.000	0.000
	ACCl	1.286	0.000	0.000	0.000
CH ₂ =C	TG	0.883	0.000	0.000	0.000

	CH ₃ COO	1.006	0.000	-0.876	-0.876
	CH ₂ COO	1.006	0.000	-0.876	-0.876
	AC	1.1	0.000	0.000	0.000
	ACH	1.1	0.000	0.000	0.000
	ACCH ₃	1.1	0.000	0.000	0.000
	ACCI	1.286	0.000	0.000	0.000
CH ₂ =CH	TG	0.883	0.000	0.000	0.000
	CH ₃ COO	1.006	0.000	-0.876	-0.876
	CH ₂ COO	1.006	0.000	-0.876	-0.876
	AC	1.1	0.000	0.000	0.000
	ACH	1.1	0.000	0.000	0.000
	ACCH ₃	1.1	0.000	0.000	0.000
	ACCI	1.286	0.000	0.000	0.000
AC	TG	0.986	0.000	0.000	0.000
	HCO	0.960	0.000	7.560	7.560
	ACCI	1.037	0.121	3.440	3.440
	ACOCH ₃	0.9824	0.000	0.000	0.000
ACH	TG	0.986	0.000	0.000	0.000
	HCO	0.960	0.000	7.560	7.560
	ACCI	1.037	0.121	3.440	3.440
	ACOCH ₃	0.9824	0.000	0.000	0.000
ACCH ₂	TG	0.986	0.000	0.000	0.000
	HCO	0.960	0.000	7.560	7.560
	ACCI	1.037	0.121	3.440	3.440
	ACOCH ₃	0.9824	0.000	0.000	0.000
ACCH ₃	TG	0.986	0.000	0.000	0.000
	HCO	0.960	0.000	7.560	7.560
	ACCI	1.037	0.121	3.440	3.440
	ACOCH ₃	0.9824	0.000	0.000	0.000
CO ₂	TG	1.094	0.112	-1.651	-1.651
	CH ₂ O	1.042	0.000	0.000	0.000
	CH ₃ COO	1.115	0.094	-1.615	-1.615
	CH ₂ COO	1.115	0.094	-1.615	-1.615
	HCO	1.098	0.045	8.104	-0.634
	ACCI	0.986	0.1845	-0.488	-0.488
	ACOCH ₃	1.006	0.185	0.000	0.000
TG	CH ₃ COO	1.237	0.000	-8.700	-3.656
	CH ₂ COO	1.237	0.000	-8.700	-3.656
	DME	1.233	0.150	0.000	0.000
	CH ₂ O	1.233	0.150	0.000	0.000
	ACCI	1.233	0.100	-19.201	-19.201
ACOCH ₃	CY-CH ₂	0.9475	0.000	0.000	0.000
	CY-CH	0.9475	0.000	0.000	0.000
	ACOH	1.075	0.000	0.000	0.000
DME	CH ₄	1.004	-0.0564	0.000	0.000
CH ₃ COO	C ₂ H ₄	0.800	0.000	0.000	0.000
CH ₂ COO	C ₂ H ₄	0.800	0.000	0.000	0.000

Tabla A5. Referencias de datos experimentales de equilibrio de fases usados en la regresión de los parámetros mostrados en la Tabla A4.

(VP: datos de presiones de vapor; VLE: datos de equilibrio liquid-vapor; γ^∞ : datos de coeficientes de actividad a dilución infinita)

<i>i</i>	<i>j</i>	Tipos de datos experimentales utilizados	Referencias
TG	CH ₃ /CH ₂	VP de triacetin puro y γ^∞ de alcanos normales en triacetin.	1, 2
	CH=CH	γ^∞ de 1-hexeno en triacetin.	2
	Ester	γ^∞ de etilacetato en triacetin, tripalmitin, triolein y trilinolein.	3
	CO ₂	Solubilidad a baja presión de CO ₂ en triacetin.	4
	CH ₂ O	γ^∞ de etil éter y butil éter en triacetin.	3
	ACH	γ^∞ de benceno en triacetin, triacaprilin, trimiristin, tripalmitin y triestearin.	5, 3
	ACCH ₃	γ^∞ de tolueno en triacetin, trimiristin, tripalmitin, triolein, trilinolein y triestearin.	5, 3
	ACCl	γ^∞ de clorobenceno en triacetin, tripalmitin, triolein y trilinolein.	5, 3
Éter	CH ₃ /CH ₂	VP de etil éter y butil éter. VLE de las mezclas: propil éter + octano, propil éter + nonano y butil éter + heptano.	6
	CO ₂	VLE de las mezclas: etiléter + CO ₂ y butiléter + CO ₂ .	7, 8
DME	CH ₃ /CH ₂	VP de DME puro y VLE de butano + DME.	9
	CH ₄	VLE de metano + DME.	10
Éster	CH ₃ /CH ₂	VP de varios alquil acetatos (etil butanoato, metil propanoato, etil propanoato) y VLE de estos ésteres en mezclas con n-alcanos.	1, 11, 12
	CH=CH	VLE de metil acetato + vinyl acetato. VLE de ésteres + alquenos (hexeno, octeno, deceno).	13, 14
	C ₂ H ₆	VLE de metil acetato + etano.	15
	CO ₂	VLE a alta presión de las mezclas: metil acetato + CO ₂ y etil acetato + CO ₂ .	7, 16
CO ₂	CH ₃ /CH ₂	VLE de n-alcanos (C ₄ a C ₇) + CO ₂ .	<i>Referencias en Tabla 4.6a</i>
	ACCl	VP de clorobenceno puro y o-diclorobenceno. VLE a alta presión de las mezclas: CO ₂ + clorobenceno y CO ₂ + o-diclorobenceno.	
AC	CH ₃ /CH ₂	VLE de la mezcla naftaleno + tetradecano.	18
	CH=CH	VLE de naftaleno + octadeceno y naftaleno + hexadeceno.	19, 20

ACH	CH ₃ /CH ₂	VLE de las mezclas: benceno + octano y benceno + dodecano.	<i>Referencias en Tabla 4.6b</i>
	ACCl	Solubilidades a baja y alta presión y VLE de benceno en clorobenceno.	21, 22
	CH=CH	VLE de mezclas benceno + alquenos (1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno).	23, 24, 25
ACCH ₃	CH ₃ /CH ₂	VLE de mezclas de tolueno con pentano, heptano, octano, decano, y octadecano.	24, 26, 27, 28, 29, 30
ACCl	CH ₃ /CH ₂	VLE de mezclas binarias conteniendo clorobenceno con pentano, hexano y heptano.	31, 32, 33
	CH=CH	VLE de 1-penteno + clorobenceno.	33
ACCOCH ₃	CH ₃ /CH ₂	VLE de anisol + hexano y anisol + heptano	34
	ACH	VP de anisol y VLE de la mezcla anisol + benceno.	1, 34
	ACCH ₃	VLE de metil anisol + CO ₂	35
	CY-CH ₂	VLE de anisol + ciclohexano	34
	ACOH	VLE de anisol + fenol	36
	CO ₂	VLE de anisol + CO ₂	35, 37, 38
HCO	CH ₃ /CH ₂	VP de propanal, butanal y pentanal + VLE de propanal + pentano, butanal + heptano y pentanal + heptano.	1, 39, 40
	CH	VLE de la mezcla isobutanal + heptano	39
	ACH	VLE de las mezclas propanal + benceno, butanal + benceno y pentanal + benceno.	41,42, 43
	ACCH ₃	VLE de las mezclas propanal + tolueno y pentanal + tolueno.	41,43
	CO ₂	VLE de butanal + CO ₂	44

¹ Daubert y Danner, 1989; ² Din et al., 1995; ³ Foco et al., 1999; ⁴ Shakhova et al., 1966; ⁵ Foco et al., 1996; ⁶ Venkatachalapati et al., 1972; ⁷ Ohgaki et al., 1975; ⁸ Mohamed et al., 1987; ⁹ Fernández Pozo et al., 1992; ¹⁰ García-Sánchez et al., 1987; ¹¹ Scheller et al., 1969; ¹² Lu et al., 1990; ¹³ Wisniak et al., 1989; ¹⁴ Gmehling, 1983; ¹⁵ Ohgaki et al., 1976; ¹⁶ Rusz et al., 1977; ¹⁷ Walther et al., 1992; ¹⁸ Haynes et al., 1954; ¹⁹ Martin et al., 1954; ²⁰ Ward et al., 1954; ²¹ Khurma et al., 1983; ²² Díaz Peña et al., 1981; ²³ Dojcansky et al., 1967; ²⁴ Kirss et al., 1975; ²⁵ Vera et al., 1971; ²⁶ Li et al., 1972; ²⁷ Surovy et al., 1966; ²⁸ Berro et al., 1994; ²⁹ Willman et al., 1985; ³⁰ Mengarelli et al., 1995; ³¹ Rogalski et al., 1980; ³² Paul et al., 1988; ³³ Maher et al., 1979; ³⁴ Yañez Torres et al., 1992; ³⁵ Park et al., 1991; ³⁶ Kirichenko et al., 1978; ³⁷ Walther et al., 1993; ³⁸ Kim et al., 1989; ³⁹ Eng et al., 1984; ⁴⁰ Tarakad et al., 1979; ⁴¹ Kassmann et al., 1986; ⁴² Leu et al., 1982; ⁴³ Weldlich et al., 1986; ⁴⁴ Da Silva et al., 2000.

Conclusiones Generales y Trabajos Futuros

La aplicación de tecnología supercrítica para el procesamiento de productos naturales ha sido estudiada en esta Tesis a partir de modelos termodinámicos apropiados para el tratamiento de sistemas no ideales multicomponentes a alta presión, y subrutinas de simulación y optimización robustas para plantas completas de procesos supercríticos.

Con el objetivo de analizar procesos de extracción, refinado y fraccionamiento de productos naturales, fue necesario extender la ecuación de estado a contribución grupal, GC-EOS, para el modelado de compuestos de alto peso molecular, tales como triglicéridos y aceites. Un gran número de sistemas fue estudiado de modo de reproducir datos experimentales de equilibrio de fases en un amplio rango de temperaturas y presiones, validando los parámetros obtenidos en esta Tesis para nuevos grupos de la ecuación de estado. Sobre la base de dichos parámetros se verificaron las predicciones del modelo para el equilibrio de fases entre complejos sistemas (aceites vegetales, de pescado y esenciales) y diferentes fluidos supercríticos utilizados como solventes. Los resultados fueron satisfactorios tanto en las predicciones de equilibrio líquido-líquido como en los equilibrios líquido-vapor y líquido-fluido supercrítico, para todas las temperaturas y presiones inferiores a 30 MPa.

Cuando fue posible, datos de experimentos a escala piloto fueron reproducidos con el simulador de procesos, obteniéndose resultados acordes a aquellos reportados en la literatura.

Se determinaron condiciones operativas óptimas para la purificación y refinado de aceites grasos utilizando dióxido de carbono o propano cuasi-críticos como solventes. El estudio mostró que la separación es posible operando un extractor a contracorriente, sin reflujo, y que existe una presión y una temperatura óptimas que minimizan los requerimientos de solvente y dan la máxima selectividad, siendo independientes del compuesto químico extraído. Sin embargo, el mínimo caudal de solvente necesario es una función directa del contaminante presente en el aceite, y aumenta con el peso molecular del mismo.

El fraccionamiento de ácidos grasos poliinsaturados presentes en aceites de pescado se realizó a partir de un tren de separación operando en condiciones tales que minimizan el consumo energético asociado a la recompresión de solvente. Un proceso de tres extractores fue requerido para obtener dos corrientes concentradas en EPA y DHA, respectivamente, ésteres de ácidos grasos poliinsaturados omega-3 de alto valor comercial. Se observó que la dificultad de la separación en cada extractor es afectada no sólo por las diferencias de volatilidades entre los componentes, sino también por la composición de la mezcla original, la que además determina la recuperación de EPA y DHA en las corrientes de productos finales. Por lo tanto, altas concentraciones de ésteres poliinsaturados pueden ser logradas partiendo de un aceite de pescado concentrado en tales compuestos y optimizando las condiciones operativas en cada unidad extractor/separador de modo de ajustar el poder solvente y los coeficientes de distribución entre fases, asegurando cortes adecuados en cada alimentación.

Finalmente, la separación de terpenos de aceites esenciales de limón y naranja fue lograda a partir de una única extractor/separador. En este caso, se analizaron diferentes alternativas para el diseño del ciclo de solvente. El estudio permitió concluir que las condiciones operativas óptimas de extracción y separación de solvente son determinadas por los requerimientos de pureza y recuperación de productos, en tanto que la relación solvente/alimentación viene dada por el análisis de costos totales para el proceso completo. Por esta razón, las condiciones operativas óptimas fueron las mismas para distintos procesos alternativos e iguales especificaciones, no siendo así el costo mínimo, el que resultó asociado al reciclo de solvente en modo compresor.

Los modelos termodinámicos y de simulación/optimización aplicados en esta Tesis pueden ser utilizados para estudiar una gran variedad de problemas en procesamiento, refinado y purificación de productos naturales con gases a alta presión y en esta línea se propone como trabajos futuros:

- estudio y posible modificación de la GC-EOS a efectos de mejorar las predicciones de equilibrio a presiones superiores a 30 MPa,
- análisis del fraccionamiento de FAEE de aceites de pescado y la desterpenación de aceite de naranja, haciendo un estudio económico de ambos procesos (estos trabajos están siendo actualmente desarrollados), y

- extracción de tocoferoles de aceites vegetales utilizando dióxido supercrítico (actualmente en la etapa de modelado termodinámico).

Sin embargo, el entendimiento obtenido en el campo del equilibrio de fluidos a alta presión puede ser extendido más allá de los procesos que involucran productos naturales; mezclas multicomponentes a alta presión de compuestos de alto peso molecular con CO₂ son comúnmente encontradas en perforaciones petrolíferas. La modificación del equilibrio de fases de aceite crudo y gas, y el control de la distribución de los distintos componentes entre fases, son sólo algunas de las posibles aplicaciones futuras.

Referencias

Referencias generales

A

- Abrams, D.S., Prausnitz, J.M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.* 1975, 21, 116-128.
- Acosta, G.M.; Smith Jr., R.L.; Arai, K. High-Pressure PVT Behavior of Natural Fats and Oils, Trilaurin, Triolein, and nTridecane from 303 K to 353 K from Atmospheric Pressure to 150 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 1996, 41, 961.
- Adams, W.R., Zollweg, J.A., Streett, W.B. New Apparatus for Measurement of Supercritical Fluid-Liquid Phase Equilibria. *AIChE J.* 1988, 34, 8, 1387-1391.
- Alder, B.J., Hecht, C.E. Studies in Molecular Dynamics: VII. Hard-Sphere Distribution Functions and an Augmented van der Waals Theory. *J. Chem. Phys.* 1969, 50, 5, 2032.
- Alder, B.J., Young, D.A., Mark, M.A. Studies in Molecular Dynamics: X. Corrections to the Augmented van der Waals Theory for the Square Well Fluid. *J. Chem. Phys.* 1972, 56, 6, 3013.
- Alessi, P., Kikic, I., Alessandrini, A., Fermeglia, M. Activity Coefficients at Infinite Dilution by Gas-Liquid Chromatography. 1. Hydrocarbons and n-Chloroparaffins in Organic Solvents. *J. Chem. Eng. Data* 1982, 27, 445-448.
- Alkio, M., Gonzalez, C., Jäntti, M., Aaltonen, O. Purification of Polyunsaturated Fatty Acid Esters from Tuna Oil with Supercritical Fluid Chromatography. *JAACS* 2000, 77, 3, 315-321.
- Amaro, D., Mabe, G., Zabaloy, M., Brignole, E.A. Gas Antisolvent Crystallization of Organic Salts from Aqueous Solutions. *J. Supercritical Fluids* 2000, 17, 249-258.
- Andersen, P. M. Ph.D. Thesis. Instituttet for Kemiteknik, Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby, 1986.
- Andersen, P.M., Fredenslund, Aa. Process Simulation with Advanced Thermodynamics Models. *Proceedings of the 18th Congress on Chemical Engineering Fundamentals*, Sicily, Italy, 1987.

- Arai, K.; Saito, S. Fractionation of fatty acids and their derivatives by extractive crystallization using gas as a solvent, paper presented at World Congress III of Chemical Engineering, Tokyo, 1986.
- Arreola, A.G., Balaban, M.O., Marshall, M.R., Wei, C.I., Peplow, A.J., Cornell, J.A. Supercritical Carbon Dioxide Processing of Orange Juice: Effects on Pectinesterase, Microbiology and Quality Attributes; in *Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials*, Rizvi, S.S.H. (Ed.), Blackie Academic & Professional, New York, NY, 1994, Chapter 11.
- Ashour, I., Hammam, H. Equilibrium Solubility of Pure Mono-, Di- and Trilaurin in Supercritical Carbon Dioxide. Experimental Measurements and Model Prediction. *J. Supercritical Fluids* 1993, 6, 3-8.

B

- Bailey, A.E. Industrial Oil and Fat Products. Interscience Publishers, Inc., New York, 1951.
- Bamberger, A., Schmelzer, J., Walther, D., Maurer, G. High-Pressure Vapour-Liquid Equilibria in Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Benzene Compounds: Experimental Data for Mixtures with ethylbenzene, isopropylbenzene, 1,2,4-trimethylnenzene, 1,3,5-trimethylnenzene, ethenylbenzene and isopropenylbenzene, and their Correlation with the Generalized Bender and Skjold-Jørgensen's Group Contribution Equation of State. *Fluid Phase Equilibria* 1994, 97, 167-189.
- Bamberger, T., Erickson, J., Cooney C.L., Kumar, S.K. Measurement and Model Prediction of Solubilities of Pure Fatty Acids, Pure Triglycerides, and Mixtures of Triglycerides in Supercritical Carbon Dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 1988, 33, 327-333.
- Berro, C., Laichoubi, F., Rauzy, E. *J. Chem. Thermodynamic* 1994, 26, 863; from Vapor – Liquid Equilibria, Vol.1, Hydrocarbons Part 1 (.Maczynski, A., Bok, A., Oracz, P., Skrzecz, A., Eds.) *Thermodynamic Data Center*, Warsaw, 1997.
- Bertucco, A., Canu, P., Devetta, L. Catalytic Hydrogenation in Supercritical CO₂: Kinetic Measurements in a Gradientless Internal-Recycle Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 2626.
- Besserer, G., Robinson, D.B.J. Equilibrium-Phase Properties of n-Pentane-Carbon Dioxide

- System. *J. Chem. Eng. Data* 1973, 18, 416-419.
- Bharath, R., Inomata, H., Adschiri, T., Arai, K. Phase Equilibrium Study for the Separation and Fractionation of Fatty Oil Components using Supercritical Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilibria* 1992, 81, 307-320.
- Bharath, R., Inomata, H., Arai, K., Shoji, K., Noguchi, Y. Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Ethyl Esters. *Fluid Phase Equilibria* 1989, 50, 318-327.
- Bharath, R., Yamane, S., Inomata, H., Adschiri, T., Arai, K. Phase Equilibria of Supercritical CO₂ - Fatty Oil Components Binary Systems. *Fluid Phase Equilibria* 1993, 83, 183-192
- Biegler, L., Cuthrell, J. Improved Infeasible Path Optimization for Sequential Modular Simulators.II: The Optimization Algorithm. *Comp. Chem. Eng.* 1985, 9, 3, 257-267.
- Bogash, R., Hixson, A.N. Solubility and Phase Relationships. High Molecular Weight Aliphatic Compounds in Liquid Propane. *Chem. Eng. Progr.* 1949, 45, 10, 597-601.
- Borch-Jensen, C.; Mollerup, J. Phase equilibria of long-chain polyunsaturated fish oil fatty acid ethyl esters and carbon dioxide, ethane or ethylene at reduced gas temperatures of 1.03 and 1.13. *Fluid Phase Equilibria* 1999, 161, 169-189.
- Borch-Jensen, C.; Staby, A.; Mollerup, J. Phase equilibria of urea-fractionated fish oil fatty acid ethyl esters and supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 1574-1579.
- Bottini, S.B., Fornari, T., Brignole, E.A. Phase Equilibria Modelling of Triglycerides with Near Critical Solvents. *Fluid Phase Equilibria* 1999, 158-160, 211-218.
- Boukouvalas, C., Spiliotis, N., Coutsikos, P., Tzouvaras, N., Tassios, D. Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium with the LCVM Model: a Linear Combination of the Vidal and Michelsen Mixing Rules coupled with the Original UNIFAC and the *t*-mPR Equation of State. *Fluid Phase Equilibria* 1994, 92, 75-106.
- Brennecke, J.F., Eckert, C. A., (Ed.) Phase Equilibria for Supercritical Fluid Process Design. *AIChE J.* 1989, 35, 9, 1408-1427.
- Brignole, E.A. Application of the Group Contribution Equation of State to Supercritical Fluid Extraction. *Supercritical Fluid Technology*, Penninger et al. (Eds.), Elsevier, New York, 87, 1985.
- Brignole, E.A. Supercritical Fluid Extraction of Alcohols from Water. *Ph.D. Thesis*, Institutet for Kemiteknik, Denmark, June 1985.

- Brignole, E.A., Andersen, P.M., Fredenslund, Aa. Supercritical Fluid Extraction of Alcohols from Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 254.
- Brignole, E.A., Skjold-Jørgensen, S., Fredenslund, Aa. Application of a Local Composition Equation of State to Supercritical Fluid Phase Equilibrium Problems. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1984, 88, 801.
- Brown, I., Ewald, A.H. *Aust. J. Sci. Res. Ser. A* 1951, 4, 198; from Vapor – Liquid Equilibria, Vol.1, Hydrocarbons Part 1 (.Maczynski, A., Bok, A., Oracz, P., Skrzecz, A., Eds.) *Thermodynamic Data Center*, Warsaw, 1997.
- Brunetti, L., Daghetta, A., Fedeli, E., Kikic, I., Zanderighi, L. Deacidification of Olive Oils by Supercritical Carbon Dioxide. *JAOCS* 1989, 66, 2, 209-217.
- Brunner, G. Design and Scale-up of Processes with Supercritical Fluids: The Solvent Cycle, *5th International Symposium on Supercritical Fluids*, Atlanta, Georgia, USA, April 8-12, 2000.
- Brunner, G. Gas Extraction. An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes. Springer, NY, 1994.
- Brunner, G., Malchow, T., Sturken, K., Gottschau, T. Separation of Tocopherols from Deodorizer Condensates by Countercurrent Extraction with Carbon Dioxide. *J. Supercritical Fluids* 1991, 4, 72- 80.
- Brunner, G., Peter, S. On the Solubility of Glycerides and Fatty Acids in Compressed Gases in the Presence of an Entrainer. *Separation Science and Technology* 1982, 17, 1, 199-214.
- Budich, M., Heilig, T., Wesse, T., Leibkühler, V., Brunner, G. Countercurrent Deterpenation of Citrus Oils with Supercritical CO₂. *J. Supercritical Fluids* 1999, 14, 105-114.

C

- Canas, B.; Yurawecz, M. Ethyl carbamate formation during urea complexation for fractionation of fatty acids. *JAOCS* 1999, 76, 537.
- Carnahan, N.F., Starling, K.E. Intermolecular Repulsions and the Equation of State for Fluids. *AIChE J.* 1972, 18, 6, 1184.
- Castera, A. Production of Low-Fat and Low-Cholesterol Foodstuffs or Biological Products by Supercritical CO₂ Extraction: Process and Applications; in *Supercritical Fluid Processing of*

- Food and Biomaterials*, Rizvi, S.S.H. (Ed.), Blackie Academic & Professional, New York, NY, 1994, Chapter 15.
- Chang, C-M., Chen, C-C High Pressure Densities and P-T-x-y Diagrams for Carbon Dioxide + Linalool and Carbon Dioxide + Limonene. *Fluid Phase Equilibria* 1999, 163, 119-126.
- Charoensombut-Amon, A., Martin, J., Kobayashi, R. Application of a Generalized Multiproperty Apparatus to Measure Phase Equilibrium and Vapor Phase Densities of Supercritical Carbon Dioxide in n-Hexadecane Systems up to 26 MPa. *Fluid Phase Equilibria* 1986, 31, 89-104.
- Cheong, P.L., Zhang, D., Ohgaki, K., Lu, B.C.-Y. High Pressure Phase Equilibria for Binary Systems involving a Solid Phase. *Fluid Phase Equilibria* 1986, 29, 555-562.
- Chordia, L., Robey, R. Industrial Applications of Supercritical Fluids. *Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids*, Atlanta, USA, April 2000.
- Chouchi, D., Barth, D., Nicoud, R.M. Fractionation of Citrus Cold-Pressed Oils by Supercritical CO₂ Desorption. *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*, Tome 2. Strasbourg, France, 17-19, October 1994.
- Chouchi, D., Barth D., Reverchon, E., Della Porta, G. Supercritical CO₂ Desorption of Bergamot Peel Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 4508-4513.
- Chrastil, J. Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases. *J. Phys. Chem.* 1982, 86, 3016-3021.
- Coniglio, L; Knudsen, K.; Gani, R. Model Prediction of Supercritical Fluid-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide and Fish Oil Related Compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 2473-2484.
- Coorens, H.G.A., Peters, C.J., de Swaan Arons, J. Phase Equilibria in Binary Mixtures of Propane and Tripalmitin. *Fluid Phase Equilibria* 1988, 40, 135-151.
- Cygnarowicz, M., Seider, W.D. *Biotech. Progress* 1990, 6, 1, 82.
- Cygnarowicz, M., Seider, W.D. Effect of Retrograde Solubility on the Design Optimization of Supercritical Extraction Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989, 28, 1497-1503.
- Cygnarowicz, M.L., Seider, W.D. Effect of Retrograde Solubility on the Design Optimization of Supercritical Extraction Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989, 28, 1497-1503.

D

- da Silva, M., Barbosa, D. High-Pressure Phase Equilibrium Data for Aromatic Components of Wine: Carbon Dioxide/n-Butanal System. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 4427-4430.
- Dahl, S., Fredenslund, Aa., Rasmussen, P. The MHV2 Model: A UNIFAC-Based Equation of State Model for Prediction of Gas Solubility and Vapor-Liquid Equilibria at Low and High Pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 1936-1945.
- Dahl, S., Michelsen, M.L. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with a UNIFAC-Based Equation of State. *AIChE J.* 1990, 36, 12, 1829-1836.
- Dariva, C., Ribeiro, G.R., Oliveira, J.V. Equilibrio de Fases a Altas Pressões para o Sistema CO₂ – Óleo de Laranja. *5th International Conference EQUIFASE99*, Vigo-España, Vol. 1, 139-145, 1999.
- Darr, J.A, Poliakoff, M. New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids, *Chem. Rev.* 1999, 99, 2, 495.
- Daubert, T.E., Danner, R.P. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation, Hemisphere Publishing Corporation, 1989.
- de la Fuente, B.J.C. Equilibrio entre Fases a Altas Presiones, en Mezclas de Aceites Vegetales con Solventes de Bajo Peso Molecular. *Tesis Doctoral*. Planta Piloto de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 1994.
- de la Fuente, B.J.C., Fornari, T., Brignole, E.A., Bottini, S.B. Phase Equilibria of Vegetable Oils with Near Critical Fluids; in *Supercritical Fluids: Extraction and Pollution Prevention*. M. Abraham and A. Sunol (Eds.), ACS 1997, Chapter 3, 51-56.
- de Swaan Arons, J. Fascinating Phenomena in the Critical Region of Mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 1989, 52, 319-336.
- Di Giacomo, G., Brandani, V., Del Re, G., Mucciante, V. Solubility of Essential Oil Components in Compressed Supercritical Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilibria* 1989, 52, 405-411.
- Díaz Peña, M., Compostizo, A., Crespo Colín, A., Escudero, I. Isothermal (p,x,y) Relations and Activity Coefficients for Benzene+Chlorobenzene, +Fluorobenzene, and +Thiophene at 348.15 K. *J. Chem. Thermodynamics* 1981, 13, 869-873.
- Diaz, S., Espinosa, S., Brignole, E.A. Modeling and Simulation Tools for Supercritical Fluid Processes. *Computer Aided Proc. Eng.* 2000a, 8, 319-324.

- Diaz, S., Espinosa, S., Brignole, E.A. Thermodynamic Modeling and Optimal Process Design of Supercritical Fluid Deterpenation of Citrus Oils. *J. Supercritical Fluids*, 2001a, in preparation.
- Diaz, S., Gros, H., Brignole, E.A. Thermodynamic Modeling, Synthesis and Optimization of Extraction-Dehydration Processes. *Comp. & Chem. Eng.* 2000b, 24, 9, 2069-2080.
- Din, C., Foco, G., Fornari, T., Brignole, E.A., Bottini, S.B. Infinite Dilution Activity Coefficients in Triglycerides. *Latin American Applied Research* 1995, 25, 243-247.
- Dojcansky, J., Heinrich, J., Surovy, J. *J. Chem.Zvesti* 1967, 21, 713; from Vapor – Liquid Equilibria, Vol.1, Hydrocarbons Part 1 (.Maczynski, A., Bok, A., Oracz, P., Skrzecz, A., Eds.) *Thermodynamic Data Center*, Warsaw, 1997.
- Do-Park, S., Kim, C-H., Choi, C-S., High-Pressure Binary Vapor-Liquid Equilibrium Measurements of Carbon Dioxide with Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data* 1991, 36, 80-84.

E

- Eckert, C.A., Knutson, B.L., Debenedetti, P.G. Supercritical Fluid as Solvents for Chemical and Materials Processing. *Nature* 1996, 383, 313-318.
- Eggers, R. Supercritical Fluid Extraction of Oilseeds; in *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*, King, J.W and List, G.R. (Eds.), AOCS press, Champaign, Illinois, 1996, Chapter 3.
- Eisenbach, W. Supercritical fluid extraction: A film demonstration. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1984, 88, 882-887.
- Ellis, S.R.M. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 1952, 30, 58; from Vapor – Liquid Equilibria, Vol.1, Hydrocarbons Part 1 (.Maczynski, A., Bok, A., Oracz, P., Skrzecz, A., Eds.) *Thermodynamic Data Center*, Warsaw, 1997.
- Elshayal, I.M., Lu, B.C.-Y. *J. Appl. Chem.* 1968, 18, 277; from Vapor – Liquid Equilibria, Vol.1, Hydrocarbons Part 1 (.Maczynski, A., Bok, A., Oracz, P., Skrzecz, A., Eds.) *Thermodynamic Data Center*, Warsaw, 1997.
- Eng, R., Sandler, S.I. Vapor-Liquid Equilibria for Three Aldehyde/Hydrocarbon Mixtures. *J.*

- Chem. Eng. Data* 1984, 29, 156-161.
- Espinosa, S., Bottini, S.B., Brignole, E.A. Processing with CO₂ of Extracted Natural Products for the Removal of Pollutants. *Proceedings of the AIChE Annual Meeting*, Miami Beach, USA, November 1998.
- Espinosa, S., Diaz, S., Fornari, T. Ecuación de Estado a Contribución Grupal: Extensión y Revisión. *Proceedings EQUIFASE 99*, V Conferencia Iberoamericana sobre Equilibrio entre Fases para el Diseño de Procesos, June 1999, Vigo, España, 274-280.
- Espinosa, S., Bottini, S.B., Brignole, E.A. Process Analysis and Phase Equilibria for the Removal of Chemicals from Fatty Oils using Near-Critical Solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000a, 39, 3024-3033.
- Espinosa, S., Diaz, S., Brignole, E.A. Biomolecules Supercritical Extraction. Process Simulation and Optimization. *Proceedings of the AIChE Annual Meeting*, Los Angeles, USA, November 2000b.
- Espinosa, S., Diaz, S., Brignole, E.A. Optimal Design of Supercritical Fluid Processes. *Comp. & Chem. Eng.* 2000c, 24, 1301-1307.
- Espinosa, S., Foco, G.M., Bermúdez, A., Fornari, T. Revision and Extension of the Group Contribution Equation of State to New Solvent Groups and Higher Molecular Weight Alkanes. *Fluid Phase Equilibria* 2000d, 172, 129-143.
- Espinosa, S., Fornari, T., Bottini, S.B., Brignole, E.A. Thermodynamic Modeling in Supercritical Fluid Processing of Vegetable Oils. *Proceedings of the AIChE Annual Meeting*, Los Angeles, USA, November 2000e.
- Espinosa, S., Diaz, S., Brignole, E.A. Deterpenation of Lemon Peel Oil with Supercritical Fluids. Process Design and Optimization, accepted to be presented at *Enpromer, 3rd Mercosur Congress on Process Systems Engineering*, Santa Fé, Argentina, September 2001a.
- Espinosa, S., Diaz, S., Brignole, E.A. Thermodynamic modeling and Process Optimization of Supercritical Fluid Fractionation of Fish Oil Fatty Acid Ethyl Esters, *Ind. Eng. Chem. Res.*, in press, 2001b.
- Espinosa, S., Diaz, S., Brignole, E.A. Optimal Solvent Cycle Design in Supercritical Fluid Processes, accepted to the presentation at *Enpromer, 3rd Mercosur Congress on Process Systems Engineering*, Santa Fé, Argentina, September 2001c.
- Espinosa, S., Diaz, S., Brignole, E.A. Optimal Design of ω 3 FAEE Supercritical Fluid

- Fractionation Process, accepted to be presented at EBFS Congress, 4th Brazilian Meeting on Supercritical Fluids, Salvador, Bahia, Brasil, October 2001d.
- Espinosa, S., Diaz, S., Brignole, E.A. Optimal Design of Supercritical Fluid Linalool Recovery Process, accepted to be presented at 10th International Symposium & Exhibit on Supercritical Fluid Chromatography, Extraction & Processing, Myrtle Beach, South Carolina, USA, August 2001e.
- Espinosa, S., Fornari, T., Bottini, S.B., Brignole, E.A. Phase Equilibria in Mixtures of Fatty Oils and Derivatives with Near Critical Fluids using the GC-EOS Model, submitted to *J. Supercritical Fluids*, September 2001f.
- Estrera, S. S., Luks, K.D. Liquid-Liquid-Vapor Equilibria Behavior of Certain Ethane + n-Paraffin Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 1987, 32, 201-204.

F

- Fall, D.J., Fall, J. L., Luks, K.D. Liquid-Liquid-Vapor Immiscibility Limits in Carbon Dioxide + n-Paraffin Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 1985, 30, 82-88.
- Fall, D.J., Luks, K.D. Liquid-Liquid-Vapor Equilibria of the Binary System Carbon Dioxide + n-Tridecane. *J. Chem. Eng. Data* 1985, 30, 276-279.
- Fall, D.J., Luks, K.D. Phase Equilibria Behavior of the Systems Carbon Dioxide + n-Dotriacontane and Carbon Dioxide + n-Docosane. *J. Chem. Eng. Data* 1984, 29, 413-417.
- Fall, D.J., Luks, K.D. Phase Equilibria Behavior of the Systems Carbon Dioxide + n-Dotriacontane and Carbon Dioxide + n-Docosane. *J. Chem. Eng. Data* 1984, 29, 413-417.
- Fernández Pozo, M.E., Calado, J., Zollweg, J., Streett, W. Vapor-Liquid Equilibria in the Binary System Dimethyl Ether + n-Butane from 282.9 to 414.5 K at Pressures to 4.82 MPa. *Fluid Phase Equilibria* 1992, 74, 289-302.
- Foco, G., Bermúdez, A.M., Bottini, S.B. Caracterización de Compuestos Pesados Mediante Coeficientes de Actividad a Dilución Infinita. 5th International Conference EQUIFASE99, Vigo-España, Vol. 1, 268-273, 1999.
- Foco, G., Bermúdez, A.M., Bottini, S.B. Infinite Dilution Activity Coefficients in Mono-, Di- and Tripalmitin and Palmitic Acid. *J. Chem. Eng. Data* 1996, 41, 1071-1074.
- Francis, A.W. Ternary Systems of Liquid Carbon Dioxide. *J. Phys. Chem.* 1954, 58, 1099-

1114.

Fredenslund, Aa., Jones, R.L., Prausnitz, J.M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE J.* 1975, 21, 1086.

Fredenslund, Aa., Sørensen, J.M. Group Contribution Estimation Methods; in *Models for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations*, Sandler, S.I. (Ed.), Marcel Dekker, New York, NY, 1994, Chapter 4.

G

García-Sánchez, F., Laugier, S., Richon, D. Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Methane-Dimethyl Ether and Methane-Diethyl Ether Systems between 282 and 344 K. *J. Chem. Eng. Data* 1987, 32, 211-215.

Gasem, K.A.M., Robinson, R.L., Jr. Solubilities of Carbon Dioxide in Heavy Normal Paraffins (C₂₀-C₄₄) at Pressures to 9.6 Mpa and Temperatures from 323 to 423 K. *J. Chem. Eng. Data* 1985, 30, 53-56.

Gerard, D. Continuous Removal of Terpenes from Essential Oils by Countercurrent Extraction with Compressed Carbon Dioxide. *Chem. Ing. Tech.* 1984, 56, 10, 794-795.

Gmehling, J. Isothermal Vapor-Liquid Equilibria in Binary Systems formed by Esters with Alkenes. *J. Chem. Eng. Data* 1983, 28, 27-30.

Gmehling, J., Li, J., Fischer, K. Further Development of the PSRK Model for the Prediction of Gas Solubilities and Vapor-Liquid-Equilibria at Low and High Pressures II. *Fluid Phase Equilibria* 1997, 141, 113-127.

Goodwin, S., Newsham, D.M.T. Kinetics of Decomposition of Methyl Linoleate and Vapor – Liquid Equilibria in Mixtures of Methyl Palmitate and Methyl Linoleate. *J. Chem. Eng. Data* 1975, 20, 180-181.

Góral, M. Vapor-Liquid Equilibria in Non-Polar Mixtures. III. Binary Mixtures of Alkylbenzenes and n-Alkanes at 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria* 1994, 102, 275-286.

Gros, H., Diaz, S., Brignole, E.A. Process Synthesis and Optimization of Near Critical Separations of Aqueous Azeotropic Mixtures. *J. Supercritical Fluids* 1998, 12, 69-84.

Gros, H.P. Extracción Supercrítica de Organo-Oxigenados: Equilibrio entre Fases y Síntesis. *Tesis Doctoral*. Planta Piloto de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Sur, Bahía

Blanca, Argentina, 1997.

Gros, H.P., Bottini, S.B., Brignole, E.A. High Pressure Phase Equilibrium Modeling of Mixtures Containing Associating Compounds and Gases. *Fluid Phase Equilibria* 1997, 139, 75.

H

Hammam, H. Solubilities of Pure Lipids in Supercritical Carbon Dioxide. *J. Supercritical Fluids* 1992, 5, 101-106.

Hansen, H.K., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., Schiller, M., Gmehling, J. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 2352-2355.

Hassan, M.N., Rahman, N.N.Ab., Ibrahim, M.H., Omar, A.K. *Separation and Purification Technology* 2000, 19, 113-120.

Haynes Jr., S., Van Winkle, M. Vapor-Liquid Equilibrium of Naphthalene-n-Tetradecane System at Sub-atmospheric Pressures. *Ind. Eng. Chem.* 1954, 46, 334-338.

Heidemann, R.A., Kokal, S.L. Combined Excess Free Energy Models and Equations of State. *Fluid Phase Equilibria* 1990, 56, 17-37.

Hixson, A.W., Bockelmann, J.B. Liquid-Liquid Extraction Employing Solvents in the Region of their Critical Temperatures. *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* 1942, 38, 891-930.

Holderbaum, T., Gmehling, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria* 1991, 70, 251-265.

Hottovy, J.D., Kohn, J.P., Luks, K.D. Partial Miscibility Behavior of the Ternary Systems Methane - Propane - n-Octane, Methane - Butane - n-Octane and Methane - Carbon Dioxide - n-Octane. *J. Chem. Eng. Data* 1982, 27, 298-302.

Hottovy, J.D., Luks, K.D., Kohn, J.P. Three-Phase Liquid-Liquid-Vapor Equilibria Behavior of Certain Binary CO₂ - n-Paraffin Systems. *J. Chem. Eng. Data* 1981, 26, 256-258.

Huang, S.H.; Lin, H.M.; Chao, K.C. Solubility of Carbon Dioxide, Methane, and Ethane in n-Octacosane. *J. Chem. Eng. Data* 1988, 33, 143.

Huie, N.C., Luks, K.D., Kohn, J.P. Phase-Equilibria Behavior of Systems Carbon Dioxide - n-Eicosane and Carbon Dioxide - n-Decane - n-Eicosane. *J. Chem. Eng. Data* 1973, 18, 311-

313.

Huron, M.J., Vidal, J. New Mixing Rules in Simple EOS for Representing VLE of Strongly Non-ideal Mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 1979, 3, 255-272.

I

Im, U.K., Kurata, F. Heterogeneous Phase Behavior of Carbon Dioxide in n-Hexane and n-Heptane at Low Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* 1971, 16, 412-415.

Inomata, H., Kondo, A., Arai, K., Saito, S. Phase Equilibrium Study of the Separation of Ethanol-Water Solution with Supercritical CO₂. *J. Chem. Eng. Japan* 1990, 23, 199

Inomata, H., Kondo, A., Hirohama, S., Arai, K., Suzuki, Y., Konno, M. Vapour-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Methyl Esters. *Fluid Phase Equilibria* 1989, 46, 41-52.

Institut Français du Pétrole. Manual of Economic Analysis of Chemical Processes. McGraw-Hill Book Company, France, 1981.

Iwai, Y., Hosotani, N., Morotomi, T., Koga, Y., Arai, Y. High Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide + Linalool. *J. Chem. Eng. Data* 1994, 39, 900-902.

Iwai, Y., Morotomi, T., Koga, Y., Sacamoto, K., Arai, Y. High Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide + Limonene. *J. Chem. Eng. Data*, 1996, 41, 951-952.

J

Joback, K.G.; Reid, R.C. Estimation of pure-component properties from group contributions. *Chem. Eng. Commun.* 1983, 57, 233.

Johnston, K.P., Eckert, C.A. An Analytical Carnahan-Starling-van der Waals Model for Solubility of Hydrocarbon Solids in Supercritical Fluids. *AIChE J.* 1981, 27, 5, 773.

Johnston, K.P., Ziger, D.H., Eckert, C.A. Solubilities of Hydrocarbon Solids in Supercritical Fluids. The Augmented van der Waals Treatment. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 1982, 21, 191.

Jungfer, M., Brunner, G. Fractionation of Esterified Oil using Countercurrent SFE. *Proceedings of the fifth Conference on Supercritical Fluids and their Applications*, Garda, Italy, June 13-16, 1999.

K

- Kalra, H., Chung, S.Y.-K., Chen, C.-J. Phase Equilibrium Data for Supercritical Extraction of Lemon Flavors and Palm Oils with Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilibria* 1987, 36, 263-278.
- Kalra, H., Kubota, H., Robinson, D., Ng, H.-J. Equilibrium Phase Properties of the Carbon Dioxide - n-Heptane System. *J. Chem. Eng. Data* 1978, 23, 317-321.
- Kassmann, K.D., Knapp, H. Design of a Differential Pressure Cell. VLE of Aldehyde Systems and New Unifac Parameters. *Fluid Phase Equilibria* 1986, 29, 241-248.
- Khurma, J.R., Muthu, O., Munjal S., Smith, B.D. Total-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems of Chlorobenzene with Nitromethane, Ethanol, Benzene, and 1-Chlorobutane. *J. Chem. Eng. Data* 1983, 28, 100-107.
- Kim, C.-H., Clark, A.B., Vimalchand, P., Donohue, M.D. High-Pressure Binary Phase Equilibria of Aromatic Hydrocarbons with CO₂ and C₂H₆. *J. Chem. Eng. Data* 1989, 34, 391-395.
- King, J.W & List, G.R. Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry, AOCS press, Champaign, Illinois, 1996.
- King, M.B. & Bott, T.R. Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents, Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK, 1993.
- Kirichenko, G.A., Kiva, V.N., Bogdanov, V.S. *Zh. Fiz. Khim.* 1978, 52, 1542, from Alcohols & Phenols, Supplements 2, Vol 1., Gmehling, J., Onken, U., Weidlich, U. Published by *Dechema*, 1982.
- Kirss, H., Kudryavtseva, L.S., Eisen, O. *Eesti NSV Tead. Akad. Toim., Keem., Geol.* 1975, 24, 15; from Vapor – Liquid Equilibria, Vol.1, Hydrocarbons Part 1 (.Maczynski, A., Bok, A., Oracz, P., Skrzecz, A., Eds.) *Thermodynamic Data Center*, Warsaw, 1997.
- Klein, T.; Schulz, S. Measurement and Model Prediction of Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures of Rapeseed Oil and Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989, 28, 1073.
- Kniaz, K. Influence of Size and Shape Effects on the Solubility of Hydrocarbons: the Role of the Combinatorial Entropy. *Fluid Phase Equilibria* 1991, 68, 35-46.
- Kohn, J.P., Kim, Y.J., Pan, Y.C. Partial Miscibility Phenomena in Binary Hydrocarbon Systems involving Ethane. *J. Chem. Eng. Data* 1966, 11, 333-335.

- Krukonis, V. J. Processing with supercritical fluids. Overview and applications, in *Supercritical fluid extraction and chromatography*, ACS Symp. Series 366, edited by B. A. Charpentier and M. R. Sevenants, American Chemical Society, Washington DC, 26, 1988.
- Krukonis, V. J.; Vivian, J.; Bambara, C.; Nilsson, W.; Martin, R. Concentration of eicosapentaenoic acid by supercritical fluid extraction: A design study of a continuous production process, in *Advances in seafood biochemistry, composition and quality*. Papers from the ACS annual meeting, New Orleans, Louisiana, edited by G. Flick and R. Martin, 169, 1992.
- Kulkarni, A.A., Zarah, B.Y., Luks, K.D., Kohn, J.P. Phase-equilibria behavior of systems carbon dioxide - n-decane at low temperatures. *J. Chem. Eng. Data* 1974, 19, 92-94.
- Kurnik, R.T., Holla, S.J., Reid, R.C. Solubility of Solid in Supercritical Carbon Dioxide and Ethylene. *J. Chem. Eng. Data* 1981, 26, 47-51.
- Kurnik, R.T., Reid, R.C. Solubility of Solid Mixtures in Supercritical Fluids. *Fluid Phase Equilibria* 1982, 8, 93-105.

L

- Lack, E., Seidlitz, H. Commercial Scale Decaffeination of Coffee and Tea using Supercritical CO₂; in *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents*, King, M.B. and Bott, T.R. (Eds.), Blackie Academic & Professional, New York, NY, 1993, Chapter 5.
- Larsen, B.L., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa. A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 2274-2286.
- Leu, A.D., Chen, C.J., Robinson, D.B. *AIChE Symposium Series* 1982, 271, 85, 11-16.
- Li, I.P.C., Wong, Y.-W., Chang, S.-D., Lu, B.C.-Y. *J. Chem. Eng. Data* 1972, 17, 492; from Vapor – Liquid Equilibria, Vol.1, Hydrocarbons Part 1 (.Maczynski, A., Bok, A., Oracz, P., Skrzecz, A., Eds.) *Thermodynamic Data Center*, Warsaw, 1997.
- Li, J., Fischer, K., Gmehling, J. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria for Asymmetric Systems at Low and High Pressures with the PSRK Model. *Fluid Phase Equilibria* 1998, 143, 71-82.
- Li, Y.H., Dillard, K.H., Robinson, R.L. Vapor-Liquid Phase Equilibrium for Carbon Dioxide-

- n hexane at 40, 80 and 120 °C. *J. Chem. Eng. Data* 1981, 26, 53-55.
- Lu, B., Ishikawa, T., Benson, G.C. Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for n-Hexane-Methyl Methacrylate, Methyl n-Propyl Ketone-Acetic Acid, n-Pentane-Methyl Acetate, and Ethyl Acetate-Acetic Anhydride. *J. Chem. Eng. Data* 1990, 35, 331-334.

M

- Magnussen, T. Rasmussen, R., Fredenslund, Aa. UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria. *IEC Proc. Des. Dev.* 1981, 20, 331-339.
- Magoulas, K., Tassios, D. Thermophysical Properties of n-alkanes from C1 to C20 and their Predictions for Higher Ones. *Fluid Phase Equilibria* 1990, 56, 119-140.
- Maher, P.J., Smith, B.D. Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems of Chlorobenzene with Acetone, Acetonitrile, Ethyl Acetate, Ethylbenzene, Methanol, and 1-Pentene. *J. Chem. Eng. Data* 1979, 24, 4, 363-375.
- Mansoori, G.A., Carnahan, N.F., Starling, K.E., Leland, T.W.(Jr.). Equilibrium Thermodynamics Properties of the Mixtures of Hard Spheres. *J. Chem. Phys.* 1971, 54, 4, 1523.
- Mansoori, G.A., Leland, T.W. Statistical Thermodynamics of Mixtures. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1972, 2, 68, 320-344.
- Markuzin, N.P.; Pavlova, L.M. *Zh. Prikl. Khim(Leningrad)* 1971, 44, 311; from Vapor – Liquid Equilibria, Vol.1, Hydrocarbons Part 1 (.Maczynski, A., Bok, A., Oracz, P., Skrzecz, A., Eds.) *Thermodynamic Data Center*, Warsaw, 1997.
- Mart, C.J., Papadopoulos, K.D., Donohue, M.C. Application of Perturbed-Hard Chain Theory to Solid-Supercritical Fluid Equilibria Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res. Proc. Des. Dev.* 1986, 25, 2, 394.
- Marteau, Ph., Obriot, J., Tufeu, R. Experimental Determination of Vapor-Liquid Equilibria of CO₂ + Limonene and CO₂ + Citral Mixtures. *J. Supercritical Fluids* 1995, 8, 20-24.
- Martin, W.L.; Van Winkle, M. Vapor-Liquid Equilibria of Naphthalene-1-Octadecene System. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1954, 46, 7, 1477.
- Mathias, P.M., Copeman, T.W. Extension of the Peng Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Compositions Concept.

- Fluid Phase Equilibria* 1983, 13, 91-108.
- McHugh, M.A., Krukonis, V.J. Supercritical Fluid Extraction. Principles and Practice. Butterworth Publishers, Boston, 1986.
- McHugh, M.A., Yogan, T.J. Three-Phase Solid-Liquid-Gas Equilibria for Three Carbon Dioxide-Hydrocarbon Solid Systems, Two Ethane-Hydrocarbon Solid Systems, and Two Ethylene-Hydrocarbon Solid Systems. *J. Chem. Eng. Data* 1984, 29, 112-115.
- Meissner, H.P. Critical constants from parachor and molar refraction. *Chem. Eng. Prog.* 1949, 45, 149-153.
- Mengarelli, A.C., Bottini, S.B., Brignole, E.A. Infinite Dilution Activity Coefficients and Solubilities of Biphenyl in Octadecane and Mineral Oil. *J. Chem. Eng. Data* 1995, 40, 746.
- Mengarelli, A.C., Brignole, E.A., Bottini, S.B. Activity Coefficients of Associating Mixtures by Group Contribution. *Fluid Phase Equilibria* 1999, 163, 195-207.
- Messow, U., Quitzsch, K.Z. *Phys.Chem. (Leipzig)* 1976a, 257, 121; from Vapor – Liquid Equilibria, Vol.1, Hydrocarbons Part 1 (.Maczynski, A., Bok, A., Oracz, P., Skrzecz, A., Eds.) *Thermodynamic Data Center*, Warsaw, 1997.
- Messow, U., Schuetze, D., Hauthal, W.Z. *Phys.Chem. (Leipzig)* 1976b, 257, 218; from Vapor – Liquid Equilibria, Vol.1, Hydrocarbons Part 1 (.Maczynski, A., Bok, A., Oracz, P., Skrzecz, A., Eds.) *Thermodynamic Data Center*, Warsaw, 1997.
- Michelsen, M.L. A Method for Incorporating Excess Gibbs Energy Models in Equations of State. *Fluid Phase Equilibria* 1990, 60, 42.
- Michelsen, M.L. The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-Split Calculation. *Fluid Phase Equilibria* 1982, 9, 21-40.
- Miller, M., Luks, K.D. Observations on the Multiphase Equilibria Behavior of CO₂-rich and Ethane-rich Mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 1989, 44, 295-304.
- Mohamed, R.S., Holder, G.D. High Pressure Phase Behavior in Systems Containing CO₂ and Heavier Compounds with Similar Vapor Pressures. *Fluid Phase Equilibria* 1987, 32, 295-317.
- Mollerup, J.M. A Note on Excess Gibbs Energy Models, Equation of State and the Local Composition Concept. *Fluid Phase Equilibria* 1981, 7, 121-128.
- Mollerup, J.M. A Note on the Derivation of Mixing Rules from Excess Gibbs Energy Models. *Fluid Phase Equilibria* 1986, 25, 323-327.
- Morotomi, T., Iwai, Y., Yamaguchi, H., Arai, Y. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for

Carbon Dioxide + Limonene + Linalool. *J. Chem. Eng. Data* 1999, 44, 1370-1372.

N

Nilsson, W. B., in *Supercritical fluid technology in oils and liquids chemistry*, Chapter 8, edited by J. King and G. List, A.O.C.S. Press, 1996.

Nilsson, W. B.; Gauglitz, E.; Hudson, J.; Stout, J.; Spinelli, J. Fractionation of menhaden oil ethyl esters using supercritical fluid CO₂. *JAOCS* 1988, 65, 1, 109.

Nilsson, W.B., Hudson, J.K. Solubility of Simple and Mixed Triacylglycerols in Supercritical CO₂. *JAOCS* 1993, 70, 8, 749-753.

Noyori, R. Supercritical Fluids. *Chemical Reviews* 1999, 99, 353-354.

O

Ohgaki, K. Japanese Patent N^o. S 58-122549, 1983.

Ohgaki, K., Katayama, T.J. Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Systems Ethyl Ether-Carbon Dioxide and Methyl Acetate-Carbon Dioxide at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* 1975, 20, 264-267.

Ohgaki, K., Sano, F., Katayama, T.J. Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems Containing Ethane at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* 1976, 21, 55-58.

Oishi, T., Prausnitz, J.M. Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group-Contribution Method. *Ind. Eng. Chem. Res. Proc. Des. Dev.* 1978, 17, 333-339.

Olds, R.H., Reamer, H.H., Sage, B.H., Lacey, W.N. Phase-Equilibria CO₂-Butane. *Ind. Eng. Chem.* 1949, 41, 475-478.

Ooi, C.K., Bhaskar, A., Yener, M.S., Tuan, D.Q., Hsu, J., Rizvi, S.S.H. *JAOCS* 1996, 73, 2, 233-237.

P

Palmer, D.A., Buford, S.D. Thermodynamic Excess Property Measurements for Acetonitrile-Benzene-n-Heptane System at 45°C. *J. Chem. Eng. Data* 1972, 17, 71-76.

- Patel, A.D. *M. S. Thesis*, University of Notre Dame, Aug. 1966.
- Paul, H.I.; Krug, J.; Knapp, H. Measurements of VLE, v^E and h^E for Binary Mixtures of n-Alkanes with Chloro-Alkylbenzenes. *Fluid Phase Equilibria* 1988, 39,307-324.
- Pavliček, J., Richter, M. High Pressure Vapor-Liquid Equilibrium in the Carbon Dioxide – α -pinene system.
- Pearce, D., Jordan, P.J. Solubility of Triglycerides in Carbon Dioxide. *Proceedings of 2nd International Symposium of Supercritical Fluid*, Boston, Massachusetts, 1991.
- Perrut, M. Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and Economic Issues. *Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids*, Atlanta, USA, April 2000.
- Perry, E.S., Weber, W.H., Daubert, B.F. Vapor Pressures of Phlegmatic Liquids. I. Simple and Mixed Triglycerides. *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 3720-3726.
- Perry, R.H., Green, D.W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Seventh Edition. Mc. Graw- Hill, New York, NY, 1999.
- Peter, S. Supercritical Fractionation of Lipids; in *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents*, King, M.B. and Bott, T.R. (Eds.), Blackie Academic & Professional, New York, NY, 1993, Chapter 4.
- Peter, S., Schneider, M., Weidner, E., Ziegelitz, R. Die Trennung von Lecithin und Sojaöl in einer Gegenstromkolonne mit Hilfe eines überkritischen Extraktionsmittels. *VDI-Berichte* 1986, 607, 851-868.
- Peter, S., Schneider, M.; in *Gas Extraction*, Brunner, G., Springer, New York, NY, 1994, Chapter 3.
- Peters, C.J. Multiphase Equilibria in Near-Critical Solvents; in *Supercritical Fluid*, Kiran, E. and Levelt Sengers, J. (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1994, 117-145.
- Peters, C.J., Spiegelaar, J., de Swaan Arons, J. Phase Equilibria of Ethane + Docosane and Molar Volumes of Docosane. *Fluid Phase Equilibria* 1988, 41, 245-256.
- Peters, C.J., de Roo, J.L., de Swaan Arons, J. Measurements and Calculations of Phase Equilibria in Binary Mixtures of Propane + Tetratriacontane. *Fluid Phase Equilibria* 1992, 72, 251-266.
- Peters, C.J., de Roo, J.L., de Swaan Arons, J. Phase Equilibria in Binary Mixtures of Propane and Hexacontane. *Fluid Phase Equilibria* 1993, 85, 301-312.
- Peters, C.J., de Roo, J.L., de Swaan Arons, J. Three Phase Equilibria in

- (Ethane+Pentacosane). *J. Chem. Thermodyn.* 1987a, 19, 265-272.
- Peters, C.J., Lichtenthaler, R.N., de Swaan Arons, J. Three Phase Equilibria in Binary Mixtures of Ethane and Higher n-Alkanes. *Fluid Phase Equilibria* 1986, 29, 495-504.
- Peters, C.J., Rijkers, M.P., de Roo, J.L., de Swaan Arons, J. Phase Equilibria in Binary Mixtures of Near-Critical Propane and Poly-Aromatic Hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria* 1989, 52, 373-387.
- Peters, C.J., van der Kooi, H.J., de Roo, J.L., de Swaan Arons, J., Gallagher, J.S., Levelt Sengers, J.M.H. The Search for Tricriticality in Binary Mixtures of Near-Critical Propane and Normal Paraffins. *Fluid Phase Equilibria* 1989, 51, 339-351.
- Peters, C.J., van der Kooi, H.J., de Swaan Arons, J. Measurements and Calculations of Phase Equilibria for (Ethane + Tetracosane) and (p, V_m^* , T) of Liquid Tetracosane. *J. Chem. Thermodyn.* 1987b, 19, 395-405.
- Peters, M.S., Timmerhaus, K.D. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. McGraw-Hill, NY, 1968.
- Pongratz, E., Peter, S. Oxidation of Waste-Water at Near-Critical Conditions. *Proceedings of the 3rd. International Symposium on Supercritical Fluids*, Tome 2. Strasbourg, France, 17-19, October 1994.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., Gomes de Azevedo, E. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1986.
- Pusch, J., Schmelzer, J. Extension of the Group-Contribution Equation of State Parameter Matrix for the Prediction of Phase Equilibria Containing Argon, Ammonia, Propene and Other Alkenes. *Ber. Bunsenges. Phys.* 1993, 97, 4, 597-603.

R

- Reamer, H., Sage, B. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the n-Decane-CO₂ System. *J. Chem. Eng. Data* 1963, 8, 508-513.
- Reid, R.C., Sherwood, T.K., Prausnitz, J.M. The Properties of Gases and Liquids, 3rd edn., McGraw Hill, New York, 1977.
- Renon, H. Prausnitz, J.M. Local Compositions in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.* 1968, 14, 135-144.

- Reverchon, E., Marciano, A., Poletto, M. Fractionation of Peel Oil Key Mixture by Supercritical CO₂ in a Continuous Tower. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 4940-4948.
- Reverchon, E.; Poletto, M.; Sesti Osséo, L.; Somma, M. Hexane Elimination from Soybean Oil by Continuous Packed Tower Processing with Supercritical CO₂. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2000, 77, 1, 9.
- Riha, V.; Brunner, G. Phase equilibria of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide. *J. Supercritical Fluids* 1999, 15, 33-50.
- Riha, V.; Brunner, G. Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide, *J. Supercritical Fluids* 2000, 17, 55-64.
- Rizvi, S.S.H. *Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials*. Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK, 1994.
- Rodrigues, A.B., Kohn, J. P. Three Phase Equilibria in the Binary Systems Ethane - n-Docosane and Ethane - n-Octacosane. *J. Chem. Eng. Data* 1967, 12, 191-193.
- Rogalski, M.; Malanowski, S. Ebulliometers Modified for the Accurate Determination of Vapour-Liquid Equilibrium. *Fluid Phase Equilibria* 1980, 5, 97-112.
- Rose, A., Schrodt, V. N. Vapor-Liquid Equilibria for the Methyl Oleate and Methyl Stearate Binary System. *J. Chem. Eng. Data* 1964, 9, 12-16.
- Rose, A., Supina, W.R. Vapor Pressure and Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methyl Esters of the Common Saturated Normal Fatty Acids. *J. Chem. Eng. Data* 1961, 6, 173-179.
- Rowlinson, J.S., Swinton, F.L. *Liquids and Liquid Mixtures*. Butterworth Publishers, London, 1982.
- Rubio, R.G., Renuncio, J.A.R., Díaz Peña, M. Excess Gibbs Energies of (benzene + n-pentadecane) at 298.15 and 323.15 K. *J. Chem. Thermodynamics* 1982b, 14, 983-989.
- Rubio, R.G., Renuncio, J.A.R., Díaz Peña, M. *J- Solution Chem.* 1982a, 11, 823; from Vapor – Liquid Equilibria, Vol.1, Hydrocarbons Part 1 (.Maczynski, A., Bok, A., Oracz, P., Skrzecz, A., Eds.) *Thermodynamic Data Center*, Warsaw, 1997.
- Rubio, R.G., Renuncio, J.A.R., Díaz Peña, M. *Thermochim. Acta* 1983, 65, 69; from Vapor – Liquid Equilibria, Vol.1, Hydrocarbons Part 1 (.Maczynski, A., Bok, A., Oracz, P., Skrzecz, A., Eds.) *Thermodynamic Data Center*, Warsaw, 1997.
- Rusz, L., Makranczy, J., Megyery, K.B., Patyi, L. Studies on Gas-Liquid Systems. The Relationship of Gas Solubility and Volume Changes of the Liquid Phase. *Hungarian J. of Ind. Chem.* 1977, 5, 225-232.

S

- Saito, M., Yamauchi, Y. Isolation of Tocopherols from Wheat Germ Oil by Recycle Semi-Preparative Supercritical Fluid Chromatography. *J. Chromatogr.* 1990, 505, 257-271.
- Saito, M., Yamauchi, Y., Inomata, K., Kottkamp, W. Enrichment of Tocopherols in Wheat Germ by Directly Coupled Supercritical Fluid Extraction with Semi-Preparative Supercritical Fluid Chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* 1988, 27, 79-85.
- Saito, S. *Kagaku Seibutsu* 1986, 24, 201.
- Sato, M., Goto, M., Hirose, T. Supercritical Fluid Extraction on Semibatch Mode for the Removal of Terpene in Citrus Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996a, 35, 1906-1911.
- Sato, M., Goto, M., Kodama, A., Hirose, T. Supercritical Fluid Extraction with Reflux for Citrus oil Processing. *ACS Symposium series 670, Supercritical Fluids. Extraction and Pollution Prevention* (eds, Abraham, M. A.; Sunol, A.K.) 1996b, 119-131.
- Sato, Y., Tagashira, Y., Maruyama, D., Takishima, S., Masuoka, H. Solubility of Carbon Dioxide in Eicosane, Docosane, Tetracosane and Octacosane at Temperatures from 323 to 473 K and pressures up to 40 MPa. *Fluid Phase Equilibria* 1998, 147, 181-193.
- Scheller, W.A., Torres-Soto, A., Daphtary, K. *J. Chem. Eng. Data* 1969, 14, 17-19.
- Schmelzer, J., Obst, S.-O., Klaus, S., Quitzsch, K. Phasengleichgewichte in phenolhaltigen Modellsystemen. *Chem.Tech.* 1991, 43, 7, 261-265.
- Schneider, G. Phase Equilibria in Binary Fluid Systems of Hydrocarbons with Carbon Dioxide, Water, and Methane. *Ch. Eng. Prog- Simp. Ser.* 1968, 64, 88, 9-15.
- Scott, R.L. *J. Phys. Chem.* 1958, 62, 136.
- Scott, R.L., van Konynenburg, P.H. 2.Static Properties of Solutions. Van der Waals and Related Models for Hydrocarbon Mixtures. *Discuss. Faraday Soc.* 1970, 49, 87-97.
- Shakhova, S.F., Bondareva, T.I., Zubchenko Y.P. Solubilities of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Organics Solvents. *Khim.Prom-st (Moscow)* 1966, 10, 753-755.
- Sivik, B., Gunnlaugsdottir, H., Hammam, H., Lukaszynski, D. Supercritical Extraction of Polar Lipids by Carbon Dioxide and a Low Concentration of Ethanol. *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*, Tome 2. Strasbourg, France, 17-19, October 1994.
- Skjold-Jørgensen, S. Gas Solubility Calculations. II. Application of a New Group-Contribution Equation of State. *Fluid Phase Equilibria* 1984, 16, 317-351.

- Skjold-Jørgensen, S. Group Contribution Equation of State (GC-EOS): A Predictive Method for Phase Equilibrium Computations over Wide Ranges of Temperature and Pressure up to 30 MPa. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, 27, 110-118.
- Snow, R.L., Ott, J.B., Goates, J.R., Marsh, K.N., O'Shea, S., Stokes, R.H. (Solid+Liquid) and (Vapor+Liquid) Phase Equilibria and Excess Enthalpies for (Benzene+n-tetradecane), (Benzene+n-hexadecane), (Cyclohexane+n-tetradecane), and (Cyclohexane+n-hexadecane) at 293.15, 298.15 and 308.15 K. Comparison of Gm(E) calculated from (vapor+liquid) and (solid+liquid) equilibria. *J. Chem. Thermodynamics* 1986, 18, 107.
- Soave, G. Equilibrium Constants From a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* 1972, 27, 1197-1203.
- Sovová, H., Komers, R., Kučera, J., Jež. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Caraway Essential Oil. *Chemical Engineering Science* 1994, 49, 15, 2499-2505.
- Specovius, J., Leiva, M.A., Scott, R.L., Knobler, C.M. Tricritical Phenomena in "Quasi-Binary" Mixtures of Hydrocarbons. 2. Binary Ethane Systems. *J. Phys. Chem.* 1981, 85, 2313-2316.
- Spiliotis, N., Boukouvalas, C., Tzouvaras, N., Tassios, D. Application of the LCVM Model to Multicomponent Systems: Extension of the UNIFAC Parameter Table and Prediction of the Phase Behavior of Synthetic Gas Condensate and Oil Systems. *Fluid Phase Equilibria* 1994b, 101, 187-210.
- Spiliotis, N., Magoulas, K., Tassios, D. Prediction of the Solubility of Aromatic Hydrocarbons in Supercritical CO₂ with EOS/G^E Models. *Fluid Phase Equilibria* 1994a, 102, 121-141.
- Staby, A., Mollerup, J. Separation of Constituents of Fish using Supercritical Fluids: A Review of Experimental Solubility, Extraction and Chromatographic Data. *Fluid Phase Equilibria* 1993, 91, 349-386.
- Staby, A.; Forskov, T.; Mollerup, J. Phase equilibria of fish oil fatty acid ethyl esters and sub- and supercritical CO₂. *Fluid Phase Equilibria* 1993, 87, 309-340.
- Stahl, E., Gerard, D. Solubility behavior and Fractionation of Essential Oils in Dense Carbon Dioxide. *Perfumer & Flavorist.* 1985, 10, 29.
- Stahl, E., Quirin, K.W. Dense Gas Extraction on a Laboratory Scale: A Survey of Some Recent Results. *Fluid Phase Equilibria* 1983, 10, 269-278.
- Stoldt, J., Brunner, G. Phase Equilibrium Measurements in Complex Systems of Fats, Fat

- Compounds and Supercritical Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilibria* 1998, 146, 269-295.
- Straver, E.J.M., de Roo, J.L., Peters, C.J., de Swaan Arons, J. Phase Behaviour of the Binary System Propane and Tristearin. *J. Supercritical Fluids* 1998a, 11, 139-150.
- Straver, E.J.M., Peters, C.J., de Swaan Arons, J. On the Phase Behavior of Mixtures of Certain Triglycerides and Palm Oil with Propane as the Near Critical Solvent. *Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids, Materials and Natural Products Processing*, Nice-France, Tome 2, 943-948, 1998b.
- Surovy, J., Heinrich, J. *Sb. Pr. Chem. Fak. Svst.* 1966, 201; from Vapor – Liquid Equilibria, Vol.1, Hydrocarbons Part 1 (.Maczynski, A., Bok, A., Oracz, P., Skrzecz, A., Eds.) *Thermodynamic Data Center*, Warsaw, 1997.
- Suzuki, Y., *Kagaku Kogaku* 1988, 52, 516.

T

- Takishima, S., Hiraoka, S., Suzuki, Y., Masuoka, Y. Density of Supercritical Carbon Dioxide – Heavy Alkanes Binary Systems. Eighth International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design, Noordwijkerhout-Holanda, 1998.
- Tarakad, R.R., Scheller, W.A. Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for the System n-Heptane-n-Valeraldehyde at 75 and 90°C. *J. Chem. Eng.Data* 1979, 24, 2, 119-120.
- Temelli, F. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Terpenes from Cold-pressed Valencia Orange Oil. *Ph.D Thesis*, University of Florida, August 1987.
- Temelli, F., Chen, C.S., Braddock, R.J. Supercritical Fluid Extraction in Citrus Oil Processing. *Food Technology* 1988, June, 145-150.
- Temelli, F., O'Connell, J., Chen, C., Braddock, R.. Thermodynamic Analysis of Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Terpenes from Cold-pressed Orange Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990, 29, 618-624.
- Torres, Yañez M.A., Bottini, S.B., Brignole, E.A. Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures with Anisole. *Fluid Phase Equilibria* 1992, 71, 85-98.
- Treszczanowicz, T., Kehiaian, H.V. *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* 1973, 21, 97; from Vapor – Liquid Equilibria, Vol.1, Hydrocarbons Part 1 (.Maczynski, A., Bok, A., Oracz, P., Skrzecz, A., Eds.) *Thermodynamic Data Center*, Warsaw, 1997.

Tsai, F.N., Yau, J.S. Solubility of Carbon Dioxide in n-Tetracosane and in n-Dotriacontane. *J. Chem. Eng. Data* 1990, 35, 43-45.

Tsonopoulos, C. Critical Constants of Normal Alkanes from Methane to Polyethylene. *AIChE J.* 1987, 33, 12, 2080-2083.

U

Udaya Sankar, K., Supercritical Fluid Carbon Dioxide Technology for Extraction of Spices and Other High Value Bio-active Compounds; in *Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials*, Rizvi, S.S.H. (Ed.), Blackie Academic & Professional, New York, NY, 1994, Chapter 12.

Ulrich G.D. A Guide to Chemical Engineering Process Design and Economics, John Wiley & Sons, NY, 1984.

V

van't Hof, A., Florusse, L.J., Peters, C.J. Measurement of the Fluid Phase Behavior of the System Carbon Dioxide + Triacetin. *J. Supercritical Fluids*, in preparation.

Vázquez da Silva, M., Barbosa, D. High-Pressure Phase Equilibrium Data for Aromatic Components of Wine: Carbon Dioxide/n-Butanal System. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 4427-4430.

Venkatachalapati, M., Ratcliff, G.A. Isothermal Vapor-Liquid Equilibria in Binary Mixtures Containing Alkanes and Ethers. *J. Chem. Eng. Data* 1972, 17, 454-456.

Vera, J.H., Prausnitz, J.M. Vapor-Liquid Equilibria in Binary Aromatic-Olefin Systems. *J. Chem. Eng. Data* 1971, 16, 149-154.

Vieira de Melo, S.A.B., Pallado, P., Guarise, G.B., Bertucco, A. *Brazilian Journal of Chem. Eng.* 1999, 16, 1, 7-17.

Voutsas, E.C., Spiliotis, N., Kalospiros, N., Tassios, D. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria at Low and High Pressures Using UNIFAC-Based Models. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 681-687.

W

- Walther, D., Maurer, G. High Pressure Vapor-Liquid Equilibria in Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Benzaldehyde, Bromobenzene, Chlorobenzene, 1,2-Dichlorobenzene and 2-Chloro-1-Methylbenzene at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 22 MPa. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1992, 96, 8, 981-988.
- Walther, D., Maurer, G. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for CO₂ + Benzonitrile, CO₂ + Benzyl Alcohol, CO₂ + 2-tert-Butylphenol, CO₂ + Methoxybenzene, and CO₂ + 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 1993, 38, 247-249.
- Ward, S.H.; Van Winkle, M. Vapor-Liquid Equilibria at 200 Mm. of Mercury. *Ind. Eng. Chem.* 1954, 46, 338.
- Weber, W., Petkov, S., Brunner, G. Vapour-Liquid Equilibria and Calculations using the Redlich-Kwong-Aspen-Equation of State for Tristearin, Tripalmitin and Triolein in CO₂ and Propane. *Fluid Phase Equilibria* 1999, 158-160, 695-706.
- Weldlich, U., Berg, J., Gmehling, J. Extension of Unifac by Headspace Gas Chromatography. 2. *J. Chem. Eng. Data* 1986, 31, 313-317.
- Wesdorp, L.H. Liquid-Multiple Solid Equilibria in Fats - theory and experiments - *Ph.D. Thesis*, Delft University of Technology, September 1990.
- White, G.L., Lira C.T. Multiphase Behavior of Carbon Dioxide with Solid Aromatics. *Fluid Phase Equilibria* 1992, 78, 269-284.
- Wichterle, I. High Pressure Vapour-Liquid Equilibrium. I. *Fluid Phase Equilibria* 1977, 1, 161-172.
- Wichterle, I. High Pressure Vapour-Liquid Equilibrium.II. *Fluid Phase Equilibria* 1977/1978, 1, 225-245.
- Willman, B., Teja, A.S. *J. Chem. Eng. Data* 1985, 30, 116; from Vapor – Liquid Equilibria, Vol.1, Hydrocarbons Part 1 (.Maczynski, A., Bok, A., Oracz, P., Skrzecz, A., Eds.) *Thermodynamic Data Center*, Warsaw, 1997.
- Wilson, G.M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI: A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *JAOCs* 1964, 86, 127-130.
- Wisniak, J., Tamir, A. Vapor-Liquid Equilibria at 760 mmHg in the Systems Acetonitrile-Methyl Methacrylate, Acetonitrile-Vinyl Acetate, and Methyl Acetate-Vinyl Acetate. *J.*

Chem. Eng. Data 1989, 34, 402-404.

Woerlee, G.F., de Graauw, J. The Removal of Traces from Edible Oils using SFE. *Proceedings of the 3rd. International Symposium on Supercritical Fluids*, Tome 2. Strasbourg, France, 17-19, October 1994.

Wong, J.M.; Johnston, K.P. Solubilization of Biomolecules in Carbon Dioxide Based Supercritical Fluids. *Biotech.Prog.* 1986, 2, 1, 29.

Z

Zhang, D., Adachi, Y., Lu, B.C.-Y. *Proceeding of the 1st. International Symposium on Supercritical Fluids*, Nice, France, Oct.19-26, 1988.