

C. Medida de la solubilidad de sólidos en CO₂ SC (verificación del método del pseudoequilibrio).

1. Introducción.

En la literatura, existen 2 métodos experimentales para medir solubilidades de sólidos en fluidos supercríticos, primero, el método estático que se divide en dos, el método estático sintético (McHugh et al., 1984, 1985; Seckner et al., 1988; Brunner, 1994) y el método estático analítico (Tan et al., 1987; Schoenmakers et al.; 1987; Brunner, 1994) y segundo el método dinámico (Brunner, 1994; Van Leer et al., 1980; Prausnitz y benson, 1959; Kurnik et al., 1981). El método estático incluye todos los métodos en que el soluto se introduce en un volumen cerrado y el equilibrio se obtiene aumentando la transferencia de materia entre el soluto y el fluido supercrítico usando un agitador o bien una bomba de reciclaje que permite la recirculación del fluido a la entrada de la celda. El método estático analítico consiste en poner el soluto en la celda de extracción, introducir la presión del trabajo y finalmente agitar a temperatura constante hasta que se satura el gas. Una vez se establece el equilibrio, se para la agitación y se procede a recoger las muestras de las diferentes fases gracias a un tubo capilar fino y luego expandir las a través de una válvula en un balón, la muestra se separa en una fase gas y una fase condensa, la cantidad de la fase gas se determina a partir de su volumen y la cantidad de la fase que condensa se determina pesando el contenido del balón o analizándolo por cromatografía de gases. La recolección de la muestra de la celda de extracción permite una caída de presión, los experimentos han mostrado que en el caso que hay una caída de presión del 2% de la presión total, la composición no cambia mucho de manera que el error se encuentra en el intervalo del error de los análisis. Esta baja caída de presión se puede conseguir cuando se trabaja con celdas de extracción del orden de 500cm³ como mínimo y sacar cantidades muy bajas de muestras. El inconveniente del método estático analítico es la técnica de recoger las muestras y la contabilidad de los resultados que dependen fuertemente de la habilidad del operador. Además, el gran tamaño de la celda de extracción (mas de 0.5 dm³) y el equipamiento para sacar las muestras hacen que los costes de la instalación sean muy elevados.

El método estático sintético es utilizado convenientemente para estudiar los equilibrios entre dos fases y sistemas de multi-componentes. El componente más importante de este método es la celda de extracción de alta presión que tiene un volumen variable gracias a un pistón dentro de la celda o el mercurio líquido y que está equipada con dos ventanas que permiten ver las fases que existen dentro de la celda en equilibrio. La temperatura de la celda se regula mediante un calefactor eléctrico o sumergiendo la celda de extracción en un baño termostatado lleno de un líquido o un gas. La presión en el sistema se realiza utilizando una bomba de alta presión. En la celda de extracción, se coloca una cantidad bien definida de un sólido o de un líquido y luego se procede a agitar el contenido de la celda gracias a un agitador. El volumen de la celda puede ser bajo en el rango de algunos centímetros cúbicos ya que en este método no se trata de sacar muestras. La solubilidad se obtiene de la manera siguiente: A temperatura constante, se comprime la mezcla a presión alta hasta que se obtiene una sola fase, y luego se disminuye lentamente la presión hasta que aparecen dos fases. La detección de la fase de transición se realiza gracias a una vídeo cámara que permite la translación de la imagen de la mezcla que está dentro de la celda de extracción y la presión donde ocurre la transición representa la presión del equilibrio. La solubilidad a esta presión se determina a partir de la cantidad del gas y la cantidad del sólido o el líquido puestas en la celda de extracción. Las ventajas de este método son que la fase transitoria se puede determinar visualmente, la solubilidad se puede determinar sin necesidad de tomar muestras y se trabaja con cantidades muy bajas del producto, en cambio la desventaja que presenta este método es la dificultad para estudiar el fraccionamiento usando la extracción supercrítica.

El método dinámico consiste en que la fase que condensa se queda en equilibrio en la celda y la fase gas fluye a través de la celda de manera que la transferencia de materia entre las dos fases sea bastante alta, esto permite que el gas se sature durante su tiempo de residencia en la celda. Este método es conveniente para medir solubilidades de solutos de baja solubilidad en fluidos supercríticos. Actualmente, Anitescu y Tavlarides, (1997) han propuesto un método cuasi-estático para medir solubilidades de pesticidas (hidrocarburos aromáticos) en el dióxido de carbono y etano supercrítico en rangos de presión desde 100-350 bares y temperaturas entre 313 y 333 K. En este trabajo, se ha hecho una extracción similar a la de Johnston et al., (1981) (que ha medido la solubilidad de hidrocarburos no polares ((naftaleno, antraceno y fenantreno) en etileno

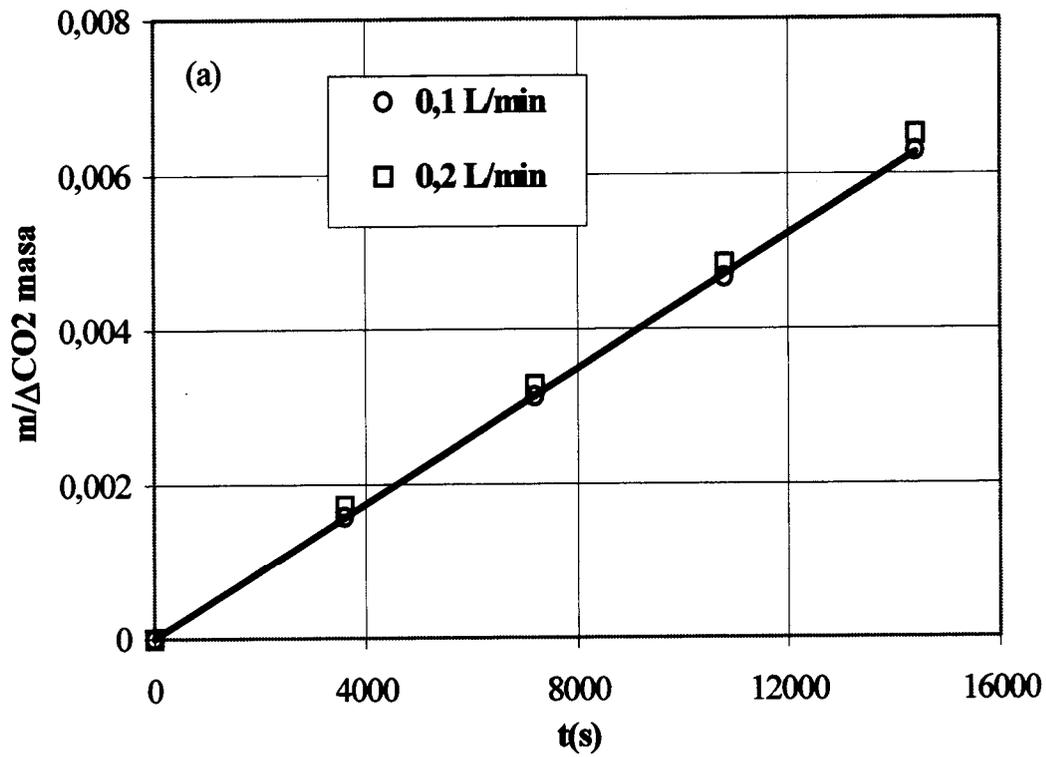
supercrítico) para estudiar la solubilidad de α y β -naftol en CO_2 supercrítico puro y modificado con tolueno (6 y 10% en peso), (ver cap. B, parte 3).

En la literatura, existen muchos trabajos que utilizan el método cuasiequilibrio para determinar la solubilidad, sin embargo, no hay ningún criterio para estudiar la validez del método, asegurar que se está en saturación y predecir el caudal que permite la saturación. En este capítulo, se ha hecho un estudio de la validez de este método experimental y teóricamente mediante el modelo cinético y se ha hecho el estudio del caudal que permite obtener el equilibrio en el caso del flujo pistón y en el caso de flujo mezcla perfecta a partir del número de Stanton modificado. Dicho número aparece en la ecuación del modelo y se observa que tiende a valores bastantes grandes a números de Reynolds bajos debido a la convección natural, se ha aplicado el modelo para verificar la validez de los datos experimentales de la solubilidad de Anitescu et Tavlarides (1997), los datos experimentales encontrados en el laboratorio y los valores experimentales de Tan et al., (1988) y finalmente se ha comprobado que estamos en equilibrio a partir de pruebas experimentales en donde se trabajó con dos caudales diferentes.

2. Verificación experimental

En la figura 15-a y en la figura 15-b se presenta la variación de la masa de α -naftol y de β -naftol respecto a la variación de la masa de CO_2 en función del tiempo variando el caudal entre 0.1L/min y 0.2L/min. Según estas curvas, se observa que la masa de los isómeros es lineal con el tiempo y la masa extraída entre dos intervalos de tiempo es la misma. Además, se observa que las dos líneas pasan casi por la misma recta con un error inferior al 3%, que la fracción de masa extraída por la masa de CO_2 pasada en un intervalo del tiempo es independiente del caudal y es proporcional al volumen del CO_2 pasado, por lo cual, se puede concluir que se alcanza la saturación del fluido.

P= 13.2 MPa, T= 318 K, β -naftol



P= 13.2 MPa, T= 318 K, α -naftol

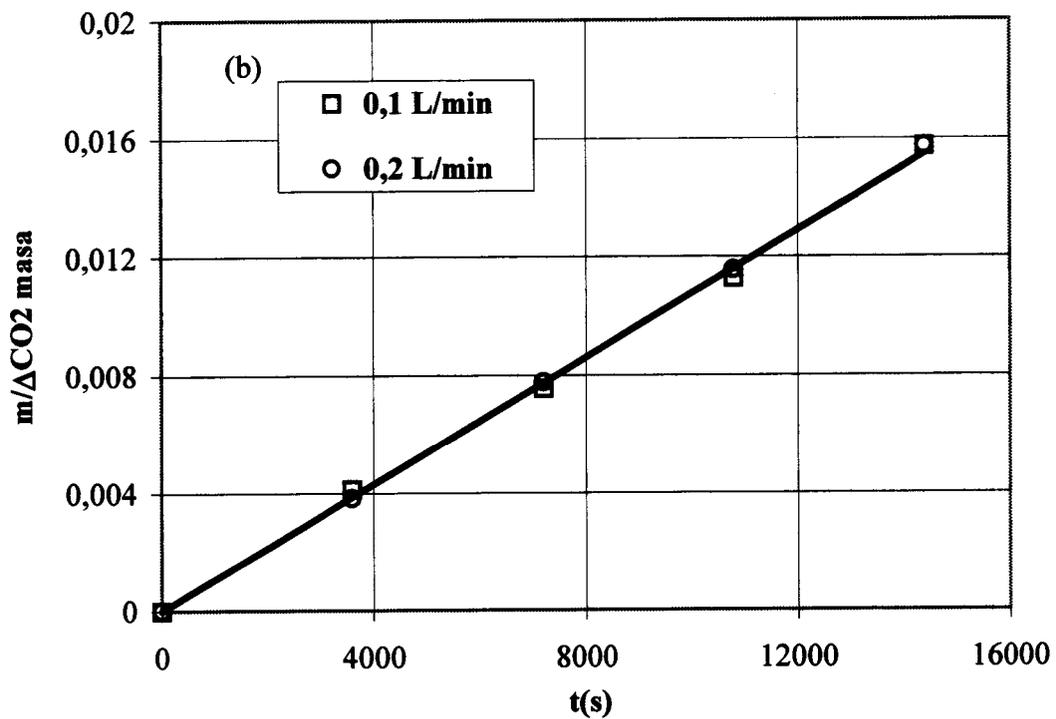


Figura. 15. Verificación experimental de la saturación utilizando dos caudales.

a) α -naftol, b) β -naftol

3. Verificación a partir del modelo

3. 1. Modelo matemático

Como se ha descrito en la parte experimental, la solubilidad se mide pasando CO₂ supercrítico lentamente a través de un lecho fijo de sólido en forma de cristales depositados dentro de un extractor cilíndrico, por lo cual, estamos interesados en asegurar que el fluido se satura cuando pasa a través del extractor. El fluido supercrítico se considera en condiciones de flujo pistón y en condiciones de flujo mezclado. Para los dos casos, hemos hecho las siguientes hipótesis:

- El extractor esta en régimen transitorio.
- El efecto de la dispersión axial es despreciable.
- Se opera en condiciones isotérmicas e isobaras.
- El fluido que entra es CO₂ supercrítico puro.
- La presión sube rápidamente en la celda de extracción.
- La concentración de equilibrio se obtiene en la superficie de las partículas sólidas no porosas.
- El coeficiente de transferencia de materia es independiente de la concentración.

Para el caso del extractor continuo perfectamente mezclado, la ecuación diferencial de conservación de materia para el sólido en un extractor de lecho fijo se escribe de la siguiente manera:

$$\varepsilon \frac{dC}{dt} + \frac{C}{\tau} = k_g a (C_{sat} - C) \quad (1)$$

$$O \quad \frac{dC}{dt} + \left(\frac{1}{\varepsilon \tau} + \frac{k_g a_s}{\varepsilon} \right) C - \frac{k_g a_s}{\varepsilon} C_{sat} = 0 \quad (2)$$

Con las condiciones iniciales y a los límites:

$$A \quad t = 0, C = 0 \quad (3)$$

$$A \quad t = \infty, C = C_{sat} \quad (4)$$

La solución de la ecuación (2) es:

$$C = \frac{k_g a_s C_{sat}}{\frac{1}{\tau} + k_g a_s} \left[1 - e^{-\left(\frac{1}{\varepsilon \tau} + \frac{k_g a_s}{\varepsilon}\right)t} \right] \quad (5)$$

donde:

ε es el grado de vacío en el extractor

k_g se calcula en función del número de Reynolds y el número de Shmidt a partir de correlaciones existentes en la literatura (Stüber et al., 1996; Puiggene et al., 1997).

τ es el tiempo de residencia del fluido en el extractor.

Como se deduce de la ecuación (5), a mayor tiempo de residencia del fluido en el extractor y/o una gran transferencia de materia permite que el fluido salga saturado después de pasar a través del extractor.

Muchos autores usan celdas de extracción en forma de tubos bastante largos para asegurar que exista suficiente contacto entre el fluido y el sólido. El caso de flujo pistón es más adecuado para estudiar el caso en que las celdas son en forma de tubos, en dicho caso, la ecuación diferencial de conservación de la materia tiene como la siguiente forma:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial z} = k_g a_s (C_{sat} - C) \quad (6)$$

Las condiciones iniciales y a los límites son:

$$A \ t = 0, C = 0 \quad (7)$$

$$A \ t = \infty, C = C_{sat} \quad (8)$$

$$A \ z = 0, C = 0 \quad (9)$$

Introduciendo los números adimensionales:

$$X = \frac{C}{C_{sat}}, \tau = \frac{L\varepsilon}{U}, \theta = \frac{t}{\tau}, \xi = \frac{Z}{L}, St' = \frac{k_g a_s L}{U}$$

La ecuación (6) se transforma en:

$$\frac{\varepsilon}{\tau} \frac{\partial X}{\partial \theta} + \frac{U}{L} \frac{\partial X}{\partial \xi} = k_g a_s (1 - X) \quad (10)$$

Con las condiciones iniciales y los límites:

$$X(\xi, \theta = 0) = 0 \quad (11)$$

$$X(\xi = 0, \theta) = 0 \quad (12)$$

Como la ecuación (10) se escribe

$$\frac{\partial X}{\partial \theta} + \frac{\partial X}{\partial \xi} = St' (1 - X) \quad (13)$$

La solución de la ecuación (13) en el intervalo de Laplace es:

$$\bar{C} = \int_0^{\infty} e^{-P\theta} C d\theta \quad (14)$$

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \theta} = \int_0^{\infty} e^{-P\theta} \frac{\partial C}{\partial \theta} dt = \left[e^{-P\theta} C \right]_0^{\infty} + P \int_0^{\infty} e^{-P\theta} C d\theta = P \bar{C} \quad (15)$$

La ecuación (13) se transforma en:

$$P \bar{C} + \frac{\partial \bar{C}}{\partial \xi} = \frac{kaL}{U} \left(\frac{C_s}{P} - \bar{C} \right) \quad (16)$$

La ecuación (16) se convierte en:

$$(P + St') \bar{C} + \frac{\partial \bar{C}}{\partial \xi} = \frac{\alpha C_s}{P} \quad (17)$$

La integración de la ecuación (17) da:

$$\bar{C} = A e^{-(P+St')\xi} + \frac{St' C_s}{P(P + St')} \quad (18)$$

La condición límite $\xi = 0, \bar{C} = 0$ permite calcular el valor de A y por tanto la expresión (18) se convierte en:

$$\bar{C} = -\frac{St' C_s}{(P + St')P} e^{-(P+St')\xi} + \frac{St' C_s}{P(P + St')} \quad (19)$$

Inversión de \bar{C}

$$\begin{aligned} L^{-1}\left[\frac{1}{P(P+a)}\right] &= \frac{1}{a}(1 - e^{-at}) \\ L^{-1}\left[\frac{St' C_s}{P(P + St')}\right] &= C_s(1 - e^{-at}) \\ L^{-1}\left[-\frac{St' C_s}{P + St'} \frac{e^{-P\xi}}{P} e^{-St'\xi}\right] &= -St' C_s e^{-St'\xi} \int_0^\theta e^{-St'\tau} S_k(t-\theta) d\theta \quad (20) \end{aligned}$$

Donde:

$$S_k = 0 \text{ para } 0 < \theta < St'$$

$$S_k = 1 \text{ para } \theta > St'$$

- 1^{er} caso, $\theta > St'$

La ecuación (17) se convierte en:

$$L^{-1}\left[-\frac{St' C_s}{P + St'} \frac{e^{-P\xi}}{P} e^{-St'\xi}\right] = -St' C_s e^{-St'\xi} \int_0^\theta e^{-St'\tau} d\theta = e^{-St'\xi} C_s (e^{-St'\theta} - 1)$$

Y la solución final es:

$$X = \left[1 - e^{(-\xi St')}\right] \left[1 - e^{-\theta St'}\right] \quad (21)$$

- 2 caso, $0 < \theta < St'$

La ecuación (17) se transforma en:

$$L^{-1} \left[-\frac{St' C_s}{P + St'} \frac{e^{-P\xi}}{P} e^{-St'\xi} \right] = 0$$

y la solución final es:

$$X = 1 - e^{-St'\theta} \quad (22)$$

Cuando se aplicó el modelo para estudiar la validez de los datos experimentales obtenidos, los datos de Tan et al., (1987) y los datos de Anitescu et Tavlarides (1997), se encontró que se trabajó dentro del caso que $0 < \theta < St'$ debido al trabajar a una velocidad baja de manera que el tiempo de residencia y el número de Stanton modificado alcanzan valores altos. Para aplicar el modelo, se necesita el coeficiente de transferencia de materia entre el sólido y el fluido como se observa en la fórmula del número de Stanton modificado. Dicho parámetro se puede calcular a partir de las correlaciones existentes en la literatura (Stüber et al., 1996; Puiggene et al., 1997; Tan et al., 1988; Lim et al., 1990; Wakao y Kaguei, 1982). En este trabajo, se ha aplicado la correlación de Lim et al., (1988) y de Stüber et al., (1996) para la correlación de k_g , se ha aplicado el modelo a los datos experimentales obtenidos y a los datos de otros autores y se ha encontrado que a partir de un valor de Stanton modificado superior de 5, el valor de C/C_{sat} tiende a valores superiores a 0.99. De manera inversa, si la solubilidad es disponible, la solución de la ecuación (13) nos permite obtener el coeficiente de transferencia de materia a partir del ajuste de la solubilidad de manera que este modelo cinético puede servir para determinar el coeficiente de transferencia de materia de los compuestos de los cuales se conoce su solubilidad.

Debido a que en el método cuasiequilibrio se trabaja con caudales bastante bajos, se han obtenido números de Reynolds fuera del rango de aplicación de las correlaciones, por lo cual, no se puede confiar en que está a $St' > 5$. Para asegurarnos de esto, se llevan a cabo pruebas experimentales que demuestran que se tenía un $St' > 5$ y que se logró la saturación (fig. 15a y 15b).

4. Resultados y discusiones.

Para asegurar la condición de equilibrio, se ha calculado el número de Stanton modificado y el valor de X que es C/C_{sat} utilizando el modelo. En la tabla 10 se presentan los valores de Stanton modificado y los valores de X a diferentes condiciones para el caso de α y β -naftol, k_g se ha calculado a partir de la correlación de Stüber et al., (1996).

Según esta tabla, se observa que a estas condiciones, el número de Stanton modificado tiende a valores considerablemente elevados debido a que se está trabajando con un caudal bastante bajo y con un extractor suficientemente largo de manera que X tiende a valores superiores a 0.99, razón por la cual se puede asegurar la saturación del fluido.

A continuación, se intenta aplicar el criterio para estudiar la validez de los datos experimentales de Anitescu y Tavlarides, (1997) que han determinado la solubilidad de antraceno, fenantreno, pireno y perileno en CO_2 supercrítico utilizando el método de cuasiequilibrio. En la tabla 11 y 12 se presentan los valores de Stanton modificado y los valores de X a diferentes condiciones para el caso de CO_2 - antraceno y CO_2 - pireno respectivamente, según estas tablas, se observa que en el caso de las pruebas de Anitescu y Tavlarides, (1997), los valores de Stanton modificado tienden a valores que son 2500 veces mayores a los valores de Stanton modificado encontrados en el caso de los experimentos realizados (tabla 10), esto se explica con el efecto de que Anitescu y Tavlarides, (1997) han trabajado con un caudal 50 veces menor al caudal que se ha utilizado en nuestros experimentos y con un extractor 5 veces más grande, de manera que el valor de X tiende a valores superiores a 0.9999, también se ha hecho el cálculo del número de Stanton modificado y el valor de X para el caso de fenantreno - CO_2 y perileno - CO_2 y se ha visto también que los valores de X tienden a valores superiores que 0.9999. Como se ha explicado anteriormente, al trabajar con caudales bajos (Re 0.01-0.3), se está fuera del rango de la aplicación de la correlación de Stüber et al., (1996), por lo cual no se puede asegurar la aplicación de dicha correlación a este intervalo, pero se ha comprobado experimentalmente que se alcanza la saturación del fluido y que se encuentran valores de Stanton modificado bastante altos reproduciendo así los valores experimentales de Tan y Weng (1987) y haciendo pruebas a dos caudales que aseguran la saturación (fig. 15a y 15b).

Tabla.10. Propiedades termodinámica y de transferencia de materia para las condiciones experimentales utilizadas en la experimentación.

T, K	P, MPa	ρ_{SCF_3} kg/m ³	$10^5 \mu$, Pa.s	$10^8 D$, m ² /s	C_{sat} , kg/m ³	Sc	Re	St'	C/C _{sat}
α-Naftol									
308	10.6	705	2.10	1.42	2.06	2.10	3.04	5.71	0.9967
	12.2	754	2.22	1.27	2.57	2.32	2.88	5.22	0.9946
	13.2	773	2.30	1.21	2.89	2.45	2.78	4.86	0.9922
	14.2	791	2.37	1.16	3.14	2.59	2.69	4.66	0.9905
	15.2	805	2.45	1.13	3.33	2.69	2.61	4.50	0.9887
	16.2	818	2.53	1.09	3.57	2.84	2.52	4.25	0.9857
318	10.9	530	2.25	2.22	1.20	1.91	2.84	6.85	0.9989
	12.0	632	2.34	1.74	2.03	2.13	2.72	5.93	0.9973
	13.2	675	2.44	1.57	2.57	2.30	2.62	5.51	0.9959
	14.2	708	2.53	1.46	3.13	2.44	2.53	5.12	0.9940
	15.2	730	2.61	1.39	3.76	2.58	2.44	4.77	0.9915
β-Naftol									
308	10.6	705	2.10	1.42	0.76	2.10	3.04	6.21	0.9980
	11.7	741	2.18	1.31	0.92	2.25	2.92	5.84	0.9971
	13.2	773	2.30	1.21	1.06	2.45	2.78	5.39	0.9954
	14.2	791	2.37	1.16	1.25	2.59	2.69	5.18	0.9944
	15.2	805	2.45	1.13	1.53	2.69	2.61	4.95	0.9929
318	9.9	447	2.17	2.75	0.20	1.77	2.94	7.86	0.9996
	10.9	530	2.25	2.22	0.51	1.91	2.84	7.22	0.9993
	12.0	632	2.34	1.74	0.81	2.13	2.72	6.41	0.9983
	13.2	675	2.44	1.57	1.06	2.30	2.62	5.98	0.9975
	14.2	708	2.53	1.46	1.30	2.44	2.53	5.63	0.9964
	15.2	730	2.61	1.39	1.53	2.58	2.44	5.28	0.9949
328	10.2	329	2.32	3.98	0.08	1.77	2.75	8.36	0.9998
	11.1	403	2.40	3.20	0.29	1.87	2.66	7.83	0.9996
	12.0	476	2.48	2.63	0.44	1.98	2.62	7.23	0.9993
	13.2	550	2.59	2.19	0.92	2.16	2.46	6.63	0.9987
	15.2	640	2.78	1.76	1.53	2.47	2.30	5.71	0.9967

X calculado a $z = L$ y a $\theta = 1$, eq (14)

Tabla. 11. Propiedades y proximidad al equilibrio en el caso de las medidas de Anitescu y Tavlarides con el método de cuasiequilibrio. (Antraceno).

T, K	P, MPa	ρ_{SCF} , kg/m ³	$10^5\mu$, Pa.s	10^8D , m ² /s	C_{sat} , kg/m ³	Sc	Re	St'	C/C _{sat}
313	350	935	4.28	0.68	8.88	6.73	0.019	12137	0.9999
	307	913	3.89	0.72	8.01	5.92	0.021	12120	0.9999
	255	882	3.43	0.78	6.66	4.98	0.024	12712	0.9999
	203	842	2.97	0.85	5.00	4.15	0.028	13188	0.9999
	183	822	2.79	0.89	4.35	3.82	0.030	13535	0.9999
	151	778	2.52	0.99	3.21	3.28	0.033	14212	0.9999
	122	718	2.29	1.13	1.93	2.82	0.036	14526	0.9999
	107	662	2.17	1.29	1.13	2.54	0.038	15295	0.9999
323	340	895	4.44	0.78	11.28	6.37	0.019	13321	0.9999
	300	873	4.07	0.82	9.97	5.69	0.020	13223	0.9999
	255	838	3.65	0.89	8.16	4.90	0.023	13739	0.9999
	204	788	3.17	1.00	5.66	4.03	0.026	14559	0.9999
	154	702	2.71	1.21	2.91	3.20	0.031	15226	0.9999
	124	604	2.45	1.52	1.19	2.67	0.034	16419	0.9999
	110	520	2.33	1.86	0.63	2.41	0.036	17271	0.9999
333	350	868	4.77	0.85	14.39	6.47	0.017	14062	0.9999
	300	832	4.30	0.93	12.04	5.56	0.019	14285	0.9999
	256	791	3.88	1.02	9.25	4.81	0.021	14921	0.9999
	203	727	3.36	1.18	5.68	3.92	0.025	15864	0.9999
	149	600	2.84	1.58	1.85	2.99	0.029	16944	0.9999
	121	427	2.57	2.43	0.54	2.47	0.032	18567	0.9999
	111	360	2.47	2.94	0.29	2.34	0.034	18327	0.9999

X calculado a $\theta = 0.002$

Tabla. 12. Propiedades y proximidad al equilibrio en el caso de las medidas de Anitescu y Tavlarides con el método de cuasiequilibrio (pireno).

T, K	P, MPa	ρ_{SCF} , kg/m ³	$10^5\mu$, Pa.s	10^8D , m ² /s	C_{sat} , kg/m ³	Sc	Re	St'	X
313	347	932	4.25	0.62	1.57	6.57	0.020	10340	0.9999
	300	911	3.83	0.66	1.34	5.92	0.022	10204	0.9999
	250	900	3.38	0.67	1.12	5.05	0.024	10207	0.9999
	200	840	2.94	0.78	0.84	4.12	0.028	11032	0.9999
	150	778	2.52	0.90	0.52	3.32	0.033	11720	0.9999
	107	662	2.17	1.18	0.17	2.77	0.037	13000	0.9999
323	350	900	4.54	0.70	1.87	6.90	0.018	10767	0.9999
	300	873	4.07	0.74	1.59	5.98	0.020	10993	0.9999
	255	838	3.65	0.81	1.28	5.13	0.023	11488	0.9999
	200	781	3.14	0.92	0.89	4.19	0.026	12145	0.9999
	150	693	2.68	1.13	0.44	3.31	0.031	13157	0.9999
	118	571	2.40	1.51	0.12	2.74	0.034	13974	0.9999
333	345	860	4.73	0.79	2.17	7.02	0.017	11579	0.9999
	301	832	4.31	0.85	1.85	6.02	0.019	12065	0.9999
	255	791	3.87	0.93	1.46	5.15	0.021	12537	0.9999
	200	720	3.33	1.10	0.87	4.14	0.025	13406	0.9999
	148	595	2.83	1.47	0.27	3.23	0.029	14783	0.9999
	114	390	2.50	2.49	0.04	2.86	0.031	15774	0.9999

X calculado a $\theta = 0.02$

En las tablas 10, 11 y 12, los valores de difusividad molecular (que sirve para calcular el número de Grashof y el número de Schmidt) se ha calculado a partir de la correlación de Catchpole y King (1994), ρ de la ecuación de estado de Peng-Robinson (McHugh-

Krukonis, 1994) y μ a partir de Reichenberg (1975). Estos parámetros de transporte se utilizan para calcular el número de Sherwood.

En la figura. 16 se presenta la variación del número de Sherwood natural, forzado, total en el caso del flujo que va desde abajo hacia arriba y el total en el caso del flujo que va desde arriba hacia abajo calculados a partir de la correlación de Stüber et al., (1996) y el total calculado a partir de la correlación de Lim et al., (1990) en función del número de Reynolds a números de Schmidt y Grashof constantes, según esta curva se observa que el número de Sherwood natural es independiente de la velocidad debido a que dicho parámetro depende sólo del número de Schmidt y del número de Grashof, mientras que el número de Sherwood forzado aumenta con la velocidad debido a que dicho parámetro aparece en su fórmula. Si se disminuye el número de Reynolds, el número de Sherwood forzado tiende a cero, mientras que el número de Sherwood natural se queda constante de manera que siempre se tiene una transferencia de materia debida a la convección natural, este fenómeno se observa en los experimentos de Anitescu et Tavlarides, (1997) donde se ha trabajado con un número de Reynolds muy bajo (0.01-0.04) y en el que el transporte se produce gracias a la convección natural, en cambio, si se aumenta el número de Reynolds, la transferencia debida a la convección forzada crece de manera que la convección natural ira a tener poca importancia y que la curva del Sherwood total se acerca mucho a la curva del Sherwood forzado (ver fig. 16), este fenómeno ha sido observado por Abaroudi et al., (1999) en la extracción de β -naftol de las piezas metálicas porosas donde se ha trabajado con un Reynolds bastante elevado (10-85). Como en la fórmula de Stanton modificado aparece el coeficiente de transferencia de materia en el numerador y la velocidad en el denominador, esto permite que a números de Reynolds muy bajos, el coeficiente de transferencia de materia tiende a un valor definido debido a la convección natural y la velocidad tienda a cero de manera que el número de Stanton modificado tiende a valores bastante grandes (ver tabla 10, 11, y 12), en cambio, a números de Reynolds elevados, la velocidad aumenta y esto permite que el número de Stanton modificado disminuya y que se esté fuera del equilibrio (ver fig. 17). Con la correlación de Lim et al., (1990), se han obtenido valores de Sherwood diez veces más grandes que con la correlación de Stüber et al., (1996) por lo cual se ha tenido un Stanton diez veces mayor. En los experimentos, se ha trabajado con velocidades que están muy cercanas al límite del equilibrio de manera que se han obtenido valores de Stanton alrededor de 5.

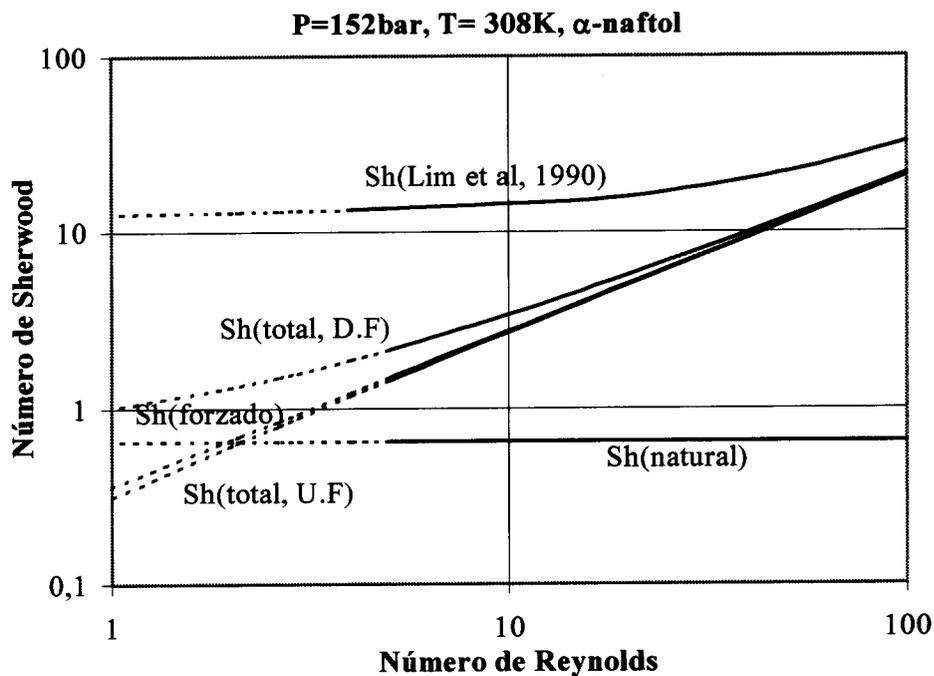


Figura 16. Correlación del coeficiente de transferencia de materia al límite del número de Reynolds más bajo en forma del número de Sherwood. UF = Flujo hacia arriba

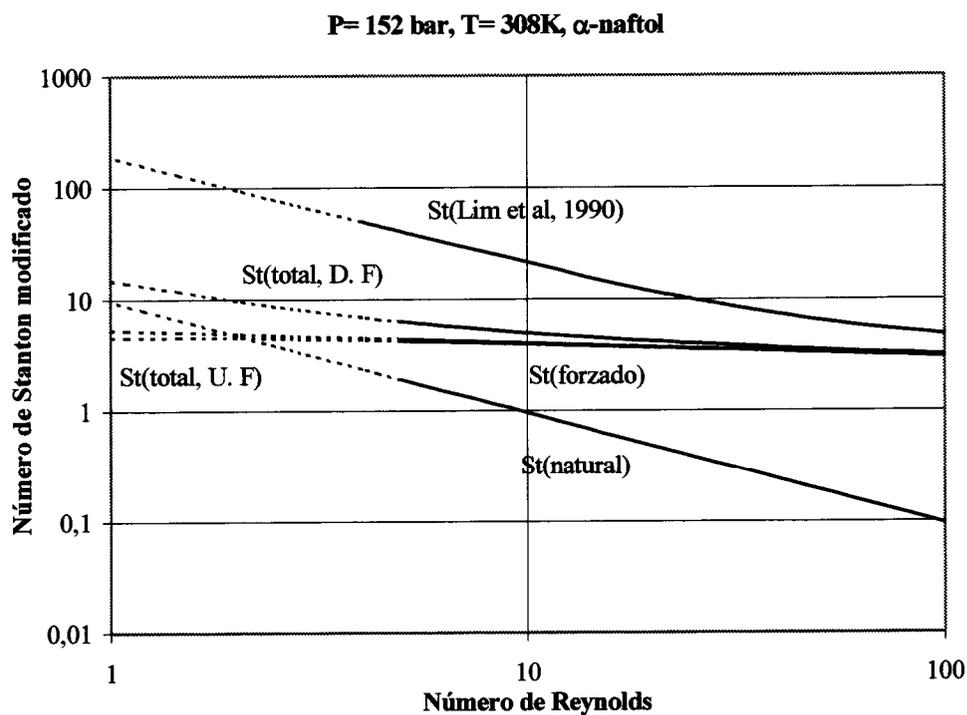


Figura 17. El número de Stanton modificado en la región de baja velocidad, se ha utilizado la correlación de Stuber et al., (1996) para calcular el coeficiente de transferencia de materia, excepto la línea de Lim et al., (1990)

D. PARTE TERMODINAMICA.

1. Modelización termodinámica de la solubilidad en el caso del CO₂ SC puro como solvente.

1. 1. Introducción.

La propiedad clave que permite mostrar las posibilidades de la extracción con fluidos supercríticos es una solubilidad favorable del soluto en el fluido.

La mejor utilización de la extracción supercrítica es cuando se trata de extraer pequeños volúmenes de productos de alto valor añadido en donde resulta difícil aplicar los métodos convencionales de separación (destilación, absorción, extracción líquida) que tienen un coste más bajo, con una excepción en el caso que existe un interés ambiental o reglas gubernamentales que muestran que la extracción con CO₂ supercrítico es más atractiva que los métodos convencionales de extracción.

Sin embargo, la extensa aplicación de la extracción con fluidos supercríticos en el futuro depende de la capacidad de modelizar y predecir el equilibrio entre las fases en sistemas complicados de manera que el diseñador sea capaz de elegir la situación en que el proceso produce el máximo beneficio económico.

Hay muy pocos métodos que permiten predecir la solubilidad de un sólido en el fluido supercrítico a partir de las propiedades de los componentes puros. Lutge et al., (1994) consideró el método desarrollado por Wong et al., (1985) como el método único que permite predecir la solubilidad de un sólido en un fluido. Johnston et al., (1989) ha repasado este método después desde diferentes perspectivas. En este método se ha aplicado la ecuación de estado de esferas rígidas de van der Waals (Boublik, 1970; Mansoori et al., 1970; 1971) (HSVDW) junto con las reglas de mezcla del fluido único de van der Waals para la determinación del coeficiente de fugacidad del soluto en la fase supercrítica y luego se ha relacionado el parámetro de interacción a_{12} en función del coeficiente θ en el caso que se trata la determinación de la solubilidad de hidrocarburos sólidos no polares en CO₂ o etileno supercrítico, dicho coeficiente depende del volumen molecular del solvente, el volumen molecular del soluto y del número atómico del

soluto. Esto es muy importante porque permite predecir la solubilidad de hidrocarburos sólidos no polares en CO₂ o etileno supercrítico. De otra manera, Brenecke y Eckert, (1989) han presentado una excelente revisión que trata el equilibrio entre las fases, discutiendo la solubilidad de sólidos en los fluidos supercríticos, para ello recomiendan la ecuación cúbica y la ecuación de estado de la esfera perturbada. Para una determinación precisa de la solubilidad del sólido o del líquido en el fluido supercrítico, se necesita ajustar el parámetro de interacción, por lo cual no se puede a priori predecir la solubilidad sólo a partir de cálculos.

Sin embargo, la exactitud necesaria puede ser relajada cuando se trata de un estudio preliminar para desarrollar un proceso de manera que los datos aproximados son fundamentos aceptables para la decisión en cierto diseño. Como ejemplo en que se muestra la información que se necesita para pasar a la operación en planta piloto, Lutge et al., (1994) han demostrado que la solubilidad estimada del perileno en el CO₂ supercrítico es suficiente para deducir un proceso de limpieza de los suelos con el CO₂ supercrítico, reduciendo así los experimentos para determinar dicho parámetro.

En esta parte, se da un modelo que permite predecir la solubilidad de una serie de sólidos (hidrocarburos no polares) en el CO₂ supercrítico usando las propiedades de los componentes puros y el parámetro binario de la integral de energía potencial. Se ha hecho la forma modificada de la ecuación de estado de van der Waals como está recomendado por Carnahan-Starling, (1972) (CSVDW), Boublik, (1970) y Mansoori et al., (1970; 1971) (HSVDW), y se ha seguido un tratamiento similar al de Wong et al., (1985). Aunque la ecuación de estado (HSVDW) necesita los diámetros de las esferas que forman los componentes como parámetros, se ha conseguido una predicción deficiente de la solubilidad, por lo cual, se necesita introducir el parámetro de interacción (Dimitrelis y Prausnitz, 1986). Dimitrelis y Prausnitz, (1986) han hecho una comparación entre la teoría de las esferas rígidas desarrollado por Carnahan-Starling (Johnston y Eckert, 1981; Carnahan-Starling, 1972) (CSVDW), y la teoría de las esferas rígidas desarrollada por Boublik, 1971 y por Mansoori et al., (1970, 1971) (HSVDW) y han visto que cuando se trata de moléculas que tienen el mismo diámetro, las dos teorías ajustan igual los datos experimentales, en cambio, cuando se trata de moléculas que tienen diámetros diferentes, la teoría (HSVDW) ajusta mejor que CSVDW, por tanto, en este trabajo se ha aplicado la teoría (HSVDW).

1. 2. Modelos matemáticos

1. 2. 1. Modelo de la esfera dura o rígida de van der Waals (a_{12}).

1. 2. 1. 1. Descripción del modelo.

En esta parte, se ha intentado predecir la solubilidad de un sólido en CO₂ supercrítico. Se considera el CO₂ supercrítico como el solvente "1" y el sólido como el soluto "2" y se considera el equilibrio entre la fase sólida pura y la fase supercrítica formada por el CO₂ y el soluto.

La condición general de equilibrio es:

$$f_2^S = f_2^{SC} \quad (1)$$

f_2^S es la fugacidad del sólido puro a la temperatura T y a la presión P, que puede expresarse como:

$$f_2^S = \phi_2^{\text{sat}} P_2^{\text{sat}} \exp \int_{P_2^{\text{sat}}}^P \frac{v_2^S}{RT} dP \quad (2)$$

Donde P_2^{sat} es la presión de sublimación del soluto a la temperatura T, ϕ_2^{sat} es el coeficiente de fugacidad del soluto puro a la presión de saturación ($\phi_2^{\text{sat}} \approx 1$), v_2^S es el volumen molar del sólido.

La fugacidad del soluto en la fase supercrítica puede ser descrita considerando la fase fluida como un gas altamente no ideal, o bien como un líquido dilatado. Cuando se considera como un gas no ideal, se aplica el coeficiente de fugacidad del soluto en la fase vapor para modelizar la fugacidad del soluto en la fase supercrítica, así:

$$f_2^V = y_2 \phi_2 P \quad (3)$$

Donde ϕ_2 es el coeficiente de fugacidad del soluto en la fase supercrítica.

En cambio, cuando se considera como un líquido dilatado, la fugacidad del soluto en la fase líquida tiene una expresión (Mackay y Paulaitis, 1979) a partir del coeficiente de actividad, o sea:

$$f_2^L = x_2 \gamma_2(P^0, x_2) f_2^{0L}(P^0) \exp\left(\int_{P^0}^P \frac{\bar{v}_2}{RT} dP\right) \quad (4)$$

Donde x_2 es la fracción molar del soluto en la fase líquida, $\gamma_2(P^0, x_2)$ es el coeficiente de actividad del soluto a la presión de referencia, $f_2^{0L}(P^0)$ es la fugacidad del soluto en la fase líquida a la presión de referencia y \bar{v}_2 es el volumen molar parcial del soluto.

En la literatura, la mayoría de los autores consideran el fluido como un gas no ideal, esto debido a que en el caso de considerar la fase fluida como un líquido dilatado, se necesita calcular el coeficiente de actividad del soluto a la presión de referencia lo cual resulta difícil ya que hay pocos modelos que permiten calcular dicho parámetro (Eckert et al., 1986).

La igualdad de la ecuación (2) y (3) nos permiten sacar la solubilidad del sólido en la fase supercrítica.

$$y_2 = \frac{P_2^{\text{sat}}}{P} E \quad (5)$$

Donde la fracción representa la solubilidad ideal y E es el factor de aumento causado por la alta presión, se define como la solubilidad medida dividida por la solubilidad ideal.

$$E = \frac{\phi_2^{\text{sat}} \exp\left(\int_{P_2^{\text{sat}}}^P \frac{v_2^S}{RT} dP\right)}{\phi_2} \quad (6)$$

A las condiciones habituales de los fluidos supercríticos, el denominador varía en un rango de 10^{-3} hasta 10^{-4} ($\phi_2 = 10^{-3} - 10^{-4}$), por lo cual $E \gg 1$. Esto permite que la solubilidad se aumente bruscamente debido al cambio de la densidad efectuado por el aumento de la presión. En cambio, el efecto del numerador (eq. 5) contribuye poco (Smith et al., 1996). Prausnitz et al., (1999) han citado los extremos valores de E en un rango de 10^2 hasta 10^9 .

Para calcular ϕ_2 se necesita la ecuación de estado junto con las reglas de mezcla, en este trabajo se ha usado la ecuación de estado de la esfera rígida de van der Waals (HSVDW) junto con las reglas de mezcla del fluido único de van der Waals.

$$\ln \phi_2 = \frac{1}{RT} \int_v^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_2} \right)_{T,v,n_i} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (7)$$

Para una sustancia pura, la ecuación de estado HSVDW tiene como forma:

$$P = RT \left(\frac{\xi}{b} \right) \frac{1 + \xi + \xi^2 + \xi^3}{(1 - \xi)^3} - \frac{a}{v^2} \quad (8)$$

Donde $\xi = \frac{b}{v}$ es la densidad reducida, b es el covolumen, v es el volumen, y a es el parámetro de van der Waals del componente puro. En el caso de una mezcla binaria, el parámetro de van der Waals a y la densidad reducida de la mezcla tienen como expresión:

$$a = a_1(y_1)^2 + a_2(y_2)^2 + 2y_1y_2a_{12} \quad (9)$$

$$\xi = \frac{\pi N}{6} \sum_{i=1}^2 \rho y_i (\sigma_{i2})^3 \quad (10)$$

Donde σ es el diámetro de la esfera rígida del componente y σ_{12} es la media aritmética de los dos diámetros.

El uso de la ecuación de estado HSVDW (8) junto con las reglas de mezcla (9 y 10) en la ecuación (7) ha permitido obtener la expresión del coeficiente de fugacidad del soluto en la fase supercrítica.

$$\ln \phi_2 = \frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{A^{\text{res}}}{RT} \right)_{T,v,n_i \neq 2} - \frac{2\rho(y_1 a_{12} + y_2 a_{22})}{RT} - \ln z \quad (11)$$

Desde el punto de vista molecular, a_{12} está relacionado a la función potencial intermolecular Γ_{12} (Wong et al., 1985):

$$a_{12} = -2\pi \int_{a_{12}}^{\infty} \Gamma_{12}(r) r^2 dr \quad (12)$$

Para el caso simple de la teoría de la esfera rígida, la integral de la función potencial intermolecular es cero para distancias superiores a σ_{12} , por lo cual a_{12} toma el valor de cero. En el modelo se ha considerado un valor diferente de cero para la integral de la función potencial intermolecular, esto ha permitido la aparición de un valor ajustable a_{12} que se ha postulado como constante para una serie de compuestos.

z en la ecuación (11) es el factor de compresibilidad para la mezcla de dos esferas rígidas de diámetros σ_1 y σ_2 , la relación entre z y ξ es (Mansoori et al., 1970).

$$z = \frac{1 + (1 - 3X_1)\xi + (1 - 3X_2)\xi^2 - X_3\xi^3}{(1 - \xi)^3} \quad (13)$$

Donde:

$$X_1 = \Delta_{12}(\sigma_1 + \sigma_2)(\sigma_1 + \sigma_2)^{-0.5} \quad (14)$$

$$X_2 = \Delta_{12} \left[\frac{\xi_1 (\sigma_1 + \sigma_2)^{0.5}}{\xi \sigma_1} + \frac{\xi_2 (\sigma_1 + \sigma_2)^{0.5}}{\xi \sigma_2} \right] \quad (15)$$

$$X_3 = \left[\left(\frac{\xi_1}{\xi} \right)^{2/3} y_1^{1/3} + \left(\frac{\xi_2}{\xi} \right)^{2/3} y_2^{1/3} \right]^3 \quad (16)$$

$$\Delta_{12} = \frac{(\xi_1 \xi_2)^{1/2} (\sigma_1 + \sigma_2)^2}{\xi \sigma_1 \sigma_2} (y_1 y_2)^{1/2} \quad (17)$$

$$\xi_i = \frac{\pi}{6} \rho_i N \sigma_i^3 y_i \quad (18)$$

La energía residual de Helmholtz está relacionada con ξ .

$$\begin{aligned} \frac{A^{\text{res}}}{RT} = & -\frac{3}{2}(1 - X_1 + X_2 + X_3) + (3X_2 + 2X_3)(1 - \xi)^3 + \\ & \frac{3}{2} \left(1 - X_1 - X_2 - \frac{X_3}{3} \right) (1 - \xi)^{-2} + (X_3 - 1) \ln(1 - \xi) \end{aligned} \quad (19)$$

La derivada parcial de la energía residual de Helmholtz tiene como expresión:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{A^{\text{res}}}{RT} \right) = & -\frac{3}{2} \left(-\frac{\partial X_1}{\partial n_2} + \frac{\partial X_2}{\partial n_2} + \frac{\partial X_3}{\partial n_2} \right) + \\ & \frac{\left(3 \frac{\partial X_2}{\partial n_2} + 2 \frac{\partial X_3}{\partial n_2} \right) (1 - \xi) + (3X_2 + 2X_3) \left(\frac{\pi}{6} N \rho \sigma_{12}^3 \right)}{(1 - \xi)^2} + \\ & \frac{3}{2} \frac{\left(-\frac{\partial X_1}{\partial n_2} - \frac{\partial X_2}{\partial n_2} - \frac{1}{3} \frac{\partial X_3}{\partial n_2} \right) (1 - \xi)^2 + \left(1 - X_1 - X_2 - \frac{X_3}{3} \right) 2 (1 - \xi) \left(\frac{\pi}{6} N \rho \sigma_{12}^3 \right)}{(1 - \xi)^4} + \\ & \frac{\partial X_3}{\partial n_3} \ln(1 - \xi) + (X_3 - 1) \frac{\left(\frac{\pi}{6} N \rho \sigma_{12}^3 \right)}{(1 - \xi)} \end{aligned} \quad (20)$$

Las derivadas que se necesitan arriba tienen las siguientes expresiones.

$$\frac{\partial X_1}{\partial n_2} = (\sigma_1 + \sigma_2) (\sigma_1 \sigma_2)^{1/2} \frac{\partial \Delta_{12}}{\partial n_2} \quad (21)$$

$$\frac{\partial \Delta_{12}}{\partial n_2} = \frac{(\rho)^2 (\sigma_1 - \sigma_2)^2 (\sigma_1 \sigma_2)^{1/2} \sigma_{12}^3 y_1^2}{\left[\sigma_{12}^3 \sum_{i=1}^2 y_i \rho \right]^2} \quad (22)$$

$$\frac{\partial X_2}{\partial n_2} = \frac{\partial \Delta_{12}}{\partial n_2} v + \frac{\partial v_2}{\partial n_2} \Delta_{12} \quad (23)$$

$$\frac{\partial v_2}{\partial n_2} = \frac{\rho y_1 \sigma_1^{5/2} \sigma_2^{1/2} \sigma_{12}^3}{\left[\sigma_{12}^3 \sum_{i=1}^2 y_i \rho \right]^2} + \frac{\rho \sigma_2^{5/2} \sigma_1^{1/2} (y_1 \rho \sigma_{12}^3 + y_2 \rho \sigma_{12}^3 - \rho^2 y_2 \sigma_1^{1/2} \sigma_2^{5/2} \sigma_{12}^3)}{\left[\sigma_{12}^3 \sum_{i=1}^2 y_i \rho \right]^2} \quad (24)$$

$$\frac{\partial X_3}{\partial n_2} = 3W^2 \frac{\partial W}{\partial n_2} \quad (25)$$

$$X_3 = W^3 \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial n_2} = & - \frac{\frac{2}{3} \rho^{5/3} \sigma_1^2 \sigma_{12}^3 y_1 (\rho \sigma_{12}^3 y_1 + \rho \sigma_{12}^3 y_2)^{-1/3}}{\left[\sigma_{12}^3 \sum_{i=1}^2 \rho y_i \right]^{4/3}} \\ & + \frac{\rho^{2/3} \sigma_2^2 \left[\sigma_{12}^3 \sum_{i=1}^2 \rho y_i \right]^{2/3} - \frac{2}{3} \rho^{5/3} \sigma_2^2 y_2 \sigma_{12}^3 (\rho \sigma_{12}^3 y_1 + \rho \sigma_{12}^3 y_2)^{-1/3}}{\left[\sigma_{12}^3 \sum_{i=1}^2 \rho y_i \right]^{4/3}} \end{aligned} \quad (27)$$

En resumen, el coeficiente de fugacidad del soluto en la fase supercrítica que se necesita en la ecuación depende de los diámetros de los componentes, la composición de la fase fluida, la densidad del gas, presión y la temperatura. El único parámetro desconocido es a_{12} que depende teóricamente de los diámetros de las moléculas y la energía potencial intermolecular. El objetivo de este trabajo es determinar un valor aproximado para el parámetro a_{12} ajustando este parámetro para una serie de compuestos y luego empleando el valor medio para predecir la solubilidad del sólido en el CO₂ supercrítico. Los valores experimentales de las solubilidades se han tomado de la literatura.

En este modelo se han hecho las siguientes hipótesis:

- El volumen molar del sólido es independiente de la presión y de la temperatura.
- Se considera la solución como una solución diluida de manera que la densidad molar de la solución se considera igual a la densidad molar del solvente
- La integral de la energía potencial a_{12} es independiente de la temperatura

Para calcular la solubilidad, se necesita también la presión de sublimación del sólido, para lo cual se puede emplear las ecuaciones dadas en la tabla (13) en la que se presentan las propiedades de todos los solutos de este estudio.

Tabla. 13. Propiedades críticas y presiones de sublimación de los sólidos examinados.

Sólido	$10^4 P_c$ (Pa)	T_c (K)	ω	$\text{Log } P_2^{\text{sat}}$	$10^6 v_2^S$ ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)	$10^6 b$ ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
Antraceno	324	869	0.550	12.174-(4397/T)	138.91	102.60
Fenantreno	324	837	0.527	14.631-(4873/T)	151.17	102.00
o-HBA	518	739	0.832	14.789-(4909/T)	92.40	92.90
p-HBA	518	739	0.832	11.518-(4573/T)	92.40	92.90
2,3-DMN	306	747	0.640	14.059-(4298/T)	155.70	95.40
2,6-DMN	306	747	0.640	14.420-(4415/T)	155.70	95.40
Pireno	307	563	0.620	9.145-(4904/T)	158.40	112.00
HexaMeBz	222	758	0.402	13.134-(3855/T)	153.10	106.10
Fenol	613	694	0.454	9.296-(3540/T)	87.80	68.70
AB	456	752	0.624	14.401-(4614/T)	96.50	101.00
Fluoreno	337	425	0.480	14.205-(4561/T)	162.30	96.60
Naftaleno	401	748	0.302	13.575-(3729/T)	112.30	76.40
α -naftol	460	771	0.711	9.401-(4389/T)	118.40	79.50
β -naftol	460	778	0.805	9.535-(4578/T)	118.40	79.50

Las presiones de saturación a partir de las referencias siguientes (Campanella, 1997; West, 1980).

1. 2. 1. 2. Método de ajuste.

Para todos los compuestos, hemos intentado minimizar la desviación cuadrada de la solubilidad calculada con respecto a la solubilidad experimental expresada como DARM (desviación absoluta relativa media). Para un soluto con un a_{22} conocido y para muchos valores de la presión y de la temperatura, el DARM depende sólo del parámetro a_{12} . Por lo cual, se ha ajustado este parámetro para tener un DARM mínimo. Esto se puede conseguir tanteando cada vez el valor a_{12} con los datos de entrada hasta llegar al valor de a_{12} que permite tener un valor de la solubilidad calculada que da un DARM mínimo, o bien usando la rutina UMINF (IMSL, 1989) en lo cual se aplica el método cuasi Newton con un gradiente definido. En nuestro ajuste, hemos aplicado el primer caso porque se conoce aproximadamente el orden de magnitud del parámetro a_{12} .

En la figura. 18. se presenta el algoritmo usado para calcular la solubilidad del sólido en el fluido y en el anexo (A. 2. 1) se presenta el programa de cálculo.

Primero se calcula el covolumen usando la teoría de contribución de Bondi (Bondi, 1964) en el caso que no esté disponible en la literatura, y luego se pasa a calcular los diámetros de las moléculas. La solubilidad del sólido en la fase fluida se calcula empleando la Regula Falsi iniciando los cálculos con la presión de sublimación del sólido. El cálculo del coeficiente de fugacidad se realiza gracias a la subrutina QBM. Los cálculos de los parámetros z , ρ , ξ que se necesitan en el cálculo del coeficiente de fugacidad están detallados en la figura 19.

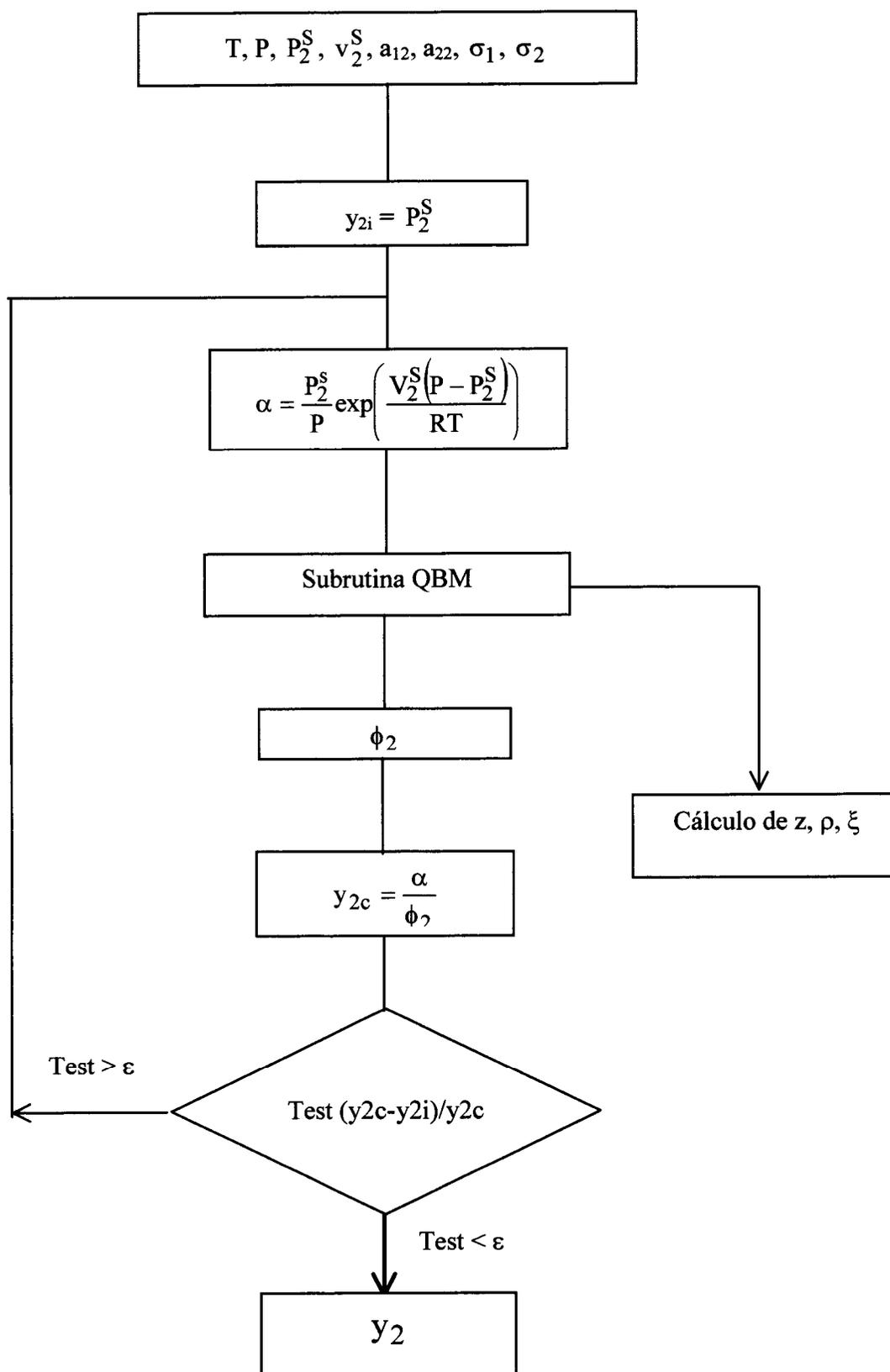


Figura 18. Algoritmo para calcular la solubilidad del sólido en el CO₂ usando la teoría HSVDW. El parámetro ajustado es a₁₂

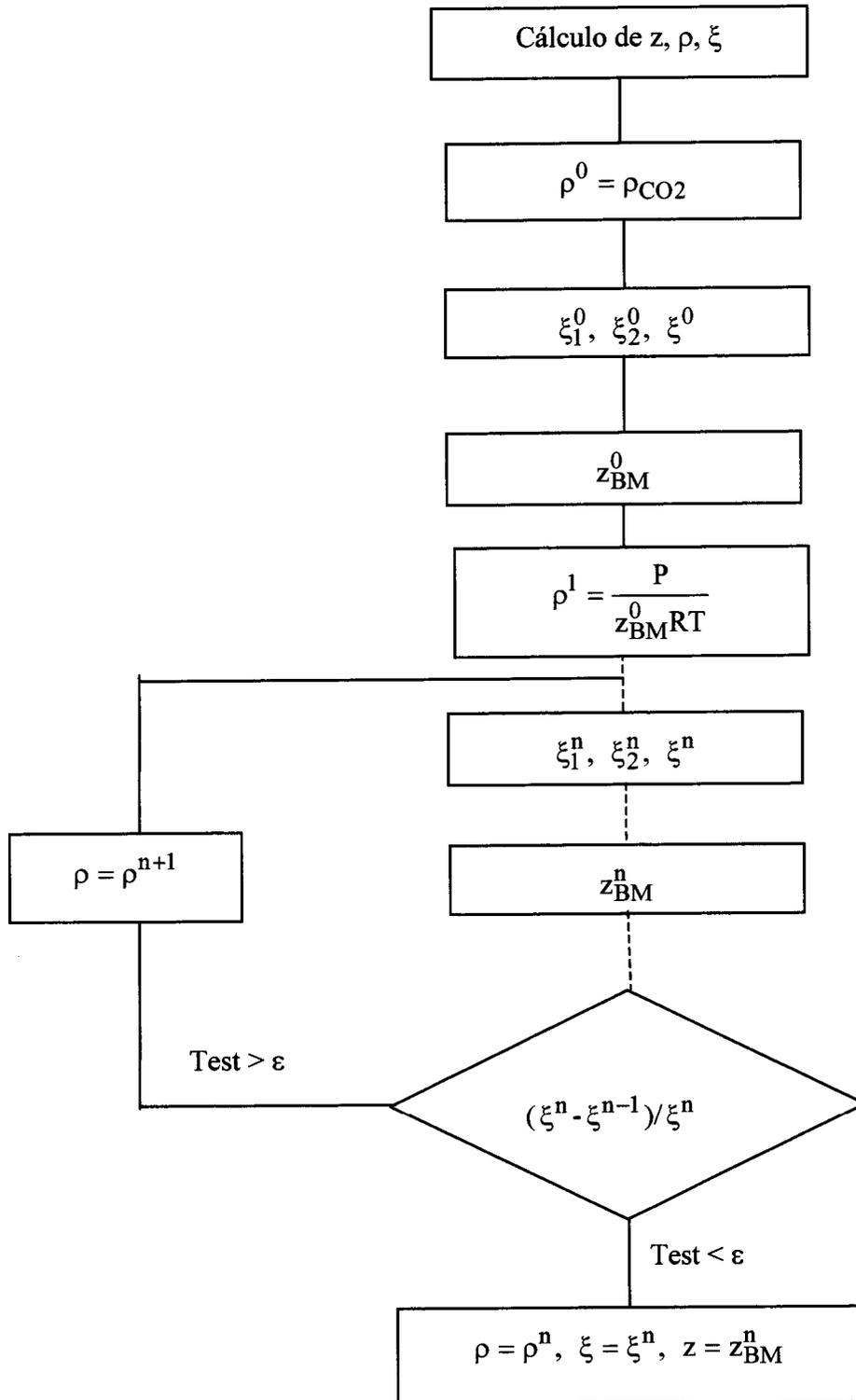


Figura. 19. Algoritmo para calcular ρ, ξ , y z de la mezcla.

1. 2. 2. Modelización con la ecuación de estado Peng-Robinson (k_{12}).

1. 2. 2. 1. Solubilidad de un sólido en CO₂ supercrítico

1. 2. 2. 1. 1. Modelo matemático

En esta parte se estudiará el equilibrio y se aplicarán ecuaciones de equilibrio similares al caso anterior. La única diferencia es que en este caso se ha aplicado la ecuación de estado de Peng-Robinson (1972) junto con las reglas de mezcla del fluido único de van der Waals para calcular el coeficiente de fugacidad del soluto en la fase supercrítica.

Para una sustancia pura i , la ecuación de estado Peng-Robinson tiene como forma:

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i) + b_i(v - b_i)} \quad (28)$$

$a_i(T)$ y b_i tienen como expresión:

$$b_i = 0.0778 \left(\frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \right) \quad (29)$$

$$a_i(T) = a(T_{ci})\alpha(T_{ri}, \omega_i) \quad (30)$$

$$a(T_{ci}) = 0.45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (31)$$

$$\alpha(T_{ri}, \omega_i) = \left[1 + m_i (1 - \sqrt{T_{ri}}) \right]^2 \quad (32)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (33)$$

$$\omega_i = 1.00 - \log_{10} \left(\frac{P_i^{sat}}{P} \right)_{T_{ri}=0.7} \quad (34)$$

En el caso de una mezcla binaria, se han aplicado las reglas de mezcla del fluido único de van der Waals para determinar los coeficientes a y b de la mezcla.

Así:

$$a_{\text{mix}} = a_1(y_1)^2 + a_2(y_2)^2 + 2y_1y_2a_{12} \quad (35)$$

$$a_{12} = (1 - k_{12}) \sqrt{a_1a_2} \quad (36)$$

$$b_{\text{mix}} = b_1(y_1)^2 + b_2(y_2)^2 + 2y_1y_2b_{12} \quad (37)$$

$$b_{12} = \frac{(b_1 + b_2)}{2}(1 - \eta_{12}) \quad (38)$$

Donde k_{12} y η_{12} son los parámetros de interacción binaria de la mezcla.

El parámetro k_{12} está asociado con las interacciones intermoleculares entre un par de especies diferentes. El valor de este parámetro raramente es mayor que 0.15. Puede ser también negativo. Cuando esto ocurre significa que existen interacciones químicas, como por ejemplo puentes de hidrógeno. Es cuestionable que al aplicar una aproximación de las propiedades de la mezcla mediante una ecuación de estado se tengan en cuenta los puentes de hidrógeno, debido a que la ecuación de estado cúbica sólo incluye las fuerzas de dispersión entre los componentes de la mezcla y no las fuerzas químicas. También se necesitan una serie de nuevas reglas para el cálculo de a_{mix} y b_{mix} ya que se prevé que en el caso que puedan existir puentes de hidrógeno, la mezcla de los componentes no se distribuya aleatoriamente. η_{12} Normalmente es un valor negativo pequeño y está asociado con el empaquetamiento de los diferentes compuestos.

Con estas reglas de mezcla, se han obtenido las fórmulas analíticas para el coeficiente de fugacidad del soluto ϕ_2 ($i = 2$) o del solvente ϕ_1 ($i = 1$) en la fase supercrítica y luego se ha calculado la solubilidad del sólido en el fluido ajustando k_{12} .

$$\ln \phi_i = \frac{b_i^*}{b_{\text{mix}}} (z_g - 1) - \ln(z_g - B) - \frac{A}{2.828B} \left(\frac{2 \left(\sum_{j=1}^2 y_j a_{ij} \right)}{a_{\text{mix}}} - \frac{b_i^*}{b_{\text{mix}}} \right) \ln \left(\frac{z_g + 2.414B}{z_g - 0.414B} \right) \quad (39)$$

$$A = \frac{a_{\text{mix}} P}{R^2 T^2} \quad (40)$$

$$B = \frac{b_{\text{mix}} P}{RT} \quad (41)$$

$$b_i^* = 2 \left(\sum_{j=1}^2 y_j a_{ij} \right) - b_{\text{mix}} \quad (42)$$

Para calcular la solubilidad de un sólido en el CO₂ supercrítico, se necesita saber los parámetros de la mezcla (η_{12} , k_{12}).

Muchas veces es más ventajoso hacer los valores de η_{12} igual a cero (Mc Hugh et al., 1994). Si η_{12} se iguala a cero, la regla de mezcla para b_{mix} se reduce a una simple media o suma en fracciones molares, b_i^* pasa a valer lo mismo que b_i , y la ecuación para el coeficiente de fugacidad del componente i se reduce a la expresión original dada por Peng-Robinson (1972).

El parámetro k_{12} (que depende de la temperatura) se determina a partir del ajuste de los datos experimentales. Esto es importante porque permite predecir la solubilidad de manera que se hacen un mínimo de experimentos para determinar el coeficiente de interacción k_{12} a una temperatura, y luego se usa este parámetro k_{12} para determinar la solubilidad a otras presiones a temperatura constante.

Deiters y Schneider, (1976) recomiendan usar ambos parámetros cuando los cálculos son para comportamientos a altas presiones con la ecuación de estado de Redlich-Kwong. Estos autores argumentan la necesidad de la utilización de dos parámetros basándose en que la mezcla de componentes difiere considerablemente en la estructura molecular, tamaño y tensión intermolecular. Los resultados de sus estudios indican que una ecuación de estado cúbica con dos parámetros fijados puede modelizar el equilibrio de fases a alta presión en la región crítica. Resultados similares se obtienen con la ecuación de Peng-Robinson al ser también una ecuación de estado cúbica.

1. 2. 2. 1. 2. Método de ajuste

En esta parte, se ha intentado minimizar la desviación cuadrada de la solubilidad calculada con respecto a la solubilidad experimental expresada como DARM (desviación absoluta relativa media). El DARM depende sólo del parámetro k_{12} el cual se puede ajustar cambiando cada vez el valor de k_{12} en los datos de entrada hasta llegar al valor de k_{12} que permite tener un valor de la solubilidad calculada que da un DARM mínimo.

En la figura. 20. se presenta el algoritmo usado para calcular la solubilidad del sólido en el fluido y en el anexo (A. 2. 2) se presenta el programa de cálculo.

La solubilidad del sólido en la fase fluida se calcula gracias a la Regula Falsi iniciando los cálculos con el cociente de la presión de la sublimación del sólido por la presión total (solubilidad ideal). El cálculo del coeficiente de fugacidad se realiza gracias a la subrutina PHIPR en la cual, primero se calcula los covolúmenes (b) y los coeficientes de interacción (a) de los componentes puros, luego se usa las reglas de mezcla del fluido único de van der Waals para calcular el covolumen (b_{mix}) y el coeficiente de interacción de la mezcla (a_{mix}). Una vez tenemos a_{mix} y b_{mix} , se pasa primero a calcular el coeficiente de compresibilidad de la mezcla a partir de la resolución de la ecuación de Peng-Robinson (1972) en su forma polinomial en z usando una solución trigonométrica, y luego a calcular el coeficiente de fugacidad del soluto en la fase supercrítica.

La ecuación de Peng-Robinson en su forma polinómica en z es:

$$z^3 - (1 - b_{mix}) z^2 + (a_{mix} - 3(b_{mix})^2 - 2b_{mix}) z - (a_{mix} b_{mix} - (b_{mix})^2 - (b_{mix})^2) = 0 \quad (43)$$

La resolución da tres raíces y el mayor valor de ellas corresponde al factor de compresibilidad del fluido en la fase gas.

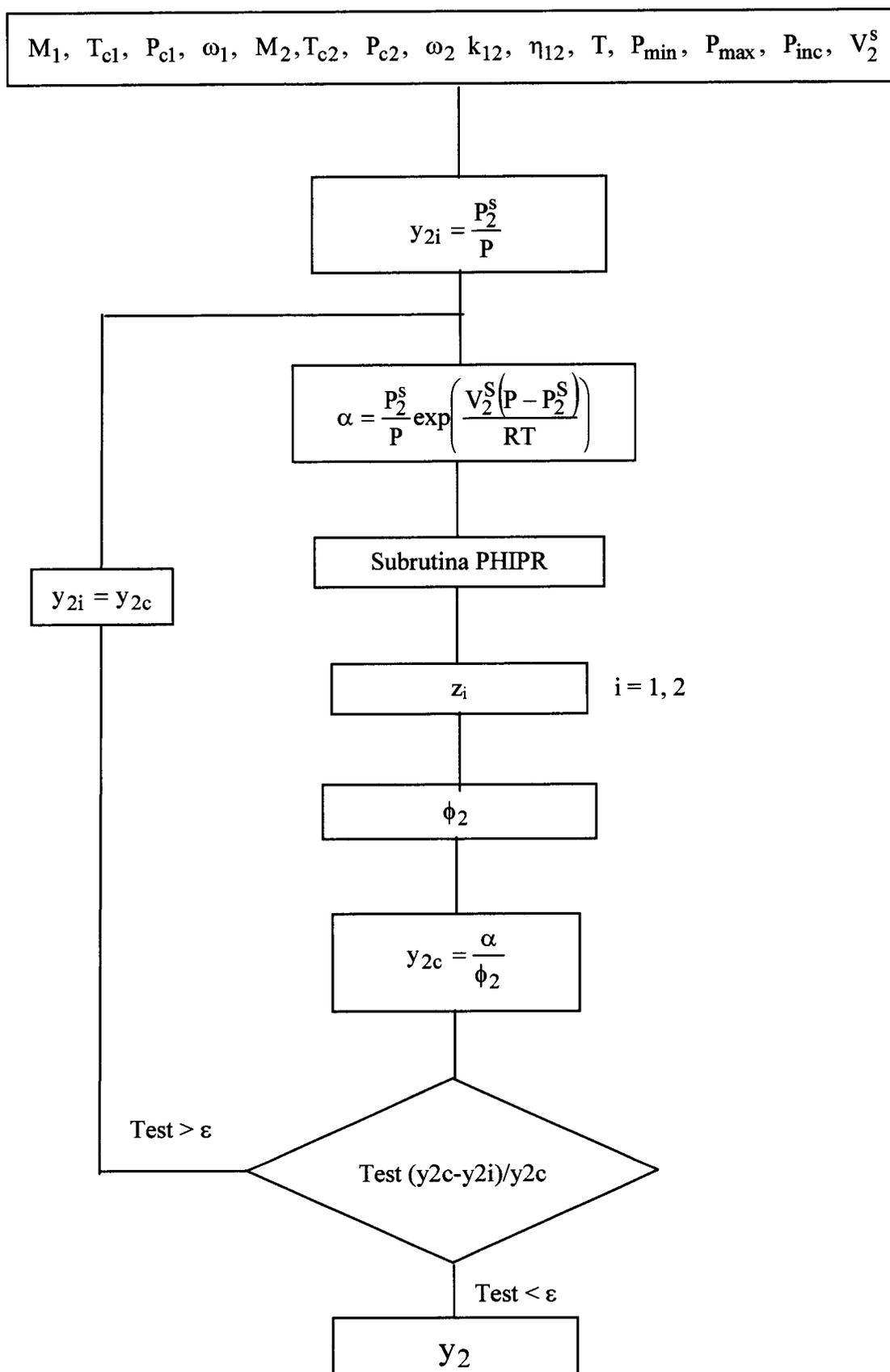


Figura. 20. Algoritmo para calcular la solubilidad del sólido usando la ecuación de estado de Peng-Robinson.

1. 2. 2. 2. Solubilidad de un líquido en el CO₂ supercrítico.

1. 2. 2. 2. 1. Modelo matemático.

En esta parte se trata de determinar la solubilidad de un líquido en el CO₂ supercrítico, se considera el CO₂ supercrítico como el solvente "1" y el líquido como el soluto "2" y se considera el equilibrio entre la fase líquida formada por el líquido y el CO₂ y la fase supercrítica formada por el CO₂ y el soluto.

La fugacidad del soluto en la fase líquida tiene como expresión.

$$f_2^L = x_2 \phi_2^L P \quad (44)$$

La igualdad de la ecuación (44) y la ecuación (3) nos permite tener la fórmula

$$x_2 \phi_2^L = y_2 \phi_2 \quad (45)$$

Donde ϕ_2^L es el coeficiente de fugacidad del soluto en la fase líquida.

Las fórmulas de ϕ_2 y de ϕ_1 ya están dadas en la ecuación (39), mientras que para calcular ϕ_2^L y ϕ_1^L , se ha hecho el mismo cálculo y las mismas ecuaciones (ecuación de estado de Peng-Robinson junto con las reglas de mezcla del fluido único de van der Waals) que se han hecho en el cálculo de ϕ_2 o ϕ_1 . Esto ha permitido obtener la fórmula de ϕ_2^L ($i=2$) y ϕ_1^L ($i=1$)

$$\ln \phi_i^L = \frac{b_i^*}{b_{\text{mix}}} (z_L - 1) - \ln(z_L - B) - \frac{A}{2.828B} \left(\frac{2 \left(\sum_{j=1}^2 y_j a_{ij} \right)}{a_{\text{mix}}} - \frac{b_i^*}{b_{\text{mix}}} \right) \ln \left(\frac{z_L + 2.414B}{z_L - 0.414B} \right) \quad (46)$$

1. 2. 2. 2. Método de ajuste

En esta parte también se ha intentado minimizar la desviación cuadrática (DARM) de la solubilidad calculada con respecto a la solubilidad experimental cambiando cada vez el valor de k_{12} en los datos de entrada hasta llegar al valor de k_{12} que permite tener un valor de la solubilidad calculada que da un DARM mínimo.

En la figura. 21. se presenta el algoritmo usado para calcular la solubilidad del líquido en el fluido y en el anexo (A. 2. 3) se presenta el programa de cálculo.

En este algoritmo, se intenta determinar la solubilidad del soluto en la fase gas y en la fase líquida a partir de los coeficientes de reparto vapor líquido K_1 y K_2 . Primero se da valores de iniciación para los coeficientes K_1 y K_2 , luego se usan estos valores para determinar la composición de la fase líquida y la fase vapor. El coeficiente de fugacidad del soluto en la fase líquida, el coeficiente de fugacidad del solvente en la fase líquida, el coeficiente de fugacidad del soluto en la fase vapor y el coeficiente de fugacidad del solvente en la fase vapor se calculan gracias a la subrutina PHIPR en la cual se hace un cálculo similar al caso anterior (el caso de la solubilidad del sólido en el CO_2). La única diferencia es que cuando se hace la resolución de la ecuación de Peng-Robinson en su forma polinómica en z , el valor mayor se coge como el factor de compresibilidad de la fase vapor y el valor menor se coge como el factor de compresibilidad de la fase líquida. También el test en este caso consiste en que Q_1 (o Q_2) sean muy cercanos a la unidad.

Los coeficientes de reparto K_1 y K_2 tienen como expresiones:

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} \quad (47)$$

$$K_2 = \frac{y_2}{x_2} = \frac{1 - y_1}{1 - x_1} \quad (48)$$

Las ecuaciones (47) y (48) permiten obtener las composiciones de la fase vapor y la fase líquida en función de K_1 y K_2 .

$$x_2 = \frac{1 - K_1}{K_2 - K_1}$$

$$y_2 = K_2 x_2$$

Los Q_1 y Q_2 tienen como expresiones:

$$Q_1 = \frac{x_1 \phi_1^L}{y_1 \phi_1}$$

$$Q_2 = \frac{x_2 \phi_2^L}{y_2 \phi_2}$$

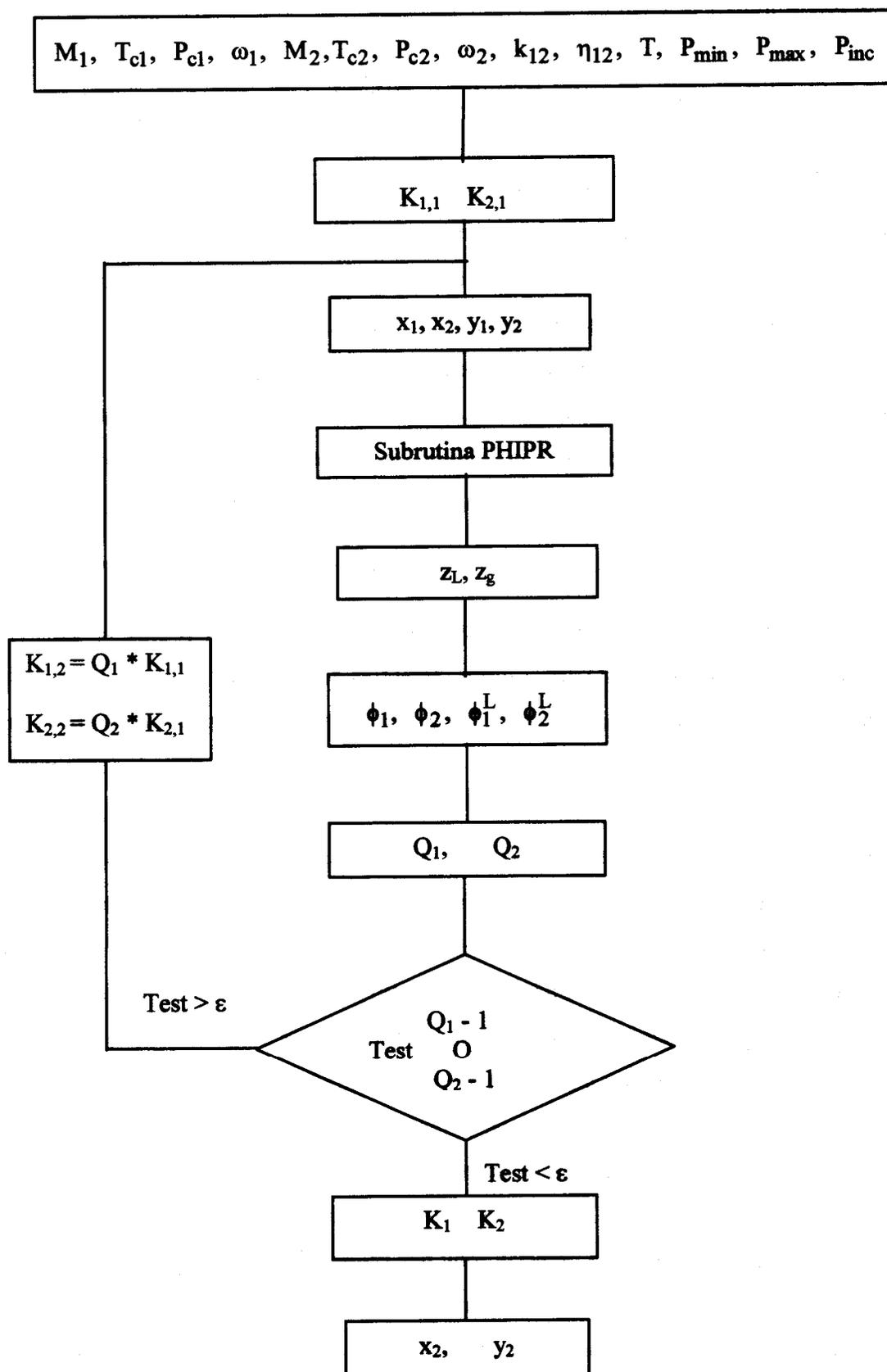


Figura. 20. Algoritmo para calcular la solubilidad del sólido usando la ecuación de estado de Peng-Robinson.

1. 3. Resultados y discusión.

En la tabla (14) se resumen todos los solutos modelados en este estudio junto con sus propiedades de saturación. Primero, se ha enfocado la atención sobre el α y β naftol porque se dispone de datos experimentales en la literatura. Luego, se discutieron los resultados obtenidos con otros sólidos orgánicos.

Se han hecho 15 pruebas (9 con β -naftol y 6 con α -naftol), las solubilidades encontradas se acercan mucho a los valores encontrados por Tan et al., (1987). Esto permite evaluar la fiabilidad del método experimental utilizado.

En la tabla (15) se presenta una comparación entre las solubilidades experimentales, las solubilidades obtenidas a partir de la correlación de Tan et al., (1987) y las solubilidades obtenidas a partir de nuestra correlación. Tan et al., (1987) emplearon la ecuación empírica de Chrastil (Chrastil, 1982), $C^* = \rho^* k \exp\left(\frac{a}{T} + b\right)$: donde C^* es la solubilidad en masa/volumen dividida por la densidad reducida del fluido, ρ^* es la densidad reducida y a , b y k son constantes a justar. Mientras que en nuestra correlación, se ha utilizado la ecuación de estado de Peng-Robinson junto con las reglas del fluido único de van der Waals (k_{12}) de manera que se han ajustado los valores experimentales cambiando el valor del parámetro k_{12} .

Para el caso de β -naftol, nuestra correlación ha dado un valor del DARM menor que el DARM obtenido con la correlación de Tan et al., (1987). Esto es importante porque en nuestra correlación se tiene sólo un parámetro a ajustar (k_{12}), mientras que en la correlación de Tan et al., (1987) hay tres parámetros a ajustar (a , b , k). Para el caso de α -naftol, a $T = 308$ K, las solubilidades obtenidas a partir de la correlación de Tan et al., (1987) dan menos error que las solubilidades encontradas con nuestra correlación, en cambio a $T = 318$ K, nuestra correlación es mejor. A presiones más altas ($P > 120$ bar), nuestra correlación da valores que se acercan mucho a los valores experimentales, esto es porque a estas presiones, se está lejos de la presión crítica del CO_2 . En cambio, cuando se está a presiones que no están muy por encima de la presión crítica de CO_2 , el error se devuelve mayor para ambas correlaciones (Tan-Weng correlación y nuestra correlación). La correlación de Tan et al., (1987) y nuestra correlación dan valores con poco error cuando se utilizan a bajas temperaturas, en cambio, en el caso de temperaturas altas (55°C), el error es mucho más apreciable.

Tabla. 15. Comparación de las solubilidades de α y β -naftol medidas y correlacionadas mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson y la ecuación empírica de Chrastil (Chrastil, 1982).

α-Naftol							
T, K	P, MPa	Solubilidad en fracción molar ($\times 10^4$)			DARM ^a	DARM ^b	k_{12}
		Exptl	Tan-Weng	PR EoS			
308	10.6	8.91*	8.14	5.8	5.1%	14.5%	0.077
	12.2	10.4	9.79	8.6			
	13.2	11.4*	10.7	10.4			
	14.2	12.1	11.6	12.1			
	15.2	12.6	12.2	13.8			
	16.2	13.3*	12.9	15.5			
318	10.9	6.9*	5.2	3.8	22.8%	19.2%	0.061
	12.0	9.8	7.4	6.7			
	13.2	11.6*	9.6	10.4			
	14.2	13.5	10.8	13.6			
	15.2	15.7*	11.5	17.0			
β-Naftol							
T, K	P, MPa	Solubilidad en fracción molar ($\times 10^4$)			DARM ^a	DARM ^b	k_{12}
		Exptl	Tan-Weng	PR EoS			
308	10.6	3.3*	3.0	2.4	11.8%	9.76%	0.097
	11.7	3.8	3.4	3.2			
	13.2	4.2	4.0	4.3			
	14.2	4.8	4.3	5.0			
	15.2	5.8*	4.6	5.8			
318	9.9	1.4*	0.9	0.6	24.7%	25.7%	0.075
	10.9	2.9	2.1	1.6			
	12.0	3.9	3.0	2.9			
	13.2	4.8*	4.0	4.5			
	14.2	5.6	4.6	5.9			
	15.2	6.4*	4.9	7.3			
328	10.2	0.8	0.3	0.4	46.3%	36.8%	0.034
	11.1	2.2*	0.8	1.0			
	12.0	2.8	1.7	2.0			
	13.2	5.1*	3.1	4.3			
	15.2	7.3*	5.1	9.7			

Exptl. Valores a partir de Tan-Weng, 1987. Los valores con asterisco se han comprobado experimentalmente. ^a Desviación relativa a Teng-Weng, 1987 correlación.

^b Desviación relativa a PR-EdE con k_{12} ajustado para cada temperatura.

Si se emplea la ecuación de estado de Boublik-Mansoori (esfera rígida de van der Waals) con el valor promedio de la energía a_{12} . Se obtienen los valores de la solubilidad que se muestran en la tabla (16).

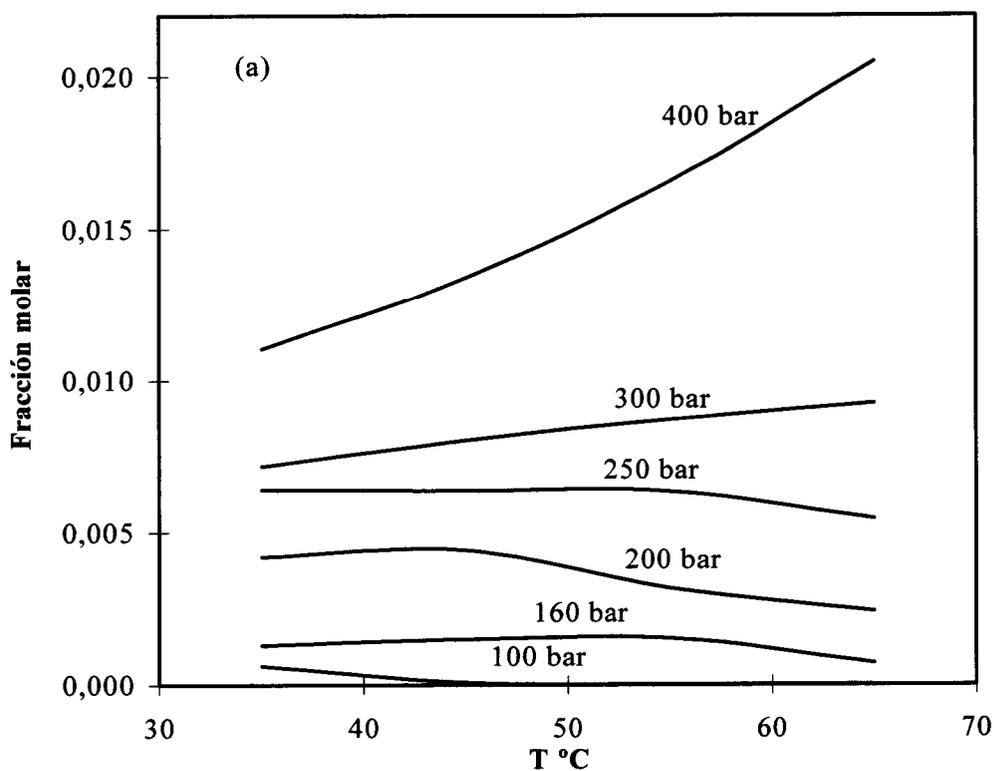
Tabla. 16. Comparación de las solubilidades de α y β -naftol medidas y correlacionadas mediante la ecuación de estado de Boublik-Mansoori.

α-Naftol					
T, K	P, MPa	Solubilidad en fracción molar ($\times 10^4$)		a_{12} (Pa.m ⁶ /mol ²)	DARM (%)
		Exptl	BM-EoS		
308	12.2	10.4	7.8	0.67	20.6
	13.2	11.4	12.1		
	14.2	12.1	13.4		
	16.2	13.3	18.9		
318	12.0	9.82	5.69	0.70	19.5
	13.2	11.6	8.78		
	14.2	13.5	12.1		
	15.2	15.7	15.9		
β-Naftol					
T, K	P, MPa	Solubilidad en fracción molar ($\times 10^4$)		a_{12} (Pa.m ⁶ /mol ²)	DARM (%)
		Exptl	Tan-Weng		
308	11.7	3.76	2.91	0.68	11.7
	13.2	4.23	4.51		
	15.2	5.76	6.08		
318	12.0	3.95	2.18	0.71	16.2
	13.2	4.86	3.38		
	14.2	5.58	4.68		
	15.2	6.38	6.15		
328	12.0	2.82	1.03	0.78	37.2
	13.2	5.06	2.74		
	15.2	7.35	7.35		

Las solubilidades calculadas dan un error pequeño sobre todo cuando se trata de presiones altas ($> 120\text{bar}$) y de temperaturas bajas ($< 55^\circ\text{C}$). Una de las características más importantes de esta ecuación de estado es que predice bien el carácter retrógrado de los naftoles como se observa en la figura 21. Esto tiene importancia porque permite seleccionar las condiciones adecuadas para un proceso. Este anomalía ha sido observada por muchos autores (Madras et al., 1994; Tan et al., 1987; Ebeling et al., 1984; Brunner, 1978) y se explica con dos efectos:

- El poder solvatante del medio aumenta al aumentar la densidad.
- La tensión de vapor del soluto aumenta de manera exponencial con la temperatura.

Cuando estamos más allá de la temperatura crítica del solvente y a presión baja, la densidad disminuye de una manera rápida con el aumento de la temperatura. Esto permite que el factor de disminución de densidad sea dominante sobre el factor del aumento de la tensión del vapor y permite la aparición del efecto retrógrado. En cambio, si estamos a presión alta, la densidad no se disminuye apreciablemente con la temperatura y esto permite que el aumento de la tensión de vapor sea dominante.



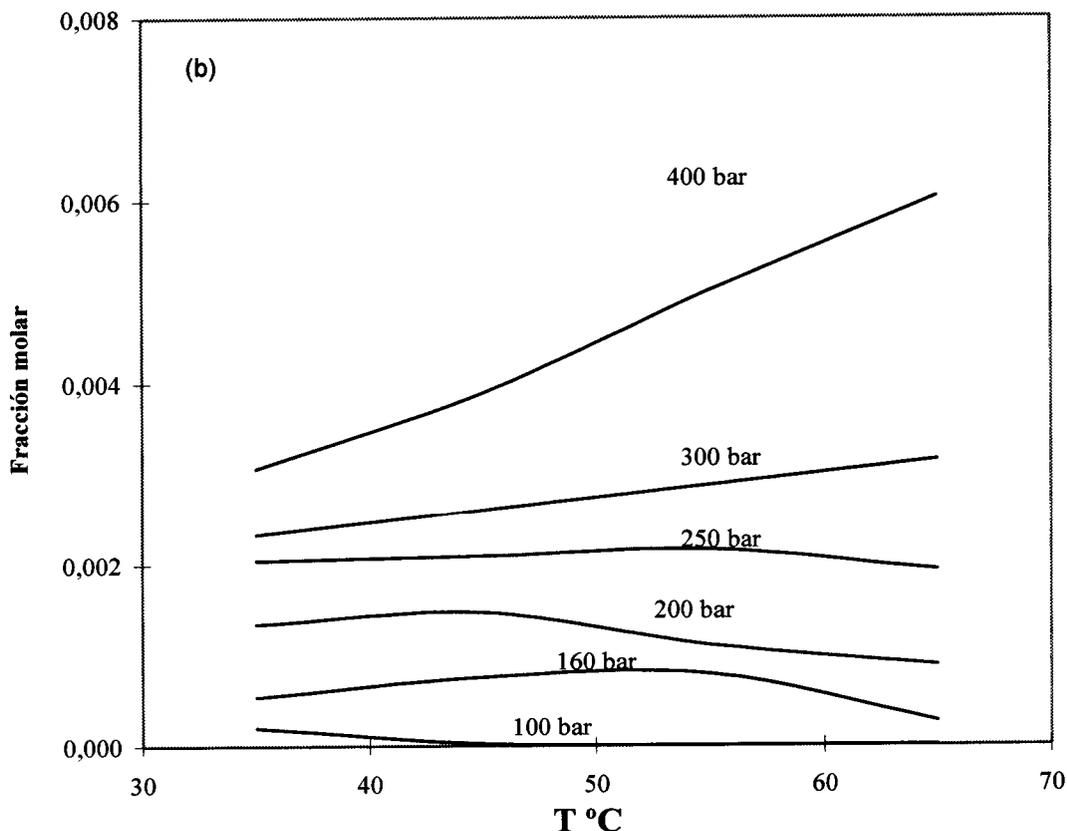


Figura. 21. El efecto calculado de la temperatura sobre las solubilidades a presión constante: (a) α -naftol; (b) β -naftol.

El parámetro k_{12} (tabla 15) varía mucho con la temperatura de un isómero a otro (el cambio mínimo es 23% y el cambio máximo es 185%), en cambio, los valores de a_{12} de la tabla 16 varían muy poco con la temperatura de un isómero a otro (máximo 6%, mínimo 1.5%) de forma que un único valor de a_{12} puede en principio emplearse para el cálculo de la solubilidad de una serie de sólidos orgánicos en CO_2 supercrítico. Para tener un valor medio para el parámetro a_{12} , se ha pensado determinar este parámetro para un grupo de sólidos a diferentes condiciones de presión y temperatura a partir del ajuste de sus datos experimentales. Una vez se tiene el parámetro a_{12} promedio, se ha ensayado la capacidad del modelo para predecir la solubilidad empleando el a_{12} medio. En la tabla 17 se muestran los valores de a_{12} para cada soluto a partir del ajuste de sus datos experimentales. En la tabla 18 se presentan las referencias de donde se han obtenido los datos experimentales de la solubilidad de los sólidos usados en este estudio.

Tabla. 17. Valores de a_{12} ($\text{Pa m}^{-6} \text{mol}^{-2}$) más adecuados para correlacionar solubilidades de sólidos en CO_2 supercrítico.

Sólido	T, K	P, MPa	$y_{\text{cal}} \cdot 10^4$	$y_{\text{exp}} \cdot 10^4$	a_{12}	DARM%
Hexa Me Bz	308	14.0	13.7	13.7	0.54	13.0
		21.0	17.4	15.4		
		28.0	19.9	15.8		
O-HBA	318	13.0	1.49	2.27	0.65	19.5
		15.0	2.54	3.05		
		17.0	3.56	3.59		
		20.0	3.46	4.32		
	328	15.0	2.13	3.24	0.67	18.3
		17.0	3.92	4.35		
20.0		6.23	5.62			
P-HBA	318	13.0	$9.09 \cdot 10^{-3}$	$1.37 \cdot 10^{-2}$	0.65	17.9
		15.0	$1.54 \cdot 10^{-2}$	$1.84 \cdot 10^{-2}$		
		17.0	$2.16 \cdot 10^{-2}$	$2.24 \cdot 10^{-2}$		
		20.0	$3.31 \cdot 10^{-2}$	$2.80 \cdot 10^{-2}$		
	328	15.0	$1.34 \cdot 10^{-2}$	$1.89 \cdot 10^{-2}$	0.69	15.8
		17.0	$2.50 \cdot 10^{-2}$	$2.78 \cdot 10^{-2}$		
20.0		$4.00 \cdot 10^{-2}$	$3.72 \cdot 10^{-2}$			
AB	318	16.0	17.6	23.7	0.68	16.2
		20.0	32.0	31.8		
		24.0	41.4	42.1		
		28.0	59.8	43.8		
	328	16.0	15.4	22.7	0.71	11.9
		20.0	36.9	38.6		
24.0		63.8	51.6			
28.0		88.1	73.4			

Tabla. 17. Valores de a_{12} ($\text{Pa m}^{-6} \text{mol}^{-2}$) más adecuados para correlacionar solubilidades de sólidos en CO_2 supercrítico (cont).

Sólido	T, K	P, MPa	$y_{\text{cal}} \cdot 10^4$	$y_{\text{exp}} \cdot 10^4$	a_{12}	DARM%
2-6 DMN	308	15.0	31.3	29.6	0.57	24.2
		19.0	46.0	38.3		
		24.0	58.9	40.1		
	318	15.0	26.9	39.4	0.59	25.1
		19.0	52.9	50.9		
		24.0	87.5	62.7		
	328	15.0	19.8	43.1	0.60	30.8
		19.0	60.6	61.5		
		24.0	109.6	79.9		
2-3 DMN	308	15.0	40.4	44.0	0.59	18.9
		19.0	60.8	54.1		
		24.0	79.3	58.2		
	318	15.0	27.2	47.9	0.59	24.3
		20.0	63.4	63.7		
		24.0	88.8	68.8		
	328	15.0	19.6	44.5	0.60	33.2
		20.0	59.8	71.4		
		24.0	107.8	84.7		
Fluoreno	308	14.0	12.5	14.8	0.63	17.5
		20.0	26.4	18.6		
Pireno	308	12.0	0.58	1.19	0.77	29.3
		14.0	1.12	1.34		
		20.0	2.53	2.10		

Tabla. 17. Valores de a_{12} ($\text{Pa m}^{-6} \text{mol}^{-2}$) más adecuados para correlacionar solubilidades de sólidos en CO_2 supercrítico (final).

Sólido	T, K	P, MPa	$y_{\text{cal}} \cdot 10^4$	$y_{\text{exp}} \cdot 10^4$	a_{12}	DARM%
Fenol	308	11.0	108	128	0.45	9.1
		12.0	108	139		
		13.0	145	148		
		14.0	150	150		
		15.0	167	158		
		16.0	181	160		
Fenantreno	308	14.0	7.16	9.22	0.69	35.5
		24.0	18.1	12.2		
	318	16.0	8.72	14.0	0.72	22.3
		20.0	18.0	17.0		
		24.0	26.3	22.3		
	328	20.0	13.7	21.4	0.73	21.8
		24.0	25.7	27.9		
		28.0	38.8	31.9		
Antraceno	308	14.0	0.31	0.51	0.62	23.0
		28.0	0.87	0.69		
Naftaleno	308	14.0	103.9	145.7	0.47	15.7
		16.0	131.0	156.7		
		19.0	154.0	168.5		
		22.0	166.0	183.0		
	328	16.0	143.0	319.8	0.52	29.5
		20.0	271.0	410.3		
		23.0	378.0	458.6		
		25.0	440.0	496.9		

Tabla. 18. Referencias y condiciones de los datos experimentales de la solubilidad en CO₂ de los sólidos utilizados en este estudio.

Sólidos	T(K)	P(bar)	Referencia
α -naftol	308, 318, 328	91 - 170	Tan et al., 1987
β -naftol	308, 318, 328	91 - 170	Tan et al., 1987
HexaMeBz	303, 323, 343	70-480	Johnston et al., 1982
O-HBA	318, 328	101-202	Gurdial et al., 1991.; Lucien et al., 1996.
P-HBA	318, 328	101 - 202	Lucien et al., 1996.
AB	318 - 328	120 - 280	Kurnik et al., 1981
2-3 DMN	308, 318, 328	99 - 280	Kurnik et al., 1981
2-6 DMN	308, 318, 328	99 - 280	Kurnik et al., 1981
Fluoreno	308	83 - 414	Johnston et al., 1982
Pireno	308	83 - 483	Johnston et al., 1982
Fenol	308	78 - 246	Van Leer et al., 1980.
Fenantreno	303, 318, 328	120 - 280	Kurnik et al., 1981; Johnston et al., 1982
Antraceno	303, 343	104 - 414	Johnston et al., 1982
Naftaleno	308, 328	85 - 250	McHugh et al., 1980; Tsekhanskaya, 1964.

Para los 14 componentes, se ha determinado la solubilidad en el CO₂ supercrítico usando la ecuación de estado de Peng-Robinson y la ecuación de estado de Boublik Mansoori, y se ha comprobado que las conclusiones que se han sacado para el caso del α y β -naftol son casi aplicables para el caso de los restos sólidos policíclicos, de manera que se ha observado que el parámetro de energía (a_{12}) se queda constante (35%) para 12 componentes de los 14 componentes examinados (ver tabla. 17).

Para verificar la capacidad predictiva de la ecuación de estado de Boublik Mansoori, se ha calculado la solubilidad para 9 componentes (los componentes que tienen una solubilidad debajo de 10^{-3} fracción molar) usando el valor medio del parámetro de

energía $(a_{12})_{med}$. Los resultados de este cálculo se muestran en la figura 22 en donde se presenta la variación de la solubilidad experimental en función de la solubilidad calculada. Según esta figura, se observa que la mayoría de los puntos caen sobre la línea diagonal y que el DARM (desviación absoluta relativa media) es del orden de 40% cuando se usa el valor medio del parámetro de energía a_{12} ($a_{12} = 0.675 \text{ Pa m}^{-6} \text{ mol}^{-2}$), este es importante porque se ha observado que un valor común del parámetro de energía a_{12} permite estimar satisfactoriamente la solubilidad de un grupo de sólidos en el CO_2 supercrítico.

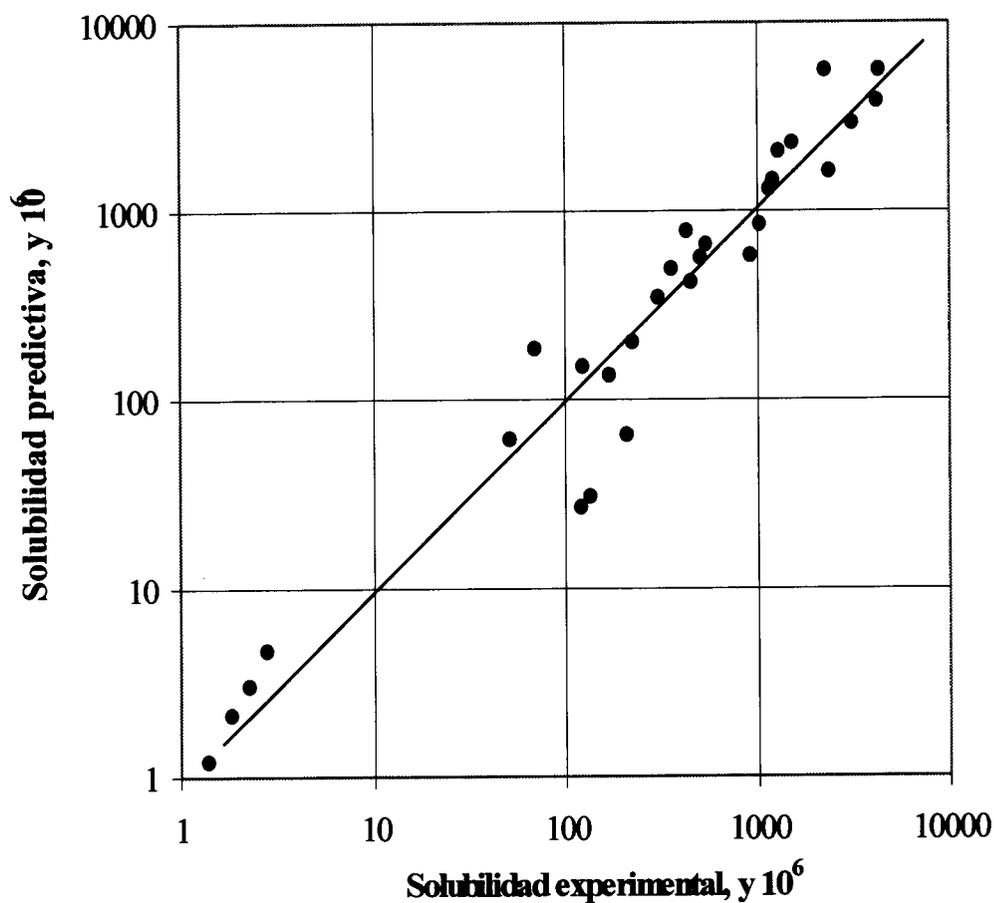
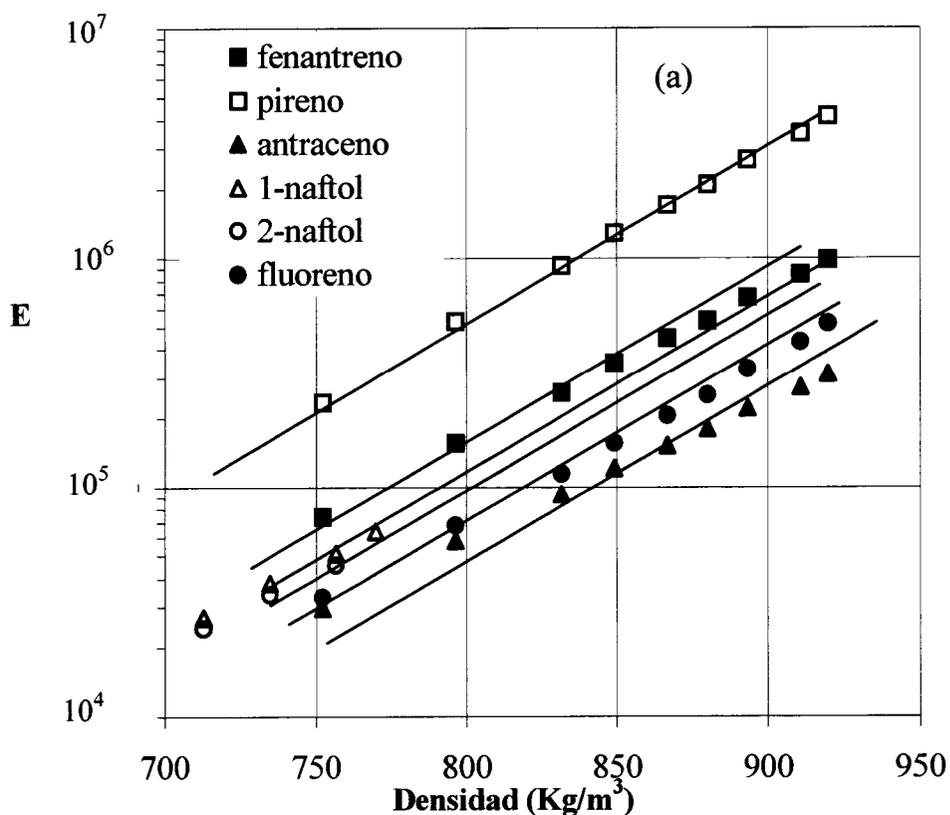


Figura. 22. Comparación entre las solubilidades experimentales y las solubilidades predictivas para una serie de sólidos usando el valor medio de a_{12} ($(a_{12})_{med} = 0.68 \text{ Pa m}^{-6} \text{ mol}^{-2}$) con la ecuación de estado de BM.

Las solubilidades de sólidos en fluidos supercríticos pueden ser estimadas a partir de un cálculo adecuado del factor de aumento de la solubilidad (E) en función de la densidad del fluido. Johnston et al. (1981) han explicado que un gráfico empírico del factor del aumento de la solubilidad en función de la densidad en una escala tipo semi-logarítmica puede correlacionar satisfactoriamente los datos de la solubilidad. En la figura 23 se comprueba el comportamiento de la variación del factor del aumento de solubilidad en función de la densidad para el caso de los sólidos de estudio calculado usando el valor de a_{12} extraído a partir del ajuste de los datos experimentales (figura 23 a), y calculado usando el valor de a_{12} medio (figura 23b). Según esta curva, se observa que todas las líneas son aproximadamente paralelas cuando E está en el rango de $10^4 - 10^6$. El conocimiento de una de las líneas para un soluto dado nos permite sacar el valor de la energía de interacción a_{12} y luego deducir la solubilidad. Para el caso de nuestros sólidos, se ha intentado dar también una presentación del factor de aumento de la solubilidad (E) en función de $(1/T)$ como se ha dado por Prausnitz et al., (1986) en el caso de la solubilidad del oxígeno sólido en el hidrógeno denso, pero no se ha obtenido una buena correlación.



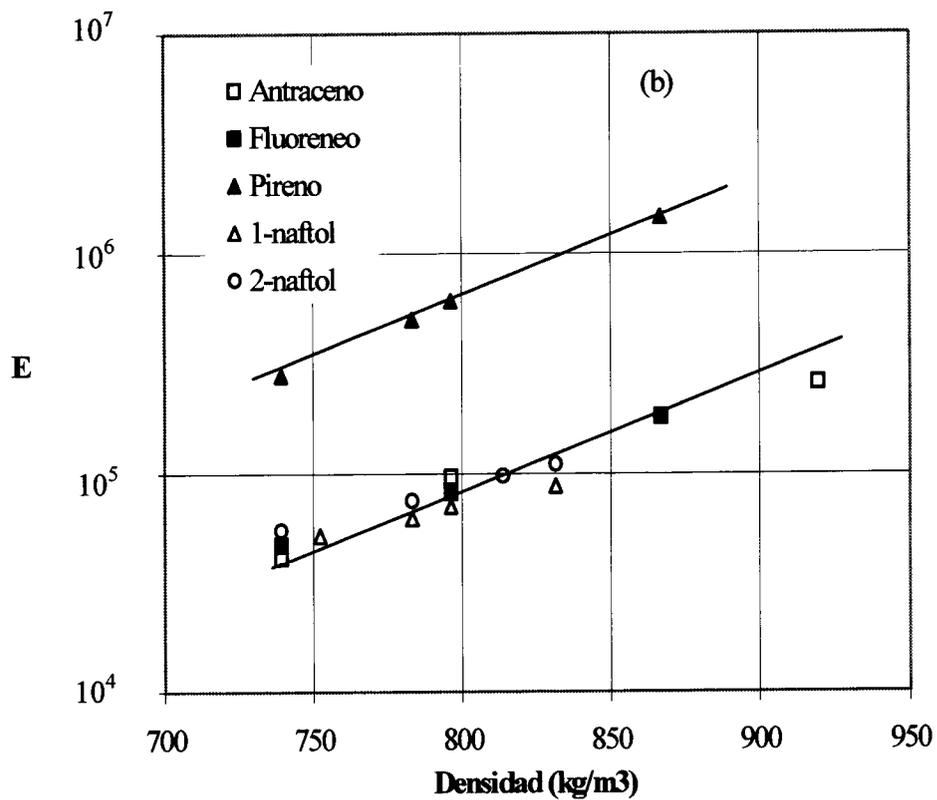


Figura. 23. a) La estimación del factor del aumento de solubilidad usando el parámetro a_{12} de cada sólido. Los puntos son puntos experimentales y las líneas continuas muestran una pendiente constante. b) El factor del aumento de solubilidad observado muestra una pendiente común.

2. Modelización termodinámica de la solubilidad en el caso del CO₂ modificado con cosolvente

2. 1. Introducción

La determinación de la solubilidad es esencial para el estudio de varios fenómenos industriales tales como la extracción, la separación y el diseño de los procesos. En la literatura existen varios modelos para la determinación de la solubilidad de sólidos y de líquidos en los fluidos supercríticos, la mayoría de ellos usan la ecuación de estado (Peng-Robinson; Redlich-Kwong (Smith et al., 1996)) junto con las reglas de mezcla para la determinación del parámetro de interacción a y el covolumen b de la mezcla. La correlación del parámetro de interacción se ha intentado obtener por muchos autores como por ejemplo el caso de Hederer et al., (1976) con la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (Soave et al., 1972; Brunner, 1994). En los últimos 20 años (Vidal, 1978), se ha hecho un gran esfuerzo sobre la utilización de la energía libre de exceso en la determinación de los coeficientes de la ecuación de estado (g^E /EOS modelo). En esta dirección, se ha hecho un importante avance por Michelsen, (1990b); Wong y Sandler, (1992); Boukouvalas et al., (1994); y otros autores (Nikolas et al., 1994; Keshtkar et al., 1997; Zhong et al., 1997; Berro et al., 1996; Filho et al., 1996; Yakoumis et al., 1996).

El punto más importante de este método es que se puede usar la teoría de contribución de grupos tales como NRTL (Renon et al., 1965) o ASOG (Dear et al., 1968) o UNIFAC (Fredenslund et al., 1975) para determinar los coeficientes de actividad del soluto y del solvente en la fase fluida, y luego determinar la energía libre de exceso de la fase fluida en función de la composición. Esto tiene mucha importancia porque el modelo g^E /EOS junto con la teoría de contribución de grupos se hace completamente o casi completamente predictivo (Orbey y Sandler, 1998) como se verá a continuación.

El CO₂ supercrítico es el disolvente preferido porque es medio ambientalmente aceptable, barato, inerte, posee coeficientes de difusión altos, su viscosidad es baja, su presión y temperatura son fácilmente alcanzables con tecnología actual, pero su baja polaridad limita su utilización para extraer compuestos no polares y de polaridad media. Así, se recomienda añadir una cantidad de un compuesto (cosolvente) cuando se trata de la extracción de productos polares o aumentar la velocidad de extracción (Schmitt y

Reid, 1986; Dobbs et al., 1986; Abaroudi et al., 1999). Esto ha permitido el desarrollo de varios trabajos en los que se ha tratado de determinar experimentalmente la solubilidad del soluto en el CO₂ supercrítico modificado (Anitescu y Tavlarides, 1997; Guan et al., 1998; Van Alsten et al., 1993), determinar la solubilidad del soluto en la mezcla y luego correlacionar los datos experimentales usando: una ecuación empírica (Anitescu y Tavlarides, 1999; Sovová et al., 1999), la ecuación de estado de Peng-Robinson o Soave-Redlich-Kwong o esfera rígida de van der Waals junto con las reglas de mezcla del fluido único de van der Waals (Simon et al., 1993; Dobbs et al., 1987), la ecuación de estado singular de Sanchez-Lacombe lattice (West et al., 1998), la teoría de Scatcherd Hildebrand considerando la fase supercrítica como un líquido para calcular el coeficiente de actividad del soluto en la fase líquida formada por el CO₂ y el cosolvente (Gurdial et al., 1993), el modelo dependiente de la densidad local (DDL) (Lemert et al., 1991). En cambio, hay muy pocos trabajos en los que se ha intentado predecir la solubilidad del sólido en el fluido supercrítico modificado. Macnaughton et al., (1994) han empleado la ecuación de estado de Peng-Robinson junto con las reglas de mezcla del fluido único de van der Waals de manera que han sacado k_{12} y k_{13} a partir de la literatura y k_{23} a partir de la constante de Henry del cosolvente en el soluto fundido, esto tiene mucha importancia porque permite predecir la solubilidad a partir de las medidas de las constantes de Henry. Jauberg et al., (1999 a, b) han usado la teoría de contribución de grupos para estimar los diagramas de fases para sistemas binarios, ternarios y cuaternarios formados por CO₂ supercrítico y ácidos.

En lo que sigue, se ha intentado predecir la solubilidad de un sólido en CO₂ supercrítico modificado con un líquido empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson junto con las reglas de mezcla del fluido único de van der Waals de manera que hemos calculado los parámetros de la mezcla (k_{12} , k_{13} , k_{23}) a partir del estudio de los sistemas binarios usando las reglas de mezcla de Wong Sandler (WS) y la combinación lineal de Vidal – Michelson (LCVM) junto con una teoría de contribución de grupos (UNIFAC), luego se ha aplicado el método para recuperar los datos experimentales encontrados por Simon et al., (1993) para la extracción de Naproxeno usando seis tipos de cosolventes.

2. 2. Modelo matemático

En este capítulo, se ha intentado predecir la solubilidad de un sólido en CO₂ supercrítico modificado con un líquido, se considera el CO₂ como el componente "1", el líquido como el cosolvente "2", el sólido como el soluto "3" y se considera el equilibrio entre la fase sólida y la fase supercrítica formada por el CO₂ y el cosolvente.

La solubilidad del sólido en la fase gas tiene como expresión (Prausnitz et. 1997):

$$y_3 = \frac{P_3^{\text{sat}} \phi_3^{\text{sat}} \exp \int_{P_3^{\text{sat}}}^P \frac{v_3^S}{RT} dP}{P \phi_3} \quad (49)$$

Como en el caso anterior, para calcular ϕ_3 hemos usado la ecuación de estado de Peng Robinson junto con las reglas de mezcla del fluido único de van der Waals.

En el caso de una sistema ternario, las ecuaciones (35) (37) (39) (42) se convierten en:

$$a = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 y_i y_j a_{ij} \quad (50 a)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (50 b)$$

$$b = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 y_i y_j b_{ij} \quad (51 a)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_i + b_j)}{2} (1 - \eta_{ij}) \quad (51 b)$$

$$\ln \phi_3 = \frac{b_3^*}{b} (z_g - 1) - \ln(z_g - B) - \frac{A}{2.828B} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^3 y_j a_{3j}}{a} - \frac{b_3^*}{b} \right) \ln \left(\frac{z_g + 2.414B}{z_g - 0.414B} \right) \quad (52)$$

$$b_3^* = 2 \sum_{j=1}^3 y_j b_{3j} - b \quad (53)$$

Para predecir la solubilidad de un sólido en CO₂ supercrítico modificado, se necesita predecir los parámetros de la mezcla ($\eta_{12}, \eta_{13}, \eta_{23}, k_{12}, k_{13}, k_{23}$). Para los parámetros $\eta_{12}, \eta_{13}, \eta_{23}$, se recomienda tomar el valor cero (Vidal, 1978; Mc Hugh et al., 1994), mientras que para los k_{12}, k_{13}, k_{23} se necesita un método para predecir dichos parámetros. En este trabajo se ha intentado predecir estos parámetros a partir del estudio separado de los sistemas binarios que forman el sistema ternario. Se describen a continuación los modelos usados para el estudio de cada sistema binario.

2. 2. 1. Solución binaria CO₂ - soluto.

Primero se intenta predecir la solubilidad del sólido en el CO₂ supercrítico puro usando la ecuación de estado de Peng-Robinson junto con dos tipos de reglas de mezcla: la combinación lineal de las reglas de Vidal y Michelson (LCVM) y las reglas de mezcla de Wong y Sandler (WS), junto con el método de contribución de grupos (UNIFAC) para calcular los coeficientes de actividad del soluto y del solvente en la fase supercrítica. Una vez tenemos la solubilidad predictiva, pasamos a predecir el parámetro de la mezcla (k_{13}) ajustando los datos predictivos usando la ecuación de estado de Peng-Robinson junto con las reglas de mezcla del fluido único de van der Waals. Se describe a continuación las reglas de mezcla LCVM y WS y la fórmula analítica del coeficiente de fugacidad del soluto en la fase supercrítica en cada caso.

Las reglas de mezcla LCVM.

En estas reglas de mezcla, se ha hecho una combinación entre las reglas de mezcla de Vidal y las reglas de Michelson para calcular el parámetro de energía (a) (en forma del parámetro adimensional α) a través del coeficiente λ . Se ha intentado escribir el parámetro de energía de la ecuación de estado (a) de la mezcla en función de la energía libre de exceso.

$$a = \alpha bRT \quad (54)$$

Regla de mezcla de Vidal (Vidal, 1978)

$$\alpha_V = \frac{1}{A_V} \frac{g^E}{RT} + y_1 \alpha_1 + y_3 \alpha_3 \quad (55)$$

Regla de mezcla de Michlson (Michlson, 1990b).

$$\alpha_M = \frac{1}{A_M} \left[\frac{g^E}{RT} + y_1 \ln \left(\frac{b}{b_1} \right) + y_3 \ln \left(\frac{b}{b_3} \right) \right] + y_1 \alpha_1 + y_3 \alpha_3 \quad (56)$$

La combinación de las dos reglas permiten calcular α (Boukouvalas et al., 1994).

$$\alpha = \lambda \alpha_V + (1 - \lambda) \alpha_M \quad (57)$$

$$\alpha = \left(\frac{\lambda}{A_V} + \frac{1 - \lambda}{A_M} \right) \frac{g^E}{RT} + \frac{1 - \lambda}{A_M} \left(y_1 \ln \left(\frac{b}{b_1} \right) + y_3 \ln \left(\frac{b}{b_3} \right) \right) + (y_1 \alpha_1 + y_3 \alpha_3) \quad (58)$$

$$\alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT} \quad (59)$$

Para calcular el covolumen b de la mezcla, se ha hecho una regla de mezcla lineal.

$$b = \sum y_i b_i \quad (i = 1, 3) \quad (60)$$

Con la ecuación de estado de P-R, $\lambda = 0.36$, $A_V = -0.623$ (Vidal, 1978)

$A_M = -0.53$ (Michelson, 1990b)

La ecuación de estado de P-R con estas reglas de mezcla permiten encontrar la formula analítica del coeficiente de actividad del soluto en la fase supercrítica:

$$\ln \phi_3 = \frac{b_3}{b} (z_g - 1) - \ln \frac{P(v - b)}{RT} - \frac{\bar{\alpha}_3}{2\sqrt{2}} \ln \left[\frac{v + (1 + \sqrt{2}) b}{v + (1 - \sqrt{2}) b} \right] \quad (61)$$

$$\bar{\alpha}_3 = \left(\frac{\lambda}{A_V} + \frac{1-\lambda}{A_M} \right) \ln \gamma_3 + \frac{1-\lambda}{A_M} \left(\ln \frac{b}{b_3} + \frac{b_3}{b} - 1 \right) + \alpha_3 \quad (62)$$

γ_3 se calcula a partir del método de contribución de grupos UNIFAC (Fredenslund et al., 1975).

Las reglas de mezcla de Wong-Sandler (WS) 1992.

En estas reglas de mezcla se intenta escribir el coeficiente de interacción (a) y el covolumen (b) de la ecuación de estado de Peng-Robinson de la mezcla en función de la energía libre.

La expansión de la ecuación de Peng-Robinson en forma de la serie de virial permite sacar la relación entre el segundo coeficiente del virial B(T) y los parámetros de la ecuación de estado.

$$B(T) = b - \frac{a}{RT} \quad (63)$$

La mecánica estadística permite sacar la pendiente del segundo coeficiente del virial con la composición.

$$B(T) = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}(T) \quad (64)$$

La igualdad de la ecuación (63) y (64) permite obtener:

$$Q = b - \frac{a}{RT} = (y_1)^2 \left(b_1 - \frac{a_1}{RT} \right) + 2y_1 y_3 \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{13} + (y_3)^2 \left(b_3 - \frac{a_3}{RT} \right) \quad (65)$$

$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{13}$ tiene como expresión:

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{13} = \frac{1}{2} (b_1 + b_3) - \frac{\sqrt{a_1 a_3}}{RT} (1 - s_{13}) \quad (66)$$

Donde s_{13} es el parámetro de interacción binario del segundo coeficiente del virial.

Si se iguala la energía libre de exceso de Helmholtz encontrada a partir de la ecuación de estado a la energía libre de exceso de Helmholtz encontrada a partir del modelo de la solución líquida, encontramos la igualdad.

$$D = \frac{a}{bRT} = \frac{a_{\infty}^E}{CRT} + \frac{y_1 a_1}{b_1 RT} + \frac{y_3 a_3}{b_3 RT} \quad (67)$$

C es una constante. $C = \frac{1}{\sqrt{2}} \ln(\sqrt{2} - 1)$

Las ecuaciones (65) y (67) permiten obtener las fórmulas para a y b de la mezcla en función la energía libre de exceso de Helmholtz.

$$b = \frac{Q}{(1-D)} \quad (68)$$

$$\frac{a}{RT} = Q \frac{D}{(1-D)} \quad (69)$$

La segunda hipótesis de las reglas de mezcla de WS consiste en crear una igualdad entre la energía libre de exceso de Helmholtz y la energía libre de exceso. Esto nos permite sacar la relación entre la energía libre de exceso de Helmholtz y los coeficientes de actividad.

La relación entre la energía libre de exceso de Helmholtz y la energía libre de exceso de Gibbs es:

$$g^E = a^E + Pv^E \quad (70)$$

A presión baja, v^E es baja de manera que la diferencia entre g^E y a^E es pequeña. Esto se traduce con la ecuación:

$$g^E(T, P(\text{bajo})) = a^E(T, P(\text{bajo})) \quad (71)$$

La dependencia de la energía libre de exceso de Helmholtz con la presión es baja.

$$a^E(T, P(\text{bajo})) = a^E(T, P(\text{alto})) \quad (72)$$

Según la ecuación de Gibbs Duhem, se tiene:

$$\frac{g^E}{RT} = y_1 \ln \gamma_1 + y_3 \ln \gamma_3 \quad (73)$$

La ecuación (71, 72, 73) permite obtener la energía libre de exceso de Helmholtz a presión alta en función de los coeficientes de actividad.

$$\frac{a_\infty^E}{RT} = y_1 \ln \gamma_1 + y_3 \ln \gamma_3 \quad (74)$$

Con la ecuación de estado de P-R y con estas reglas de mezcla, finalmente se obtiene la fórmula analítica del coeficiente de fugacidad:

$$\begin{aligned} \ln \phi_3 = & -\ln \left[\frac{P(v-b)}{RT} \right] + \frac{1}{b} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_3} \right) \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) + \\ & \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{a}{bRT} \right) \left[\frac{1}{a} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial n_3} \right) - \frac{1}{b} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_3} \right) \right] \ln \left[\frac{v+b(1-\sqrt{2})}{v+b(1+\sqrt{2})} \right] \end{aligned} \quad (75)$$

Donde:

$$\frac{\partial nb}{\partial n_3} = \frac{1}{(1-D)} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 Q}{\partial n_3} \right) - \frac{Q}{(1-D)^2} \left(1 - \frac{\partial nD}{\partial n_3} \right) \quad (76)$$

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial n_3} \right) = D \frac{\partial nb}{\partial n_3} + b \frac{\partial nD}{\partial n_3} \quad (77)$$

$$\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 Q}{\partial n_3} = 2 \left(y_1 \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{13} + y_3 \left(b_3 - \frac{a_3}{RT} \right) \right) \quad (78)$$

$$\frac{\partial nD}{\partial n_3} = \frac{a_3}{b_3 RT} + \frac{\ln \gamma_3^\infty}{C} \quad (79)$$

γ_1 y γ_3 se calculan usando el método de contribución de grupos (UNIFAC) (Sandler, 1999).

Para que el método de las reglas de mezcla de W-S sea predictivo, se ha dado el valor cero al parámetro de interacción binario del segundo coeficiente de Virial s_{13} como recomiendan Orbey y Sandler (1998). Se puede utilizar el método propuesto por Abbott (Smith et al., 1996) como alternativa para calcular dicho parámetro.

2. 2. 2. Sistema binario CO₂ - cosolvente.

Se han empleado las mismas ecuaciones y las mismas etapas anteriores para calcular el coeficiente de fugacidad del líquido en la fase vapor ϕ_2 y para predecir el parámetro de la mezcla k_{12} , solo que en este caso, se debe tomar en consideración la solubilidad del CO₂ en la fase líquida que depende del volumen molar parcial del CO₂ en la fase líquida, de la constante de Henry del CO₂ en la fase líquida, el coeficiente de fugacidad del CO₂ en la fase vapor (f_1) y de la fracción molar del CO₂ en la fase vapor.

$$y_2 = \frac{(1-x_1)P_2^{\text{sat}}\phi_2^{\text{sat}} \exp\left(\int_{P_2^{\text{sat}}}^P \frac{v_2^L dP}{RT}\right)}{\phi_2 P} \quad (80)$$

$$x_1 = \frac{(1-y_2)\phi_1 P}{H_{1,2} \exp\left(\int_{P_2^{\text{sat}}}^P \frac{v_1^L dP}{RT}\right)} \quad (81)$$

$$\phi_2^{\text{sat}} = 1.$$

Para calcular ϕ_1 , se ha supuesto que la fase vapor está formada de CO₂ puro y se ha aplicado la ecuación dada por McHugh et al., (1994) con $x_2=0$ y $x_1=1$.

$$\ln \phi_1 = (z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{2B\sqrt{2}} \ln\left(\frac{z + \frac{(1+\sqrt{2})B}{z - \frac{(1-\sqrt{2})B}{z}}}{z - \frac{(1-\sqrt{2})B}{z}}\right) \quad (82)$$

z se obtiene a partir de los ceros de la ecuación cúbica:

$$z^3 + (B-1)z^2 + (A-3B^2-2B)z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (83)$$

$$A = \frac{a_1 P}{R^2 T^2} \text{ y } B = \frac{b_1 P}{RT}$$

El volumen molar parcial del CO₂ en la fase líquida se calcula mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson (Recasens et al., 1993).

$$-\frac{\infty}{v_1} = \left. \frac{-\left(\frac{\partial P}{\partial n_1}\right)_{v,T,n_i \neq 1}}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T,n_i}} \right|_{n_1 \approx 0} \quad (84)$$

Donde:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_1}\right)_{v,T,n_i \neq 1, n_1=0} = \frac{RT}{(v_2^L - b_2)} + \frac{b_1 RT}{(v_2^L - b_2)^2} - \frac{a_0}{\left((v_2^L)^2 + 2b_2 v_2 - (b_2)^2\right)} + \frac{2a_2 b_1 (v_2 - b_2)}{\left((v_2^L)^2 + 2b_2 v_2 - (b_2)^2\right)} \quad (85)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T,n_i} = \frac{-RT}{(v_2^L - b_2)^2} + \frac{2a_2 (v_2^L + b_2)}{(v_2^L + 2b_2 v_2^L - (b_2)^2)^2} \quad (86)$$

El cálculo de la constante de Henry del CO₂ en la fase líquida se consigue mediante las siguientes etapas:

Se calcula la fugacidad del CO₂ en la fase líquida a la temperatura T y a la presión de una atmósfera usando la correlación de Prausnitz y Shair (1961).

$$f_1^L (P = 1 \text{ atm}) = (P_{c1}) \exp \left(A_0 + A_1 \left(\frac{T}{T_{c1}} \right)^{-1} + A_2 \left(\frac{T}{T_{c1}} \right) + A_3 \left(\frac{T}{T_{c1}} \right)^2 + A_4 \left(\frac{T}{T_{c1}} \right)^3 \right) \quad (87)$$

Los valores de A₀, A₁, A₂, A₃ están dados por Antunes et al., (1983), una vez obtenida la fugacidad a presión 1 atm, se multiplica por el factor de Poynting para obtener la fugacidad a la temperatura T y a la presión P.

$$f_1^L(P, T) = f_1^L(P = 1.013\text{bar}, T) \exp \left[\frac{v_1^L(P - 1.013)}{RT} \right] \quad (88)$$

Finalmente se calcula la constante de Henry del CO₂ en la fase líquida usando la ecuación:

$$H_1(T, P) = f_1^L(T, P) \gamma_1(T, P) \quad (89)$$

$\gamma_1(T, P)$ es el coeficiente de actividad del CO₂ a dilución infinita y se calcula utilizando la teoría de contribución de grupos (UNIFAC).

2. 2. 3. Sistema binario soluto sólido – cosolvente.

Para estimar la solubilidad del sólido en el líquido, se ha aplicado la teoría del líquido real (Reid et al., 1987).

$$\ln \gamma_3 x_3 = \frac{-\Delta h_f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \quad (90)$$

Como vemos en la expresión citada, se necesita conocer tres parámetros para predecir la solubilidad del sólido en el líquido, la entalpía de fusión del sólido a la temperatura de fusión, la temperatura de fusión y el coeficiente de actividad del soluto.

La temperatura de fusión del soluto se obtiene de la literatura (Yaws, 1999), la entalpía de fusión del soluto también se obtiene de la literatura (Yaws, 1999) o bien utilizando la correlación de Bondi (1967) en la cual se intenta predecir la entropía de fusión a partir de la estructura de la molécula, el coeficiente de actividad del soluto se obtiene empleando la ecuación de Scatchard-Hildebrand o bien utilizando la teoría de contribución de grupos. En este estudio, se ha aplicado la teoría de contribución de grupos (UNIFAC), Así se ha utilizado esta teoría en todos los casos binarios de manera que no ha sido necesario correlacionar ningún dato.

Una vez se predice la solubilidad del sólido en líquido, se pasa a predecir el parámetro de la mezcla k_{23} ajustando los valores predictivos utilizando la ecuación de estado de P-R junto con las reglas de mezcla del fluido único de van der Waals.

En la figura 24 se presenta un resumen de todas las etapas de cálculo

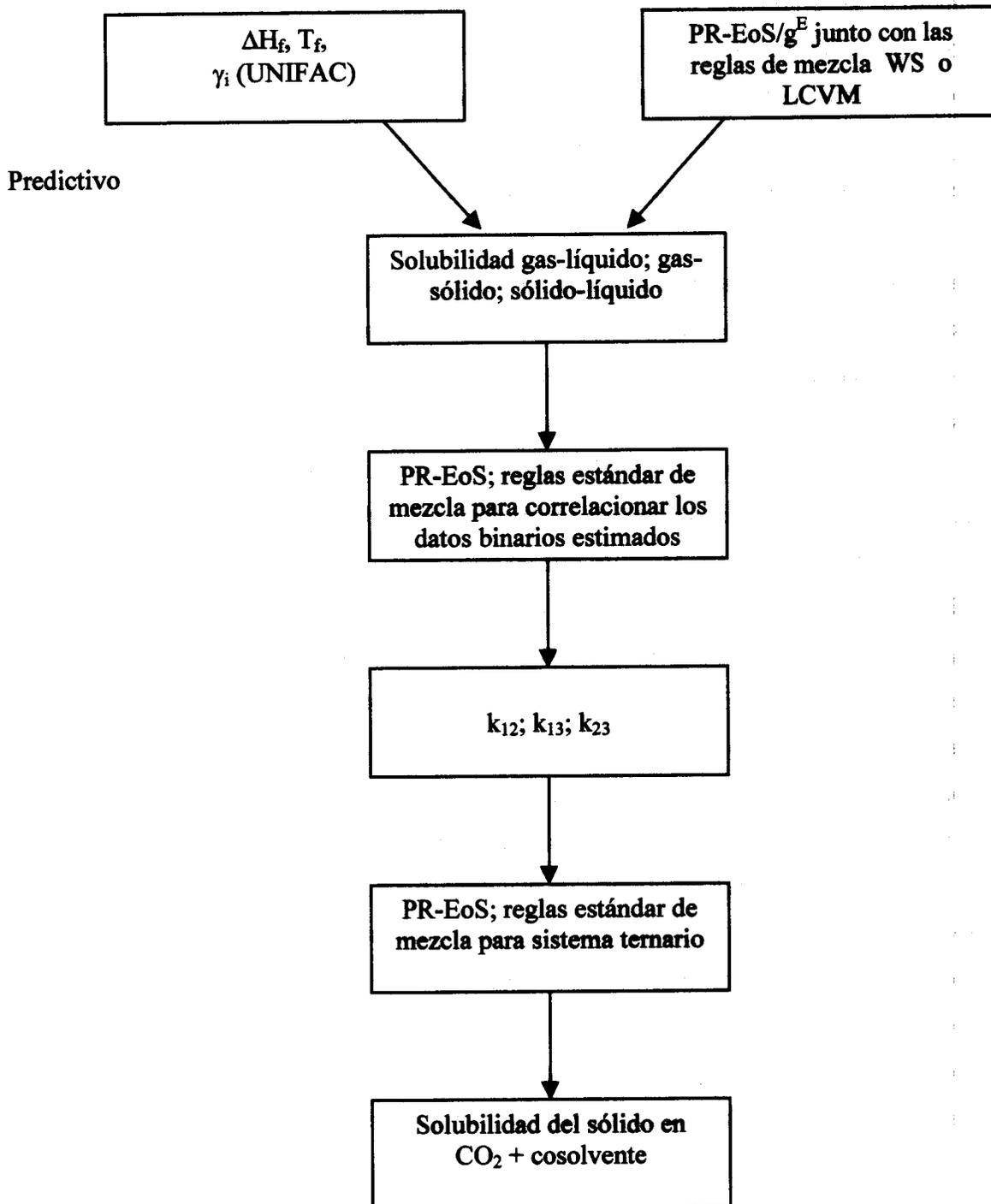
Solubilidad del soluto en CO₂ + cosolvente

Figure 24. Esquema de las etapas seguidas para predecir la solubilidad de un sólido en el CO₂ supercrítico modificado con un líquido.

2. 3. Resultados y discusión.

En la tabla (19) se presentan las referencias de donde se han obtenido los datos experimentales de la solubilidad. Se ha intentado predecir la solubilidad del β -naftol en el CO_2 supercrítico modificado con el tolueno en dos porcentajes en peso (6% y 10%) y luego se han intentado justificar los datos publicados por Simon et al., (1993) para la extracción del Naproxeno usando CO_2 supercrítico modificado con 6 diferentes tipos de cosolventes (acetona, etanol, acetato de etilo, 1-propanol, 2-propanol, metanol).

En la figura (24 a) se presenta una comparación entre los datos experimentales de la solubilidad del naftol en el CO_2 a la temperatura de 308K, los datos ajustados utilizando la ecuación de estado de P-R junto con las reglas de mezcla del fluido único de van der Waals, los datos predictivos empleando la ecuación de estado de P-R junto las reglas de mezcla LCVM y las reglas de mezcla de WS. Según esta curva, se deduce que las reglas de mezcla LCVM han permitido una mejor predicción (DRAM=28.4%) que las reglas de mezcla WS (DARM = 49.7%). Mientras que un buen ajuste de los datos se consigue mediante la ecuación de estado de P-R junto con las reglas de mezcla del fluido único de van der Waals (DRAM = 9.4%). El mismo ajuste se ha hecho para el caso de otras temperaturas (318 K, 328 K, 343 K, 358 K, 368 K) y se ha observado que tanto las reglas de mezcla LCVM como las reglas de mezcla de WS permiten la predicción de la solubilidad del sólido en el CO_2 supercrítico pero con un error bastante alto (alrededor de 50%) y que en el caso en que se necesita la determinación de la solubilidad con un error bajo, se recomienda hacer un mínimo de experimentos para la determinación del parámetro de la mezcla (k_{13}) y luego usar este parámetro para la predicción de la solubilidad a otras presiones. Esto se confirma con el ejemplo presentado en la figura (24 b) en el que se aplican estos modelos en el caso de la determinación de la solubilidad del naftaleno en el CO_2 supercrítico a la temperatura de 328.15K y en el caso del estudio de la solubilidad del naproxeno en el CO_2 supercrítico.

Tabla. 19. Condiciones y referencias de los datos experimentales de solubilidad en el caso binario y en el caso ternario utilizadas en este estudio.

Sistema	T (K)	P (bar)	Referencia
CO ₂ -etanol	333	5-106	Suzuki et al., 1990
CO ₂ -1-propanol	333	7-108	Suzuki et al., 1990
CO ₂ -2-propanol	334.	14-93	Radosz, 1986
CO ₂ -tolueno	308	8-70	Fink et al., 1990
	323	6-88	Fink et al., 1990
	353	3-123	Fink et al., 1990; Morris et al., 1985; Joo Ng et al., 1978
CO ₂ -β-naftol	308	90-160	Tan et al., 1987; Abaroudi et al., 2000
	318	100-150	Tan et al., 1987; Abaroudi et al., 2000
	328	100-170	Tan et al., 1987; Abaroudi et al., 2000
	343	105-146	Schmitt et al., 1986
	358	150-220	Abaroudi et al., 1999
	368	150-220	Abaroudi et al., 1999
CO ₂ -Naproxeno	333	124-193	Simon et al., 1993
CO ₂ -naftaleno	328	77-277	McHugh et al., 1980
	338	150-271	McHugh et al., 1980
CO ₂ -tolueno-β-naftol	358	150-220	Abaroudi et al., 1999
CO ₂ -tolueno-β-naftol	368	150-220	Abaroudi et al., 1999
CO ₂ -metanol-Naproxeno	333	124-179	Simon et al., 1993
CO ₂ -etanol-Naproxeno	333	124-179	Simon et al., 1993
CO ₂ -acetona-Naproxeno	333	124-193	Simon et al., 1993
CO ₂ -1-propanol-Naproxeno	333	124-179	Simon et al., 1993
CO ₂ -2-propanol-Naproxeno	333	124-179	Simon et al., 1993
CO ₂ -etiloacetato-Naproxen	333	124-179	Simon et al., 1993

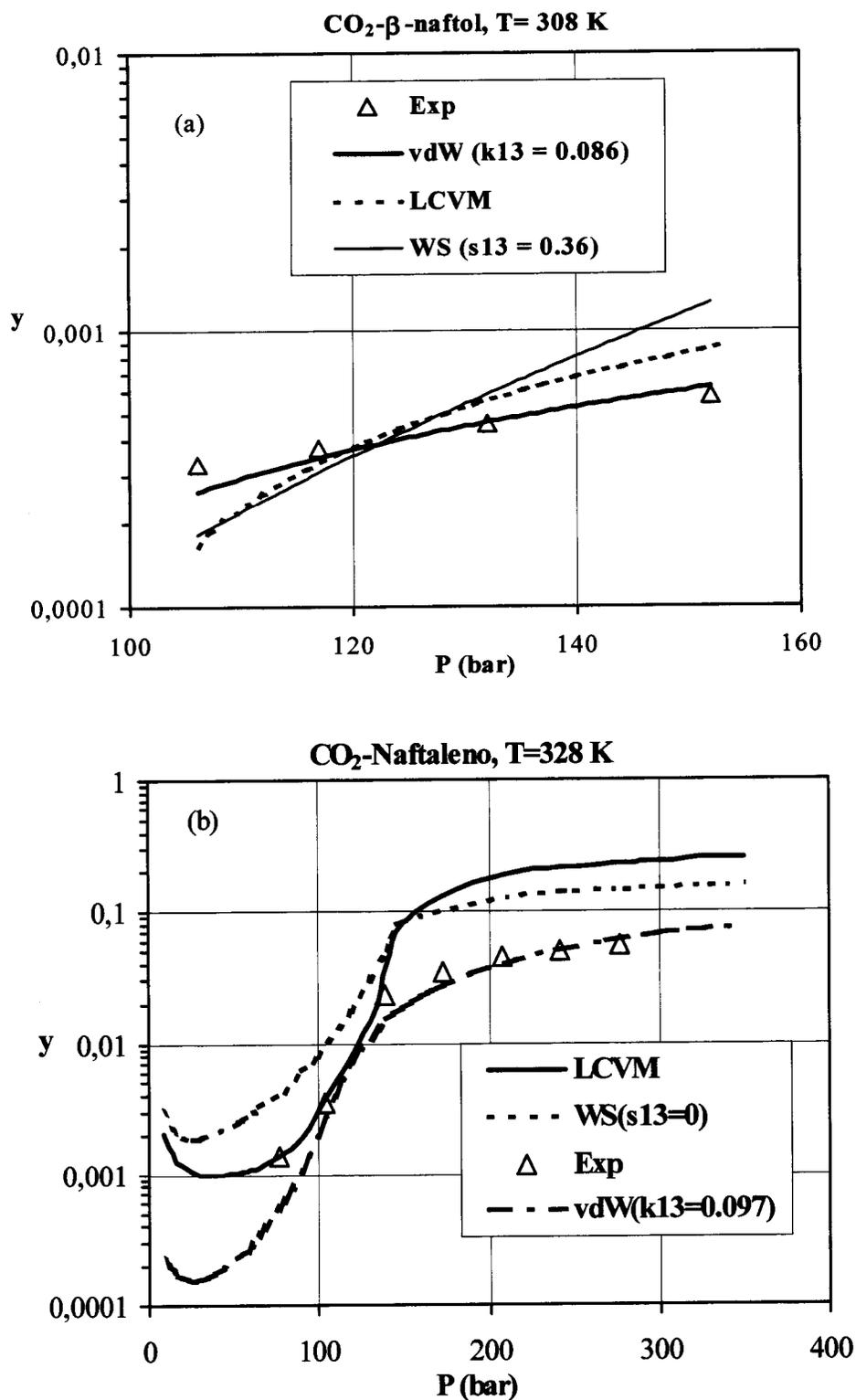
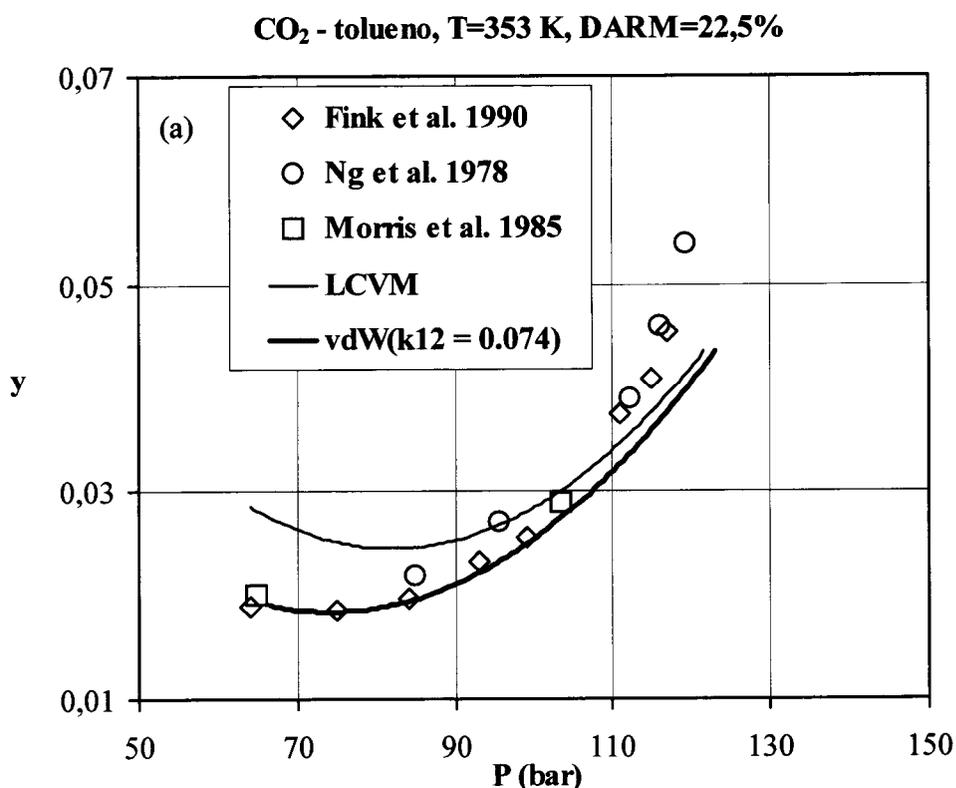


Figura. 24. Solubilidad experimental de los sólidos (a/ β-naftol, b/ naftaleno) en CO₂ puro (sistema binario) vs. Presión comparada con los valores predictivos (WS y LCVM). La línea vdW se obtiene a partir del ajuste de los datos experimentales con PR-EdE junto con las reglas de mezcla de vdW.

En la figura (25 a) se comparan los datos experimentales de la solubilidad del tolueno en el CO₂ a la temperatura de 353K, los datos ajustados utilizando la ecuación de estado de P-R junto con las reglas de mezcla del fluido único de van der Waals, los datos predictivos usando la ecuación de estado de P-R junto las reglas de mezcla LCVM. Según esta curva, se observa que las reglas de mezcla LCVM predicen bien la solubilidad del tolueno en el CO₂ sobre todo a presión por encima de la presión crítica del solvente y que estas reglas de mezcla son útiles más para predecir la solubilidad del líquido en el CO₂ supercrítico que para predecir la solubilidad del sólido en el CO₂. Esto se muestra en la figura (25 b) en que se observa que las reglas de mezcla LCVM han permitido predecir muy bien la solubilidad de 1-propanol en el CO₂ (AARD=12.23%) y en el estudio de varios sistemas binarios tales como 2-propanol-CO₂; etanol-CO₂; metanol-CO₂; acetona-CO₂ y acetato de etilo-CO₂ en el cual se ha observado que el error de la predicción no supera el 30%.

Se ha intentado también aplicar las reglas de WS con el parámetro de interacción ($s_{12}=0$), pero se encontró que el error es más grande, esto se puede explicar con el hecho de haber dado el valor cero al coeficiente de interacción s_{12} .



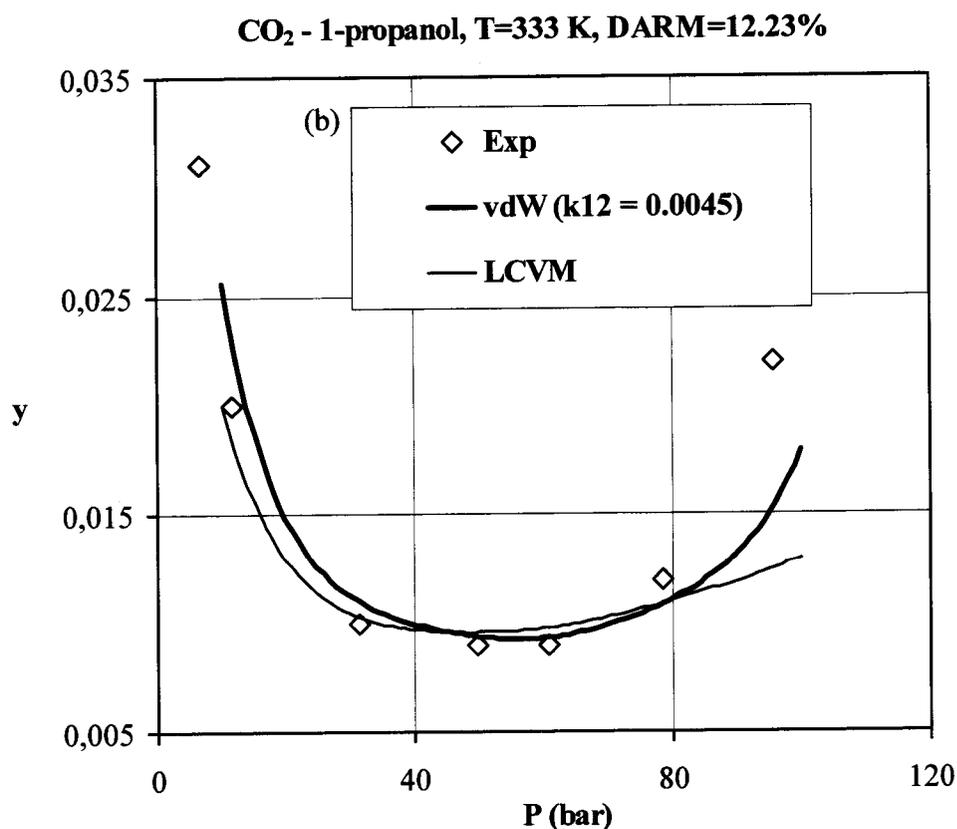


Figura. 25. Solubilidad experimental de los líquidos (a/ tolueno, b/1-propanol) en CO₂ puro (sistema binario) vs. Presión comparada con los valores predictivos (PR-LCVM). La línea vdW se obtiene a partir del ajuste de los datos experimentales con PR-EdeE junto con las reglas de mezcla de vdW.

En la tabla (20) se presentan los datos predictivos de la solubilidad del sólido en el líquido encontrados utilizando la teoría del líquido real y el ajuste de estos datos aplicando la ecuación de estado de P-R junto con las reglas de mezcla del fluido único de vdW. Según esta tabla, se deduce que la ecuación de estado ajusta muy bien estos datos y esto permite predecir el parámetro de la mezcla k_{23} . Se ha estudiado 8 sistemas: β -naftol -tolueno a dos temperaturas diferentes (358K, 368K), Naproxeno-etanol, Naproxeno-metanol, Naproxeno-acetona, Naproxeno-1.propanol, Naproxeno-2.propanol, Naproxeno-acetato de etilo.

Tabla. 20. Solubilidad estimada a partir de la teoría del líquido real y la correlación de estos datos usando PR-EdE junto con las reglas de mezcla del fluido único de vdW.

(a) Acatona - Naproxeno				(b) Acetato de etilo-Naproxeno			
T = 333K				T = 333K			
P(bar)	X.10³	X.10³	DAR	P(bar)	X.10²	X.10²	DAR
Estimado (k₂₃=-0.256)				estimado (k₂₃=-0.309)			
10	9.07	9.91	9.26	10	2.04	2.29	12.25
30	9.07	9.74	7.39	30	2.04	2.23	9.31
50	9.07	9.57	5.51	50	2.04	2.18	6.86
70	9.07	9.41	3.75	70	2.04	2.13	4.41
90	9.07	9.24	1.87	90	2.04	2.08	1.96
120	9.07	8.99	0.88	120	2.04	2.01	1.47
150	9.07	8.74	3.64	150	2.04	1.94	4.90
180	9.07	8.50	6.28	180	2.04	1.86	8.82
200	9.07	8.34	8.05	200	2.04	1.82	10.78
220	9.07	8.17	9.92	220	2.04	1.77	13.24
			5.66*				7.40*
(c) 1-Propanol - Naproxeno				(d) 2-Propanol - Naproxeno			
T = 333K				T = 333K			
P(bar)	X.10²	X.10²	DAR	P(bar)	X.10²	X.10²	DAR
Estimado (k₂₃=-0.254)				estimado (k₂₃=-0.262)			
10	1.05	1.19	13.33	10	1.27	1.45	14.17
30	1.05	1.16	10.48	30	1.27	1.41	11.02
50	1.05	1.13	7.62	50	1.27	1.38	8.66
70	1.05	1.09	3.81	70	1.27	1.34	5.51
90	1.05	1.06	0.95	90	1.27	1.31	3.15
120	1.05	1.01	3.81	120	1.27	1.26	0.79
150	1.05	0.97	7.62	150	1.27	1.21	4.72
180	1.05	0.92	12.38	180	1.27	1.13	11.02
200	1.05	0.89	15.24	200	1.27	1.12	11.81
220	1.05	0.86	18.10	220	1.27	1.09	14.17
			9.33*				8.50*

(*) DARM: desviación absoluta relativa media.

Tabla. 20. Solubilidad estimada a partir de la teoría del líquido real y la correlación de estos datos usando PR-EdE junto con las reglas de mezcla del fluido único de vdW.

(e) Tolueno – β-naftol				(f) Tolueno – β-naftol			
T = 358 K				T = 368 K			
P(bar)	X.10²	X.10²	DAR	P(bar)	X.10²	X.10²	DAR
	Estimado	(k₂₃=-0.270)			estimado	(k₂₃=-0.262)	
10	3.91	3.98	1.67	10	5.01	5.05	0.74
30	3.91	3.97	1.42	30	5.01	5.04	0.52
50	3.91	3.96	1.18	50	5.01	5.03	0.31
70	3.91	3.95	0.93	70	5.01	5.02	0.09
90	3.91	3.94	0.69	90	5.01	5.01	0.12
120	3.91	3.92	0.32	120	5.01	4.99	0.44
150	3.91	3.91	0.04	150	5.01	4.97	0.76
180	3.91	3.90	0.41	180	5.01	4.96	1.08
200	3.91	3.89	0.65	200	5.01	4.95	1.30
220	3.91	3.88	0.89	220	5.01	4.94	1.51
			0.82*				0.69*
(g) Metanol- Naproxeno				(h) Etanol – Naproxeno			
T = 333K				T = 333K			
P(bar)	X.10²	X.10²	DAR	P(bar)	X.10³	X.10³	DAR
	Estimado	(k₂₃=-0.244)			estimado	(k₂₃=-0.227)	
10	3.89	2.34	39.85	10	5.70	6.41	12.46
30	3.89	2.32	40.36	30	5.70	6.24	9.47
50	3.89	2.31	40.62	50	5.70	6.08	6.67
70	3.89	2.30	40.87	70	5.70	5.91	3.68
90	3.89	2.29	41.13	90	5.70	5.75	0.88
120	3.89	2.29	41.13	120	5.70	5.51	3.33
150	3.89	2.95	24.16	150	5.70	5.28	7.37
180	3.89	3.20	17.74	180	5.70	5.06	11.23
200	3.89	3.31	14.91	200	5.70	4.91	13.86
220	3.89	3.40	12.60	220	5.70	4.77	16.32
			31.34*				8.53*

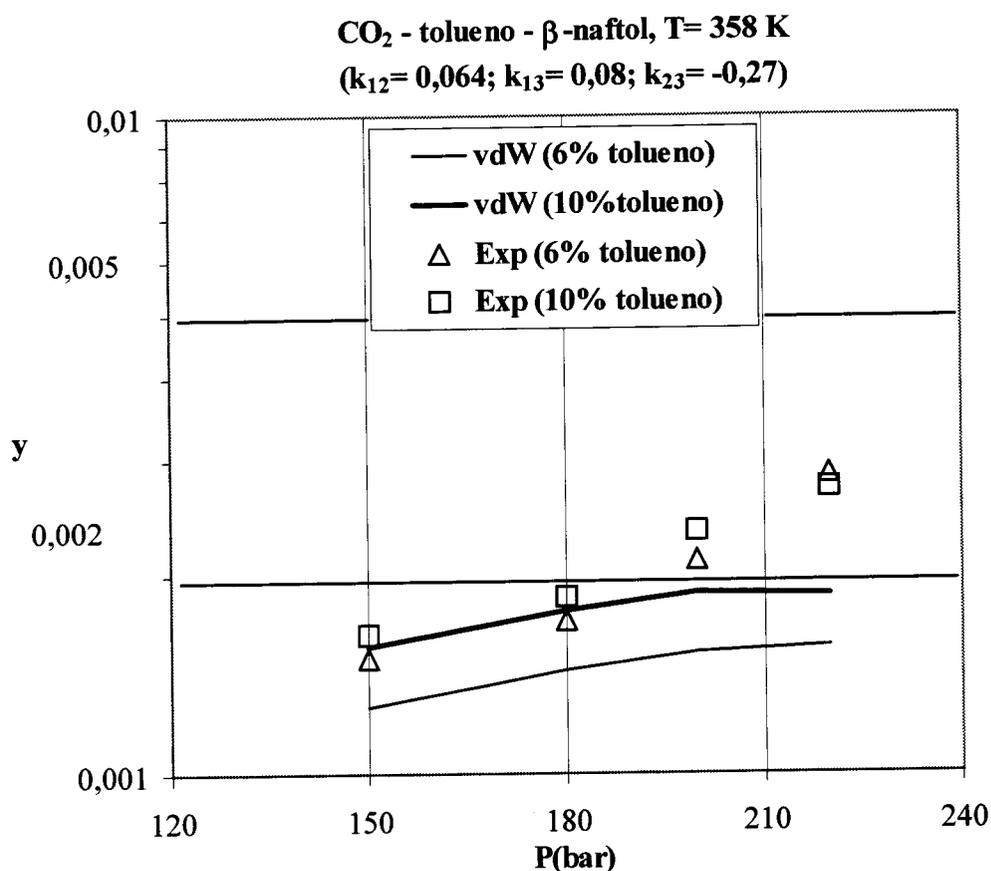
(*) DARM: desviación absoluta relativa media.

En la tabla (21) se presentan todos los sistemas solvente-soluto cosolvente utilizados junto con los parámetros de interacción encontrados a partir del estudio separado de los sistemas binarios que forman el sistema ternario, según esta tabla, se observa que se han encontrado valores negativos para el parámetro de la mezcla (k_{23}), esto también ha sido observado por Simon et al., (1993) cuando ha intentado ajustar los datos experimentales de la solubilidad del naproxeno en el CO₂ en presencia el cosolvente variando el valor de k_{23} y dice que esto puede ser explicado con el hecho de la existencia de una gran interacción entre el naproxeno y el cosolvente.

Tabla. 21. Los valores de los parámetros de interacción binarios ajustados y luego empleados en PR-EdE (vdW reglas de mezcla) para calcular el parámetro $a(T)$ de la mezcla.

Solvente	Cosolvente	Soluto	T (K)	k_{12}	k_{13}	k_{23}
CO ₂	Tolueno	β -Naftol	358	0.064	0.088	-0.2700
CO ₂	Tolueno	β -Naftol	368	0.055	0.095	-0.2620
CO ₂	Acetato de etilo	Naproxeno	333	0.0017	0.013	-0.3090
CO ₂	Acetona	Naproxeno	333	0.0021	0.013	-0.2560
CO ₂	Metanol	Naproxeno	333	0.0015	0.013	-0.2442
CO ₂	Etanol	Naproxeno	333	0.0033	0.013	-0.2270
CO ₂	1-Propanol	Naproxeno	333	0.0045	0.013	-0.2536
CO ₂	2-Propanol	Naproxeno	333	0.0049	0.013	-0.2622

Una vez obtenidos los valores de los parámetros de la mezcla (k_{12} , k_{13} , k_{23}), se pasa a predecir la solubilidad del sólido en el CO_2 modificado. En la figura (26) se presenta una comparación entre los valores experimentales y los valores predictivos de la solubilidad del β -naftol en el CO_2 supercrítico modificado con tolueno a dos porcentajes (6 % y 10 % en peso) y a dos temperaturas diferentes (358 K (a) y 368 K (b)). Según esta curva, se observa que este método predice muy bien los datos experimentales sobre todo a la temperatura de 368K y que el error ha variado entre 8.6% y 26.3%. En cambio, cuando se ha intentado recuperar los datos experimentales de Simon et al., (1993), se han encontrado errores tan grandes y que varían desde 44.1 % en el caso del acetato de etilo como cosolvente hasta 76.9 % en el caso de 1.propanol como cosolvente (tabla 22). Esto se puede explicar con el hecho de que el Naproxeno es una molécula polar y que el β -naftol es una molécula poco polar, y con los grandes errores encontrados en la predicción de las solubilidades en los casos de los sistemas binarios.



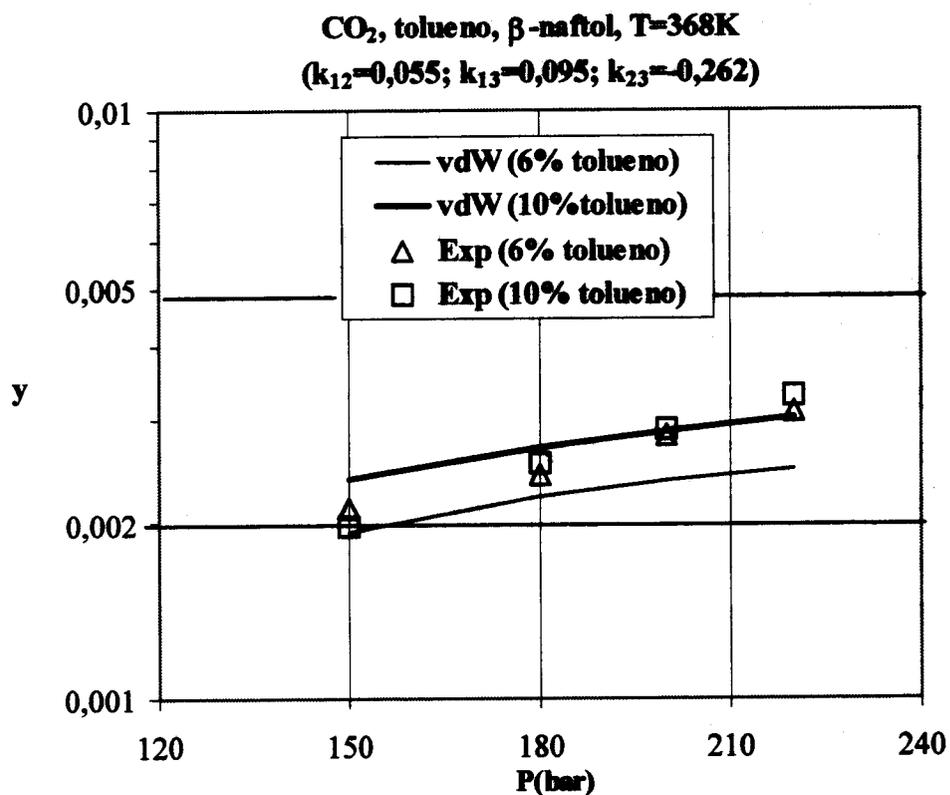


Figura. 26. Solubilidad de b-naftol en CO₂ modificado con tolueno (sistema ternario) vs. Presión. Las líneas continuas se han calculado a partir de PR-EoS junto con las reglas de mezcla del fluido único de vdW usando valores totalmente predictivos de los parámetros de interacción binarios.

Tabla 22. Comparación entre la solubilidad experimental y la solubilidad predictiva del naproxeno en el CO₂ supercrítico modificado con 6 tipos de cosolventes.

CO ₂ – acetona – naproxeno				CO ₂ – acetato de etilo- naproxeno			
P(bar)	y 10 ⁶ (exp)	y 10 ⁶ (calc)	DAR	P(bar)	y 10 ⁶ (exp)	y 10 ⁶ (calc)	DAR
124	14.90	7.48	49.80	124	13.20	7.83	40.64
138	26.70	11.03	58.70	138	23.60	11.60	50.82
152	39.10	15.95	59.20	152	32.60	16.88	48.21
165	50.50	22.11	56.20	165	41.50	23.50	43.38
179	60.90	30.75	49.50	179	52.60	32.79	37.66
193	57.50	41.50	27.83	193		44.37	
			50.2*				44.1*
CO ₂ – Metanol - naproxeno				CO ₂ –Etanol- naproxeno			
P(bar)	y 10 ⁶ (exp)	y 10 ⁶ (calc)	DAR	P(bar)	y 10 ⁶ (exp)	y 10 ⁶ (calc)	DAR
124	19.50	7.55	61.62	124	26.90	7.63	71.63
138	35.30	11.08	68.60	138	44.20	11.23	74.60
152	56.40	15.60	71.63	152	62.60	16.33	73.91
165	77.60	22.12	71.50	165	80.90	24.30	69.96
179	93.50	30.85	67.01	179	95.50	31.09	67.44
193		41.62		193		41.78	
			68.0*				71.5*
CO ₂ – 1.propanol - naproxeno				CO ₂ – 2.propanol- naproxeno			
P(bar)	y 10 ⁶ (exp)	y 10 ⁶ (calc)	DAR	P(bar)	y 10 ⁶ (exp)	y 10 ⁶ (calc)	DAR
124	38.60	7.91	79.51	124	32.00	7.82	75.56
138	58.80	11.66	80.18	138	53.20	11.55	78.29
152	73.50	16.89	77.02	152	72.20	16.74	76.81
165		23.42		165	89.10	23.23	73.93
179	112.00	32.52	70.96	179	108.40	32.30	70.20
193		43.74		193		43.77	
			76.2*				74.9*

(*) DARM: desviación absoluta relativa media.

En la tabla 23 se compara el orden de los cosolventes encontrado experimentalmente por Simon et al., (1993) y el orden de los cosolventes predicido con este método, en esta tabla, se observa que hemos recuperado teóricamente casi el mismo orden de los cosolventes que ha encontrado Simon. Esto es muy importante porque se puede usar este método para elegir un cosolvente entre un grupo de cosolventes.

Tabla 23. Orden de los mejores cosolventes a partir de una lista de cosolventes dados utilizados para aumentar la solubilidad del naproxeno en el CO₂ supercrítico.

Orden obtenido con el método predictivo	Orden observado Experimentalmente
1/ Acetona	1/ Acetato de etilo
2/ Metanol	2/ Acetona
3/ Etanol	3/ Metanol
4/ 2-Propanol	4/ Etanol
5/ 1-Propanol	5/ 2-propanol
6/ Acetato de etilo	6/ 1-Propanol