



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

47
24

PROCESOS DE EXTRACCIÓN SUPERCRTICA:
UNA REVISIÓN PRELIMINAR



EXÁMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A
CECILIA IZCAPA TREVIÑO

MEXICO D. F.

1989.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O

Prólogo

INTRODUCCION

1

CAPITULO 1

ALGUNAS APLICACIONES RECIENTES DE LOS
PROCESOS DE EXTRACCION SUPERCRITICA

1.	Extracción de grasas y aceites vegetales	8
2.	Extracción de lúpulos	17
3.	Extracción de nicotina a partir del tabaco	23
4.	Extracción de cafeína a partir del café	27
5.	Extractos de especias	32
6.	Purificación de alcoholes	38
7.	Fraccionamiento de mezclas de alto punto de ebullición.	48
8.	Procesamiento de polímeros.	52

CAPITULO 2

ALGUNAS APLICACIONES A LA INDUSTRIA
PETROLERA Y PETROQUIMICA.

9.	Desasfaltización de fracciones pesadas del petróleo.	60
10.	Proceso ROSE	65
11.	Recuperación asistida del petróleo.	78
12.	Aplicaciones diversas: Petróleo pesado, arenas asfálticas, esquistos bituminosos, carbón	97

CAPITULO 3

FUNDAMENTOS DE LOS PROCESOS DE EXTRACCION SUPERCRITICA

Introducción	103
13. Algunos aspectos termodinámicos de la extracción supercrítica	104
13.1 Los solventes supercríticos	104
13.2 Aspectos cualitativos del equilibrio entre fases	113
13.3 Comportamiento de fase de sistemas binarios	
a) Comportamiento retrógrado	119
b) Clasificación de los diagramas de fase de sistemas binarios	126
14. Descripción global de los procesos de extracción supercrítica	141
14.1 Descripción de los procesos	143
Método isobárico	144
Método isotérmico	144
Fraccionamiento	148
14.2 Comparación de la extracción supercrítica con la destilación y la extracción con un solvente líquido	151
15. Conclusiones	153
REFERENCIAS	155

P r ó l o g o

La extracción con fluidos en condiciones supercríticas se ha establecido entre nosotros como una posibilidad científica de índole práctica y, desde esta condición, la investigación aplicada en las ramas científicas que son su sustento ya ha producido resultados importantes para la posible aplicación a gran escala de los procesos de extracción con fluidos supercríticos. Desarrollos recientes en técnicas de análisis, tratamientos termodinámicos novedosos, comportamiento y equilibrio entre fases, etc., son algunas de las áreas que permiten contemplar con optimismo las futuras posibilidades del sistema de extracción.

Como toda actividad nueva en la que aún se exploran sus fronteras, aún es necesario demostrar su conveniencia económica en relación con las técnicas convencionales usadas ahora; con una excepción, las posibilidades que ofrece en la recuperación terciaria de hidrocarburos, esto es, en los yacimientos, no tienen equivalente convencional. Además, con el muy probable incremento importante en los costos energéticos en el futuro cercano, aún los costos elevados del proceso supercrítico y principalmente asociados al capital requerido por el equipo para alta presión, podrían ser económicamente atractivos.

Lo anterior lejos de hacernos escépticos de las posibilidades tecnológicas de estas técnicas en el futuro, nos presenta un panorama optimista y de trabajo; conforme sigan avanzando los desarrollos científicos pertinentes, se acumule mayor información específica y continúen los avances en los desarrollos tecnológi-

cos, se podrán realizar evaluaciones más cuantitativas y precisas. Estaremos en posibilidad de estimar mejor las probabilidades de éxito de las nuevas aplicaciones que vayan apareciendo. En el presente, esta área de trabajo e investigación, que es muy atractiva, se encuentra en ese terreno difícil de la incertidumbre tecnológica en cuanto a sus costos de capital y operación. Sin embargo, sus ventajas científicas son muy amplias y abren un panorama de posibilidades nuevas al futuro mediano.

Una de las aplicaciones más importantes de la extracción con fluidos supercríticos es el aprovechamiento de los yacimientos petroleros ya "agotados" por la recuperación primaria y los cuales, al ser recursos no renovables nos obligan a contemplar de manera diferente el panorama económico asociado a la extracción supercrítica, pues hablamos de recursos energéticos esenciales y de valor estratégico. Estos procesos son también una respuesta importante a la búsqueda generalizada para la recuperación y procesamiento de una mayor variedad de petroquímicos.

En un sentido podemos imaginar que los procesos industriales del futuro empiezan a tomar forma ante nuestros ojos y éste es indudablemente el tiempo oportuno para familiarizarnos con sus principios, su operación y sus posibilidades. Desde nuestra perspectiva actual no es aventurado esperar que algunos de los procesos discutidos en este trabajo, vean su uso industrial frecuente para el año 1995. No podemos evadir la responsabilidad de estar preparados para entonces.

Dr. Jaime NORIEGA

INTRODUCCION

Las aplicaciones de los procesos de extracción a condiciones supercríticas fué planteada a principios de la década de los 40's con avances significativos en las años posteriores; pero es a partir de la década de los 70's cuando surge un verdadero interés por la explotación a nivel industrial de estos procesos principalmente en las industrias de alimentos, química y del petróleo.

En la tabla 1 se presentan algunas de las principales aplicaciones de los procesos de extracción con un fluido supercrítico, aunque no se incluyen todas se puede apreciar el amplio y variado campo de posibilidades que han sido y están siendo consideradas.

A pesar de que se está llevando a cabo una intensa investigación sobre la extracción supercrítica existen aún pocas plantas comerciales que trabajen con este proceso, algunas de las que se encuentran en operación son: en el área de alimentos y productos naturales la compañía Hag AG en Bremen; para la extracción de cafeína a partir del café y la compañía HEG Hopfenextraktions Gesellschaft en Munchenmuster para la extracción de lúpulos, ambas en Alemania del Oeste; y en el área del petróleo la compañía Kerr-McGee en Oklahoma USA, para la separación de asfaltos y resinas del residuo pesado del petróleo.

En México, debido a que los procesos de asimilación y adaptación tecnológica son lentos nos hace pensar que los procesos de extracción supercrítica han recibido poca atención tanto a nivel de investigación como industrial. Por ello, con el presente traba-

Jo se intenta aportar una visión preliminar de las posibilidades que ofrece esta tecnología en el panorama actual de la industria de proceso en México. Como es lógico suponer, la información acerca de estas nuevas técnicas se considera propiedad industrial y por tanto su acceso es limitado. De la información recopilada (artículos y patentes) se efectuó una selección de aquellos procesos que pudieran tener alguna relevancia para nuestro país.

Para el estudio de los procesos seleccionados en cada sección se hace una descripción del proceso en condiciones supercríticas incluyendo el diagrama de flujo y señalando las condiciones de operación, además en algunos casos se menciona el proceso convencional.

En el primer capítulo se analizan aquellos procesos que corresponden al área de alimentos y productos naturales, en particular se describe la extracción de aceites vegetales, el procesamiento de tabaco, café, especias y lúpulos. Asimismo, se incluye el fraccionamiento de mezclas de alto punto de ebullición, la purificación de alcoholes y el tratamiento de polímeros.

El siguiente capítulo trata sobre la aplicación de los procesos supercríticos al caso específico del petróleo, tanto al procesamiento como a la explotación en los yacimientos. Se describe el proceso de desasfaltización de las fracciones pesadas del petróleo haciendo un análisis detallado del proceso ROSE el cual tiene gran importancia y aplicación en la actualidad. Después se analiza la extracción del petróleo por medio de la inyección de

fluidos supercríticos en el yacimiento, en lo que se conoce como recuperación asistida del petróleo, que es un procedimiento que actualmente está en etapa de investigación o en escala piloto.

En el último capítulo se exponen los principios teóricos generales en que se basa la extracción supercrítica, incluyendo las características de los fluidos supercríticos como solventes, el comportamiento del equilibrio de fase, los principales diagramas de fase en sistemas binarios, el comportamiento retrógrado y la descripción global de la operación de un proceso de extracción a condiciones supercríticas con sus posibles variantes.

Finalmente, se señalan las áreas de investigación que actualmente son objeto de un intenso estudio a nivel mundial y de las posibilidades de nuestro país.

Tabla 1. Algunas Aplicaciones de los Procesos de Extracción Supercrítica.

AREA	PROCESO	APLICACION	SOLVENTE	REFERENCIA
Productos naturales	Descafeinización	Café	CO ₂	Zosel 1981
		Té		Vitzthum et al. 1979
	Recuperación de aromas y esencias	Espicias	CO ₂	Vitzthum et al. 1978
		Tabaco		Rosellus et al. 1979
		Lúpulos		Vitzthum et al. 1978
	Extracción de aceites	Grasas y aceites vegetales	CO ₂	Friedrich et al. 1982 Zosel 1982
	Deodorización	Aceites vegetales		Zosel 1976
		Grasas y aceites animales		Zosel 1976
		Levadura de cerveza		Eisenbach 1980
	Fraccionamiento	Aceite de hígado de bacalao	Etano CO ₂	Zosel 1978
Mezclas de α -olefinas		Etano	Zosel 1978	
Polímeros	Fraccionamiento	Polímeros por peso molecular	Etileno Propano	Paulaitis et al. 1983
		Aceites sintéticos de baja presión de vapor	CO ₂ Etileno	Krukonis 1985
	Extracción	Solvente, monómero y oligómero a partir de polímeros	CO ₂ Etileno	Krukonis 1985
	Purificación	Monómeros	CO ₂	Krukonis 1985

Tabla 1 (continuación)

AREA	PROCESO	APLICACION	SOLVENTE	REFERENCIA
Industria Petroquímica y del carbón	Recuperación de aceite pesado	Residuos de la hidrogenación de:		Eisenbach et al. 1983a
		- Carbón - Carbón Bituminoso - Residuos del petróleo		Eisenbach et al. 1983b
		Esquistos bituminosos		
	Recuperación y purificación	Aceite de motor usado y lubricantes	Etileno	Coenen y Rinza 1982
	Desasfaltización	Residuos de la des- tilación de petróleo	Pentano	Zosel 1978 Nelson y Roodman 1985
		Aceite de arenas bituminosas	Propano	Standard Oil 1978 Martín y Williams 1977
Fraccionamiento	Alquitrán de hulla		Eisenbach y Niemann 1981	
Gasificación	Material orgánico	Agua	Modell et al. 1978	
Minerales	Recuperación secundaria	Hidrocarburos	Na CO ₂	Behar y Mikitenko 1985 Simandoux y Bardon 1984.
	Extracción	Obtención de azocerita	Propano	Zhuze 1960
		Bitumen a partir de arena de alquitrán	THF Tolueno Pentano	Standard Oil 1978 Martín y Williams 1977 Bott 1980
		Keroseno a partir de esquistos pe- trolíferos	Tolueno	Standard Oil 1978 Martín y Williams 1977

Tabla 1 (continuación)

AREA	PROCESO	APLICACION	SOLVENTE	REFERENCIA	
Productos Químicos	Recuperación	Alcoholes a partir de soluciones acuosas	Propano Isobutano	Moses et al. 1982 Brignole et al. 1987	
		Oxido de etileno a partir de sol. acuosas	CO ₂	Bhise 1982	
		Acido carboxílico a partir de agua	CO ₂	Simshick 1981	
		Glucosa	Agua	Modell et al. 1978	
		Celulosa	Acetona	Koll y Metzger 1978	
	Separación	Hidrocarburos aromáticos y parafinas			
		Compuestos polares y no polares			
		Isómeros aromáticos			
		Isótopos			
	Purificación	Compuestos organometálicos			
	Generación	Cristales sintéticos de cuarzo	Agua	Anon 1978	
	Medio de reacción	Síntesis de polietileno, amoníaco, metanol			Pilz 1975
		Proceso Fischer-Tropsch			Pilz 1975
		Isomerización de parafinas			Kramer, Leder 1975
	Regeneración	Carbón activado	CO ₂		Kohn et al. 1979
		Adsorbentes			Modell et al. 1978
		Filtros			
		Catalizadores			Abel 1978

Tabla 1 (continuación)

AREA	PROCESO	APLICACION	SOLVENTE	REFERENCIA
Cromatografía	Separación	Químicos finos y farmacéuticos	CO ₂	Chapelet y Perrut 1984
Desechos	Limpieza	Lodos para enfriar barrenos en perforación de yacimientos	CO ₂	Basta 1984
	Desgrasamiento	Miscelas en la manufactura del acero		Basta 1984
	Oxidación	Hidrocarburos a CO ₂ en agua de desecho	Aire	Modar
	Extracción	Orgánicos tóxicos a partir de suelos contaminados	CO ₂	Brady et al. 1987
	Fractionamiento	Resinas de pulpa de madera	CO ₂	Harvala et al. 1987

CAPITULO I

ALGUNAS APLICACIONES RECIENTES DE LOS PROCESOS
DE EXTRACCION SUPERCRITICA

1. EXTRACCION DE GRASAS Y ACEITES VEGETALES

1.1 Procesos de Extracción a Condiciones Subcríticas.

Los procesos tecnológicos que en la actualidad se utilizan para la producción de grasas y aceites a partir de productos vegetales tales como frutas y semillas son: 1) el prensado, 2) la extracción con solventes y 3) la extracción por calentamiento y humidificación.

El proceso de prensado es el más simple y el más antiguo como método de extracción de Jugos en frutos tales como la uva, la caña de azúcar, agaves, así como aceites de semillas (ajonjolí, coco, girasol).

La extracción con solventes líquidos a temperatura ambiente y presión atmosférica es el proceso más productivo pero también el más costoso, tanto por el equipo empleado como por el consumo de energía. Este método tiene la ventaja de que el aceite se puede remover completamente de las semillas. Este proceso de extracción se aplica a sustancias con bajo contenido de aceite o grasa. Para materias primas con un alto contenido de aceite, se requieren

grandes cantidades de solvente cuya recuperación a partir del extracto es difícil, lo que hace inapropiado este método. En este caso se extrae primero la mayor cantidad de aceite por prensado de la fruta o semilla y posteriormente los residuos prensados se someten a extracción con un solvente. Para fines alimenticios los solventes utilizados son mezclas hexano-heptano con límites de ebullición entre 65 y 98 °C.

En la actualidad se utiliza como proceso de extracción una combinación de los dos procesos descritos anteriormente. El proceso consiste en extraer la mayor cantidad de aceite por trituración y completar la extracción por adición de un solvente; después se eliminan mediante filtración las partículas sólidas del extracto. La separación del aceite y del solvente se lleva a cabo por destilación, recirculando el solvente al proceso. En esta etapa es necesario suministrar el calor de evaporación del solvente, empleando para ello evaporadores de circulación multietapa o columnas de operación continua. Por último, de los residuos de la extracción se remueve cualquier traza de solvente que haya quedado por medio de soplado, con vapor directo o por calentamiento indirecto. En este proceso la pérdida de solvente es de 0.5 a 2 % . Los residuos que finalmente se obtienen se emplean como subproducto alimenticio.

Un inconveniente de este proceso es la dificultad para remover las trazas de solvente debido al elevado punto de ebullición de los solventes empleados. La Norma concerniente a productos

alimenticios prescribe que el aceite no debe contener más de 3 ppm del solvente. Para satisfacer este requerimiento es necesario un tratamiento posterior con vapor sobrecalentado, después de la destilación.

1.2 Proceso de Extracción a Condiciones Supercríticas.

Entre las patentes más recientes sobre la producción de grasas y aceites vegetales a condiciones supercríticas destaca la propuesta por K. Zosel⁵⁷³ en 1982.

El proceso propuesto por Zosel para la obtención de grasas y aceites, consiste en la extracción del producto con un solvente que es selectivo para el aceite (glicérido) a una temperatura y presión dadas. La separación del solvente y el glicérido se efectúa por precipitación al reducir la densidad por variación de la presión o la temperatura según si el proceso es isobárico o isotérmico. Como se analizará posteriormente, una reducción en la densidad del solvente a condiciones supercríticas implica una disminución de su capacidad de disolución.

En este proceso la separación del aceite o la grasa a partir de la corriente supercrítica se lleva a cabo por precipitación a diferencia de los procesos convencionales para los cuales es necesario suministrar el calor de evaporación para recuperar el solvente por destilación.

Los solventes adecuados para este proceso son aquellos cuya

densidad puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo de 0.7 a 0.03 g/cc, debido a cambios de temperatura ($0 < t \text{ } ^\circ\text{C} < 200$) o presión. Las sustancias apropiadas son aquellas que son gaseosas a condiciones normales (temperatura ambiente y presión atmosférica) cuya densidad se puede incrementar por compresión hasta alcanzar la densidad de los solventes convencionales. Los solventes que cumplen con esta condición son : propano, etano, dióxido de carbono y dióxido de nitrógeno, también se pueden considerar el butano y el isobutano.

Estos solventes tienen un buen poder de disolución a bajas presiones y bajas temperaturas ($15 < t \text{ } ^\circ\text{C} < 80$). El nuevo proceso consiste en poner en contacto el producto por extraer con el solvente a alta presión y a una temperatura en el intervalo de 15 a 80 $^\circ\text{C}$. La razón de efectuar la extracción a presiones elevadas es para que la densidad del solvente garantice un alto poder de disolución. La presión que se aplica es de 5 a 10 atm arriba de la presión crítica del solvente. Por ejemplo, las grasas y aceites vegetales se disuelven satisfactoriamente en propano a las siguientes condiciones: $10 < t \text{ } ^\circ\text{C} < 80$ y $40 < P \text{ atm} < 50$, y con una densidad entre 0.5 y 0.4 g/cc. La solución obtenida de esta manera se calienta a la presión de operación controlando la temperatura de tal forma que no ocurra una evaporación y se obtenga la separación deseada.

Cuando se emplea propano el calentamiento se hace de 110 a 160 $^\circ\text{C}$. Durante esta operación la densidad del solvente (el cual

está bajo presión constante) disminuye, por ejemplo el propano cambia de 0.25 a 0.08 g/cc ocasionando que la grasa o el aceite precipite.

El calor necesario para calentar el solvente que contiene la grasa o aceite extraído es proporcionado en forma de calor sensible, el cual se obtiene en un intercambiador de calor durante la separación del solvente y el aceite, y se suministra a la solución que contiene el extracto, para calentarla y de esta manera recuperar el solvente. Naturalmente la extracción y separación del solvente se puede efectuar también empleando el calor de vaporización. En todos los procesos que utilizan esta etapa, el calor de vaporización del solvente se recupera en forma de calor de condensación, sin embargo, sólo se puede utilizar para un calentamiento posterior de la solución, pero no para vaporizar el solvente.

Este proceso resulta más conveniente, ya que el paso de extracción y separación de la grasa o aceite extraído se lleva a cabo isobáricamente en un ciclo cerrado del solvente y con un consumo reducido de energía. La operación en el extractor se efectúa a baja temperatura y densidad alta y la operación en el separador es a alta temperatura y densidad baja del solvente, mientras que la mayor parte del calor sensible se intercambia.

Una ventaja de este proceso consiste en que los solventes utilizados son sustancias de bajo peso molecular, las cuales tienen un poder de difusión más alto, además debido a su alta vola-

tilidad las trazas de solvente son removidas con facilidad en la forma que se explicó anteriormente. Dadas las condiciones del proceso no se presenta el fenómeno de desnaturalización del producto extraído, por lo que se puede emplear directamente al igual que el residuo de extracción, como alimento. Además, es posible cumplir con los requisitos legales en cuanto al contenido de solvente en el producto. Otra ventaja es que este proceso se puede aplicar también a materia prima con un alto contenido de aceite sin requerir de un prensado previo.

1.3 Descripción del Proceso

La figura (1.1) ilustra un diagrama simplificado del proceso supercrítico. El proceso consta de un tanque de extracción y un tanque de separación unidos a través de un intercambiador de calor. Tanto el tanque de extracción como el de separación están provistos de una chaqueta de calentamiento que permite mantener la temperatura constante durante todo el proceso. En el tanque de extracción se coloca la materia prima sobre un plato filtro y se inyecta el solvente a presión crítica hasta llenar el tanque. Durante este paso de extracción el solvente fluye a través de la materia prima y arrastra la grasa o el aceite a una temperatura inferior a la temperatura crítica del solvente con lo cual se logra que éste tenga una densidad alta.

Posteriormente la corriente del solvente conteniendo la grasa o el aceite se hace pasar a través del intercambiador de

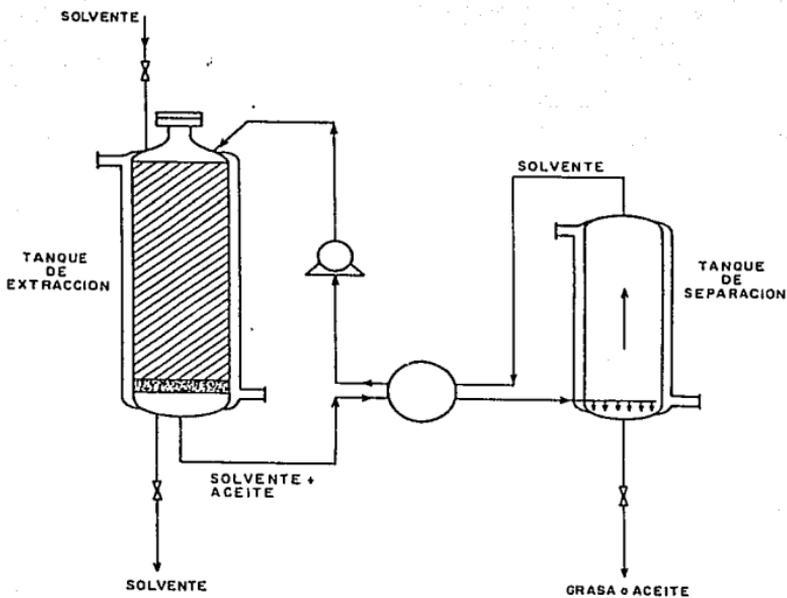


Figura 1.1 Proceso de extracción supercrítica de grasas y aceites vegetales. (Zose1 1982)

calor para llevarla a una temperatura supercrítica con respecto a el solvente y de este modo disminuir la densidad de éste. En el tanque de separación la grasa o aceite precipita en el fondo del separador y el solvente (en fase supercrítica) se recircula por la parte superior al tanque de extracción para iniciar nuevamente el proceso.

La tabla (1.1) ilustra las condiciones de operación de la extracción del aceite de soya utilizando varios solventes. Donde P es la presión crítica del solvente - a la cual se efectúa el proceso - T_e es la temperatura en el extractor, T_s es la temperatura en el separador, t es el tiempo de extracción, C es la concentración de aceite en el residuo y R es el rendimiento (Kg de hojuelas de soya/Kg de aceite obtenido).

Como puede observarse los rendimientos obtenidos con diferentes solventes son prácticamente equivalentes, sin embargo,

Solvente	P (atm)	T_e (°C)	T_s (°C)	t (hr)	C (%)	R (%)
Propano	42	80	130	0.48	0.40	19.5
Propano	42	20	140	0.50	0.57	19.4
Etano	48	20	80	4.00	1.10	19.4
CO ₂	73	18	80	5.00	1.90	19.3
N ₂ O	72	20	75	2.50	0.90	19.4

Tabla 1.1 Condiciones de operación para la extracción de aceite de soya.

aparentemente el propano parece ser el solvente más apropiado para este tipo de extracción.

Para la obtención del aceite a partir de granos de maíz, se emplea como solvente de extracción el propano a las siguientes condiciones de operación: $P = 42 \text{ atm}$, $T_c = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_s = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 0.5 \text{ hr}$, $C = 0.1 \%$ y $R = 3.9 \%$.

Por otra parte, W. Eisenbach et al.¹⁴³ trataron los granos de la planta de Jojoba, los cuales contienen aproximadamente 50 % de una cera líquida de alto punto de ebullición (aceite de Jojoba) la cual se usa como componente en cosméticos o como un lubricante especial. Por medio de una extracción con propano supercrítico a 120 °C y 200 atm. es posible extraer el 95 % del aceite, éste consiste principalmente de ésteres de 40 a 42 átomos de carbono.

2. EXTRACCION DE LUPULOS

2.1 Procesos Convencionales

En la industria cervecera se utilizan extractos de lúpulos en lugar de lúpulos naturales para fines de fermentación, debido esencialmente a ventajas económicas y técnicas en cuanto a la calidad del producto.

Tradicionalmente se extraen las resinas y aceites esenciales del lúpulo natural con solventes orgánicos tales como cloruro de metileno, tricloroetileno y tetracloruro de carbono, así como metanol, etanol, acetona y n-hexano, ya sea solos o en mezclas, siendo la eficiencia de la extracción proporcional a la polaridad del solvente.

Otros procedimientos utilizan mezclas de solventes orgánicos con amoníaco y agua. Algunos efectúan la extracción sólo con agua y usan las soluciones acuosas que contienen los compuestos esenciales de los lúpulos para fines de fermentación.

Generalmente estos procesos comienzan por extraer las resinas con un primer solvente, posteriormente los lúpulos agotados se humedecen para expulsar el solvente y al final los lúpulos se extraen con agua. Los extractos de solvente y agua se combinan para usarlos en el proceso de fermentación. Frecuentemente los extractos con el solvente orgánico están libres de taninos y se utilizan directamente en fermentación. Las cervezas producidas

con este procedimiento tienen buena estabilidad de espuma, pero baja estabilidad a la temperatura y su sabor difiere un poco al de las cervezas producidas con extractos que contienen taninos.

En el proceso de extracción convencional de lúpulos se presenta la dificultad de remover el solvente a partir del extracto y de los lúpulos agotados. Otro inconveniente es la posible formación de compuestos tóxicos por reacciones secundarias del solvente residual con las sustancias que contienen los lúpulos. Estos problemas son muy significativos en el proceso de fermentación ya que se requieren compuestos de alta pureza.

2.2 Proceso de Extracción a Condiciones Supercríticas

Vitzhum et al.^{57,58} propusieron en 1978 un nuevo proceso para la extracción de lúpulos a condiciones supercríticas. En contrapartida, mediante este proceso se pueden producir extractos de lúpulo de alta pureza evitando las dificultades de los métodos conocidos, obteniéndose diferentes tipos de extractos de lúpulo: libres de tanino, conteniendo tanino y otros extractos específicos. Otra ventaja de este proceso es que no es necesario un tratamiento preliminar de la materia prima.

Los solventes apropiados para este proceso son el dióxido de carbono, hidrocarburos saturados e insaturados, o bien hidrocarburos halogenados (CHF_3 , CF_3Cl , $\text{CF}_2=\text{CH}_2$, CHF_2Cl , etc.) también se utilizan el hexafluoruro de azufre, el óxido nitroso o mezclas de ellos. Estas sustancias tienen una temperatura crítica entre 30 y

100 °C. El dióxido de carbono es el solvente de extracción más empleado.

2.3 Descripción del Proceso

El diagrama de flujo (2.1) representa el proceso de extracción supercrítico. El CO₂ líquido fluye desde el tanque de almacenamiento y se hace pasar a través de una bomba de gas/líquido y un intercambiador de calor para llevarlo a condiciones supercríticas. El gas resultante entra a un tanque a presión provisto de una chaqueta de calentamiento y de platos filtros para soportar los lúpulos.

El gas fluye a través de los platos filtro para extraer las resinas y los aceites esenciales formando una solución supercrítica. Esta solución de gas y extracto pasa a través de una válvula de estrangulamiento para reducir la presión por abajo de la presión crítica del solvente, posteriormente se hace pasar al tanque de separación provisto con una chaqueta para calentamiento o enfriamiento. En este paso se presentan dos casos según si la temperatura es menor o mayor a la temperatura crítica del solvente. En el primer caso, el gas se licúa y el extracto formado por las resinas, los aceites esenciales y el agua precipitan, en tanto que en el segundo caso sólo el extracto precipita y el agua pasa a la fase vapor.

Si el gas no licúa en el tanque de precipitación, la fase gaseosa se sifonea fuera del tanque y se hace pasar a través del

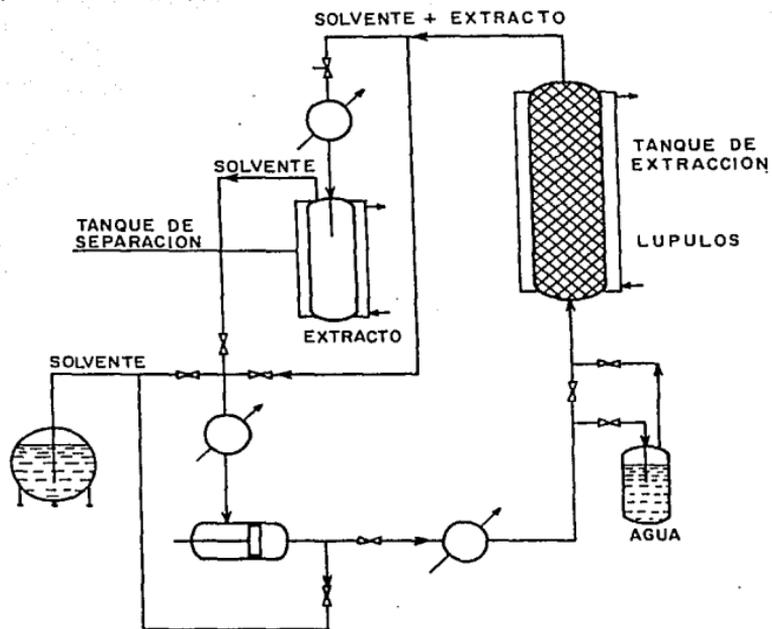


Figura 2.1 Proceso de extracción supercrítica de lúpulos. (Vitzthum et al. 1978)

intercambiador de calor donde se licúa el gas, para enviarlo a la bomba de líquidos y continuar el ciclo.

El tiempo de operación total del proceso varía dentro de amplios límites dependiendo del tamaño de los equipos, los parámetros del proceso seleccionados y el grado de extracción deseado. Usualmente varía de 2 a 10 horas.

Una variante de este proceso consiste en utilizar un compresor en lugar de la bomba de líquidos; pero en este caso la función del intercambiador de calor cambia, ya que la corriente de gas del tanque de separación debe elevar su temperatura en el intercambiador de calor arriba de la temperatura crítica antes de entrar al compresor.

Cuando se concluye la etapa de extracción el CO_2 se regresa al tanque de almacenamiento. El extracto obtenido contiene trazas de CO_2 que se evapora lentamente durante el almacenamiento subsecuente. El gas resultante sirve como atmósfera inerte para proteger el material sensible al aire.

Una característica particular del proceso es que se pueden remover tanto en forma selectiva como cuantitativa los constituyentes deseados de los lúpulos.

A presiones de 100 a 220 atm. se pueden extraer en su totalidad la resina suave [constituída por los ácidos α (humulones) y los ácidos β (lupulones)] y los aceites esenciales de los lúpulos, pero menos del 1% de la de resina dura. Posteriormente, si el

extracto se somete a una extracción supercrítica adicional a presiones de 100 a 150 atm., es posible extraer el total de los ácidos alfa y los aceites esenciales pero menos del 100% de los ácidos beta y de las porciones de resina dura contenidas en los lúpulos.

En un segundo paso se efectúa la extracción acuosa de los lúpulos libres de la resina y de los aceites esenciales por medio del tratamiento con CO₂ supercrítico húmedo. El humedecimiento de la corriente de gas se efectúa en un pequeño tanque que contiene agua. En esta etapa se obtiene un extracto que contiene los taninos, el cual puede estar seco o húmedo, y se utiliza solo o mezclado con el extracto obtenido en el primer paso.

Como ya se mencionó anteriormente, las condiciones de operación son presiones y temperaturas superiores a los valores críticos del gas. En la práctica se emplean presiones superiores a 100 atm. La temperatura debe ser lo más baja posible, de preferencia de 40 a 50 °C.

3. EXTRACCION DE LA NICOTINA A PARTIR DEL TABACO

Otra de las aplicaciones de la extracción supercrítica es la relativa a la remoción de las sustancias tóxicas del tabaco y en particular de la nicotina.

Los procesos tradicionales emplean como solventes el amoníaco y el óxido de etileno entre otros, pero estos métodos no han conseguido aceptación general, debido a que los solventes de extracción no son suficientemente selectivos, ya que remueven la nicotina junto con el aroma, lo que hace al tabaco inaceptable comercialmente.

En 1979 Roselius et al.⁵⁴³ propusieron un nuevo proceso de extracción de la nicotina a condiciones supercríticas utilizando como solvente el dióxido de carbono. Este proceso es selectivo respecto a la nicotina y a los constituyentes aromáticos.

En general, el tabaco tiene un contenido de humedad que fluctúa entre el 10 y el 13% en peso; en estas condiciones durante la extracción se removería sólo una pequeña cantidad de nicotina y la mayoría de los constituyentes del aroma; por esta razón es necesario incrementar la humedad a un valor cercano al 25% .

3.1 Descripción del Proceso

El proceso de extracción supercrítico consta de tres etapas y su diagrama de flujo se indica en la figura (3.1). En la pri-

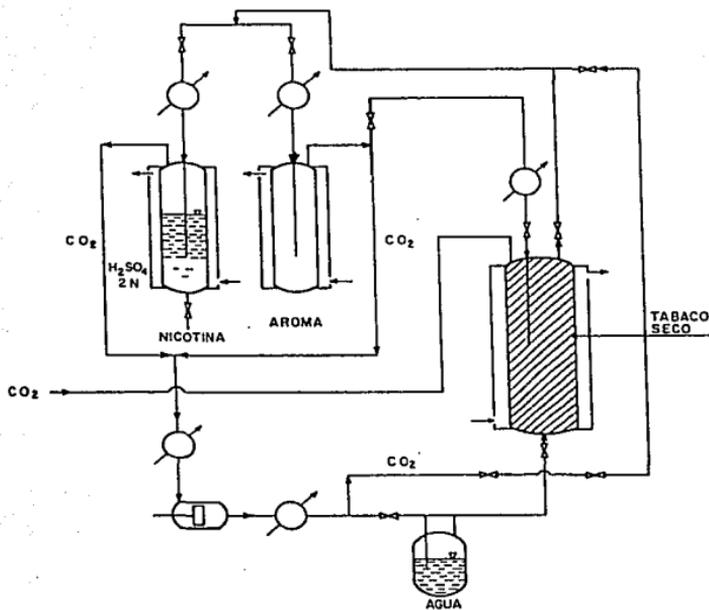


Figura 3.1 Proceso de extracción supercrítica de nicotina a partir del tabaco. (Roselius et al. 1979)

En la primera etapa se hace pasar el solvente gaseoso seco a condiciones supercríticas por el tanque de extracción que contiene el tabaco para remover las sustancias aromáticas. La corriente del solvente con el aroma se hace pasar por un intercambiador de calor; posteriormente pasa a un tanque flash donde se separa el aroma del solvente a condiciones subcríticas. El solvente se recircula al tanque de extracción pasando antes por un intercambiador de calor y un compresor para restablecer las condiciones supercríticas.

En la segunda etapa se remueve la nicotina a partir del tabaco libre de aroma circulando gas supercrítico húmedo por el tanque de extracción. La nicotina se recupera en otro tanque por contacto de la corriente del gas y la nicotina con ácido sulfúrico diluido para formar una sal de nicotina. Una alternativa es la recuperación por adsorción, licuando primero el gas y después pasándolo a través de una columna que puede contener como agente de adsorción carbón activado, resinas de intercambio iónico, óxido de aluminio, sílica gel o zeolitas. La regeneración de la columna de adsorción se hace con una solución diluida de hidróxido de sodio.

La tercera etapa de este proceso consiste en restituir al tabaco los constituyentes del aroma una vez que se ha secado hasta reducir el contenido de humedad al valor deseado. Para esto se arrastran los constituyentes del aroma con el mismo solvente y se llevan al tanque de extracción que contiene el tabaco. La restitución se lleva a cabo por evaporación del solvente.

El producto final que se obtiene con este proceso contiene sólo el 5 % de la nicotina original y además conserva el aroma, color y estructura del tabaco original.

4. EXTRACCION DE LA CAFEINA A PARTIR DEL CAFE

Una de las patentes más reciente para la descafeinización del café en condiciones supercríticas es la propuesta por K. Zosel ¹¹ en 1981. Este proceso de extracción supercrítica de la cafeína es relativamente simple y consiste en el contacto de los granos de café crudos con una corriente de dióxido de carbono a condiciones supercríticas. Durante este proceso es necesaria la presencia de agua ya sea remojando previamente los granos de café o bien humedeciendo la corriente de CO₂. La cafeína en presencia de agua forma una emulsión acuosa a partir de la que se remueve por el gas supercrítico.

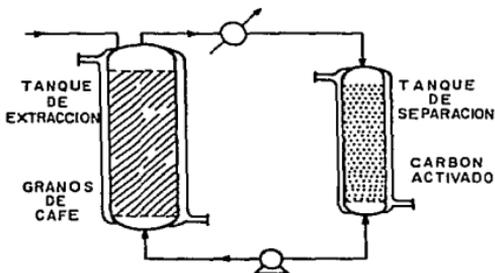
En el caso de la producción de café instantáneo la extracción de la cafeína se hace a partir de granos tostados; sin embargo, se extraen simultáneamente la cafeína y las sustancias aromáticas teniendo que adicionar posteriormente al café las sustancias aromáticas después del tratamiento.

4.1 Descripción del Proceso

El proceso de extracción supercrítica de la cafeína presenta tres variantes en la recuperación del solvente las cuales se muestran en la figura 4.1. Estas variantes consisten en separar la cafeína del solvente:

- a) Por adsorción en carbón activado, con un cambio de temperatura o sin él.

(a)



(b)

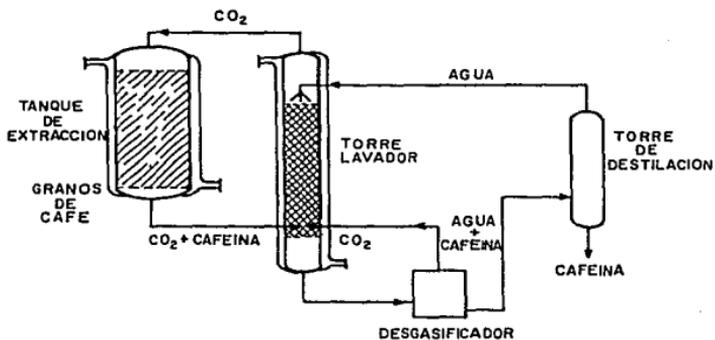


Figura 4.1

Proceso de extracción supercrítica de cafeína a partir del café con separación de la cafeína del solvente a) por adsorción en carbón activado y, b) por lavado con agua. (Zosel 1978)

- b) por adsorción en carbón activado directamente dentro del tanque de extracción, o
- c) por lavado con agua.

El proceso indicado en la figura (4.1a) consta de un tanque de extracción y un tanque de separación provistos de una chaqueta de calentamiento por agua unidos por medio de un intercambiador de calor. Los granos de café crudos se colocan sobre un plato perforado dentro del tanque de extracción, el cual contiene agua en el fondo. El CO_2 se inyecta al tanque a una temperatura de 70 °C y una presión de 160 atm. Al establecerse el ciclo el gas burbujea a través del agua para humedecerse y fluye por entre los granos de café para arrastrar la cafeína y al mismo tiempo parte del agua pasa al café. La corriente de CO_2 , cafeína y agua pasa a través de un intercambiador de calor donde se enfría a 25 °C para licuar el CO_2 y separar simultáneamente el agua, ya que ésta es poco soluble en el dióxido de carbono líquido a 25 °C. Después se envía esta corriente al tanque de separación cargado con carbón activado y se calienta a 25 °C, aquí se retiene la cafeína mientras el CO_2 líquido y el agua pasan a través de él y se recirculan al tanque de extracción, pasando antes por un intercambiador de calor para restablecer la temperatura a 70 °C.

Después de concluir la extracción de la cafeína se lleva a cabo el secado del café, para lo cual se separa el agua de la corriente de CO_2 líquido el cual entra al tanque de extracción para arrastrar el agua que absorbió el café durante la extracción.

Una vez concluido el secado se obtiene el café crudo libre de cafeína listo para tostarse.

Este proceso se puede modificar poniendo en contacto la corriente de solvente y cafeína directamente con el carbón activado en el tanque de separación para que adsorba la cafeína sin efectuar un cambio de presión o temperatura.

Una modificación para la recuperación del solvente consiste en cargar el tanque de extracción con el café y el carbón activado para transferir directamente la cafeína en el carbón activado sin recircular el gas. En estos casos es necesario separar después la cafeína del carbón activado y se requiere 1 Kg de carbón activado para tratar 3 Kg de café. La extracción tarda de 5 a 30 horas y el secado de $\frac{1}{2}$ a 5 horas.

Otra alternativa para la recuperación de la cafeína de la fase supercrítica se muestra en la figura (4.1b) y consiste en pasar la corriente de CO_2 , cafeína y agua que sale del tanque de extracción dentro de una torre de lavado para lavar con agua a una temperatura de 70 a 90 °C, el gas se recircula al tanque de extracción y la corriente de agua con cafeína se separa por destilación recirculando el agua a la torre de lavado. En este proceso se requieren de 3 a 5 litros de agua de lavado para tratar 1 Kg de café.

Después de la descafeinización el contenido de cafeína de los granos de café crudo disminuye de un valor inicial de 0.7 a

3 % hasta un valor de 0.02 % . Con la ventaja de que el solvente es selectivo respecto a la cafeína dejando intactas las sustancias aromáticas.

5. EXTRACTOS DE ESPECIAS

En los últimos años la tendencia en la industria alimenticia ha sido la sustitución de productos naturales por extractos, en particular en especias naturales como vainilla, clavo, pimienta negra, nuez moscada, etc.

Las ventajas del uso de extractos en alimentos son: un mejor abasto, mayor tiempo de conservación, mayor concentración de aroma y sabor que en las especias naturales, y mejores condiciones estériles.

La extracción convencional de los constituyentes del sabor y del aroma de los productos naturales es a base de solventes orgánicos como el diclorometano, porque las sustancias deseadas normalmente no son solubles en agua. Esto ocasiona dificultades considerables porque es muy difícil la remoción de las trazas de solvente del residuo y además existe la posibilidad de formación de sustancias tóxicas.

5.1 Proceso de Extracción a Condiciones Supercríticas

Un proceso alternativo propuesto en 1978 por O. Vitzthum ⁵³ para la producción de extractos de especias es emplear un gas en condiciones supercríticas con el cual se evitan los problemas anteriores. Este proceso comprende las siguientes etapas:

- a) Extracción del contenido de aceite esencial de la especia,

el cual actúa como componente del aroma, empleando como solvente de extracción un gas seco en condiciones supercríticas. De aquí se obtiene un primer residuo de la especia.

b) Separación de los constituyentes del aroma del solvente de extracción por variación de la presión o la temperatura.

c) Extracción de los constituyentes del sabor a partir del primer residuo de la especia empleando como solvente un gas húmedo en condiciones supercríticas, obteniendo un segundo residuo de la especia.

d) Separación de los constituyentes del sabor a partir del solvente de extracción variando la presión o la temperatura en presencia de los productos de la etapa b.

Los solventes empleados son el dióxido de carbono, hidrocarburos saturados e insaturados, óxidos nitrosos, hidrocarburos halogenados saturados e insaturados, y el hexafluoruro de azufre. De estos solventes el CO_2 es el solvente más utilizado, ya que los otros gases requieren procesos de purificación extremos.

Las condiciones supercríticas de operación cuando se emplea el CO_2 como solvente de extracción son una temperatura de 35 a 80 °C y una presión de 80 a 400 atm.

El poder de disolución del CO_2 en condiciones supercríticas presenta dos aspectos: es mayor el poder de disolución de la fase gaseosa supercrítica que el de la fase líquida correspondiente, y

para los componentes del aroma la selectividad es mayor si el proceso se efectúa en fase gaseosa seca; en tanto que para los componentes del sabor la selectividad es mayor si la extracción se efectúa en fase gaseosa supercrítica húmeda.

Es conveniente efectuar la etapa de extracción con agua (etapa c) por separado para minimizar el contacto de las sustancias sensibles al agua tales como terpenos, aldehídos, ésteres y otros similares, extrayendo primero estas sustancias con el solvente gaseoso seleccionado.

5.2 Descripción del Proceso

La figura (5.1) muestra el diagrama de flujo del proceso supercrítico. El equipo consta de un tanque de extracción y un tanque de separación provistos de una chaqueta de control de temperatura, tres intercambiadores de calor, un compresor, un tanque de almacenamiento y un tanque con agua.

El proceso de extracción consiste en hacer pasar la corriente de gas seco en estado supercrítico a través del tanque de extracción que contiene la especia natural, para extraerle los constituyentes del aroma. El gas seco cargado con el extracto del aroma pasa a través de una válvula de estrangulamiento y un intercambiador de calor, dentro del tanque de separación donde se lleva a cabo la separación de fase entre el solvente y el soluto por medio de la reducción de la presión o la temperatura por abajo del valor crítico. La separación también se puede lograr por un incremento

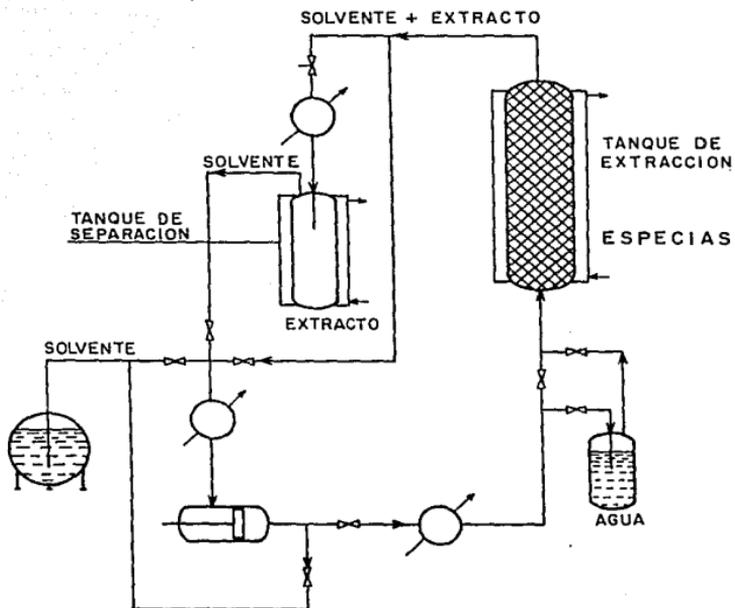


Figura 5.1 Proceso de extracción supercrítica de extractos de especias. (Vitzthum y Hubert 1978)

de temperatura. Ambos efectos de presión y temperatura pueden combinarse pero considerando la capacidad de carga térmica del material.

El gas libre de aroma se regresa al tanque de extracción pasando antes por un intercambiador de calor y un compresor o una bomba para restablecer nuevamente las condiciones supercríticas. Después que ha sido extraído el aroma, al regresar el CO_2 al tanque de extracción pasa por un tanque que contiene agua para humedecerse, con la finalidad de extraer del primer residuo de extracción los constituyentes del sabor dejando un segundo residuo de la especia. La corriente gaseosa así obtenida pasa por el tanque de separación - de la misma manera que el primer extracto - donde se separa el gas y el extracto por medio de una reducción de la temperatura a un valor subcrítico. Esta reducción en la temperatura provoca la licuefacción del gas supercrítico y la separación del agua. Si la temperatura es mayor que la temperatura crítica del gas, entonces no se efectúa la separación del agua. De esta manera se tienen dos posibilidades: obtener un extracto sin agua o un contenido variable de agua.

Algunos constituyentes del primer residuo solubles en agua se pueden recuperar mediante una trampa de gas; esta posibilidad permite eliminar el paso de extracción con agua.

En muchos casos la mayor parte de los constituyentes del sabor se extraen en la primera etapa, de modo que la segunda etapa pueda ser de una duración más corta, como es el caso de la pipe-

rina, que es el componente del sabor de la pimienta.

La duración de los pasos de extracción varían dependiendo del grado de extracción deseado, de la especia natural extraída, del tamaño del equipo y de los parámetros de operación seleccionados.

Los rendimientos que se han obtenido con algunas especias son: en el caso de la extracción de harina de pimienta negra se obtiene un extracto pastoso de color amarillo conteniendo el 97.7% de la piperina la que contiene el 98% del principio activo de la pimienta. En el caso de la extracción de nuez moscada molida se obtiene una pasta de color amarillo pálido que contiene 99% del aceite esencial y en la extracción de chiles se obtiene un aceite rojo que contiene el 97% de la capsaicina que es el alcaloide principal.

6. PURIFICACION DE ALCOHOLES.

A principios de esta década se empezaron a utilizar los alcoholes deshidratados sólo o en mezclas con gasolina como combustibles sustitutivos. En esta área hay una intensa búsqueda de un proceso de purificación de alcoholes a partir del producto final de los procesos convencionales de producción. Este producto final es una solución acuosa que debido al azeótropo que se forma limita la obtención de alcoholes de alta pureza. Recientemente E. A. Brignole et al. ^[22] han propuesto como una alternativa la extracción con un fluido supercrítico empleando un proceso cíclico.

Los elementos principales de un proceso cíclico son un extractor a alta presión, el cual actúa también como un arrastrador de agua, y una columna de recuperación del solvente. Este proceso emplea solventes de efecto dual, llamados así porque poseen dos propiedades importantes para la separación del alcohol y el agua: la capacidad de extracción a alta presión, y la capacidad de arrastre del agua. El dióxido de carbono es el solvente más estudiado para la purificación de alcoholes a alta presión. Sin embargo, los resultados no han sido satisfactorios, ya que no se han obtenido alcoholes completamente deshidratados. En cambio, los hidrocarburos ligeros tales como el propano y el butano exhiben las propiedades del efecto dual.

La aplicación de la extracción con un fluido cerca del punto crítico en la recuperación de alcoholes a partir de soluciones

acuosas ofrece las siguientes ventajas:

- a) Alta selectividad.
- b) Baja solubilidad del fluido no polar en la fase acuosa
- c) Fácil recuperación del solvente a partir del extracto y
- d) Baja entalpía de evaporación del solvente.

La principal dificultad que se presenta durante la separación es la afinidad relativamente grande entre el alcohol y el agua.

El factor importante en cualquier proceso de extracción es la obtención de un producto de alta pureza, en particular, para la obtención de alcoholes la eliminación del solvente no es un proceso simple. La figura (6.1) ilustra las concentraciones del alcohol para el caso de la extracción de etanol con propano y con n-butano. Se observa que a mayor temperatura disminuye la selectividad del solvente y por tanto, se obtiene un producto menos rico en alcohol; esta deficiencia se puede superar si se tiene en cuenta que algunos solventes, cerca del punto crítico presentan la capacidad de arrastre del agua a las condiciones de operación de la columna de recuperación del solvente. Debido a este efecto de arrastre, el solvente remueve el agua de la fase líquida y se obtiene alcohol absoluto como producto de fondo en la columna.

Para obtener el efecto de arrastre deseado, es necesario que la volatilidad relativa del agua con respecto al solvente sea mayor de uno en la columna de recuperación. En caso contrario si

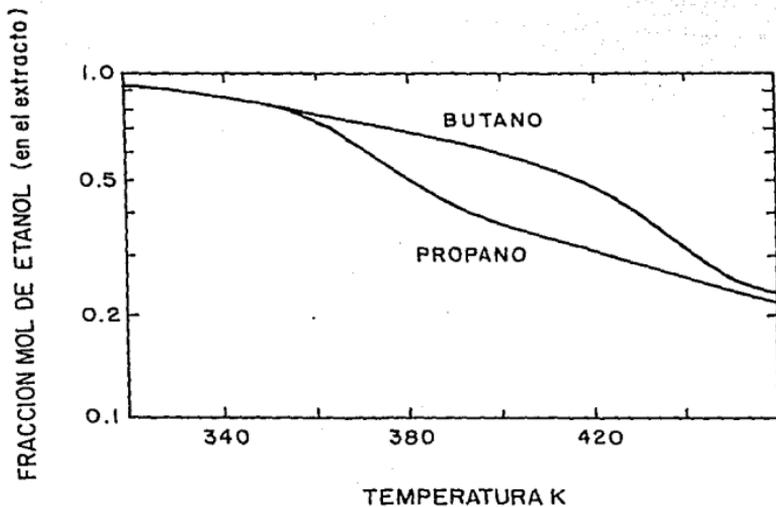


Figura 6.1

Composición de etanol en el extracto en la purificación con dos solventes en función de la temperatura. Concentración de etanol en la alimentación 10 % en peso, presión de extracción 50 bar. (Brignole et al. 1987)

se remueve primero el solvente entonces la composición de la mezcla alcohol-agua termina en el punto azeotrópico binario.

No todos los solventes exhiben el efecto de arrastre, por ejemplo en el caso de la mezcla etanol-agua sólo el propano y el butano presentan este efecto y no así el dióxido de carbono y el etano.

Si se incrementa la temperatura de operación del extractor se reduce el consumo de solvente, pero al mismo tiempo aumenta la cantidad de agua en el extracto y esto puede ocasionar la condensación de agua en la columna de recuperación del solvente y la formación de un azeótropo heterogéneo. Termodinámicamente las condiciones de saturación para la mezcla agua - solvente (propano, n-butano, ...) se determinan en la línea del equilibrio líquido - líquido - vapor. La concentración del agua en la fase vapor, se incrementa considerablemente con la presión del sistema. Así, la presión de operación de la columna de recuperación se determina en base a la necesidad de incrementar la concentración del agua en la fase vapor y al mismo tiempo evitar el problema de condensación.

El solvente debe separarse completamente del alcohol evitando la formación de un azeótropo binario a las condiciones de operación de la columna de recuperación.

Finalmente para hacer la selección adecuada del solvente se toma en cuenta la propiedad de arrastre del agua, que la tempera-

tura crítica sea mayor a la temperatura ambiente y que no forme azeótropos. En base a lo anterior, E.A. Brignole recomienda los siguientes solventes para la extracción de diferentes alcoholes:

- a) El propano es el solvente más adecuado para la extracción de etanol.
- b) El propano o el isobutano se pueden usar para extraer el 2-PROPANO1.
- c) Para alcoholes de punto de ebullición más alto como el n-propanol o butanoles es posible usar propano, n-butano o mezclas de butanos.

Las características de estos solventes de efecto dual son: ser no polar o ligeramente polar, un punto de ebullición alrededor de 280 K o inferior, una temperatura crítica superior a 350 K, ser químicamente estable y tener muy baja solubilidad en agua.

Los solventes que tienen temperatura crítica inferior o cercana a la temperatura ambiente no son convenientes porque limitan la temperatura de extracción a estos valores, en cambio los solventes con temperatura crítica más alta, como el propano y los butanos, permiten efectuar la extracción a temperaturas superiores donde la densidad de los fluidos aumenta y con ello su poder de disolución. Esto es importante porque los coeficientes de distribución del alcohol en el solvente y en el agua se incrementan con la temperatura a presiones superiores a la crítica.

Si la alimentación al proceso es una mezcla líquida volátil

se emplea un proceso continuo. La recuperación del solvente en este caso se efectúa por medio de fraccionamiento, debido a que el solvente es soluble en el producto líquido y a la presión de vapor relativamente alta del producto. A diferencia de otros procesos donde se precipita el soluto del extracto reduciendo la densidad del solvente.

6.1 Descripción del Proceso

La extracción de alcoholes a partir de una solución acuosa, se puede llevar a cabo de dos maneras: con un ciclo de recirculación de vapor o bien, con un ciclo de preconcentración de la alimentación. En la figura (6.2) se ilustra un ciclo de extracción con recirculación del vapor a condiciones cercanas a las críticas. En este ciclo la alimentación, que es una mezcla diluida de alcohol y agua, intercambia calor con el refinado antes de entrar al tanque de extracción; donde entra en contacto a contracorriente con el solvente en condiciones cercanas a las críticas. Después de la extracción, se obtiene una corriente de alcohol, agua, y solvente, que pasa por una válvula y posteriormente a la columna de destilación que opera a presión. En esta columna se obtienen agua y solvente como productos sobrecalentados y una mezcla de alcohol y solvente como producto de fondo. El vapor sobrecalentado se comprime y después se condensa en el rehedidor/condensador de la columna. El alcohol y el solvente pasan a una segunda columna que opera a baja presión para completar la deshidratación.

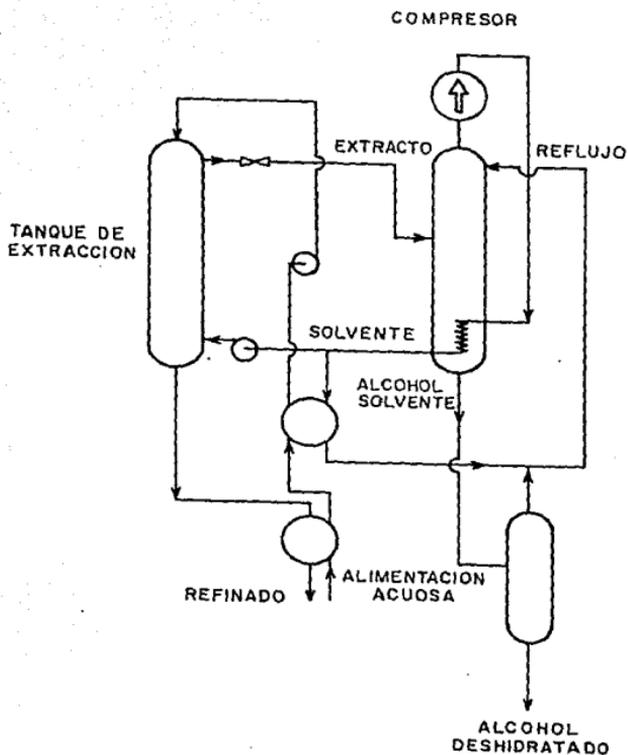


Figura 6.2

Proceso de purificación de alcoholes con recirculación de vapor a condiciones cercanas a las críticas. (Brignole et al. 1987)

El empleo de dos columnas para la recuperación del solvente permite optimizar el consumo de energía durante el proceso. Este consumo de energía depende principalmente del trabajo de compresión del vapor sobrecalentado obtenido en la primera columna de recuperación. Si se mantiene una concentración de solvente alta en el fondo de la columna se presenta una diferencia de temperatura pequeña entre el domo y el fondo de la columna. Con esto se logra un consumo de energía bajo para la recompresión de vapor. En contraposición del consumo requerido para el calentamiento convencional de la segunda columna de recuperación del solvente.

En la figura (6.3) se muestra el diagrama para un ciclo de extracción con preconcentración de la alimentación. La recuperación de alcoholes a partir de un subproducto diluido en el proceso de fermentación o en el caso de una solución acuosa, se puede efectuar por destilación ordinaria, en los casos donde sólo se desea remover completamente el alcohol de la solución pero no para obtener una concentración de alcohol cercana al valor azeotrópico. Esto es posible debido a las altas volatilidades relativas de los alcoholes con respecto a el agua cuando se tienen bajas concentraciones de alcohol en la fase líquida. En base a esta propiedad, es posible incrementar la concentración de alcohol de cinco a seis veces la concentración original en la alimentación usando una columna de agotamiento simple, sin reflujo (preconcentrador).

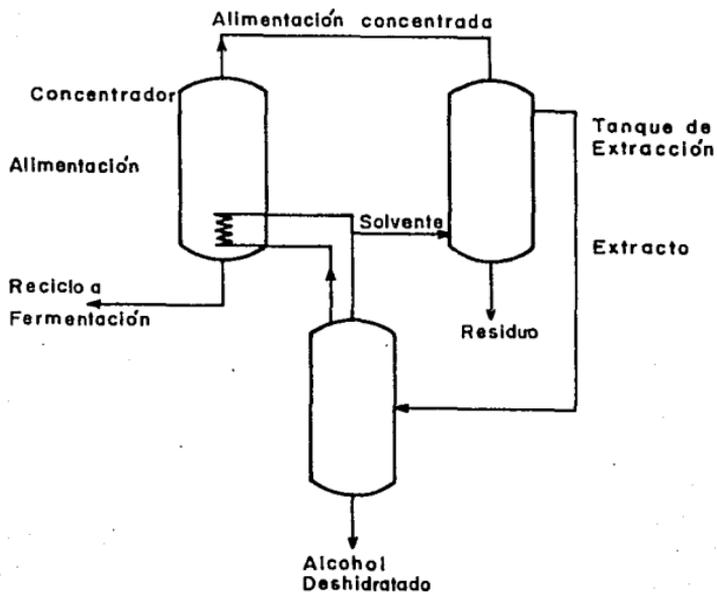


Figura 6.3 Proceso de purificación de alcoholes con preconcentración de la alimentación. (Brignole et al. 1987)

La mezcla alcohol-agua enriquecida en el preconcentrador se alimenta al tanque de extracción donde se pone en contacto con el solvente caliente. La deshidratación del extracto y la recuperación del solvente se efectúan por destilación como se describió anteriormente. Sólo que en este ciclo no se recomprime el vapor, en su lugar, el vapor de la columna de destilación se emplea como fuente de calentamiento para el preconcentrador.

7. FRACCIONAMIENTO DE MEZCLAS DE ALTO PUNTO DE EBULLICION

En la industria química en general, existen mezclas cuyos componentes con puntos de ebullición elevados no pueden ser separados por medio de la destilación convencional. En contrapartida estas mezclas pueden fraccionarse con un solvente en condiciones supercríticas.

Zosel ¹¹⁰³ propuso un nuevo proceso para el fraccionamiento de mezclas de alto punto de ebullición, aplicado al caso de una mezcla de α -olefinas empleando como solvente etano. El equipo empleado se muestra en la figura (7.1) y consta de un tanque de extracción, una columna empacada con anillos de cobre provista de una aguja, un calentador y un tanque de separación.

El proceso consiste en cargar el tanque con una mezcla de α -olefinas de alto punto de ebullición ($C_{14} - C_{20}$), luego se inyecta etano a condiciones supercríticas 45 °C y una presión inicial de 60 atm. ($\rho = 0.2 \text{ g/cm}^3$); la temperatura en la parte superior de la columna que contiene a la aguja es de 85 °C ($\rho = 0.08 \text{ g/cm}^3$). El etano se disuelve en la mezcla líquida de olefinas formando una fase supercrítica que pasa a través de la columna hasta llegar a la aguja caliente donde se produce un reflujó por efecto del gradiente de temperaturas; ésto ocasiona una disminución de la densidad del solvente y por tanto, una reducción de su poder de disolución provocando que parte del material extraído se separe y regrese al tanque de extracción. La mezcla supercrítica que pasa

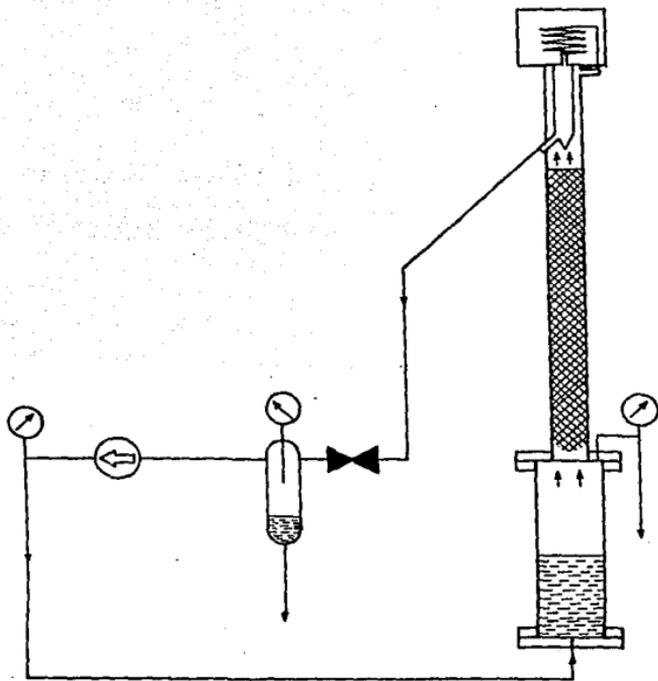


Figura 7.1 Fraccionamiento supercrítico de mezclas de alto punto de ebullición. (Zosel 1978)

a través de la aguja al tanque de separación se expande a 30 atm ($\rho=0.03 - 0.04 \text{ g/cm}^3$) por efecto de una válvula de expansión. En este tanque el solvente se recupera en la fase gaseosa y el extracto en la fase líquida. El gas solvente se represuriza y se recircula al sistema. Una vez que se ha recuperado el solvente se continúa la extracción incrementando lentamente la presión hasta 110 atm ($\rho=0.35 \text{ g/cm}^3$). Esto es equivalente a elevar la temperatura durante la destilación.

Por medio de este procedimiento se consigue una separación de la mezcla en distintas fracciones de olefinas con una alta pureza cada una.

Esta separación se basa principalmente en las diferentes presiones de vapor de los componentes, por esta razón se asemeja a una destilación, esto es, pasan a la fase gaseosa los componentes en orden creciente de sus puntos de ebullición.

Este procedimiento también se puede emplear para fraccionar el aceite de hígado de bacalao, que consiste de una mezcla multicomponente de triglicéridos, los cuales son de alto peso molecular y por tanto poco volátiles lo que dificulta su separación si se recurre a una destilación convencional.

Mediante un proceso supercrítico se pueden separar hasta 50 fracciones del aceite de hígado de bacalao utilizando como solvente el etano supercrítico. Las condiciones de operación son: en el tanque de extracción presiones de 100 a 160 atm y una tempera-

tura de 27 °C; en la columna una temperatura de 50 °C y en la aguja una temperatura de 90 °C.

Una variante de esta tecnología de fraccionamiento a condiciones supercríticas es la separación del éster etílico del ácido eicosapentanoico (C_{20-5}) de una mezcla de ésteres etílicos de los ácidos grasos del aceite de hígado de bacalao¹⁴³. En la separación convencional por medio de una destilación al vacío se requiere de temperaturas elevadas, esto es debido a que las temperaturas de ebullición al vacío de los ésteres de ácidos grasos C_{14} a C_{22} fluctúan entre 165 y 240 °C; además esto puede ocasionar una termólisis y por tanto, no es posible lograr la separación en componentes simples.

La separación a condiciones supercríticas se lleva a cabo en el mismo aparato de la figura (7.1). La materia prima es en este caso una mezcla de ésteres etílicos de ácidos grasos saturados e insaturados de C_{14} a C_{22} y se emplea como solvente el dióxido de carbono supercrítico. Las condiciones de operación más adecuadas son: en el extractor una presión de 150 atm y una temperatura de 50 °C y en el separador una presión de 25 atm. Si el proceso consiste de dos etapas se obtiene una fracción de éster C_{20} con un rendimiento de 67.7 % del material inicial y una pureza de 96.3 %. En la primera extracción se obtienen 12 fracciones las más ricas en el éster C_{20} se alimentan a la segunda extracción obteniéndose cinco fracciones, de las cuales se separa la fracción con mayor contenido del éster C_{20} .

8. PROCESAMIENTO DE POLIMEROS

Los fluidos supercríticos se pueden emplear en el fraccionamiento de aceites sintéticos de alto peso molecular, en la extracción de solventes residuales, monómeros y oligómeros a partir de polímeros, en la purificación de monómeros sensibles al calor, en el fraccionamiento de polímeros y para la redistribución del tamaño de partícula del polímero. Los procesos supercríticos ofrecen ventajas técnicas y económicas con respecto a los procesos convencionales. Recientemente V. Krukoniš ^[12] llevó a cabo una revisión del procesamiento de polímeros utilizando solventes a condiciones supercríticas. Debido a que estas investigaciones se encuentran en su fase experimental la información sobre procesos industriales es escasa.

8.1 Fraccionamiento de Aceites Sintéticos de Alto Peso Molecular

Los aceites sintéticos tales como polisiloxanos (silicones), perfluoralquilpoliéteres, halocarbonos y polialfaolefinas son materiales que requieren una alta pureza y pesos moleculares que varían en un intervalo pequeño para emplearse como lubricantes, fluidos hidráulicos y surfactantes. Muchos de estos materiales se procesan por medio de destilación molecular pero esta técnica presenta limitaciones en su capacidad de separación cuando la presión de vapor del aceite es extremadamente baja o cuando el aceite es sensible al calor. Recientemente se ha encontrado que los fluidos supercríticos pueden fraccionar estos materiales, de

tal manera que estas fracciones tienen un peso molecular comprendido en un estrecho intervalo, lo cual no se logra por medio de una destilación convencional.

El fraccionamiento de un aceite sintético con un fluido supercrítico se lleva a cabo en un sistema de reducción de presión secuencial múltiple; en la figura (8.1) se ilustra un proceso continuo, empleando arbitrariamente cuatro tanques de extracción/separación. El proceso consiste en bombear el aceite a lo alto del primer tanque de extracción y alimentar el solvente en condiciones supercríticas al fondo del tanque. La solución del aceite con el solvente disuelto pasa por una válvula de expansión donde se reduce la presión ocasionando que la fracción de peso molecular más alto precipite en el tanque de separación. La corriente remanente pasa por otra válvula para reducir la presión y precipitar otra fracción y así sucesivamente. Después de la última expansión a la presión más baja, el solvente casi libre de soluto se comprime a las condiciones de operación y se recircula al tanque de extracción.

El número de fracciones que se obtienen es igual al número de etapas de reducción de presión y el intervalo de peso molecular de cada fracción está relacionado con la razón de reducción de presión por etapa.

Como ejemplos de condiciones de operación en el fraccionamiento de aceites sintéticos de alto peso molecular con fluidos

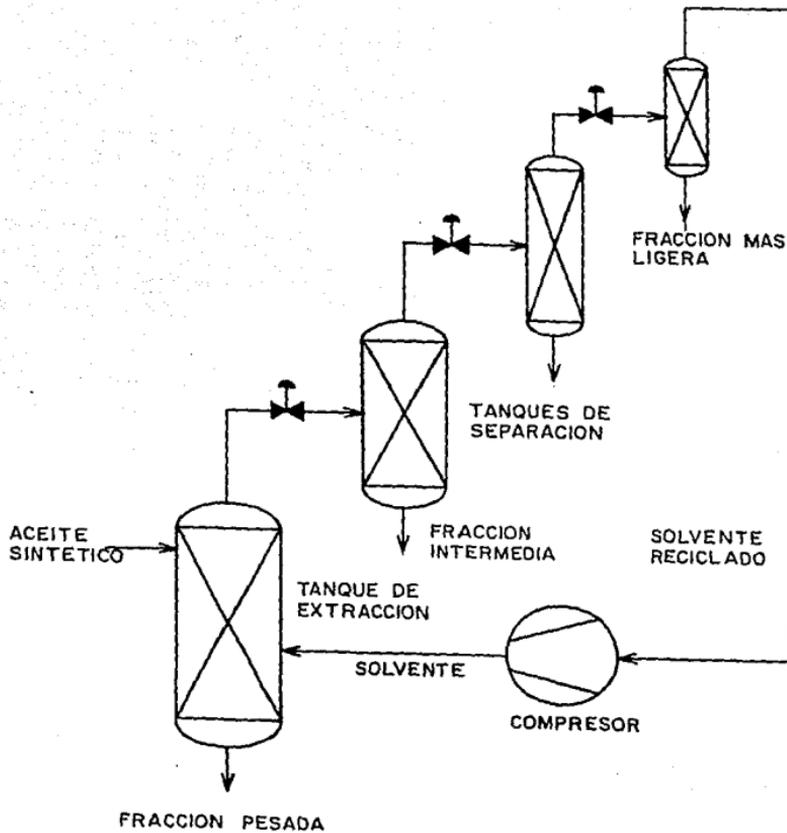


Figura 8.1 Fraccionamiento de aceites sintéticos y polímeros. (Krukonis 1985)

supercríticos la tabla (8.1) ilustra tres casos.

Aceite	Solvente	Condiciones de operación	
		P [psia]	T [°C]
Perfluoralkilpoliéter	CO ₂	4 000 a 1 500	80
Clorotrifluoretileno	Etileno	4 800 a 1 900	80
Polidimetilsiloxano	CO ₂	5 500 a 1 800	80

Tabla (8.1) Condiciones de operación en el fraccionamiento de aceites sintéticos de alto peso molecular.

También es posible fraccionar mediante un proceso supercrítico otros aceites y gomas de silicón tales como aceites fenil y fluor substituidos y organosilicones con grupos funcionales hidroxil, alcoxi, amino, carboxílico y metacrilato. Estos aceites se usan como fases estacionarias para cromatografía, surfactantes, precursores de cristales líquidos, organoconductores y otros usos especiales.

La posibilidad de fraccionar materiales sensibles al calor a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente presenta la ventaja de que se evita la degradación que sufre el material a altas temperaturas cuando se purifica por medio de destilación convencional. Otra importante aplicación potencial que actualmente se explora, es en sistemas de cristales líquidos donde se presenta la dificultad para fraccionar los polímeros precursores en un estrecho intervalo.

8.2 Extracción de Monómeros y Solventes

Muchos monómeros y polímeros especiales son difíciles de procesar y purificar por medio de destilación convencional o por extracción con un solvente líquido. La extracción con fluidos supercríticos ha mostrado tener gran capacidad para procesos específicos tales como, extracción de solventes residuales, extracción de monómeros sin reaccionar y extracción de oligómeros de bajo peso molecular a partir de polímeros.

La remoción de monómeros sin reaccionar a partir de polímeros en especial de aquellos que son carcinogénicos o de otro tipo de materiales indeseables, es una aplicación potencial de la extracción con un fluido supercrítico. Por ejemplo, el poli (N-vinil) carbazol que se obtiene de la polimerización del N-vinilcarbazol, se considera uno de los principales contaminantes, el polímero obtenido contiene alrededor de 3 a 6 % de monómero sin reaccionar. Durante la producción comercial del polímero no se ha logrado la reacción completa del monómero, por otra parte, la extracción del monómero residual con solventes líquidos no es satisfactoria porque las características físicas que adquiere el polímero no son adecuadas para un procesamiento posterior en ciertas aplicaciones.

En este caso se probó la capacidad del dióxido de carbono y el etileno en condiciones supercríticas para disolver el N-vinilcarbazol, y se observó que se disuelve del 10 al 20 % en peso del monómero en estos solventes, en base a estos resultados se llevó a cabo la extracción del monómero a partir del poli N-vinilcarba-

zol comercial.

El polímero original tenía un contenido de monómero de 3.66% y disminuyó después de la extracción con un fluido supercrítico, hasta 0.1 % o menos. Por medio de un balance de materia del monómero se comprobó que éste había sido extraído y que no había sufrido descomposición. Para esto, se compararon los espectros de infrarrojo del N-vinilcarbazol puro con el del material extraído y resultaron idénticos.

8.3 Purificación de Monómeros

Los monómeros sólidos, los monómeros sensibles al calor (por ejemplo con el grupo funcional metacrilato) y los monómeros con presiones de vapor muy bajas son algunos de los materiales que se pueden purificar por medio de la extracción con un fluido supercrítico. Los solventes líquidos no pueden separar estos materiales porque su poder solvente no se puede ajustar con cambios de presión o temperatura para disolver selectivamente el monómero, las impurezas o los subproductos de las reacciones secundarias, son muy similares en peso molecular y solubilidad. Sin embargo, con un solvente en condiciones supercríticas es posible purificar monómeros difíciles de procesar.

Por ejemplo, el análisis de la cromatografía líquida a alta presión del monómero sólido diacetona acrilamida, cuyo uso común es en diversos procesos de copolimerizaciones especiales, muestra la presencia de otro pico que se considera como una impureza y

está presente en alrededor de 100 ppm; esta impureza se identificó como un producto de condensación formado de manera ocasional e impredecible durante la reacción de síntesis del monómero. Cuando esta impureza está presente en el lote no se puede usar porque interfiere en las reacciones de polimerización, y no se puede separar del monómero por procesos convencionales, por tanto el lote se destina a otra aplicación menos redituable.

La extracción con un fluido supercrítico es una alternativa viable para la purificación de la diacetona acrilamida empleando como solvente el dióxido de carbono a una temperatura de 40 °C. Durante este proceso la variable más relevante es la temperatura, ya que el monómero incrementa notablemente su reactividad conforme aumenta la temperatura. Por medio de este tipo de extracción es posible eliminar la impureza, lo que se mostró en el cromatograma HPLC del monómero purificado.

8.4 Fraccionamiento de Polímeros

Otra aplicación de la extracción con un solvente en condiciones supercríticas es el fraccionamiento de un polímero sólido. Por ejemplo, el polímero carbosilano constituido por enlaces Si-C en la columna vertebral y el polímero silano con enlaces Si-Si en la columna vertebral son importantes como precursores para formar fibras de carburo de silicio y moldes. Los polímeros de carbosilano y silano alquil substituidos actualmente son objeto de investigación porque se pueden convertir en carburo de silicio ofre-

ciendo de esta manera un potencial para la fabricación de paletas de turbina de motor de avión a menor costo que por medio del proceso de deformación en frío a alta presión del polvo de carburo de silicio que es el método utilizado.

El polímero carbosilano, que se encuentra en etapa de desarrollo en Inglaterra, tiene un intervalo de peso molecular de 700 a 10 000. Este polímero se puede fraccionar con etileno supercrítico obteniéndose tres fracciones, una de peso molecular bajo que tiene consistencia "gomosa" compuesta probablemente de oligómeros de bajo grado de polimerización y las fracciones media y alta que son de mayor peso molecular y se obtienen en forma de polvo libre del solvente.

8.5 Sedimentación de Polímeros

En adición a las características extractiva y de fraccionamiento de los fluidos supercríticos, también se pueden emplear para otro tipo de procesamiento de materiales como es la redistribución del tamaño de partícula de un material sólido. Esta redistribución consiste primero en disolver el material en un solvente en condiciones supercríticas y después reducir la presión para causar la nucleación es decir, hacer caer el material en forma de nieve. En esta forma se puede disolver y nuclear un polímero sólido en un solvente en condiciones supercríticas para formar partículas de diversos tamaños y morfología.

CAPITULO 2

ALGUNAS APLICACIONES A LA INDUSTRIA
PETROLERA Y PETROQUIMICA

9. DESASFALTIZACION DE FRACCIONES PESADAS DEL PETROLEO

El proceso de desasfaltización consiste en remover los alfa-tenos y resinas de alto peso molecular del residuo que queda después de las primeras etapas de la destilación del aceite crudo antes de someterlo a la hidrogenación catalítica.

9.1 Procesos Convencionales

El proceso convencional es una extracción líquido-líquido que emplea como solvente propano líquido y las condiciones de operación son: $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 35\text{ atm}$. Este proceso consiste en mezclar el solvente caliente con el residuo crudo, removiendo sólo el aceite ligero, en tanto que el residuo pesado precipita. La mezcla de solvente y aceite desasfaltado se separa por destilación o fraccionamiento; lo que implica un gran consumo de energía y equipo adicional. Además el solvente recuperado se debe enfriar y condensar antes de recircularse.

En 1960 Zhuze ^[23] demostró la posibilidad de emplear un proceso supercrítico para llevar a cabo la desasfaltización de crudos, empleando el mismo solvente a $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 100\text{ atm}$. Posteriormente Irani y Funk ^[24], realizaron una comparación de

la capacidad y la selectividad del propano en condiciones subcríticas, esto es, a $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 77\text{ atm}$ y en condiciones supercríticas a $T = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presiones de $P = 77$ y 100 atm . Los resultados que obtuvieron fueron que al incrementar la temperatura se reduce el contenido de vanadio del aceite desasfaltado, pero también se reduce la capacidad del solvente. Asimismo, si se incrementa la presión se restablece la capacidad del solvente, pero también se incrementa el contenido de vanadio, y queda más aceite residual en la solución, lo que incrementa la solubilidad de los asfaltenos. En base a estas observaciones concluyeron que realmente no ofrecía ventajas operar a temperaturas y presiones elevadas, ya que se podían obtener la misma selectividad y capacidad a condiciones menos severas.

Años más tarde, en 1978 Zosel¹¹⁰³ realizó una serie de experimentos en los que reprodujo las condiciones empleadas por Zhuze, esto es, $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($8\text{ }^{\circ}\text{C}$ arriba de la temperatura crítica del solvente), $P = 100\text{ atm}$ y una densidad de 0.379 g/cm^3 y estableció nuevas condiciones $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($43\text{ }^{\circ}\text{C}$ arriba de la temperatura crítica del solvente), $P = 100\text{ atm}$ y 0.29 g/cm^3 de densidad. Encontrando que a pesar de ser condiciones supercríticas las escogidas por Zhuze se forman tres fases líquido-líquido-gas estableciéndose el equilibrio en la región de las fases líquido-líquido. En cambio al efectuar la separación a mayor temperatura sí se logra formar una fase supercrítica y se establece el equilibrio en la región líquido-fase supercrítica; además, bajo estas condiciones se obtiene un extracto de color amarillo pálido, de

mayor pureza en comparación con el aceite oscuro obtenido con las primeras condiciones, con lo que concluyó que no es adecuada la selección de condiciones de operación hecha por Zhuze.

9.2 Proceso de extracción a condiciones supercríticas.

La figura (9.1) muestra el diagrama de flujo de una planta piloto para la extracción de residuos pesados del petróleo empleando como solvente propano a condiciones supercríticas. El equipo consta de un tanque de extracción inclinado, dos tanques de separación y dos desgasificadores. La alimentación de la materia prima se inicia desde un depósito a 95 °C y se mezcla con una corriente de propano precalentado y a una presión de 130 atm antes de entrar al tanque de extracción inclinado, el cual se mantiene a una temperatura constante de 140 °C. En este tanque se obtienen dos fases: una supercrítica que se remueve en lo alto del tanque, y un residuo líquido que se colecta en un separador. Este residuo pasa a un desgasificador donde se reduce la presión súbitamente separándose el asfalto y el solvente. La corriente supercrítica solvente - aceite desasfaltado, se despresuriza parcialmente a 125 atm separándose una pequeña cantidad de extracto el cual se recircula. El resto del aceite desasfaltado se separa del solvente reduciendo la presión a 30 atm seguido por una desgasificación a 0.3 atm. El gas liberado en las diferentes etapas se restituye a las condiciones de extracción y se recircula.

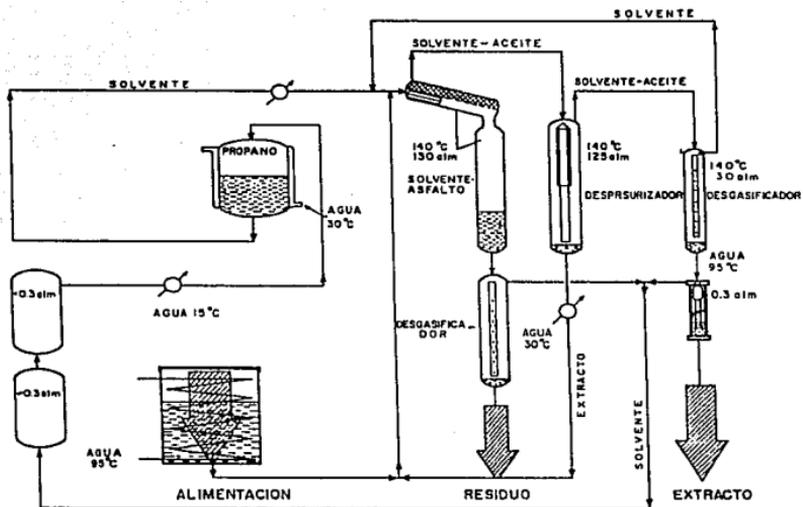


Figura 9.1 Proceso de extracción supercrítica de residuos del petróleo. (Zosel 1978)

Mediante este proceso se recupera el 75 % de la materia prima inicial en forma de producto desasfaltado conteniendo 0.15 ppm de vanadio, el resto es un residuo de asfalto que contiene la mayor parte del vanadio.

En un proceso convencional con propano líquido también es posible separar el 75 % de la materia prima, sin embargo, el producto obtenido difiere en el contenido de vanadio que es de 2.4 ppm. Además, tiene un número de Conradson de 2.0 comparado con 1.3 del anterior. El número de Conradson es una medida de la cantidad de materia no volátil presente.

10. PROCESO ROSE

Un proceso industrial de gran importancia comercial en la actualidad es el proceso ROSE (Residuum Oil Supercritical Extraction) desarrollado en 1956 por la Compañía Kerr McGee. En 1976 J.A. Gearhart y L. Garwin¹⁴⁴ y en 1985 S.R. Nelson y R.G. Roodman¹⁴⁵ hicieron un análisis detallado de este proceso. El proceso ROSE es una variante más eficiente de la desasfaltización convencional descrita en la sección anterior. En este proceso la extracción se efectúa a condiciones subcríticas y la recuperación del solvente se lleva a cabo en condiciones supercríticas.

En los procesos de extracción convencional la recuperación del solvente se lleva a cabo por evaporación a baja presión. Además, para mejorar la calidad del aceite extraído se debe incrementar la relación solvente a carga. Esto implica un incremento de energía proporcional al incremento en la relación solvente a aceite. Lo que hace a estos procesos poco factibles económicamente.

Los excesivos requerimientos de energía de las técnicas de recuperación de solvente convencionales habían tenido poco impacto en los costos del proceso, hasta que el valor del aceite crudo y en consecuencia el de la energía se incrementaron durante la pasada década. Este aumento en el costo de materia prima y energía estimuló a las industrias de refinación a buscar una técnica accesible para hacer un uso más eficiente de estos insumos.

Sin embargo, los objetivos originales que motivaron al desa-

rollo del proceso ROSE no fueron conservar la energía, sino más bien explorar el potencial de recuperación de productos valiosos a partir de la porción pesada no destilable del petróleo y desarrollar mercados para estos productos. Pero con el tiempo se ha demostrado que el desarrollo más importante fue la recuperación eficiente del solvente.

Los productos básicos que se obtienen a partir de residuos del petróleo son tres: asfaltenos, resinas y aceite desasfaltado.

- Los asfaltenos son compuestos poliaromáticos que contienen grupos funcionales que incluyen metales tales como el vanadio y el níquel. Son hidrocarburos de alto peso molecular, muy viscosos y deficientes en hidrógeno. Los asfaltenos son perjudiciales durante la conversión catalítica de productos pesados en productos más ligeros mejor cotizados en el mercado. Esto se debe a los metales que contienen los cuales desactivan el catalizador y tienden a formar coque a la temperatura de la reacción catalítica disminuyendo la eficiencia del proceso. Los asfaltenos son igualmente dañinos en la fabricación de aceites lubricantes debido a su tendencia a flocular con el tiempo, lo que causa la inestabilidad física del aceite.

- Las resinas en este contexto se clasifican como una fracción intermedia más ligera que los asfaltenos pero más pesada que el aceite desasfaltado. Son menos viscosas y contienen menos metales que los asfaltenos. En ausencia de estas resinas los asfaltenos pueden ser insolubles en la fracción de aceite. Las resinas

son importantes en la manufactura del asfalto debido a que su acción peptizante permite solubilizar a los asfaltenos en el aceite para producir un asfalto de petróleo estable. Las resinas afectan la penetración, viscosidad, ductibilidad y estabilidad de los asfaltos. Se les puede dar a las resinas un tratamiento posterior como hidrocraqueo, hidrotratamiento, etc. para producir productos más valiosos.

- El aceite desasfaltado es el producto principal, relativamente limpio que contiene menos metales y residuos de carbono que los asfaltenos y las resinas.

Las ventajas que presenta el proceso ROSE son:

- Se logra una recuperación del solvente de extracción de un 85 a 93 % en el separador de aceite sin necesidad de evaporar.

- El solvente recuperado se recicla pasando a través de intercambiadores de calor que recuperan la mayor cantidad de energía necesaria para alcanzar las condiciones supercríticas.

- La energía requerida para la recuperación del solvente supercrítico es menor que la requerida por cualquier otro método.

- El aceite desasfaltado obtenido contiene menos residuo de carbono y metales que el aceite obtenido por flasheo al vacío.

- Los rendimientos de aceite son más altos.

El proceso ROSE se puede emplear además de en la producción

de asfaltenos, resinas y aceite desasfaltado, en la producción de aceite lubricante de alta calidad a partir de alimentaciones asfálticas, para preparar aceites pesados que se emplean como alimentación para craqueo catalítico e hidrocraqueo, para mejorar crudos pesados, para producir asfaltos y aceites desasfaltados específicos, y como un complemento para procesos de desulfuración de aceite combustible.

Las áreas de aplicación potencial que actualmente son objeto de un intenso estudio son:

- La remoción de constituyentes indeseables (asfaltenos, azufre, metales,...) en las diferentes etapas de la refinación del crudo para la obtención de productos de mayor pureza.

- La desasfaltización de crudos reducidos tipo ceroso los cuales no se pueden reducir al vacío satisfactoriamente.

- La sustitución de coquizadores en las refinerías donde se procesan residuos pesados de crudo.

En el proceso ROSE la selección del solvente depende de la naturaleza de la alimentación y de las especificaciones que se requieran para los materiales que serán producidos. Entre la variedad de solventes selectivos los que se emplean son alcanos ligeros tales como el propano, butano y pentano.

El pentano ofrece varias ventajas sobre el propano que es el solvente utilizado en la desasfaltización convencional. Esto es,

el pentano tiene un amplio intervalo de temperaturas de operación y una alta selectividad para separar diversas fracciones como asfaltenos o mezclas de asfaltenos-resinas de manera continua. Las temperaturas normales de operación son lo suficientemente altas durante la separación de los asfaltenos lo que permite mantenerlos en estado líquido.

Se han empleado diferentes alimentaciones además de las fracciones pesadas del petróleo en el proceso ROSE como son petróleo crudo, aceites a partir de chapopote y petróleos, residuos de la pirólisis del alquitrán y el aceite que se obtiene como subproducto en la producción de pulpa de madera.

10.1 Descripción del Proceso

El diagrama de flujo del proceso ROSE se muestra en la figura (10.1) el cual consta de 3 tanques de separación (S), 3 torres de destilación flash (T), 4 intercambiadores de calor (I), 2 calentadores (C), 2 bombas (B) y 1 tanque de mezclado (M). El solvente empleado es un hidrocarburo ligero, generalmente pentano.

La alimentación puede ser un residuo de petróleo pesado o semipesado o una mezcla de estos materiales, la cual se carga en el mezclador M-1 donde entra en contacto con el solvente a temperatura y presión elevadas pero inferiores al punto crítico. Cuando la mezcla pasa al separador de asfaltenos S-1, la fracción pesada de asfaltenos con solvente disuelto precipita de la solución y se retira como un líquido del fondo del separador. Esta corriente

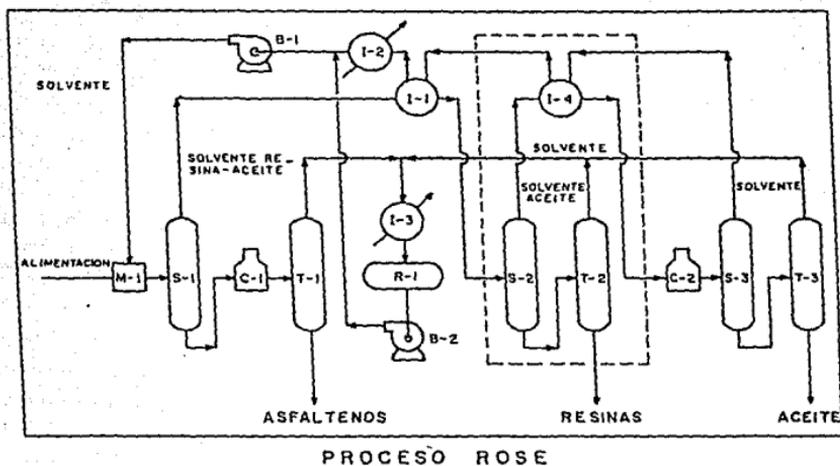


Figura 10.1 Proceso ROSE. (Nelson y Roodman 1985)

pasa a través del calentador C-1 a la torre de destilación T-1 donde es separado el solvente de los asfaltenos.

La fase formada por solvente-resina-aceite fluye desde lo alto del separador S-1 a través del intercambiador de calor I-1 donde se calienta por medio del solvente reciclado antes de entrar al separador de resinas S-2. Como resultado del incremento en la temperatura tiene lugar la separación de una segunda fase que produce una fracción intermedia de resinas. La fracción de resinas se retira como un líquido del fondo del tanque S-2 y se agota lo que lleva de solvente en la torre T-2.

La solución remanente de aceite-solvente sale de lo alto del separador S-2 y pasa a través del intercambiador de calor I-4 donde se calienta por el solvente en reciclo antes de pasar al calentador C-2 para elevar la temperatura por arriba de la temperatura crítica del solvente, posteriormente esta solución entra al separador de aceite S-3. A esta temperatura supercrítica el aceite es insoluble en el solvente, por lo que ocurre una separación de fase en el separador S-3. La fase de aceite se retira del fondo de S-3 y se agota el solvente en la torre T-3.

El solvente supercrítico substancialmente libre de aceite proporciona una parte significativa del calor necesario para incrementar la temperatura de la corriente que viene de lo alto de S-1 a las condiciones de S-2 y S-3. El solvente que proviene del separador S-3 se recicla a través de los intercambiadores de calor I-4 e I-1 para proporcionar el calor necesario a la solución de

solvente-aceite que proviene de S-1.

Más adelante el solvente se enfría en el intercambiador de calor I-2 antes de reciclarlo al proceso por medio de la bomba B-1. En varias aplicaciones el efecto útil de I-2 resulta despreciable. La bomba para la recirculación del solvente solamente proporciona la diferencia de presión necesaria para compensar la caída de presión en los tanques de separación.

Las fases pesadas de los tanques S-1, S-2 y S-3 contienen disuelta una cantidad de solvente que corresponde de un 7 a 15 % del solvente de extracción total, el cual es recuperado por agotamiento convencional en las torres T-1, T-2 y T-3. El solvente recuperado se condensa en I-3 y se colecta en el tanque de agitación R-1. Este pequeño volumen se bombea por medio de la bomba de compensación B-2 a la corriente principal de solvente de reciclo.

El proceso se puede modificar para producir sólo dos productos en lugar de los tres descritos anteriormente; ésto se logra combinando las resinas con los asfaltenos o bien, combinando las resinas con el aceite.

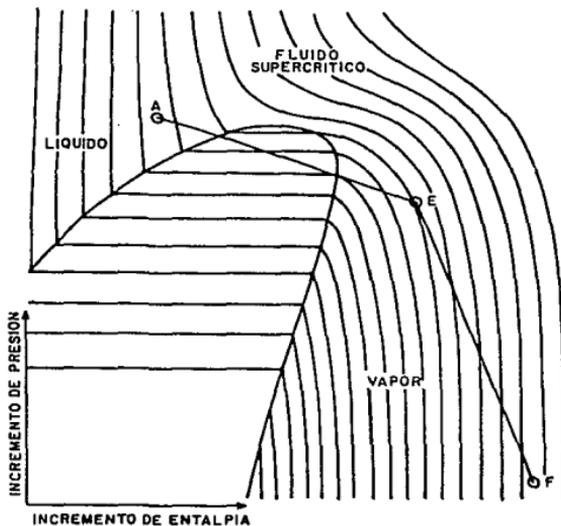
La alternativa de una unidad de dos etapas tiene una configuración más simple, ya que se eliminan los equipos S-2, I-4 y T-2 como se muestra en el diagrama con la línea punteada. Si se mezclan las resinas con los asfaltenos en un solo producto, este producto combinado se obtiene en el fondo del separador asfalteno/resina S-1 y la fracción de aceite desasfaltado se recupera en

el separador de aceite S-3. También se pueden obtener los asfaltos en S-1 y las resinas combinadas con el aceite en S-3.

Los requerimientos de energía (eléctrica, vapor y combustible) del proceso ROSE, son relativamente insensibles a las variaciones en la relación solvente/carga o a la selección del solvente. Por ejemplo, un incremento del doble en la cantidad de solvente con respecto a la carga, es decir de 5 a 1 hasta 10 a 1, da como resultado un incremento de aproximadamente 10 % en la energía eléctrica sin cambiar significativamente otros requerimientos. Por el contrario, en la recuperación del solvente en el proceso convencional, si se duplica la relación solvente a carga se eleva notablemente el consumo de energía eléctrica y de vapor.

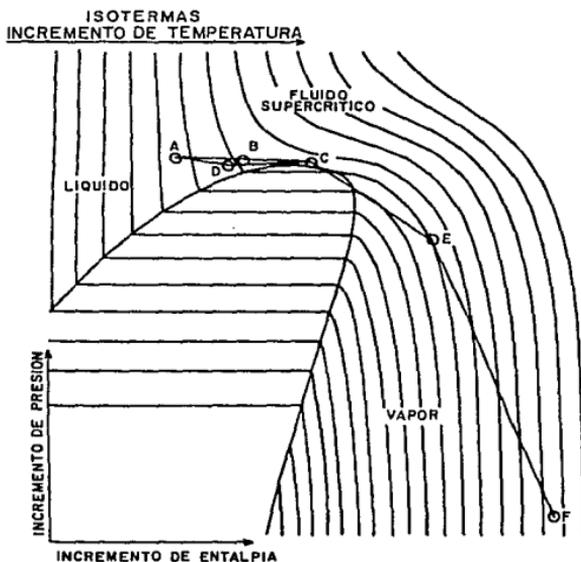
En las figuras (10.2, a y b) se muestran los diagramas presión-entalpía (P-H), para la recuperación del solvente de manera convencional y en condiciones supercríticas respectivamente. En la recuperación convencional todo el solvente utilizado para extraer el aceite desasfaltado se obtiene del extractor en fase líquida a una temperatura relativamente baja y a presión alta (punto A de la figura (10.2 a)). Esta mezcla de solvente-aceite desasfaltado se calienta y se flashea en el punto E de la región de vapor. En este punto todo el solvente se evapora quedando sólo una pequeña cantidad que luego se agota con vapor a una temperatura más alta y una presión más baja (punto F).

**ISOTERMAS
INCREMENTO DE TEMPERATURA**



- A Extractor
E Torre de destilación flash
F Torre de agotamiento

Figura 10.2a Diagrama de entalpía para la recuperación del solvente en forma convencional. (Nelson y Roodman 1985)



- A Separador S-1
- B Entrada al calentador C-2
- C Separador de aceite desasfaltado y solvente S-3
- D Solvente reciclado al intercambiador de calor I-1
- E Torre de destilación flash T-3
- F Torre de agotamiento

Figura 10.2b Diagrama de entalpía para la recuperación del solvente en condiciones supercríticas. (Nelson y Roodman 1985)

En el proceso ROSE la recuperación del solvente de extracción se inicia en el punto A de la figura (10.2 b) a la misma temperatura y presión que en el caso del proceso convencional. Por simplicidad se emplea una unidad de dos etapas. El aceite desasfaltado más el solvente fluyen desde el separador S-1 a través del intercambiador de calor I-1 elevando la temperatura hasta el punto B. El calentador C-2 proporciona la energía necesaria para calentar el aceite desasfaltado más el solvente desde el punto B al C. En el punto C, se recupera entre el 85 y el 93 % del solvente como un fluido supercrítico; este fluido se recicla a través de I-1 para calentar el aceite y el solvente del punto A al B, por tanto el solvente reciclado se enfría del punto C al D y continúa el enfriamiento del punto D al A por la acción de la mezcla del solvente recuperado obtenido en las torres de agotamiento T-1 y T-3 y por el efecto del intercambiador de calor I-2.

El solvente residual que queda en el aceite desasfaltado obtenido en el separador S-3 se recupera por flasheo y agotamiento. En el caso del proceso ROSE sólo se calienta del 7 al 15 % del solvente del punto C al E, en comparación con el 100 % del solvente en el método convencional.

La distancia horizontal en las figuras (10.2 a y b) es proporcional al cambio en la entalpía del solvente. Observando que sólo 15 % del solvente de extracción debe agotarse con vapor (punto E a F), entonces el 85 % del solvente se recupera en el separador de aceite.

Se puede observar que la recuperación de solvente en condiciones supercríticas requiere sólo el 34 % de la energía calorífica requerida en la recuperación por evaporación de efecto múltiple.

Los requerimientos de energía para el proceso ROSE son aproximadamente del 60 % del consumo de una unidad de destilación convencional usando propano para relaciones de solvente a carga de 10 a 1 ó de 12 a 1.

La ventaja del proceso ROSE es que ofrece ahorros significativos en los costos de operación y mantenimiento de un 50 % aproximadamente y una reducción en el capital de inversión de aproximadamente el 20 %, con respecto al proceso convencional.

11. RECUPERACION ASISTIDA DEL PETROLEO

11.1 Introducción

El contenido de esta sección está basado principalmente en los trabajos de E. Behar y P. Mikitenko^[22], de P. Simandoux et al. ^[23] y de J. Cantoral^[47].

La producción mundial de energía representa actualmente 7 mil millones de toneladas equivalentes de petróleo por año, de esta producción alrededor del 50% proviene de los hidrocarburos. Las predicciones económicas y tecnológicas indican que este porcentaje se mantendrá hasta el año 2000. En la tabla (11.1) se observan las reservas mundiales de energía de las fuentes no renovables. En esta tabla México está incluido en América Latina.

El consumo mundial de petróleo depende, casi en su totalidad, de las reservas llamadas <<aceites convencionales>> ésto es, aceites producidos con las tecnologías disponibles hoy en día; en el futuro inmediato, este consumo dependerá cada vez más del <<nuevo petróleo>>, es decir de los aceites no convencionales.

Los aceites no convencionales, entre los cuales se encuentran los crudos pesados, se caracterizan por su alta densidad y viscosidad y por la utilización de diferentes métodos de obtención. También se consideran en esta clasificación a los hidrocarburos atrapados en las arenas asfálticas y los esquistos bituminosos.

Las grandes reservas de aceites pesados, confirmadas en los

últimos años, han despertado un notable interés por la explotación

TABLA 11.1 RESERVAS MUNDIALES DE RECURSOS NO-RENOVABLES

	Petróleo	Gas ⁽¹⁾	Carbón
Miles de millones de TEP*	95	85	530
Miles de millones de barriles	679	607	3786 equivalentes
R e g i ó n	%	%	%
Europa	3.2	5.5	9.8
Países de economía planificada	11.5	41.5	46.6
América del Norte	4.9	8.3	26.6
América Latina	13.5	5.7	0.6
Africa	7.9	6.1	7.5
Asia-Oceania	2.8	6.2	8.9
Medio Oriente	56.2	26.7	0

* TEP = Toneladas Equivalentes de Petróleo

(1) Se distinguen tres tipos de gas natural:

El < gas no-asociado > que no está en contacto con el petróleo;
 El < gas asociado > que se encuentra en contacto con el petróleo,
 y el gas asociado < disuelto > en el petróleo por las condiciones termodinámicas del yacimiento.

El gas no-asociado representa un poco más del 70 % de las reservas mundiales, en tanto que el gas disuelto el 20 % y el gas asociado el 10 %.

de estos aceites. En la tabla (11.2) se ilustra esta aseveración, en donde los porcentajes se refieren a las reservas de petróleo indicadas en la tabla (11.1). La investigación de tecnologías apropiadas de recuperación es hoy en día, el objetivo de numerosos trabajos científicos.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

TABLA 11.2 RESERVAS MUNDIALES DE HIDROCARBUROS

Fuente	Reservas %	
	Probadas ⁽¹⁾	Potenciales ⁽²⁾
Aceites convencionales	53.1	25.8
Aceites pesados y arenas bituminosas	31.3	27.8
Esquistos	15.6	46.4

⁽¹⁾ Reservas probadas: estimadas con un cierto grado de incertidumbre, recuperables a partir de los yacimientos conocidos, en las condiciones económicas y técnicas actuales.

⁽²⁾ Reservas potenciales: a descubrir a partir de estudios de prospección geológica, donde la extracción será proyectada sin límite preciso de tiempo.

Tradicionalmente se distinguen tres mecanismos de explotación de yacimientos de hidrocarburos: la recuperación primaria, la recuperación secundaria y la recuperación asistida o terciaria.

La recuperación primaria o drenaje natural de los yacimientos no necesita ninguna acción exterior. El desplazamiento de hidrocarburos se hace simplemente bajo el efecto de su energía potencial: la diferencia de presión entre los fluidos contenidos en el medio poroso de las rocas y el fondo de los pozos de producción.

El porcentaje de recuperación por drenaje natural es muy variable y depende de las características del yacimiento. Lo común es tener recuperaciones primarias en promedio del orden del 30 % del volumen original total.

En la recuperación secundaria se utiliza principalmente la inyección de agua como proceso natural debido al desplazamiento eficiente del aceite por este fluido hacia los pozos productores. También se ha utilizado como fluido de inyección el gas pobre (esencialmente metano) con el mismo propósito pero con resultados no tan satisfactorios como con el agua. Con estas tecnologías se obtienen recuperaciones secundarias en promedio del 15 al 25 % del volumen original.

En síntesis, el volumen de crudo que puede extraerse de los yacimientos con la aplicación de las técnicas de recuperación primaria y secundaria es sólo una parte del volumen existente en el yacimiento. Esto es, en promedio alrededor del 50 % del volumen original de crudo continúa en el yacimiento atrapado en el medio poroso.

La recuperación asistida incluye el conjunto de procedimientos de explotación que permiten aumentar sustancialmente dichos porcentajes. La tabla (11.3) ilustra los procesos más importantes de esta tecnología. Entre estas técnicas se encuentran la inyección de vapor de agua o gases. Asimismo están incluidos los procesos de miscibilidad, los químicos, por polímeros, por tensoactivos o por inyección de bacterias. Sin embargo, la mayor parte de estos procedimientos hasta el momento han mostrado poca factibilidad económica, aunque en el futuro con el aumento del costo del barril estas técnicas serán competitivas.

Tabla (11.3) Procesos de Recuperación asistida

Procesos	Mecanismo
Térmicos	Inyección de vapor Combustión in-situ
Biológicos	Inyección de bacterias
Químicos	Inyección de: soluciones alcalinas surfactantes polímeros
Duales	Inyección de: vapor - surfactantes vapor - soluciones alcalinas vapor - CO ₂
Miscibles	Inyección de fluidos supercríticos: Metano, Nitrógeno, Dioxido de Carbono e Hidrógeno.

Recientemente, los procesos de inyección de fluidos supercríticos, es en opinión de los expertos, la tecnología más prometedora. Los principales fluidos que actualmente se utilizan son el metano - o más generalmente los gases llamados pobres - el nitrógeno, el hidrógeno y el dióxido de carbono. Por el momento, sólo la inyección de metano se encuentra en su fase operacional, en tanto el nitrógeno, el hidrógeno y el dióxido de carbono se encuentran en su fase piloto.

En la actualidad, hay una intensa actividad científica interdisciplinaria en torno a la "extracción supercrítica" en las siguientes líneas:

- Sobre los mecanismos termodinámicos intrínsecos (fenómenos críticos, solubilidades, etc.)
- Mecánica de fluidos en medios porosos
- Tensión superficial (sólido / líquido)
- Simulación de procesos supercríticos, etc.

El gran interés mundial por la investigación aplicada y el desarrollo de nuevas tecnologías en la recuperación asistida tiene su explicación en el hecho de que el 27 % de la producción mundial se extrae de los yacimientos marinos, de los cuales la mayoría se explotan con técnicas de recuperación primaria y los métodos convencionales de recuperación asistida tienen limitaciones debido a la gran profundidad de estos yacimientos. En México, más del 60 % de la producción de crudo se extrae de las plataformas marinas de la Sonda de Campeche y la profundidad media en pozos exploratorios alcanza los 5 500 m y en los pozos en explotación los 3 500 m.

Las reservas de los aceites no-convencionales son considerables y desde su extracción hasta su procesamiento se ha convertido en un reto científico y tecnológico; de ahí la necesidad de conjuntar esfuerzos en la solución de los problemas prioritarios de la utilización óptima de nuestros recursos no renovables.

A continuación se describen algunos de los procedimientos de

recuperación asistida que actualmente se utilizan en el mundo.

11.2 Inyección de Metano

Para describir los mecanismos termodinámicos intrínsecos en esta tecnología se recurre al diagrama ternario simplificado ilustrado en la figura (11.1). En este diagrama, las mezclas complejas de hidrocarburos se descomponen arbitrariamente en tres grandes grupos:

- los componentes ligeros, C_1 (metano), N_2 , CO_2 .
- los componentes intermedios, por ejemplo las fracciones C_2 a C_4 .
- los componentes pesados, por ejemplo los residuos de C_7 en adelante.

Los lados del triángulo equilátero corresponden a una concentración nula del componente representado en el vértice opuesto. Cada punto al interior del triángulo corresponde a una mezcla bien definida de los tres componentes.

Si se considera un sistema de hidrocarburos a una presión y temperatura dadas, por ejemplo a aquellas condiciones que corresponden a las del yacimiento denotadas por P_a y T_a , en el diagrama ternario resultante aparecen cuatro zonas:

- 1) Una zona I en la cual las mezclas se encuentran en la fase gaseosa.

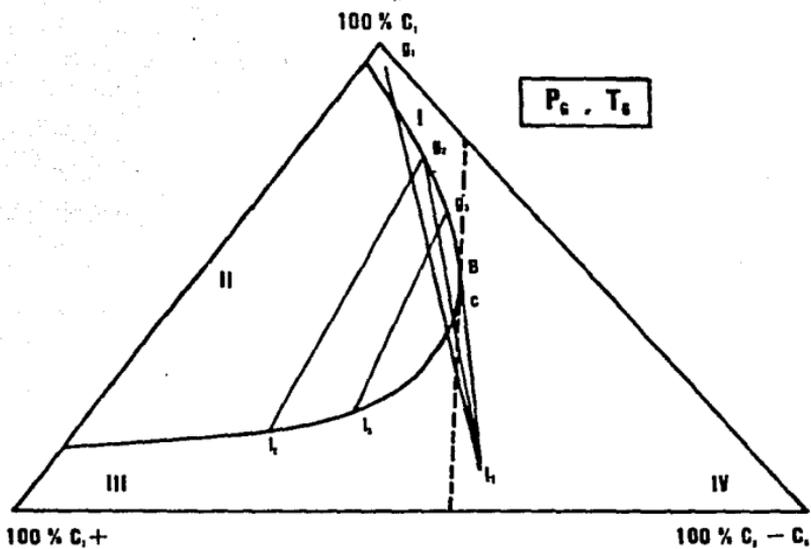


Figura 11.1 Diagrama de fases ternario para la inyección de metano. (Behar y Mikitenko 1985)

2) Una zona II delimitada por una envolvente bifásica sobre la cual aparece el punto crítico C; en esta zona, cada mezcla una vez que ha alcanzado el equilibrio se separa en un líquido l y en un gas g.

3) Una zona III en la cual las mezclas se encuentran en la fase líquida.

4) Finalmente, una zona IV a la derecha de la tangente de la envolvente bifásica que pasa por el punto crítico las mezclas se encuentran en una sola fase fluida.

La influencia de la presión se traduce en una reducción de la zona bifásica cuando la presión aumenta, en tanto que un aumento en la temperatura produce una expansión del dominio bifásico.

El punto figurativo del gas inyectado es g, su posición en el diagrama depende del fluido utilizado: gas pobre. En efecto, este gas está esencialmente constituido de metano y es pobre en componentes intermedios $C_2 - C_4$.

Este procedimiento se aplica a los yacimientos de aceites ligeros, es decir ricos en las fracciones $C_2 - C_4$. El punto figurativo del aceite virgen es l. A la salida de la inyección, la recta g.l. atraviesa el dominio bifásico; los fluidos presentes no están en equilibrio termodinámico, ya que se lleva a cabo una intensa transferencia de materia entre las fases. Después del equilibrio el gas tiene una composición que corresponde al punto g₂ y el aceite tiene la composición l₂.

Se observa que durante el efecto de la extracción de los componentes intermedios y pesados del aceite por el fluido supercrítico inyectado este se enriquece, en tanto que la fase líquida residual se vuelve más pesada. El gas enriquecido se encuentra nuevamente con el aceite virgen con el cual continúa con el intercambio y así sucesivamente.

Durante los desplazamientos del gas en el medio poroso del yacimiento, se va enriqueciendo hasta el momento en el que el gas es miscible en el aceite, esto es, en el punto B del diagrama.

La aplicación de este proceso requiere las siguientes condiciones:

- Yacimientos de gran profundidad (> 2000 m). En efecto, el dominio cubierto por la envolvente bifásica deberá ser suficientemente pequeña, para que el mecanismo descrito pueda efectuarse.

- Aceites ligeros ($\rho < 0.95$ g/cm³)

- El gas inyectado generalmente es el metano, aunque el nitrógeno y otros gases pueden dar resultados comparables.

En el caso de yacimientos de gas natural, la inyección de gas pobre permite aumentar la recuperación en condensados de 60 a 85 %. El gas inyectado generalmente es una fracción de la producción que se obtiene después de la separación del condensado C₃ en adelante.

11.3 Inyección de nitrógeno

Entre los procesos de recuperación asistida, la inyección de nitrógeno es de utilización reciente, el primer proyecto industrial arranca en 1977 en los Estados Unidos de América. Es interesante notar que el yacimiento al que se aplicó este proyecto había estado en explotación mediante la inyección de metano antes de utilizar el nitrógeno como fluido de trabajo. El nitrógeno ofrece múltiples ventajas: disponibilidad ilimitada, costo de producción bajo y no induce ninguna corrosión en los equipos y tuberías.

Las experiencias realizadas en el laboratorio han demostrado que el porcentaje de recuperación de aceites ligeros desplazados fuera del medio poroso por el nitrógeno es alrededor del 90 %. El mecanismo responsable de tan elevada recuperación nuevamente es la extracción de las fracciones intermedias constitutivas del petróleo por el fluido supercrítico inyectado.

Los estudios preliminares efectuados con gases y condensados conducen a porcentajes de recuperación de 99 % cuando el yacimiento puede soportar presiones elevadas (alrededor de 300 bar).

La figura (11.2) ilustra cómo es posible obtener tan altos porcentajes de recuperación, se presenta el efecto de los volúmenes de líquido depositados por condensación retrógrada de un gas natural durante la descompresión de un yacimiento para continuar su producción. Las curvas correspondientes se han calculado con

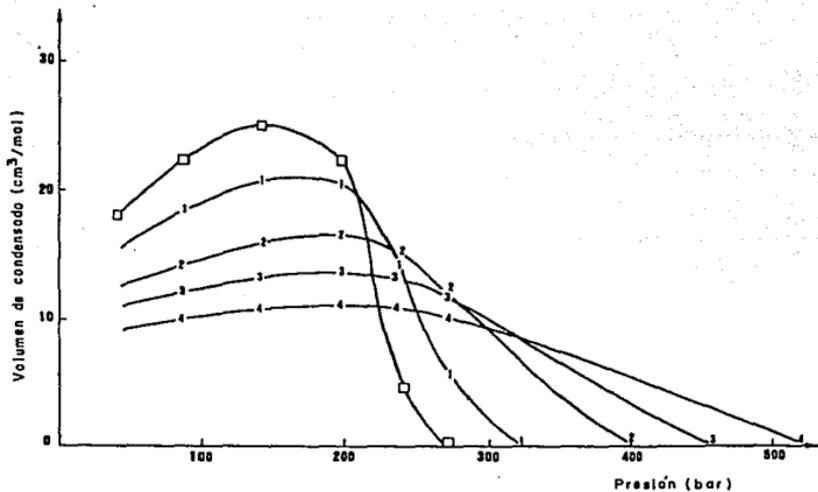


Figura 11.2 Curvas de líquido depositado por la inyección de nitrógeno. (Behar y Mikitenko 1985)

la ecuación de estado de Redlich-Kwong- Soave.

Las curvas denotadas con los números 1,2,3 y 4 se calcularon para mezclas de este gas y condensados en orden creciente de su contenido de nitrógeno. Se pueden observar las mismas evoluciones que en el caso del laboratorio, esto es:

-La presión de rocío de la mezcla crece con el contenido de nitrógeno.

- El volumen del condensado depositado a un nivel de presión determinada crece cuando la mezcla se enriquece en nitrógeno.

Para una presión dada, la cantidad total de hidrocarburos recuperados en el yacimiento está representada por el área bajo la curva de depósito, comprendida entre esta presión y la presión de rocío. También se puede observar por que el porcentaje de recuperación de condensados esperado puede tomar valores extremadamente importantes si el yacimiento reporta presiones elevadas.

11.4 Inyección de dióxido de carbono

Desde hace más de 60 años, se sabe que el dióxido de carbono se puede utilizar como agente de recuperación de aceites. Números estudios han mostrado la gran eficiencia de este gas con respecto a otros gases, tales como el metano o el nitrógeno. Sin embargo, en los últimos años, debido a la baja en el precio del petróleo y al costo relativamente elevado del CO_2 , no ha sido posible extender el desarrollo de esta técnica.

Los estudios económicos preveen que la utilización del CO_2 en la producción de aceites obtenidos a través de la recuperación mejorada pasarán del 5.5 % actual al 40 a 60 % en el año 2000, según el precio del petróleo.

El análisis de resultados de diversos experimentos realizados, permiten admitir que la eficiencia de este proceso se debe principalmente a la alta solubilidad del CO_2 en los hidrocarburos y a la extracción selectiva de los componentes del petróleo por este gas.

A las mismas condiciones de temperatura y presión, el dióxido de carbono es más soluble en los aceites que el gas natural. El aumento de la recuperación es el resultado de numerosas modificaciones intrínsecas a esta solubilidad que se traducen principalmente en:

- La reducción de la viscosidad del aceite. Reducción tanto más importante que la viscosidad inicial del crudo que es más elevada. Esta reducción tiene por objeto aumentar la movilidad del aceite.

- "Hinchazón del aceite", este efecto es función de la cantidad de los hidrocarburos gaseosos disueltos y de la masa volumétrica del aceite; entre más ligero es un petróleo, aumenta más su volumen.

- El aumento de la energía interna del sistema cuando disminuye la presión de un yacimiento, por ejemplo, durante la última

fase de producción, por descompresión se produce la liberación de CO_2 disuelto en el aceite y en consecuencia éste adquiere un movimiento por un proceso equivalente al drenaje natural lo que puede ocasionar recuperaciones suplementarias del orden de 5 a 15 % .

La extracción selectiva depende de la composición del crudo y de los parámetros de desplazamiento. En tal caso y bajo ciertas condiciones, pueden pasar a la fase gaseosa las moléculas de hidrocarburos de una masa elevada ($\approx \text{C}_{70}$). Después de estos intercambios se produce un abatimiento de la tensión interfacial entre el aceite y la fase gaseosa desplazante, lo que también reduce las fuerzas capilares y mejora el barrido microscópico del petróleo en el seno del yacimiento.

Para ilustrar el poder solvente del gas carbónico supercrítico, se presentan algunos resultados obtenidos con un crudo pesado, el aceite utilizado proviene de un yacimiento situado a una profundidad media de 2 250 m. A esta profundidad, la presión media es de 220 bar y la temperatura de 75 °C. En estas condiciones de yacimiento, el aceite tiene una masa volumétrica de 980 Kg/m^3 y una viscosidad de 1 890 mPa.s.

Si se comprime este aceite con el CO_2 a la temperatura del yacimiento hasta una presión de 340 bar [figura (11.3)] se obtienen dos fases: líquida y gaseosa, en equilibrio. Por la expansión de la fase gaseosa a las condiciones de laboratorio, se llega a un gas, que por análisis cromatográfico, contiene más del 99 % de CO_2 .

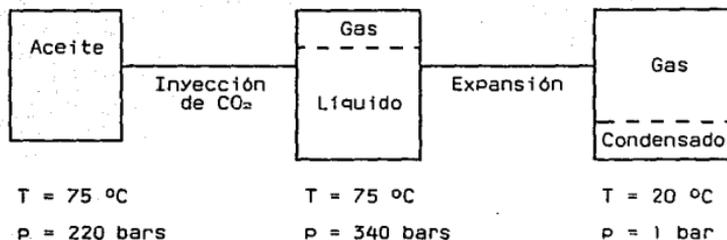


Fig. (11.3) Compresión de aceite por dióxido de carbono.

El condensado en equilibrio con el gas representa la fracción de crudo pesado vaporizado por el CO₂. Este ha sido analizado por cromatografía de permeación de gel (GPC) y su composición se muestra en la tabla (11.4), se puede observar que las moléculas de hidrocarburos (del orden de 70 átomos de carbono) se extraen en fase gaseosa por el CO₂ supercrítico.

Tabla (11.4)

Condensados obtenidos por compresión
del aceite por CO₂ a 340 bar.

Componente	% peso	% mol
C ₂₅	0.06	0.18
C ₂₄	0.60	1.50
C ₇	2.03	4.37
C ₆₁₋₉	13.28	23.62
C ₁₀₋₁₁	10.45	15.10
C ₁₂₋₁₃	8.51	10.35
C ₁₄₋₁₅	8.01	8.41
C ₁₆₋₁₇	7.57	7.00
C ₁₈₋₁₉	7.82	6.45
C ₂₀₋₂₄	15.91	11.05
C ₂₅₋₂₉	10.26	5.80
C ₃₀₋₃₉	10.14	4.49
C ₄₀₋₄₉	3.70	1.27
C ₅₀₋₇₄	1.66	0.41

El suplemento de recuperación aportado por la evaporación de componentes ligeros del crudo no es despreciable. En ciertas condiciones representa del 15 al 20 % de la recuperación final. Estos resultados muestran que la inyección de gas carbónico es un proceso eficaz para recuperar crudos pesados.

11.5 Fuentes de Fluidos Supercríticos

Un estudio de factibilidad de la explotación de un yacimiento con un proceso de recuperación mejorada dependerá en gran medida de la disponibilidad de fuentes locales de fluidos supercríticos. Las necesidades de estos fluidos en los campos petroleros generalmente son considerables; por ejemplo, en una experimentación a escala piloto se requieren de 30 a 100 ton/día, en tanto que para una explotación industrial son necesarias de 300 a 10 000 ton/día

según la importancia del yacimiento. Sin embargo, en ciertos proyectos piloto e industriales el reciclaje de los fluidos supercríticos representa una reducción importante de los costos de operación. Pero debe considerarse la necesidad de purificar el fluido debido a que arrastra contaminantes como el H_2S u otros que incrementan los problemas de corrosión en los equipos. Finalmente, la etapa más importante en la explotación de yacimientos por la inyección de fluidos supercríticos es la compresión. La potencia requerida en un compresor va de 10^2 a 10^3 KW.

Para satisfacer las necesidades de fluidos supercríticos, las fuentes disponibles son muy variadas y necesariamente requieren de inversiones suplementarias para su utilización en la recuperación asistida del petróleo. Por ejemplo, el nitrógeno podría obtenerse del aire ambiental, el metano del propio yacimiento y el dióxido de carbono como subproducto de diversas industrias; en la tabla (11.5) se mencionan algunas de las características de las diferentes fuentes de dióxido de carbono.

FUENTE	CONTENIDO EN CO ₂ (% vol)	PRODUCCION (ton/día)	PROCESO DE PURIFICACION	OBSERVACIONES
Fuentes naturales de origen mineral (minas de carbón)	> 90	Muy variable	No es necesario	Presencia eventual de H ₂ S
Gas natural asociado	Variable	Muy variable	Absorción física o química, separación criogénica	
Unidades de amoníaco	> 90	300 a 700 por unidad	No es necesario	México es importante productor de amoníaco
Gases de combustión centrales térmicas con gas natural con combustóleo	< 10 < 15	5000 a 20000	Absorción física Tratamiento complejo	
Unidades de óxido de etileno y acrílonitrilo	> 90	50 a 150	Absorción física y química	
Gases de combustión de cementeras	15 a 30	1000 a 3000	Tratamiento complejo (eliminación de SO ₂)	Presencia de gases contaminantes
Gas de instalaciones siderúrgicas	15 a 20	3000 a 5000	Tratamiento complejo	
Refinerías	10 a 20	300 a 700	Absorción física o química	
Industrias de fermentación	90	Limitada	Absorción física o química	Centros productores numerosos pero dispersos

12. APLICACIONES DIVERSAS: Petróleo Pesado, Arenas Asfálticas, Esquistos Bituminosos, Carbón.

Como se mencionó en la sección anterior, el petróleo ligero constituye hoy en día la fuente privilegiada de hidrocarburos y como recurso no renovable tarde o temprano se agotará. Por esta razón, en los últimos años se ha intensificado la investigación en otras fuentes no renovables tales como el petróleo pesado, las arenas asfálticas, los esquistos bituminosos y el carbón mineral.

Estas investigaciones han estado orientadas a mejorar la rentabilidad de los procesos convencionales de explotación (extracción por solventes clásicos, extracción por vapor y agua, pirólisis) así como también al estudio de nuevos procesos quizás más prometedores. Antes de abordar estos nuevos procesos se ha creído conveniente mencionar algunos aspectos sobre la composición de las diferentes fuentes de hidrocarburos.

Las diferencias entre petróleo, arenas asfálticas, esquistos bituminosos y carbón son considerables, tanto en el contenido de materia orgánica, como en la constitución de estos materiales.

El petróleo ligero (34 °API y masa específica de alrededor de 0.85 g/cm^3) está compuesto casi en su totalidad de hidrocarburos solubles en un solvente orgánico convenientemente seleccionado. Es un líquido que emigra de la roca madre donde ha sido generado por el kerógeno hacia el medio poroso del yacimiento de donde es extraído. El contenido en materia mineral es menor del 0.1 % .

El petróleo puede envejecer en el yacimiento, convirtiéndose en un fluido denso y viscoso, a tal punto que no puede ser extraído por métodos convencionales. El medio poroso y el petróleo pesado constituyen una arena asfáltica, mezclada con materia mineral y orgánica.

El carbón mineral es un kerógeno medianamente evolucionado, generalmente de origen terrestre, asociado a una proporción variable de materia mineral ($\approx 10\%$) y de agua. Este kerógeno está constituido principalmente de macromoléculas formadas en su mayoría de estructuras poliaromáticas condensadas conteniendo grupos funcionales de ciclos naftalénicos y de heterociclos. Puede contener o no trazas de hidrocarburos solubles. Sin embargo, a partir del carbón se puede generar materia orgánica soluble bajo la acción del calor ($T > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), por ruptura de los enlaces más débiles. El rendimiento en materia soluble es más elevado si la pirólisis se realiza en una atmósfera de hidrógeno.

Los esquistos bituminosos son rocas que encierra un kerógeno de origen lacustre o marino generador de aceite. Su contenido en materia orgánica es variable (alrededor del 10%). Parte de esta materia orgánica es soluble en cloroformo.

La figura (12.1) resume las características de estas fuentes de manera esquematizada. Para completar, se representan en la figura (12.2) algunos cortes petroleros y las diferentes fuentes de hidrocarburos precipitados en un diagrama de Van Krevelen donde

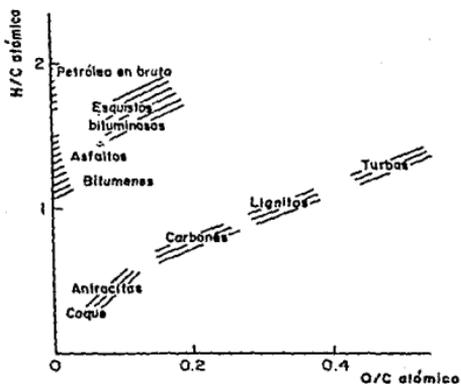
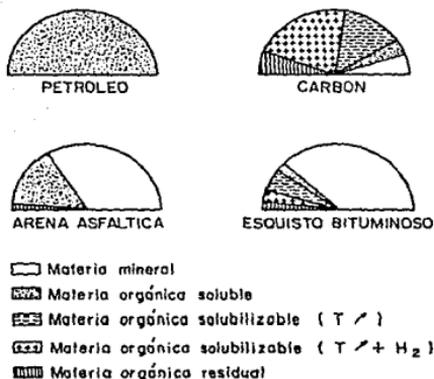


Figura 12.1a Composición media en volúmen.
 b Contenido relativo de hidrógeno y oxígeno.
 (Behar y Mikitenko 1985)

se grafica la razón atómica H/C en las ordenadas y la razón atómica O/C en las abscisas. Este diagrama permite apreciar la aromaticidad de una materia orgánica (H/C atómico) y su contenido en oxígeno, principalmente bajo la forma de grupos funcionales (O/C atómico). Si la materia orgánica está próxima al origen del diagrama corresponde a un kerógeno en el fin de su evolución, donde la estructura aromática muy organizada es insoluble, este es el caso de la antracita.

12.1 Aplicaciones de la Extracción Supercrítica a las Arenas Asfálticas y los Esquistos Bituminosos

Las arenas asfálticas y sobre todo los esquistos bituminosos constituyen la mayor parte de la materia fósil orgánica diseminada en el mundo. Para numerosos países constituye una alternativa del petróleo. La desventaja de estas fuentes con respecto al petróleo y al carbón es su bajo contenido de materia orgánica. Para su recuperación es necesario suministrar una mayor cantidad de calor. Los procesos convencionales de recuperación de aceite de esquistos consiste en realizar una pirólisis a una temperatura de 550 °C, para romper los enlaces químicos entre la materia orgánica y el esquisto y convertirla en aceite; el rendimiento de aceite es del 30 al 70 % dependiendo de la naturaleza del esquisto, en este proceso se forma una cantidad considerable de coque, mismo que se puede utilizar como combustible y generar el calor necesario para el proceso.

La extracción por solventes en condiciones supercríticas

permite operar a una temperatura inferior, 100 a 200 °C. Los trabajos de investigación en este campo son recientes y se encuentran a escala de laboratorio. La desasorción de la materia orgánica y la disociación en moléculas más ligeras necesita una temperatura mínima de 340 °C. Los solventes de extracción deben tener una temperatura crítica próxima a este valor. Los solventes propuestos son el tolueno a las condiciones: $T = 420\text{ °C}$ y $P = 27\text{ MPa}$ o bien a $T = 340\text{ °C}$ y $P = 10\text{ MPa}$; la piridina, o mezclas de solventes tales como, tolueno-metilciclohexano, benceno-ciclohexano.

La mezcla de solventes más prometedora en cuanto a rendimiento en aceite fué propuesta por Mackay quien ha obtenido un rendimiento de 90 % utilizando una mezcla de agua y tetralina a 420 °C. La tetralina tiene un buen poder hidrogenante que permite maximizar el rendimiento de materia orgánica extraída.

En el caso de las arenas asfálticas los hidrocarburos son extraídos por un proceso simple y antiguo, que consiste en realizar un arrastre con vapor de agua.

La extracción por un solvente supercrítico permite obtener un rendimiento elevado de aceite y además del interés económico presenta un interés ecológico ya que se regresa a la naturaleza una arena libre de aceite. Otra ventaja de este proceso es que realiza la extracción y la desasfaltización en una sola etapa. Un buen solvente de extracción y de desasfaltización es una parafina ligera, como el propano, a $T = 100\text{ °C}$ y $P = 20\text{ MPa}$ o a $T = 230\text{ °C}$ y $P = 10\text{ MPa}$ con el que se deja un residuo de sólo 13 % de materia

orgánica en la arena. Se puede obtener un mayor rendimiento haciendo la extracción con un solvente más pesado y en consecuencia a una temperatura más elevada. Por ejemplo, se han propuesto el tolueno a $T = 395\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 10\text{ MPa}$ y el tetrahidrofurano a $T = 310\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 10\text{ MPa}$ con los que se realiza una extracción más efectiva ya que deja en la arena sólo un 5 % de materia orgánica^[22].

Bott^[23] encontró que el extracto obtenido a partir de una arena asfáltica con n-pentano a $T = 140 - 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 2 - 8\text{ MPa}$, se puede desasfaltar con carbón activado para obtener un aceite libre de asfaltenos y con un bajo contenido de metales (vanadio, níquel y hierro).

La Standard Oil Company of Indiana^[24] ha patentado un proceso que utiliza como solvente de extracción el agua a una densidad de 0.2 g/cm^3 .

CAPITULO 3

FUNDAMENTOS DE LOS PROCESOS DE EXTRACCION
SUPERCRITICA

Introducción

En las diferentes etapas de la síntesis de procesos, el conocimiento de las propiedades termodinámicas es fundamental, para la asimilación, adaptación y nuevos desarrollos de los procesos de extracción supercrítica.

Actualmente es objeto de una intensa investigación conocer los mecanismos intrínsecos que involucran los procesos supercríticos desde el punto de vista de la termodinámica. La información a este respecto se encuentra en el nivel de una descripción meramente cualitativa, esto es, existen desarrollos teóricos particulares y limitados que describen cuantitativamente algunos sistemas simples.

En este capítulo se describen algunos aspectos cualitativos de las propiedades termodinámicas y del equilibrio entre fases en base a los trabajos de Eisenbach⁽¹⁾, Rizvi⁽²⁾, Hoyer⁽³⁾, Williams⁽⁴⁾, Gangoli⁽⁵⁾, Brulé⁽⁶⁾ y Brignole⁽⁷⁾.

13. Algunos Aspectos Termodinámicos de la Extracción Supercrítica

Desde el punto de vista de la termodinámica, los procesos de extracción supercrítica están íntimamente relacionados con el conocimiento del equilibrio entre fases. En estos procesos existen al menos dos fases en equilibrio, en el que ocurre una transferencia de masa desde la fase condensada (sólida o líquida) a la fase fluida o supercrítica. En la mayoría de los procesos la fase líquida es una mezcla multicomponente mientras que la fase sólida se considera como un componente puro, pudiendo existir varias fases sólidas en equilibrio con una fase fluida.

La fase supercrítica favorece la transferencia de masa a partir de la fase condensada en forma cuantitativa y/o selectiva, dependiendo en ambos casos del tipo de mezcla a la que se le van a extraer sus componentes, del tipo de fluido o mezcla de fluidos supercríticos elegidos y de las condiciones de operación de presión y temperatura.

13.1 Los solventes supercríticos

Experimentalmente, un diagrama de fases para una sustancia pura es como el indicado en la figura (13.1) en un diagrama P - T. En esta gráfica se indican las regiones sólida, líquida y gaseosa las líneas indican la coexistencia entre dos fases y el proceso asociado a la transición de fase. Las tres curvas en este diagrama se intersecan en un punto llamado punto triple, en el cual coexis

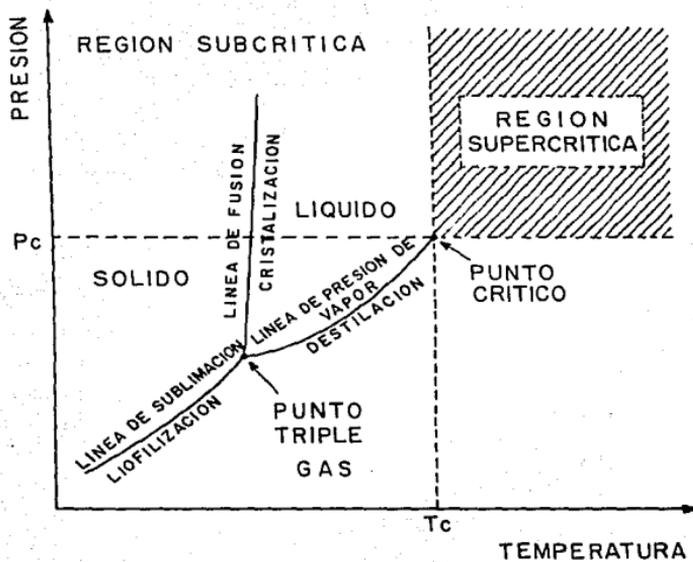


Figura 13.1 Diagrama de fases para una sustancia pura. (Rizvi et al. 1986)

ten en equilibrio las tres fases. El punto crítico, donde las propiedades del líquido y el gas se vuelven idénticas, se localiza al final de la línea de presión de vapor; en tanto que para la línea de fusión no se ha observado que termine en un punto determinado; La pendiente de esta línea puede ser positiva o negativa dependiendo de si la sustancia se contrae o se expande al fundirse. El área sombreada representa la región supercrítica.

Un fluido supercrítico presenta propiedades termodinámicas y de transporte particularmente singulares tales como densidad, viscosidad y coeficiente de difusión intermedias entre las de líquidos y las de gases, como se muestra en la tabla (13.1). Esta particular combinación de propiedades es una característica única de los fluidos supercríticos que los hace muy útiles como solventes. La densidad de estos fluidos, relativamente alta parecida a la de un líquido, les da un buen poder solvente, mientras que la viscosidad y la difusividad relativamente bajas como las de un gas, les proporciona una gran capacidad de penetración dentro del

Propiedad	Gas	Fluido Supercrítico	Líquido
Densidad (g/cm ³)	(0.6-2.0)X10 ⁻³	0.2- 0.9	0.6 - 1.6
Coefficiente de difusión (cm ² /s)	0.1 - 0.4	(0.2-0.7)X10 ⁻³	(0.2-2.0)X10 ⁻³
Viscosidad (g/cm-s)	(1-3)X10 ⁻⁴	(1-9)X10 ⁻⁴	(0.2-3.0)X10 ⁻²

Tabla (13.1) Propiedades típicas de gas, líquido y fluido supercrítico

soluto. Debido a estas propiedades la rapidez de transferencia de masa de los solutos es mayor dentro de un fluido supercrítico que dentro de un líquido.

Otra característica particular que presentan los solventes supercríticos es que se pueden modificar sus propiedades tales como densidad y viscosidad dentro de amplios intervalos, por medio de pequeños cambios en la presión o la temperatura. La región de mayor interés es la cercana al punto crítico, esto es, a $0.9 < Tr < 1.2$ y $1.0 < Pr < 3.0$ donde Tr y Pr son la temperatura y presión reducidas respectivamente, siendo $Tr = T/T_c$ y $Pr = P/P_c$. En esta zona se observa una gran sensibilidad de la densidad del fluido supercrítico con respecto a cambios relativamente pequeños en la presión o en la temperatura. Esto se ilustra en las figuras (13.2a y b) que muestran las variaciones isotérmicas e isobáricas de la densidad del dióxido de carbono.

Estas propiedades de los fluidos supercríticos, en especial la capacidad de controlar el poder de disolución son de gran utilidad para su aplicación en los procesos de extracción. En principio para efectuar la extracción se puede elevar el poder solvente del fluido y después reducirlo para separar el componente extraído y recuperar el solvente. Los solventes fluidos supercríticos penetran los sustratos más fácilmente y se aproximan al equilibrio más rápidamente que los líquidos normales porque tienen difusividades más altas y viscosidades más bajas que los líquidos. Además, no presentan problemas de tensión superficial o mojado.

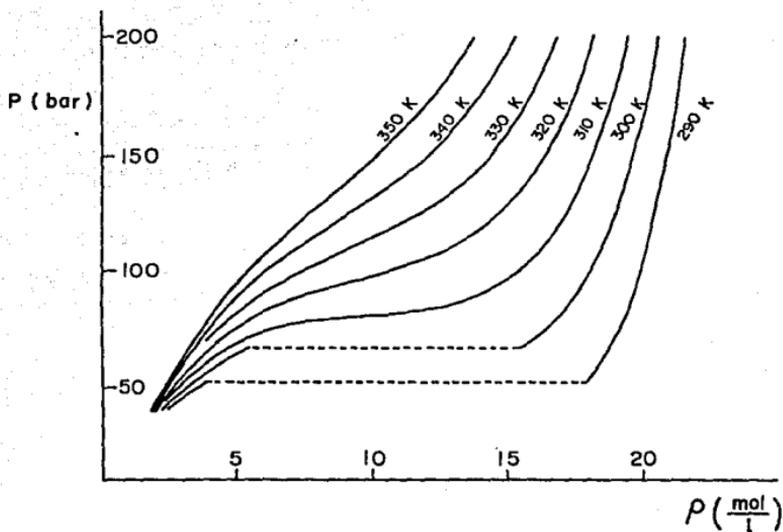


Figura 13.2a Variación isotérmica de la densidad del dióxido de carbono con la presión en el rango crítico. (Vidal 1984)

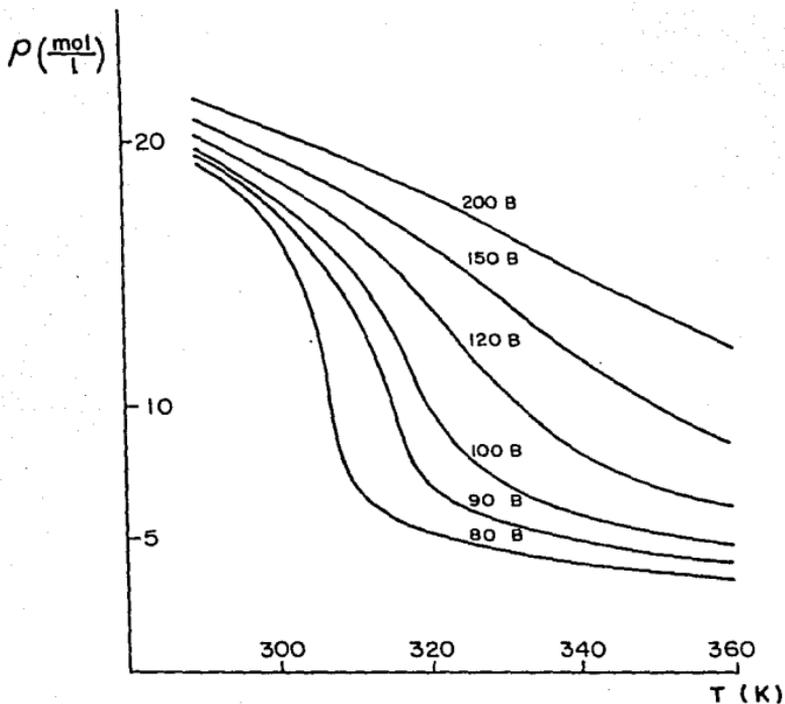


Figura 13.3b Variación isobárica de la densidad del dióxido de carbono con la temperatura en el rango crítico. (Vidal 1984)

La buena eficiencia de los procesos de extracción con fluidos supercríticos se debe principalmente, a:

a) que la solubilidad aumenta conforme se incrementa la presión, notándose un cambio drástico cuando la presión se aproxima a la presión crítica del solvente

b) que la solubilidad puede aumentar, permanecer constante o disminuir al incrementar la temperatura, dependiendo de si es la presión de vapor del soluto o es la densidad del solvente el factor dominante. A densidad constante del solvente la solubilidad se incrementa con el aumento de temperatura.

c) variaciones en la solubilidad dependiendo del peso molecular del soluto, cuando se tienen compuestos de estructura molecular similar.

d) si los solutos son polares, las variaciones en la solubilidad dependen de la polaridad y de la naturaleza química de éstos más que del peso molecular.

Las principales sustancias que se emplean como solventes en la extracción en condiciones supercríticas aparecen en la Tabla (13.2) Junto con sus propiedades críticas. Estos solventes cubren un amplio intervalo de temperatura crítica, tamaño molecular y polaridad.

Los solventes tales como el dióxido de carbono, el etileno y el etano en estado líquido son miscibles con parafinas hasta de

Sustancia	W g/mol	Tc °C	Pc atm	ρ g/cm ³	μ debyes
Metano	16	-83	45.4	0.16	0.0
Etileno	28	9	49.7	0.22	0.0
Clorotrifluorometano	104.5	29	38.7	0.58	0.5
Dióxido de carbono	44.0	31	72.8	0.47	0.0
Etano	30.0	32	48.2	0.20	0.0
Oxido nitroso	44.0	36	71.5	0.45	0.2
Propileno	42.1	92	45.6	0.23	0.4
Propano	44.1	97	41.9	0.22	0.0
Amoníaco	17.0	132	111.3	0.24	1.5
Diethyléter	74.1	194	35.9	0.27	1.3
n-Pentano	72.1	197	33.3	0.24	0.0
n-Hexano	86.2	234	29.3	0.23	0.0
Hexafluoruro de azufre	146.0	45	37.1	0.74	0.0
Triclorofluorometano	137.4	198	43.5	0.55	0.5
Acetona	58.1	235	46.4	0.28	2.9
Metanol	32.0	239	79.9	0.27	1.7
Etanol	46.0	243	63.0	0.28	1.7
Isopropanol	60.1	235	47.0	0.27	1.7
Benceno	78.1	289	48.3	0.30	0.0
Tolueno	92.1	318	40.6	0.29	0.4
Piridina	79.1	347	55.6	0.31	2.3
Agua	18.0	374	217.7	0.32	1.8

Tabla 13.2 Propiedades físicas de algunos solventes empleados en la extracción supercrítica. (Reid, Prausnitz y Sherwood 1977)

20 átomos de carbono y el propano con parafinas hasta de 37 carbonos. Por lo que estos gases muestran selectividad para extraer materiales de peso molecular relativamente bajo (250 - 500).

Los fluidos supercríticos con temperaturas críticas relativamente altas, tales como pentano, tolueno o agua se utilizan para el tratamiento de residuos de aceites pesados o en el procesamiento de carbón. La extracción con estos solventes se lleva a cabo a altas temperaturas a las que ocurre una pirólisis del material de alto peso molecular. En estos casos el fluido supercrítico

también actúa como diluyente para prevenir reacciones de condensación o polimerización.

El dióxido de carbono es el solvente que ha recibido mayor atención en años recientes, es el solvente supercrítico ideal en la industria de alimentos y por tanto el de mayor utilización. Esto se debe a que tiene grandes ventajas sobre otros solventes supercríticos líquidos o gaseosos como son: no es tóxico, no es inflamable, no es corrosivo, no contamina el ambiente, no deja residuos de solvente, no es caro, se consigue con una alta pureza, es fácilmente manejable y tiene una temperatura crítica baja lo cual permite su uso en la extracción de materiales sensibles al calor a temperaturas moderadas con una degradación térmica mínima.

Otros solventes supercríticos utilizados en el procesamiento de alimentos y biomateriales son el etano, etileno y algunos hidrocarburos fluorinados porque tienen temperaturas críticas bajas y alto poder de disolución además de ser químicamente inertes.

La capacidad de extracción de productos naturales con CO_2 ha sido definida por Stahl y Quirin [10] como:

a) Hidrocarburos y otros compuestos orgánicos lipofílicos de peso molecular y polaridad relativamente bajos se extraen fácilmente, por ejemplo ésteres, éteres y lactonas.

b) La presencia de un grupo funcional polar como el carboxilo o hidroxilo hace la extracción más difícil o imposible.

c) Azúcares y aminoácidos no se pueden extraer

d) Es posible el fraccionamiento si existen marcadas diferencias en masa, presión de vapor o polaridad de los constituyentes de una mezcla.

El proceso de extracción debe ser selectivo y esta selectividad está relacionada con las diferencias en la constitución química, en la polaridad o en el tamaño de las moléculas. Por lo que, los métodos de cálculo que se aplican a la extracción supercrítica deben:

- Tomar en consideración las propiedades del solvente en la vecindad de su punto crítico y en particular la mayor influencia de las condiciones de presión y temperatura.

- Predecir el equilibrio entre las fases densas a partir de un restringido número de datos experimentales y.

- Ser aplicables a sistemas que contienen constituyentes que difieren grandemente en tamaño y polaridad y algunas veces aún estando autoasociados.

13.2 Aspectos Cualitativos del Equilibrio entre Fases

La figura (13.3) ilustra un diagrama para el CO₂, en términos de la presión reducida $P_r = P / P_c$ y la densidad reducida $\rho_r = \rho / \rho_c$ para varias isotermas $T_r = T / T_c$. Este diagrama es típico de los fluidos que se utilizan como solventes en este trabajo. Como puede

observarse a una temperatura inferior a la temperatura crítica T_c , por ejemplo a $0.9 T_r$, si el vapor se comprime isotérmicamente desde el punto A al punto B, entonces aparece un líquido en equilibrio con el vapor de densidad correspondiente a C, si se continúa la condensación a presión constante el vapor desaparece. La curva de densidad CD corresponde a la compresión del líquido. Justo arriba de la temperatura crítica, por ejemplo a $1.06 T_r$, variaciones pequeñas en la presión ocasiona grandes cambios en la densidad sin la formación de una segunda fase.

Por experiencia se sabe que el dióxido de carbono líquido en los puntos C, D o E puede actuar como solvente. Esto se explica en términos de las fuerzas intermoleculares que resultan del arreglo de las moléculas de solvente alrededor de las moléculas de soluto cuyo efecto se manifiesta en la densidad del líquido. Por lo tanto, intuitivamente se puede aceptar que el CO_2 supercrítico teniendo una densidad similar, también pueda actuar como solvente. Así mismo se observa en esta figura que a temperaturas cercanas a la temperatura crítica, como $1.06 T_r$, se pueden alcanzar densidades similares a las del líquido a presiones ligeramente superiores a la presión crítica, mientras que a temperaturas del orden de $2 T_r$ se necesitan presiones más altas. Por esta razón la extracción supercrítica generalmente se lleva a cabo en los intervalos de presión y temperatura $1 < P_r < 3$ y $0.9 < T_r < 1.2$ respectivamente. La región de mayor interés se muestra en la figura por el área sombreada.

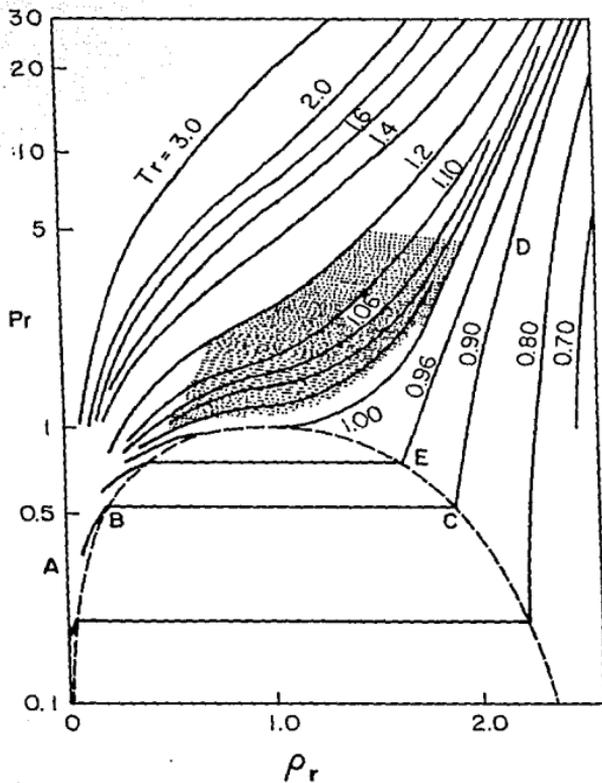


Figura 13.3 Isotermas presión-densidad para el dióxido de carbono. (Williams 1981)

Estas consideraciones sugieren que si el proceso es isobárico, la capacidad de solvente de un fluido supercrítico es mayor a la temperatura más cercana a la temperatura crítica; y si el proceso es isotérmico la capacidad de solvente del fluido supercrítico será mayor a una presión superior a la presión crítica. En la práctica la extracción supercrítica se lleva a cabo a una temperatura inferior o cercana a la crítica y a una presión mayor a la crítica.

Si una solución supercrítica se expande isotérmicamente, por ejemplo a 0.5 Pr, o bien, se calienta isobáricamente, por ejemplo a 1.4 Tr, el poder solvente del fluido se vuelve pequeño y el material disuelto precipitará como una fase aparte, lo que permite separar el solvente.

A partir de los diagramas (13.4a y b) se puede observar que las mayores variaciones solubilidad-presión y solubilidad-temperatura ocurren en la región cercana al punto crítico del solvente. En efecto, la figura (13.4a) ilustra un comportamiento típico de la solubilidad con respecto a la temperatura a diferentes presiones; se puede observar que para las isóbaras ($1 < Pr < 2.0$) la solubilidad disminuye, en tanto que para las isóbaras ($Pr > 2.0$) la solubilidad aumenta cuando se incrementa la temperatura. Este fenómeno es contrario al observado en condiciones normales, ya que cuando aumenta la temperatura compiten dos efectos, uno que tiende a incrementar la solubilidad debido al incremento en la presión de vapor del soluto y otro que la disminuye debido a que

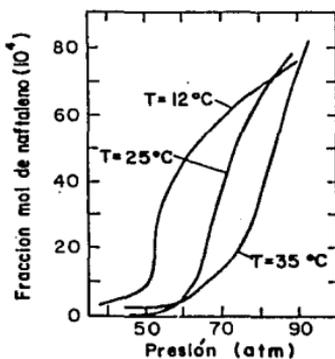
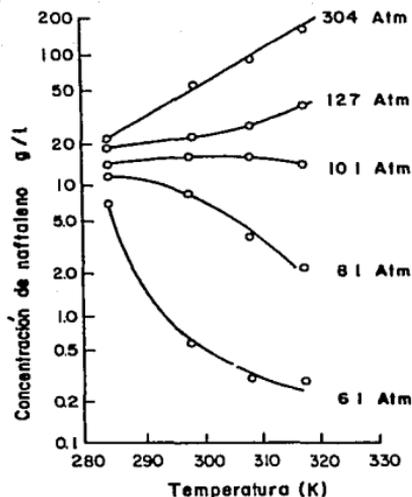


Figura 13.4

Solubilidad del naftaleno en etileno supercrítico ($T_c = 282 \text{ K}$, $P_c = 51 \text{ atm}$)
 a) en función de la temperatura a diferentes presiones. (Williams 1981)
 b) en función de la presión a diferentes temperaturas. (Gitterman y Procaccia 1983)

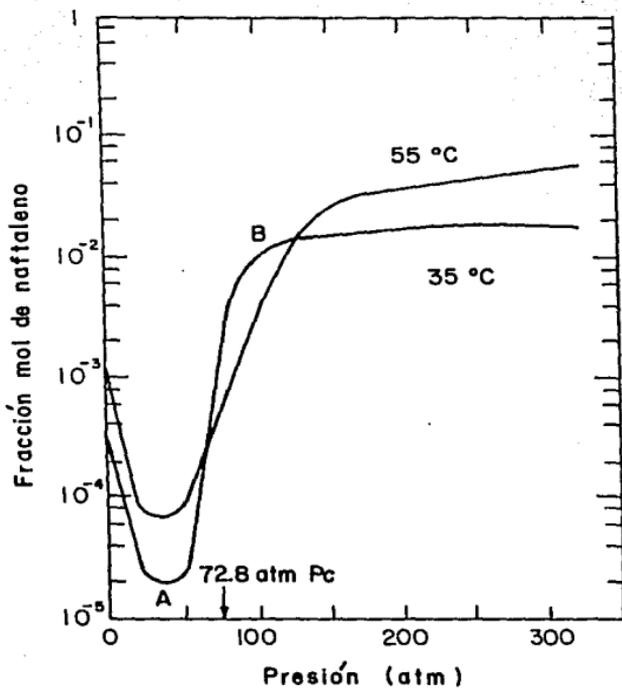


Figura 13.4c Solubilidad del naftaleno en dióxido de carbono en función de la presión para dos temperaturas. (Hoyer 1985)

la densidad del solvente y su capacidad de disolución disminuyen. A presiones muy altas la presión de vapor del soluto varía más fuertemente con la temperatura que la densidad del solvente, lo que se traduce en un incremento en la solubilidad. De manera similar a presiones intermedias ($< 2P_r$) la densidad del solvente es sensible a la temperatura y constituye el efecto dominante, por consiguiente la solubilidad disminuye.

La figura (13.4c) representa una variación típica de la solubilidad con la presión para dos isotermas. A bajas presiones el efecto dominante sobre la solubilidad es la presión de vapor del soluto. Se puede observar inicialmente que cuando la presión crece la solubilidad decrece hasta llegar al punto A donde empieza a aumentar debido al incremento de la densidad del solvente y, cerca de la presión crítica de éste, la solubilidad aumenta drásticamente hasta el punto B, a partir del cual un aumento en la presión produce un ligero incremento en la solubilidad debido esencialmente al balance de los efectos de presión de vapor del soluto y de densidad del solvente.

13.3 Comportamiento de Fase de Sistemas Binarios

a) Comportamiento Retrógado

La condensación retrógrada es un fenómeno que sólo se presenta en mezclas binarias y multicomponentes cerca del punto crítico. Su explicación se entiende mejor en un diagrama P-T a composición constante como el mostrado en la figura (13.5a). Las li-

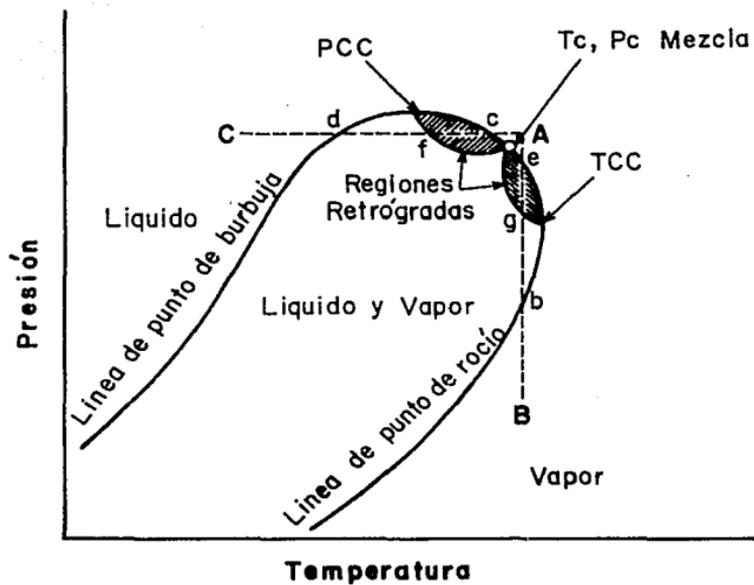


Figura 13.5a Comportamiento de una mezcla multicomponente en la región del punto crítico. Condensación y vaporización retrograda. (Gangoli y Thodos 1977)

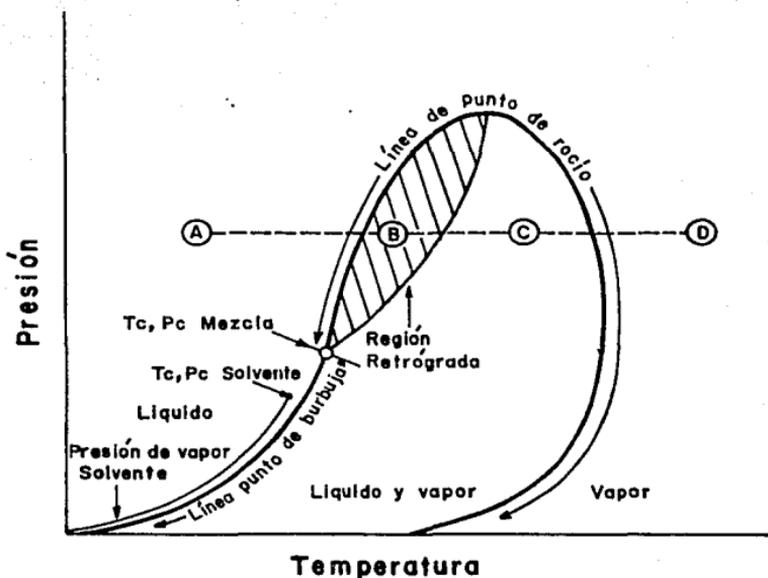


Figura 13.5b Comportamiento retrógrado de una mezcla multicomponente de hidrocarburos. (Brulé y Corbett 1984)

neas de punto de burbuja y punto de rocío correspondientes a esta composición, con el incremento de la presión y la temperatura se alcanzan una a la otra y convergen en el punto crítico de la mezcla. El área encerrada por esta curva representa la región de dos fases en la que el líquido y el vapor están presentes en equilibrio. Fuera de esta curva se encuentra la región de una fase, donde la mezcla existe como líquido o como vapor. En contraste con el comportamiento de un componente puro, el punto crítico de una mezcla no necesariamente es el punto de mayor presión y temperatura a la cual el vapor y el líquido pueden coexistir. En este caso, el punto de mayor temperatura sobre la línea de punto de rocío, mayor que la temperatura crítica, se llama temperatura de condensación crítica (TCC). De igual manera, en el caso de muchas mezclas, la línea de punto de burbuja pasa por un punto de máxima presión, más alta que la presión crítica, llamada presión de condensación crítica (PCC).

Cerca del punto crítico una mezcla presenta propiedades particulares por ejemplo, cuando un fluido supercrítico en fase simple en el punto A se expande isotérmicamente al cruzar el punto e, punto de rocío de la mezcla, para entrar a la región de dos fases, comienza la condensación y aparece una fase líquida. Siguiendo la expansión, la condensación continúa hasta alcanzar el punto g. Si se prosigue el descenso de la presión más allá del punto g se produce el proceso inverso, es decir, comienza la vaporización y continúa hasta alcanzar el punto b sobre la línea de punto de rocío. En este punto todo el líquido que se formó de los

puntos e al g se vaporiza y la mezcla existe en su punto de rocío más bajo. La condensación que ocurre de e a g se llama condensación retrógrada.

De manera similar, si se enfría el fluido A isobáricamente al llegar al punto c, el punto de burbuja de la mezcla, se inicia la vaporización que continúa hasta el punto f. Si continúa disminuyendo la temperatura de f a d se produce una condensación normal. La vaporización de c a f se llama vaporización retrógrada.

El comportamiento retrógrado sólo se presenta dentro de la región sombreada en sistemas binarios y multicomponentes. Además sólo los cambios isotérmico o isobárico se consideran retrógrados.

En este tipo de comportamiento la condensación se refiere a la formación de una fase líquida o más densa y la vaporización se interpreta como la formación de una fase vapor o menos densa cuando el sistema está sobre o dentro de la curva límite de un sistema de dos fases. El término "retrógrado" se usa para señalar cambios de fase en los cuales la dirección de la temperatura o la presión ocasionan un cambio de fase contrario al que se produce en los casos normales con sustancias puras o mezclas a bajas presiones.

Se pueden obtener otro tipo de diagramas de fase como el mostrado en la figura (13.5b) que es característico de hidrocarburos. En el punto A, la temperatura y la presión son tales que el sistema se encuentra en una fase, conforme se incrementa la temperatura isobáricamente el sistema entra a la región de dos fases

al cruzar la línea de punto de rocío y se localiza en la región retrógrada, punto B. En esta región el incremento de temperatura produce condensación y un incremento en la presión produce vaporización retrógradas. Si se continúa aumentando la temperatura el sistema sale de la región retrógrada y en el punto C, la situación se invierte presentándose un comportamiento normal es decir, el incremento de temperatura ocasiona más vaporización. En el punto D, cruzando la línea de punto de rocío el sistema está completamente vaporizado.

La región retrógrada de la figura (13.5a) es mucho más pequeña que la de la figura (13.5b) por lo que el intervalo de presión y temperatura que permite controlar la operación de separación es más estrecho. Con una región más grande, el incremento de temperatura o la disminución de presión dentro de la región retrógrada incrementa la fracción de la mezcla que condensa y con ello aumenta la cantidad de componentes pesados extraídos en la fase líquida en relación a la cantidad extraída en la fase vapor.

Una región retrógrada grande se puede obtener con una concentración alta de solvente (componente ligero) con respecto a los otros componentes del sistema, esto es, incrementando la relación solvente/alimentación, el punto crítico de la mezcla se mueve desde lo alto de la envolvente bifásica [figura (13.5a)] hacia la izquierda, alargando la línea de punto de rocío con respecto a la línea de punto de burbuja y de este modo agrandando la región retrógrada [figura (13.5b)].

La curva de presión de vapor del solvente puro se encuentra en la figura (13.5b) del lado izquierdo de la envolvente. Si se añade el solvente en exceso, el punto crítico de la mezcla se aproximaría al punto crítico del solvente puro. Esto correspondería al punto de dilución infinita y define el límite de operación teórico de una operación con solvente supercrítico.

Otro fenómeno poco usual que presentan sólo algunas mezclas binarias es el efecto barotrópico, el cual se observa en sistemas con solubilidad de gases restringida, y consiste en que la fase gaseosa puede volverse más densa que la fase líquida en equilibrio cuando la mezcla se comprime isotérmicamente; de esta manera la fase gaseosa precipita al fondo del tanque causando la inversión de fases.

Otro fenómeno que puede presentarse cuando se trabaja a temperaturas superiores a la temperatura crítica del gas solvente y a presiones elevadas es el equilibrio de fase gas-gas. Se ha encontrado que esta separación de fase se puede describir como la inmiscibilidad de dos fases gaseosas.

Se debe considerar la posibilidad de que ocurran este tipo de fenómenos en la extracción supercrítica, en particular, desde el punto de vista de diseño en el dimensionamiento de equipo.

b) Clasificación de los Diagramas de Fase de Sistemas Binarios.

Los diagramas de fase binarios son de gran interés porque de ellos se obtienen los intervalos de presión y temperatura de solubilidad mutua completa y de solubilidad parcial. Existe un gran número y diversidad de diagramas de fase, que dependen de la naturaleza de los componentes involucrados y la mayor parte de éstos han sido construidos a partir de información experimental. Estos diagramas se pueden clasificar de acuerdo a la forma de sus curvas críticas. van Konynburg y Scott¹¹ y G.M. Schneider¹² presentan siete tipos diferentes de diagramas de fase en base a su forma geométrica.

La figura (13.6a) muestra la proyección (P-T) del diagrama tridimensional PTx para el equilibrio de fase líquido-gas (lg) de un sistema binario en el caso más simple, que corresponde a las mezclas del Tipo 1. El componente 1 es el más volátil y corresponde al solvente, como sería el CO₂ y el componente 2 es el menos volátil y corresponde al soluto, que puede ser cualquier compuesto orgánico. Las líneas punteadas son las curvas de presión de vapor de los componentes puros 1 y 2 las que terminan en sus respectivos puntos críticos T_c. Las temperaturas T₁ y T₂ muestran dos procesos isotérmicos que se analizarán a continuación.

En la figura (13.6b) se muestra la proyección para la temperatura subcrítica T₁ en el espacio (P-x), el estado líquido (l) se encuentra arriba de la curva de burbuja mientras que el estado

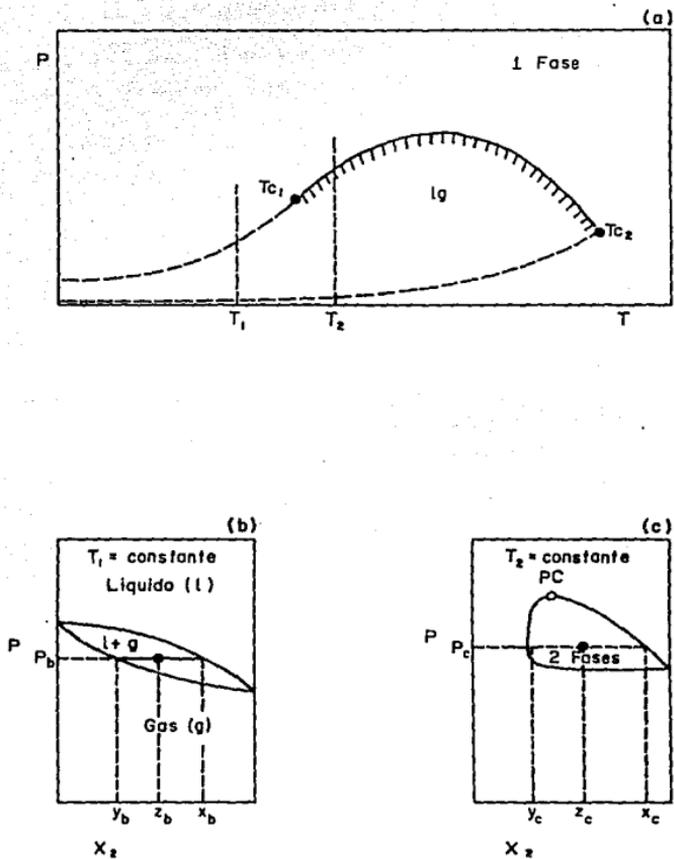


Figura 13.6 Diagrama de fases del Tipo 1 para mezclas binarias fluidas. (Rizvi 1986)

gaseoso (g) se encuentra abajo de la curva de rocío. Las dos fases coexisten dentro de ambas curvas. A una presión P_b una mezcla de composición global z_b existe como un líquido de composición x_b y un vapor de composición y_b .

La figura (13.6c) ilustra la proyección (P-x) a $T = T_c$ que corresponde a una temperatura arriba de la temperatura crítica del componente más volátil, pero abajo de la temperatura crítica del menos volátil. La isoterma forma una curva característica donde coexiste el líquido y el fluido supercrítico. Una mezcla de composición z_c a una P_c está formada por una fase líquida de composición x_c y una fase supercrítica de composición y_c . El máximo de la curva corresponde al punto crítico de la mezcla P(x) a la temperatura dada, aquí las fases líquida y gas se vuelven idénticas. La curva que conecta los puntos críticos de todas las isotermas es la curva crítica binaria.

Finalmente como un comentario a la figura (13.6a) a condiciones de T y P arriba de la línea crítica, los componentes son completamente miscibles en la fase líquida; en el proceso de extracción supercrítica esto significa que más allá de esta curva las sustancias se pueden disolver completamente en el solvente supercrítico, mientras que para precipitar el soluto se debe entrar a la región heterogénea.

La figura (13.7a) representa un diagrama del Tipo 2, donde se puede observar la existencia de varios equilibrios de fase [líquido - líquido (ll), líquido-gas (lg), líquido-líquido-gas

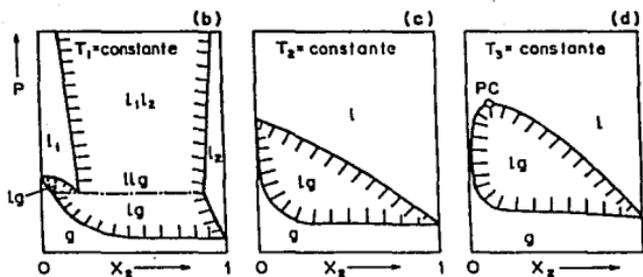
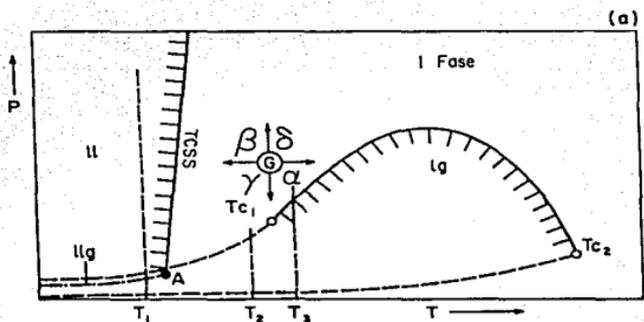


Figura 13.7 Diagrama de fases del Tipo 2 para mezclas binarias fluidas. (Schneider 1978)

(11g),...]. A temperaturas inferiores a la temperatura crítica del componente 1 se presenta la inmiscibilidad líquido-líquido. La sección de la curva crítica situada entre T_{c1} y T_{c2} corresponde al fenómeno crítico líquido-gas, mientras que la sección que inicia en el punto crítico A corresponde a las temperaturas críticas de solución superiores (TCSS) para el equilibrio líquido-líquido.

En la región homogénea más allá de las curvas críticas, las sustancias 1 y 2 son miscibles en todas proporciones, por ejemplo en el punto G. Bajo estas condiciones las sustancias poco volátiles se pueden disolver completamente en el gas supercrítico 1. La precipitación se puede efectuar debido a: i) un incremento de temperatura α ; ii) por una disminución de temperatura β ; iii) una disminución de la presión o iv) excepcionalmente por un incremento pronunciado de presión δ .

Las figuras (13.7 b,c,d) muestran las proyecciones (P-x) para tres temperaturas diferentes T_1 , T_2 y T_3 . En la figura (b) se ilustran los diferentes equilibrios que coexisten para una temperatura subcrítica inferior a las temperaturas de la TCSS. La figura (c) presenta el caso para una temperatura subcrítica y la figura (d) para una temperatura comprendida entre los puntos críticos del soluto y del solvente, el punto PC representa el punto crítico de la mezcla. En todos estos diagramas x_2 corresponde a la fracción mol del soluto.

El diagrama de las mezclas Tipo 3 se muestra en la figura (13.8a), la sección de la curva crítica que inicia en el punto A

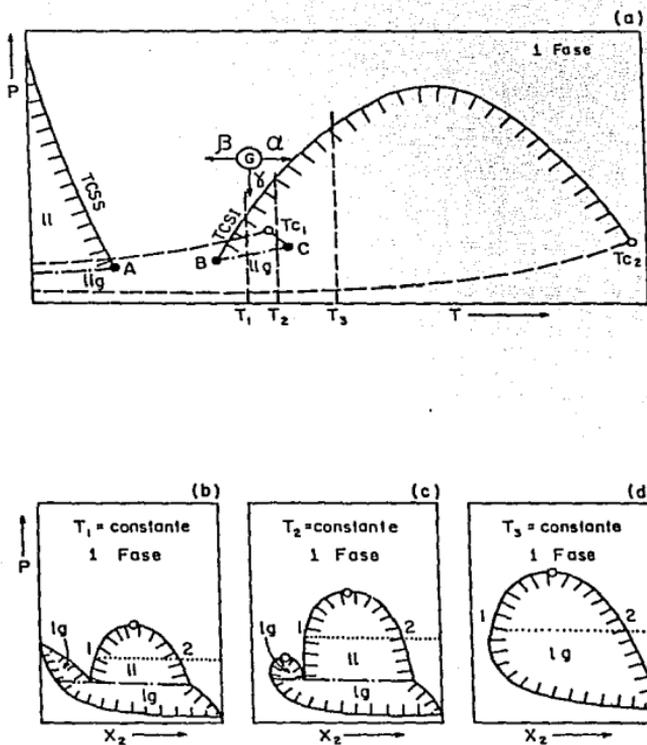


Figura 13.8 Diagrama de fases del Tipo 3 para mezclas binarias fluidas. (Schneider 1978)

sobre la línea de tres fases líquido-líquido-gas se atribuye a temperaturas críticas de solución superiores (TCSS); mientras que la sección que inicia en el punto B consta de ramas, una que corresponde a temperaturas críticas de solución inferiores (TCSI) esto es, inicia con el equilibrio líquido-líquido y después se convierte gradualmente en la curva crítica líquido-gas terminando en T_{C2} . La otra rama BC corresponde a un intervalo de temperatura estrecho sobre el cual están en equilibrio dos fases líquidas con el gas. En el punto C la fase gas y la fase líquida rica en el gas se vuelven idénticas. Una mezcla completamente miscible como la del punto G se puede separar como se describió anteriormente.

La figura (13.8b) muestra el comportamiento de fases para la temperatura T_1 en el espacio (P-x); en tanto la figura (13.8c) ilustra este comportamiento para una temperatura arriba de T_{C1} pero abajo de la temperatura correspondiente al punto C. Sorpresivamente para esta temperatura la región de dos fases arriba de la línea de tres fases corresponde al equilibrio líquido-líquido. A una temperatura arriba de C pero abajo de T_{C2} , la proyección (P-x) figura (13.8d), es una sola curva para la cual el equilibrio líquido-gas y líquido-líquido ya no se distinguen.

Para mezclas que presentan miscibilidad mutua baja se obtiene una curva (P-T) como la ilustrada en la figura (13.9a), que corresponde al comportamiento de fases del Tipo 4. La sección de la curva crítica a altas presiones puede exhibir diferentes formas: esto es, puede seguir a temperaturas más bajas y presiones más

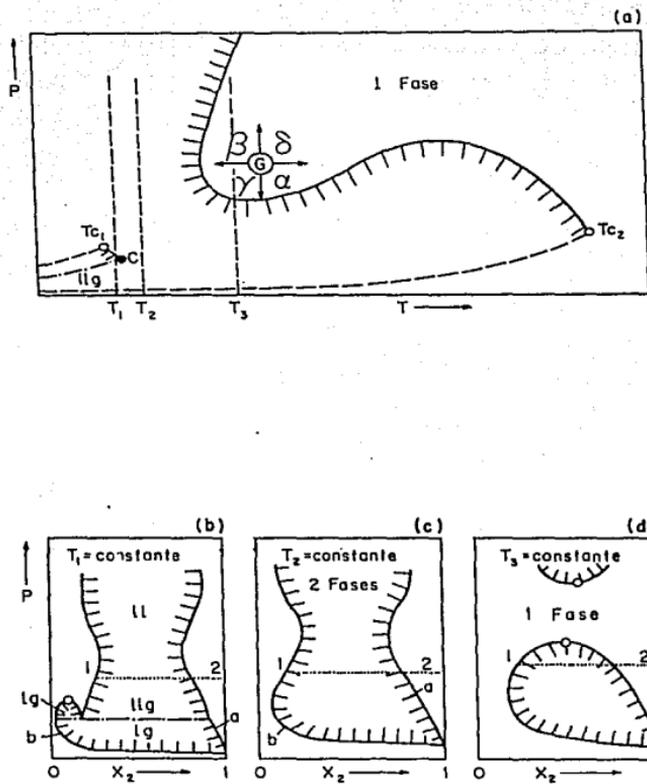


Figura 13.9 Diagrama de fases del Tipo 4 para mezclas binarias fluidas. (Schneider 1978)

altas dando como resultado una curva con pendiente negativa; en mezclas de alta inmiscibilidad se extiende casi vertical con una pendiente positiva, como en el caso mostrado en la figura.

En la figura (13.9b) se muestra el comportamiento entre fases para la proyección (P-x) a la temperatura T_1 , comprendida entre T_c y C; la región de dos fases a presiones inferiores a la línea de tres fases llg corresponde al equilibrio líquido-gas, en esta región la sección de la derecha representa la solubilidad del componente supercrítico 1 en el componente líquido 2 y la sección a la izquierda representa la solubilidad del líquido 2 en el fluido supercrítico 1. A presiones arriba de la línea de tres fases la región de dos fases líquido-gas se presenta con alto contenido del componente 1 y desaparece en el punto crítico binario, adicionalmente aparece un espacio de miscibilidad líquido-líquido. A temperaturas subcríticas estas mezclas exhiben regiones de inmiscibilidad líquido-líquido.

Para la temperatura T_2 la figura (13.9c) muestra la proyección (P-x), en este caso la línea de tres fases llg ya no se corta y el equilibrio líquido-líquido y líquido-gas ya no se pueden distinguir. En la figura (13.9d) se presenta el caso para temperaturas tales como T_3 , donde la segunda curva crítica se corta dos veces, la isoterma consiste de dos regiones de dos fases completamente separadas.

Una mezcla binaria a las condiciones indicadas en el punto G existe en una fase. Esta fase se puede separar en una mezcla li-

quido-gas de tres maneras, incrementando la temperatura α , disminuyendo la temperatura β y disminuyendo la presión. La trayectoria seleccionada para este propósito dependerá de los detalles del comportamiento de fase. Las mezclas del tipo 4 son características de los biomateriales.

Con una miscibilidad mutua baja de los componentes se obtienen curvas críticas $P(T)$ sin presión máxima o mínima como la mostrada en la figura (13.10a); este comportamiento corresponde al Tipo 5. La sección de la curva que empieza en T_c puede observar dos trayectorias según que la pendiente sea negativa o positiva; en el primer caso se tendrá una transición gas-gas de segundo orden debido a un incremento en la presión; en tanto si la pendiente es positiva como se ilustra en la figura se tendrá una transición gas-gas de primer orden. Finalmente la figura (13.10b) muestra el diagrama de dos fases en la proyección presión-composición para la isoterma T_c .

Hasta ahora sólo se han considerado las mezclas de fases fluidas, pero para la extracción con un fluido supercrítico la disolución de un sólido en una fase fluida supercrítica es de considerable importancia para múltiples separaciones.

Los sólidos que funden a una temperatura mayor que la temperatura crítica del componente más volátil presentan, en general, dos comportamientos de fase diferentes al de los sistemas líquidos, que corresponden al tipo 6 y 7.

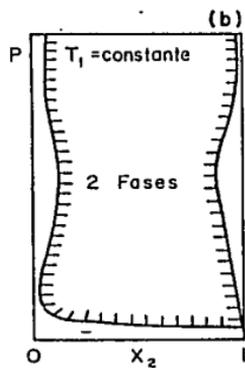
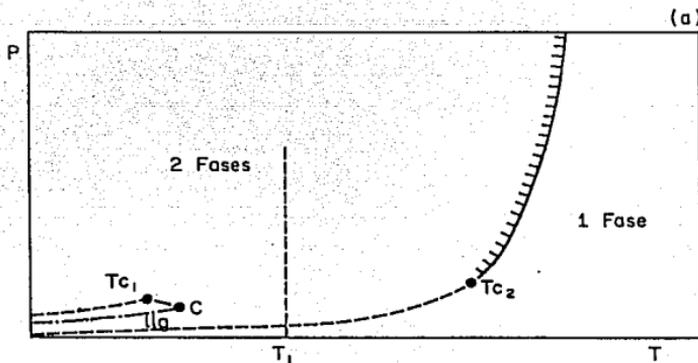


Figura 13.10 Diagrama de fases del Tipo 5 para mezclas binarias fluidas. (Williams 1981)

El comportamiento del Tipo 6 ilustrado en la figura (13.11a), que aparece cuando la solubilidad del sólido en la fase líquida es alta y se asume que las fases sólidas son completamente inmiscibles. La temperatura del punto triple T_{t2} del componente puro 2 es mayor a la temperatura crítica T_{c1} del componente puro 1. En la figura (13.11b) se muestra una isoterma típica $P(x)$ ligeramente arriba de la temperatura T_{c1} . Para presiones superiores a la línea de tres fases gls_2 la solubilidad del sólido 2 en la fase fluida está dada por la curva J.

El comportamiento de fase del Tipo 7 es ilustrado en la figura (13.12a); en este diagrama se puede observar que la línea de tres fases s_2lg (sólido-líquido-gas) consta de dos ramas que inician en los puntos triples y terminan en los puntos críticos D y E respectivamente. La figura (13.12b) muestra la proyección $(P-x)$ para la temperatura T_1 , donde se observan los diferentes equilibrios entre fases; en tanto la figura (13.12c) muestra la proyección $(P-x)$ para la temperatura T_2 a la que sólo se presenta una región continua entre la fase fluida y el sólido, la solubilidad del sólido 2 en la fase fluida está dada por la curva K.

Como un comentario final a los diferentes tipos de diagramas de fase de mezclas binarias cuyos componentes difieren en tamaño, forma, estructura y/o polaridad, es posible considerar un patrón global de los diferentes tipos de comportamiento de fases y curvas críticas. En efecto, se puede observar que la separación de fase por medio de la disminución de presión a temperatura constante es

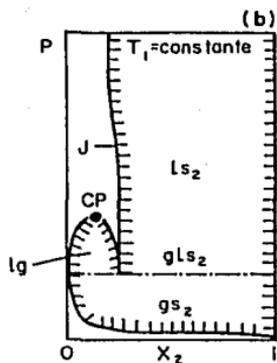
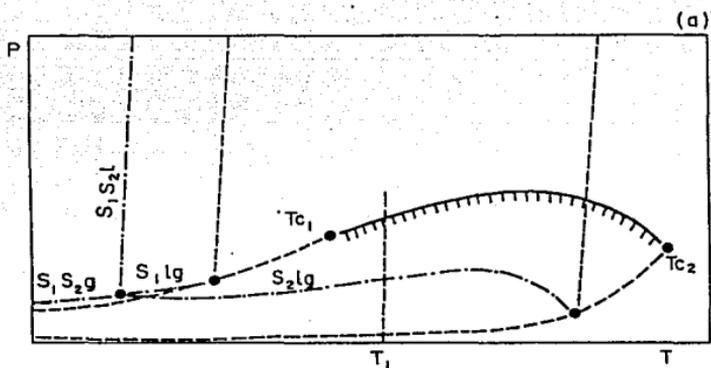


Figura 13.11 Diagrama de fases del Tipo 6 para mezclas binarias fluido-sólido. (Williams 1981)

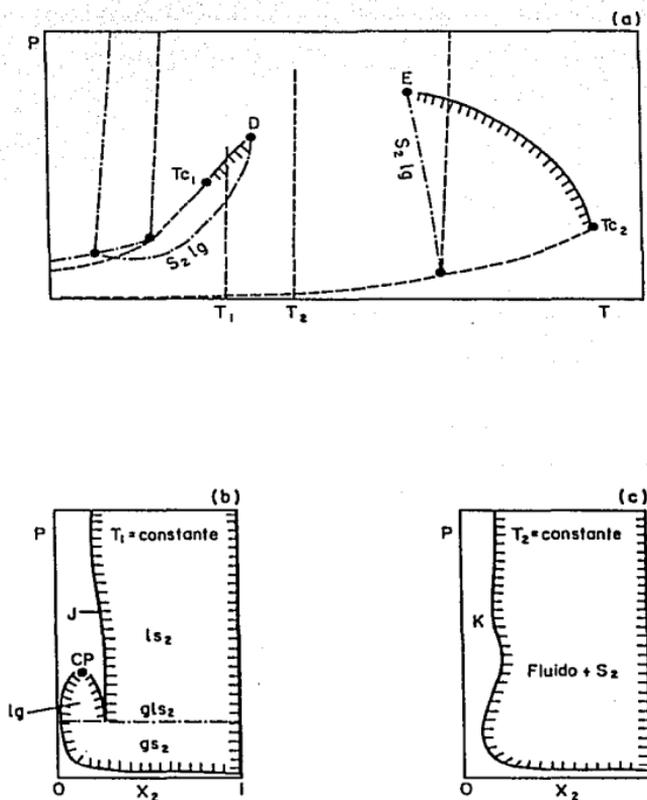


Figura 13.12 Diagrama de fases del Tipo 7 para mezclas binarias fluido-sólido. (Schneider 1978)

posible en todos los sistemas, excepto para los del tipo 5; mientras que la separación con el incremento de temperatura a presión constante está limitado a ciertas regiones de los diagramas de los tipos 1 - 4 y a muchas regiones de los tipos 6 y 7. De esta manera las conclusiones obtenidas a partir de la discusión de los diagramas son muy útiles pero no siempre se aplican a todos los sistemas.

Por ésto, las condiciones de operación deben ser cuidadosamente seleccionadas para asegurar que el proceso de separación se lleve a cabo en el punto adecuado dentro de la región de dos fases, esto es, donde ocurra una máxima separación del componente deseado.

14. Descripción Global de los Procesos de Extracción Supercrítica

Un proceso de extracción empleando como solvente un fluido en condiciones supercríticas se puede ilustrar con un diagrama simplificado como el de la figura (14.1).

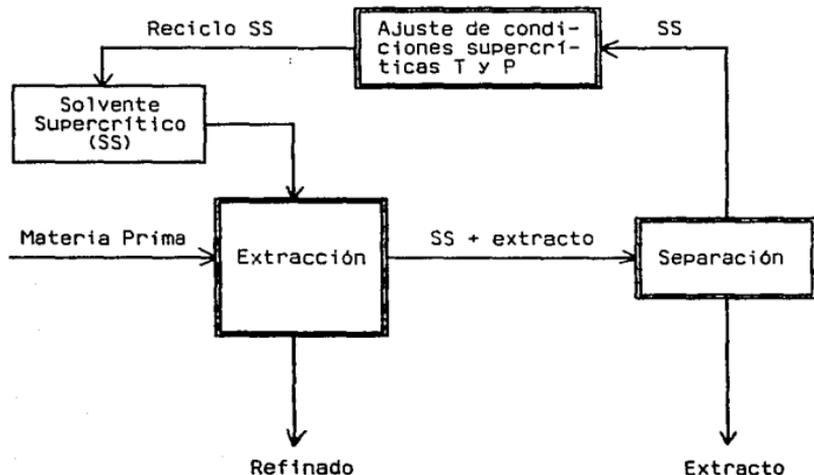


Figura (14.1) Diagrama simplificado del proceso de extracción supercrítica

La alimentación (materia prima) consiste de una mezcla multicomponente en estado líquido o sólido de la cual se van a remover uno o más componentes que son de interés, ya sea para emplear el extracto obtenido o la materia prima tratada, o ambos.

El proceso global consiste de tres etapas: la extracción, la separación del soluto y el solvente, y el restablecimiento de las condiciones de operación. En la primera etapa se carga la materia prima al tanque de extracción y al contacto con el solvente en condiciones supercríticas se extraen selectivamente los componentes que son solubles en él a determinadas condiciones de operación.

Después de la extracción se obtiene una fase supercrítica formada por el solvente y el extracto. En la etapa de separación se remueve el extracto del solvente, generalmente por medio de un cambio de presión y/o temperatura para reducir el poder de disolución del solvente. El componente extraído condensa o precipita dentro del tanque de separación dependiendo de las condiciones empleadas en esta etapa.

Por último el solvente recuperado en la etapa de separación se ajusta nuevamente a las condiciones de extracción y se recicla al proceso.

Los principales equipos empleados en un proceso de extracción supercrítica con cambio de presión o temperatura son: un tanque de extracción, una válvula de reducción de presión o un intercambiador de calor, un tanque de separación y un compresor.

Antes de iniciar la extracción algunos materiales necesitan un tratamiento previo; esto es, si la alimentación es sólida puede requerir trituración, granulación o molienda o bien humedecimiento

con vapor o agua. Si la materia prima es líquida, se alimenta directamente a contracorriente. La inyección del solvente se lleva a cabo mediante una bomba y un intercambiador de calor a las condiciones supercríticas seleccionadas.

14.1 Descripción de los Procesos

La corriente extracto + solvente se puede separar reduciendo la densidad del solvente de dos maneras:

- Incrementando la temperatura a presión constante, o bien
- Disminuyendo la presión a temperatura constante

También existen otros procedimientos, aunque no son usados frecuentemente, para recuperar el extracto del solvente como son: mezclar la fase supercrítica con gases (argón, nitrógeno); mediante lavado con un solvente adecuado como el agua o por adsorción con carbón activado.

En general, cuando la materia prima es el producto de interés y el extracto es un subproducto, la separación del soluto y el solvente se realiza con alguno de los procedimientos anteriores; en el caso contrario, es decir, cuando el extracto es el producto principal la separación se efectúa con un cambio de presión y/o temperatura.

A continuación se describen los principales procedimientos que se utilizan en la separación de la corriente supercrítica.

Método Isobárico

El método de extracción donde se lleva a cabo la separación del producto a presión constante consiste del equipo y el arreglo ilustrado en la figura (14.2a).

La materia prima se coloca dentro del tanque de extracción y se inyecta el solvente en condiciones supercríticas; la corriente extracto+solvente se hace pasar por un intercambiador de calor para elevar su temperatura. Mediante este efecto se disminuye la densidad del solvente y el material disuelto precipita en el tanque de separación. El solvente pasa por otro intercambiador de calor para restablecer la temperatura de operación y se recircula al tanque de extracción.

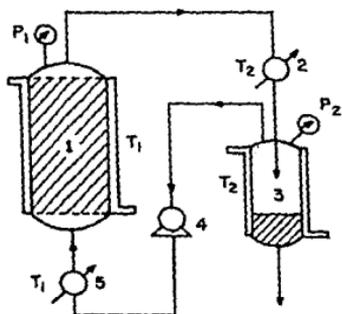
Método Isotérmico

El proceso consta del equipo mostrado en la figura (14.2b). El solvente en condiciones supercríticas remueve en forma selectiva los componentes deseados de la materia prima en el tanque de extracción. La fase supercrítica formada se hace pasar por una válvula de expansión para reducir la presión y por consiguiente disminuir la densidad y precipitar el soluto en el tanque de separación. El solvente pasa por el compresor para restablecer la presión de operación y se recircula al tanque de extracción.

La compresión del solvente antes de la recirculación se puede efectuar de dos maneras, dependiendo de los gases que se utilicen

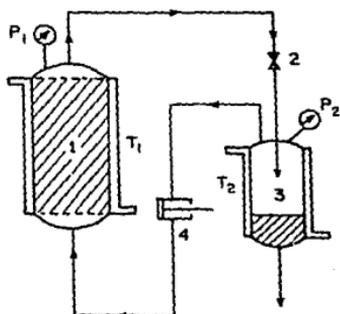
(a)

(b)



$$P_1 = P_2; T_1 < T_2$$

- 1 Tanque de extracción
- 2 Intercambiador de calor T_2
- 3 Tanque de separación
- 4 Bomba de circulación
- 5 Intercambiador de calor T_1



$$T_1 = T_2; P_1 > P_2$$

- 1 Tanque de extracción
- 2 Válvula de expansión
- 3 Tanque de separación
- 4 Compresor

Figura 14.2

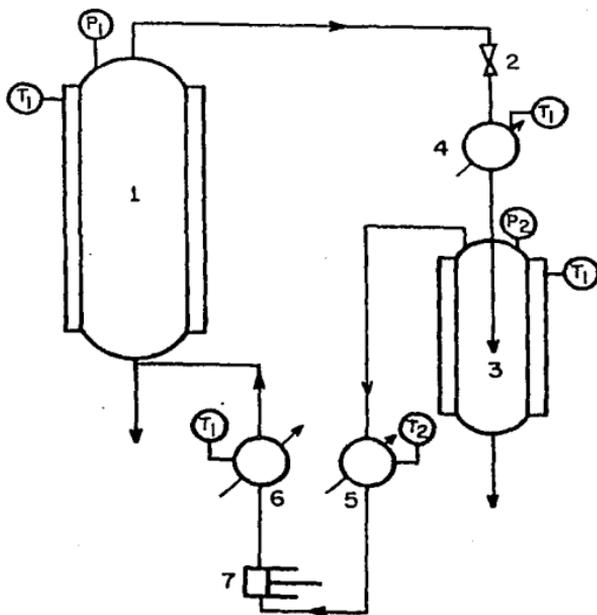
Diagramas de flujo. (a) método isobárico (b) método isotérmico. (Eisenbach et al. 1983)

como solventes. Estas dos maneras están ilustradas en la figura (14.3) y consisten en:

1. Algunos gases como el propano, pentano o butano se pueden licuar a presión atmosférica o ligeramente superior por enfriamiento con agua en un intercambiador de calor; mediante una bomba de dosificación se presuriza, y nuevamente con un intercambiador de calor se restablece la temperatura de operación y el solvente es reciclado al tanque de extracción.

2. Otros gases como el etano, etileno y el dióxido de carbono se pueden comprimir directamente a las condiciones de extracción con el uso de un compresor y después recircularse.

Aparentemente desde el punto de vista del consumo de energía, el método isobárico parece más favorable que el método isotérmico. Sin embargo, el método isobárico tiene dos desventajas: la primera, es que parte del material extraído puede permanecer en la fase supercrítica aún después de que se incrementa la temperatura, en particular, los materiales poco volátiles los cuales tienen una presión de vapor elevada y son difíciles de remover del sistema. La otra desventaja es que una elevada temperatura resulta perjudicial para los productos naturales que son termolábiles.



- 1 Tanque de extracción
- 2 Válvula de expansión
- 3 Tanque de separación
- 4-6 Intercambiadores de calor
- 7 Bomba de dosificación

Figura 14.3 Recompresión del solvente en el método isotérmico.
(Eisenbach 1984)

Fraccionamiento

Una de las ventajas del uso de fluidos supercríticos como solventes de extracción es que el material de alto peso molecular o poco volátil que comúnmente se piroliza a las condiciones de destilación convencional se puede fraccionar. Al igual que los métodos anteriores, el fraccionamiento se puede efectuar de dos maneras variando la presión o la temperatura.

a) Variación de la Presión

El fraccionamiento se puede llevar a cabo por medio de variaciones discontinuas de la presión en el tanque de extracción o en el tanque de separación. El incremento gradual de la presión en el tanque de extracción y por consiguiente, en la densidad del solvente, ocasiona que el componente por extraer pase a la fase supercrítica en orden creciente de su punto de ebullición o peso molecular. Posteriormente, el material se puede separar de manera isobárica o isotérmica. En la práctica generalmente se disminuye la presión a temperatura constante después de la extracción.

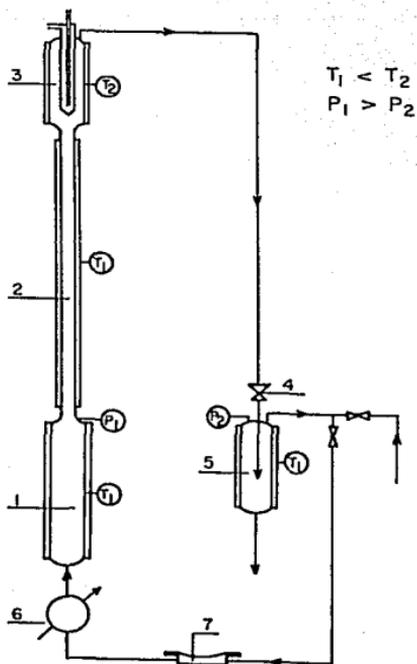
Una alternativa es efectuar la extracción a presión constante y luego expandir de manera gradual la corriente supercrítica, mediante este proceso se depositan primero los componentes menos volátiles, en tanto los componentes más volátiles permanecen disueltos en la fase supercrítica y éstos se depositan después durante una expansión posterior.

b) La Aguja Caliente

Una aplicación del efecto de incrementar la temperatura por arriba de la densidad de la fase supercrítica consiste en el método de la aguja caliente mostrado en la figura (14.4).

En este método la materia prima y el solvente supercrítico están en contacto en el tanque de extracción, la corriente supercrítica se hace pasar por la columna de rectificación empacada con anillos de acero inoxidable hasta la aguja caliente; la aguja se mantiene a una temperatura mayor que el resto del sistema, y por contacto con ella la densidad de la fase supercrítica disminuye y los componentes menos volátiles condensan dentro de la columna, estableciéndose un reflujo o rectificación como en la destilación convencional. El producto que permanece en la fase supercrítica después de haber pasado por la aguja caliente, se separa por expansión y se colecta en el tanque de separación. Por último, el gas subcrítico se recomprime y se recircula.

Para concluir con esta sección, es conveniente hacer algunos comentarios sobre las características de los procesos de extracción supercrítica y su relación con los métodos de separación convencionales como son la destilación y la extracción líquido-líquido.



- 1 Tanque de extracción
- 2 Columna
- 3 Aguja
- 4 Válvula de expansión
- 5 Tanque de separación
- 6 Intercambiador de calor
- 7 Compresor de membrana

Figura 14.4 Diagrama de flujo del fraccionamiento por el método de la aguja caliente. (Eisenbach 1984)

14.2 Comparación de la Extracción Supercrítica con la Destilación y la Extracción con un Solvente Líquido

La destilación se refiere a la separación física de una mezcla en dos o más componentes que tienen distintos puntos de ebullición. En tanto el proceso de extracción consiste en la recuperación de un soluto de una solución mediante la mezcla con un solvente que sea inmisible en la solución, pero que disuelva al soluto. Ambos efectos están unidos en cierta medida en la extracción con gases supercríticos; razón por la cual Zosel denomina este proceso de separación como "dextracción".

La extracción con un fluido supercrítico es aparentemente similar a la extracción líquido-líquido y a la destilación ya que combina la aplicación de los efectos del solvente (diferencias químicas) y las diferencias en volatilidad (presión de vapor).

Algunos autores^[12-49, 50] consideran a la extracción con un fluido supercrítico como una extensión de la extracción líquido-líquido convencional a altas temperaturas con ciertas diferencias. El fraccionamiento de un material se puede llevar a cabo fácilmente por etapas, combinando la capacidad del solvente en la extracción y separación sin emplear componentes adicionales. En cambio, para variar la capacidad de los solventes líquidos, es necesario modificar la temperatura significativamente o usar especies químicas adicionales. Para un solvente y soluto determinados las cargas en la extracción supercrítica pueden variar desde valores bajos a altos, conforme se varían la presión y la temperatura.

El solvente residual en el extracto se puede remover fácilmente sin destilación. Las grandes diferencias en densidad entre las fases y la baja viscosidad de la fase supercrítica tiene como consecuencia facilitar la separación entre fases. En la extracción supercrítica es posible obtener extractos libres de sólidos arrastrados y gotas de líquidos.

La extracción con un fluido supercrítico también se puede ver como una extensión de la destilación a altas presiones pero con algunas diferencias mayores. En la extracción supercrítica las separaciones se basan en la no idealidad debido a las altas presiones de operación. Mientras que en la destilación el factor de separación (volatilidad relativa) principalmente es una función de la temperatura, y la presión se aplica sólo para permitir la condensación sin refrigeración; en la extracción supercrítica el factor de separación es una función fuertemente dependiente de la presión y la temperatura.

En la extracción con un fluido supercrítico las diferencias en los efectos del solvente pueden mejorar las separaciones basadas en las diferencias en la presión de vapor. Con este proceso se pueden separar componentes con presiones de vapor bajas y similares, los que son susceptibles de degradarse con el calor. En tanto que, en la destilación el gradiente de temperaturas es el efecto importante para el fraccionamiento, en la extracción supercrítica puede ser un gradiente de temperatura, un gradiente de presión o ambos.

15. CONCLUSIONES

Los procesos tecnológicos que en la actualidad se utilizan en lo que podría llamarse las industrias maduras y que han mostrado su viabilidad, eficiencia y factibilidad económica, recientemente están siendo discutidos a la luz de las alternativas que ofrecen los procesos de extracción supercrítica. Entre estas alternativas se pueden mencionar:

- Recuperación fácil y eficiente del solvente de extracción
- Mayor pureza de los productos obtenidos
- Incorporación más eficiente de las operaciones unitarias
- Mayor selectividad
- Optimización en el uso de energía
- Posibilidad de diseñar nuevos procesos, los cuales no son factibles con las operaciones convencionales

Sin embargo, esta nueva técnica requiere de equipos que soporten altas presiones lo que implica fuertes inversiones, aunque en algunos casos los ahorros en el consumo de energía compensan los costos de inversión. Por tanto cada aplicación debe evaluarse individualmente, considerando todas las posibles ventajas que ofrece la extracción supercrítica frente al proceso convencional para decidir entre ellos.

Desde el punto de vista termodinámico, debido a que el estudio de los procesos supercríticos es nuevo, a que la mayoría de la información es propiedad industrial y por tanto no

está disponible y a la dificultad de determinar propiedades sobre todo en el caso de biomateriales, los modelos teóricos existentes reproducen parcialmente sólo algunos aspectos cuantitativos del equilibrio entre fases de mezclas binarias y en algunos casos de mezclas multicomponentes. La información termodinámica es indispensable en el análisis detallado del proceso y en la determinación de las condiciones de operación, en el dimensionamiento del equipo, y en la optimización del proceso, entre otros. Esta falta de información dificulta el establecimiento de modelos que describan satisfactoriamente el equilibrio entre fases, por lo que actualmente muchas aplicaciones de la extracción supercrítica se encuentran aún en la etapa de investigación y desarrollo.

Por esta razón, la extracción con un fluido en condiciones supercríticas es un área en desarrollo que requiere de una intensa investigación fundamental y aplicada en termodinámica, en particular sobre el comportamiento de las diversas mezclas y su interacción con los solventes, que permita un entendimiento completo de lo que ocurre en la región supercrítica para poder predecir y correlacionar los datos del equilibrio de fases entre el soluto y el solvente en esta región.

REFERENCIAS

1. K. Zosel, 1981, U.S. Patent 4,260,639.
2. Vitzthum O. and P. Hubert 1979, U.S. Patent 4,167,589.
3. Vitzthum, O. and P. Hubert, 1978, U.S. Patent 4,123,559.
4. Roselius, W., O. Vitzthum and P. Hubert, 1979, U.S. Patent 4,153,065.
5. Vitzthum, O. et al. 1978, U.S. Patent 4,104,409.
6. Friedrich, J.P., G.R. List and A.J. Heakin, 1982, J. American Oil Chem. Soc. 59, 288-292.
7. Zosel, K. 1982, U.S. Patent 4,331,695.
8. Zosel K. 1976, U.S. Patent 3,969,196.
9. Eisenbach W. 1980, Studiengesellschaft Kohle mbH, DE - OS 3021653.
10. Zosel, K. 1978, "Separation with Supercritical Gases: Practical Applications", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 702-709.
11. Paulaitis, M.E., V.J. Krukonis, R.T. Kurnik and R.C. Reid, 1983, "Supercritical Fluid Extraction", *Reviews in Chem. Eng.* 1, 181-248.
12. Krukonis, Val. 1985, "Processing of Polymers with Supercritical Fluids", *Polymer News* 11, No.1, 7-16.
13. Eisenbach, W., P. Göttisch and R. Sonnentag, 1983a, *Chem. Ing. Tech.* 55, 655.
14. Eisenbach, W., K. Niemann and P. Göttisch, 1983b, *Chemical Engineering on Supercritical on Supercritical Fluid Conditions*, 419-433.
15. Coenen H. and P. Rinza, 1982, *Chem. Ing. Tech.* 54, 386.
16. Gearhart J.A. and L. Garwin, 1976, "ROSE Process Improves Resid Feed", *Hydrocarbon Processing*, May, 125-128.
17. Nelson, S.R. and R.G. Roodman, 1985, "ROSE: The Energy Efficient Bottom of the Barrel Alternative", *Chem. Eng. Proc.* May, 65-68.
18. Harvala, T., M. Alkio and V. Komppa, 1987, "Extraction of Tall Oil with Supercritical CO₂", *Chem. Eng. Res. Des.* 65, 386-389.

19. Eisenbach, W. and K. Niemann, 1981, Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie, 34, 296.
20. Modell, M. et al. 1978, U.S. Patent 4,113,446.
21. Behar, E. and P. Mikitenko, 1985, "Application des Fluides Supercritiques a la Production D'Hydrocarbures", Revue de L'Institut Francais du Pétrole, 40, No.1, 33-49.
22. Simandoux, P., C. Bardon, L. Denoyelle et O. Vacelet, 1984, "Récupération Assistée des Hydrocarbures par Injection de CO2. Aspects Techniques et Economiques", Revue de L'Institut Francais du Pétrole, 39, No.4, Juillet-Août, 403-430.
23. Zhuze, T.P., 1959, "Use of Compressed Hydrocarbon Gases as Solvents", Vestnik. Akad. Nauk. S.S.S.R. 29, 47. Petroleum (London), 1960, 23, 298.
24. Standard Oil, Indiana, 1978, U.K. Patent 1515871.
25. Martin T.G. and D.F. Williams, 1977, U.K. Patent 1495722.
26. Bott, T.R. 1980, "Supercritical Gas Extraction", Chemistry and Industry, 15, March, 228-232.
27. Standard Oil, Indiana, 1978, U.K. Patent 1515872.
28. Moses, J.M., K.E. Goklen and R.P. de Filippi, 1982, "Pilot Plant Critical Fluid Extraction of Organics from Water", A.I.Ch.E. Meeting, paper 127c, Los Angeles.
29. Brignole, E.A., P. Andersen and A. Fredenslund, 1987, "Supercritical Fluid Extraction of Alcohols from Water", Ind. Eng. Chem. Res. 26, 254-261.
30. Bhise, V.S. 1982, U.S. Patent 4,400,559.
31. Shimshick, E.J. 1981, U.S. Patent 4,250,331.
32. Modell, M., R.C. Reid and S.I. Amin, 1978, U.S. Patent 4,113,446.
33. Köll, P. and J. Metzger, 1978, "Thermal Degradation of Cellulose and Chitin in Supercritical Acetone", Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 716-727.
34. Anon, 1978, "High Pressures: Supercritical State-Properties and Possibilities", Chemische Industrie International, 1, 42-
35. Pilz, V. 1975. Verfahrenstechnik, 9, 280.
36. Kramer, G.M. and F. Leder, 1975, U.S. Patent 3,880,945.

37. Kohn, P.M., P.R. Savage and S. Mc Queen, 1979, "Supercritical Fluids Try for CPI Applications", Chemical Engineering, 86, No. 6, 41-43.
38. Modell, M., R.P. de Filippi and V.J. Krukonis, 1978, 176th ACS Meeting, Miami Beach.
39. Abel, H. 1978, West Germany Patent 28,53,065.
40. Chapelet, C. and M. Perrut, 1984, "Preparative Supercritical Fluid Chromatography", Ber. Bunsengens, Phys. Chem. 88, 922.
41. Basta, N. 1984, "Supercritical Fluids", High Technology, June, 75-79.
42. Brady, O.B., CP.C. Kao, K.M. Dooley, F.C. Knopf and R.P. Gambrell., 1987, "Supercritical Extraction of Toxic Organics from Soils", Ind. Eng. Chem. Res. 26, No.2, 261-268.
43. W. Eisenbach, P.J. Göttisch, K. Niemann and K. Zosel, 1983 "Extraction with Supercritical Gases: The First Twenty Years", Fluid Phase Equilibria, 10, 315-318.
44. Hubert, P. and O.G. Vitzthum, 1978, "Fluid Extraction of Hops, Spices and Tobacco with Supercritical Gases", Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 710-715.
45. Eisenbach, W. 1984, "Supercritical Fluid Extraction: A Film Demonstration", Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 882-887.
46. Irani, C.A. and E.W. Funk, 1977, "Separations Using Supercritical Gases. Recent Developments in Separation Science", Vol III, Part A. p. 171 CRC Press, West Palm Beach, Florida.
47. Cantoral, J. 1987, "Estudio Termodinámico de Yacimientos de Petróleo y su Análisis de Extracción Supercrítica", Tesis de Maestría, ESQIE, Instituto Politécnico Nacional, D.F. México.
48. Stahl, E. and K.W. Quirin, 1983. "Dense Gas Extraction on a Laboratory Scale: A survey of Recent Results", Fluid Phase Equilibria, 8, 93-105.
49. Rizvi, S.S.H., A.L. Benado, J.A. Zollweg and J.A. Daniels, 1986, "Supercritical Fluid Extraction: Fundamental Principles and Modeling Methods", Food Technology, 40, No.5, 55-65.
50. Hoyer, Gale G., 1985, "Extraction with Supercritical Fluids: Why, How, and so What", CHEMTECH, 15, No.7, July, 440-448.
51. van Konynenburg, P.H. and Scott, R., 1980, "Critical Lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures", Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A, 289, 495.

52. Schneider, Gearhard M., 1978, "Physicochemical Principles of Extraction with Supercritical Gases", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 716-727.
53. Williams, D.F., 1981, "Extraction with Supercritical Gases" *Chemical Engineering Science*, 36, No.11, 1769-1788.
54. Gangoli, Narendia and Thodos, George, 1977, "Liquids Fuels and Chemical Feedstocks from Coal by Supercritical Gas Extraction", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 16, No.3, 209-216.
55. Brulé, M.R. and R.W. Corbett, 1984, "What Makes Critical-Solvent Processes Work?", *Hydrocarbon Processing*, June, 73-77.
56. Vidal J. 1984, "Phase Equilibria and Density Calculations for Mixtures in the Critical Range with Simple Equations of State" *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88, 784-791.
57. Gitterman, M. and I. Procaccia, 1983, "Quantitative Theory of Solubility in Supercritical Fluids", *J. Chem. Phys.* 78, No.5, 1 March, 2648-2654.
58. Brignole E. A. 1986, "Supercritical Fluid Extraction", *Fluid Phase Equilibria*, 29, 133-144.
59. Reid, R., J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood, 1977, "The Properties of Gases and Liquids", 3rd. Edition, McGraw-Hill.