

## **E. Modelo de correlación de las curvas de extracción del naftol de las piezas metálicas porosas (modelo cinético)**

### **1. Introducción.**

La utilización de la extracción supercrítica se ha extendido a varios tipos de industrias. La buena elección del solvente es el factor clave para obtener un beneficio desde el punto de vista económico. El fluido supercrítico es a menudo un compromiso entre la disponibilidad comercial, el coste, la seguridad y la facilidad en la manipulación. Desde este punto de vista, el dióxido de carbono es el fluido más empleado en muchas plantas de la extracción con fluidos supercríticos porque su estado supercrítico es fácilmente alcanzable con la tecnología actual.

El inconveniente de los procesos de extracción con los fluidos supercríticos es la alta presión requerida que es mucho más alta que en un proceso convencional. Entonces, cuando la presión de extracción es mucho más alta que la presión crítica del dióxido de carbono (>150 bar) o la polaridad del solvente no es adecuada para extraer el soluto, se recomienda usar una cantidad del cosolvente (modificador). Esto permite bajar la presión de extracción. En la literatura, se recomienda usar productos orgánicos oxigenados tales como acetona, etanol y otros productos orgánicos polares tales como productos aromáticos, clorobencenos como cosolventes. Entre los criterios para la elección de un cosolvente, Sunol et al., (1985) subrayan la interacción entre el soluto y el cosolvente. Bruner, (1994) ha apuntado que son tres los objetivos fundamentales que se consiguen con un cosolvente eficaz. Primero, la solubilidad del soluto se incrementa, segundo, la dependencia de la solubilidad con la presión y la temperatura aumenta, y finalmente, el factor de separación en presencia del cosolvente se incrementa también.

En este capítulo, se ha usado el  $\beta$ -naftol (baja polaridad) como el soluto, y el tolueno como cosolvente. Los datos de la solubilidad de  $\beta$ -naftol en CO<sub>2</sub> supercrítico puro y modificado se han obtenido a partir de pruebas experimentales hechas en el laboratorio, mientras que los datos del sistema binario CO<sub>2</sub>-tolueno se ha extraído de la literatura (ver capítulo interior). Se observa que la base de la presencia del cosolvente es aumentar la solubilidad aunque en la ausencia de fuerzas intermoleculares tales como enlaces tipo hidrógeno o interacción dipole-dipole.

Mientras que existen muchos datos que tratan del incremento de la solubilidad debido a la presencia del cosolvente, muy pocos trabajos están disponibles sobre el efecto del cosolvente sobre los parámetros de transporte tales como el coeficiente de transferencia de materia externa, la difusividad efectiva y la dispersión axial. En este capítulo, se intenta ver como afecta el cosolvente a los coeficientes del transporte.

Para modelizar los datos cinéticos de extracción, se necesita un sólido poroso con una geometría bien definida. Por esta razón, se han usado piezas metálicas porosas cilíndricas obtenidas a partir de sinterización del polvo de acero a una densidad bien definida. Para interpretar la velocidad de la disociación del soluto al nivel del poro, se ha aplicado el modelo del núcleo sin reaccionar como está recomendado por Jones et al., (1991) y que ha sido empleado por Goto et al., (1996) y por nosotros mismos (Stüber et al., 1997). Este tipo de aproximación fue dado primero por Knaff y Schlünder, (1987) para estudiar la transferencia de materia en los fluidos supercríticos en medios porosos. Bajo ciertas condiciones, King y Catchpole, (1993) han dado una solución analítica para el modelo del núcleo sin reaccionar, pero en general se necesitan soluciones numéricas.

En este trabajo, se ha intentado representar la extracción de  $\beta$ -naftol impregnado en los poros de las piezas metálicas porosas con el objetivo de determinar la difusividad efectiva, el coeficiente de transferencia de materia externa y la dispersión axial para un lecho fijo de las piezas. El objetivo de trabajo es la determinación del coeficiente de transferencia de materia desde la superficie de la partícula hacia el fluido supercrítico en forma del número total de Sherwood y el coeficiente de la dispersión axial en forma del número de Péclet. Si suponemos el modelo del núcleo sin reaccionar para la difusión interna, se puede determinar también la difusividad efectiva. Estos tres parámetros se han estudiado en función de la presión, la temperatura, la velocidad del fluido, la dirección del flujo, el tamaño de la partícula y el porcentaje en peso del cosolvente.

## 2. El Modelo del núcleo menguante aplicado a la extracción.

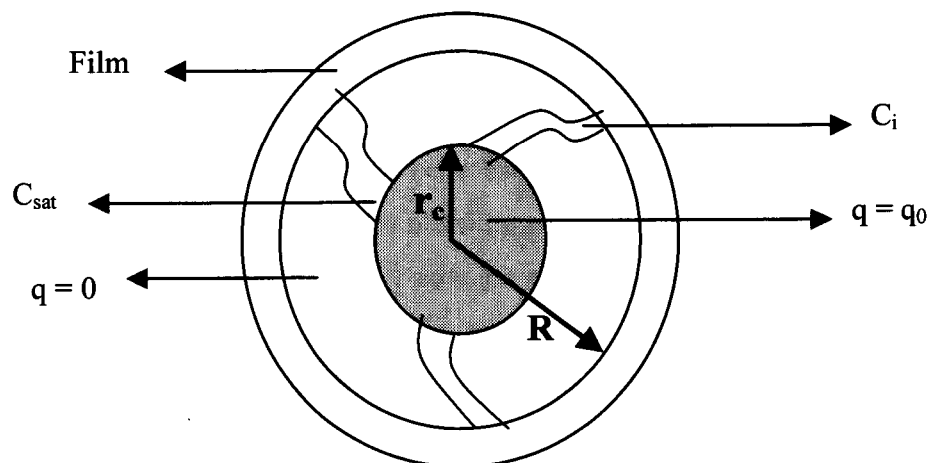
### 2. 1. Presentación del concepto del núcleo sin reaccionar

El proceso de extracción consiste en extraer un soluto contenido en un sólido poroso, es un proceso de transferencia de materia. El soluto retenido dentro de los poros se desgancha por fuerzas físico- químicas y pasa al fluido supercrítico por disolución.

El soluto disuelto se difunde a lo largo del poro hasta la superficie externa de la partícula.

Cuando la transferencia de materia del soluto en la región no-extraída es menor que en la región extraída, o bien la concentración en soluto es mayor que la solubilidad del soluto en la fase fluida, se desarrolla una interfase sólido/solvente entre la región interna (no-extraída) y externa (extraída)

De esta forma, el núcleo interno disminuye de tamaño al avanzar la extracción. Entonces, se distingue una zona extraída y una zona no-extraída dentro de la partícula. Es el concepto del núcleo sin reaccionar o núcleo menguante el que se emplea en la cinética de reacciones gas –sólido no catalíticas (Smith, 1980).



**Figura. 27.** El modelo de núcleo menguante

## 2. 2. Ecuaciones del modelo.

El modelo del núcleo sin reaccionar es el más usado para modelizar los procesos de extracción con los fluidos supercríticos. Jones, (1991) ha calculado el tiempo de extracción con este método. King y Catchpole, (1993) han desarrollado este modelo para la extracción del aceite de arachide. Goto et al., (1996) han aplicado también este modelo para la extracción del aceite contenido en los granos y semillas. En este trabajo, se intenta utilizar este modelo para correlacionar los datos experimentales obtenidos en el laboratorio de la extracción del  $\beta$ -naftol contenido en los poros de piezas metálicas.

El concepto del núcleo sin reaccionar es aceptable porque el soluto se queda sólido bajo las condiciones de presión y temperatura y que el gas es insoluble en el núcleo del sólido. En el modelo, se ha supuesto que el soluto está distribuido de forma uniforme en la matriz del sólido y que este último no tiene afinidad por el soluto, que el soluto que rellena los poros satura el fluido al núcleo del soluto antes de difundirse a lo largo del poro hasta alcanzar la superficie de la partícula. En la superficie externa de la partícula, se ocurre una transferencia de materia entre el soluto que está en la superficie externa de la partícula y la corriente del fluido. Como consecuencia, el núcleo no extraído disminuye de forma regular con el grado de avance de la extracción ya que el soluto que llega a la superficie se ha extraído por la fase fluida. Catchpole et al., (1993) y Goto et al., (1996) han adaptado este modelo para el caso de partículas de geometría esférica. Stüber et al., (1997) han resuelto el caso de partículas esféricas y el caso de partículas cilíndricas con extremos abiertos y cerrados. En la mayoría de estos trabajos, se ha despreciado el efecto de la dispersión axial del soluto en la cinética de extracción para que las ecuaciones del modelo sean simplificadas o bien porque se ha alcanzado un contacto diferencial. En este estudio, se ha utilizado el modelo del núcleo sin reaccionar para el caso de cilindros con los extremos abiertos y se ha considerado la transferencia de materia debida a la dispersión axial porque se han usado partículas un poco largas (ver tabla (10) donde presentan las características de las partículas usadas).

La extracción se ha llevado a cabo en un extractor cilíndrico de longitud  $L_e$  (ver parte experimental).

Para plantear las ecuaciones del modelo, hemos considerado las siguientes hipótesis:

- Las partículas y el lecho se han considerado como isotópicos con respecto a la difusión.
- El fluido circula axialmente con una velocidad intersticial,  $u$ , a través de un lecho fijo integral en un extractor cilíndrico de longitud  $L_e$ .
- Hemos considerado la presión, la temperatura, el caudal y la fracción del vacío en el lecho constantes a lo largo del extractor.
- La superficie externa efectiva de la transferencia de materia es la boca del poro.
- Dentro del cilindro, se ha supuesto que el soluto se extraiga desde el núcleo gracias a la difusión en la dirección radial a través de las paredes del cilindro, y axialmente desde los dos núcleos planos a través de los dos extremos laterales laminares. Esto permite compartir la transferencia a través del cilindro abierto en dos direcciones, una transferencia que viene de la superficie lateral que es igual que el caso del cilindro cerrado y una transferencia a través de los extremos que es igual a una transferencia a través de una placa plana.
- Hemos supuesto que la dispersión radial dentro del lecho es infinitamente rápida.

### 2. 2. 1. Balance de materia en la fase fluida y en la partícula.

Con las hipótesis citadas arriba, la ecuación que representa el balance de materia del soluto en la fase fluida es:

$$-D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{2}{R} k_g \varepsilon_p \frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \left\{ [C - C_i(R)] + \frac{R}{2L} [C - C_i(L)] \right\} \quad (1)$$

La variación con el tiempo de la fase sólida es igual a la tasa de transferencia de masa del soluto al interior de la película externa que cubre el cilindro. Esto se traduce con la ecuación de balance de materia del soluto en la partícula:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{2}{R} k_g \left\{ [C - C_i(R)] + \frac{R}{2L} [C - C_i(L)] \right\} \quad (2)$$

### 2. 2. 2. Condiciones iniciales y de contorno

Condiciones iniciales:

$$r = R \text{ a } t = 0 \quad (3)$$

$$\ell = L \text{ a } t = 0 \quad (4)$$

$$C = 0 \text{ a } t = 0 \quad (5)$$

Condiciones de contorno.

$$C_i = C_{\text{sat}} \text{ a } r = r_c \quad (6)$$

$$C_i = C_{\text{sat}} \text{ a } \ell = \ell_c \quad (7)$$

Condiciones de Dankwerts a  $z = L_e$  y  $z = 0$

$$uC - D_{\text{ax}} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad z = 0 \quad (7a)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad z = L_e \quad (7b)$$

### 2. 2. 3. Difusión dentro de los poros.

La difusión a la superficie del cilindro es igual a la transferencia de materia a través de la película externa que cubre el cilindro.

$$De \left( \frac{\partial C_i}{\partial r} \right)_{r=R} = k_g [C - C_i(R)] \quad (8)$$

$$De \left( \frac{\partial C_i}{\partial \ell} \right)_{\ell=L} = k_g [C - C_i(L)] \quad (8')$$

## 2. 2. 4. Diferentes transferencias de materia.

En este párrafo, se plantean dos ecuaciones para la transferencia de materia, una en la parte lateral del cilindro y la otra en los extremos.

- Transferencia de materia en los poros.

→ Superficie lateral del cilindro

$$-\frac{\partial N}{\partial t} = 2\pi r_c 2\ell_c De \left( -\frac{\partial C_i}{\partial r} \right)_{r_c} \quad (9)$$

→ Superficie plana del cilindro (los extremos planos)

$$-\frac{\partial N}{\partial t} = \pi r_c^2 De \left( -\frac{\partial C_i}{\partial \ell} \right)_{\ell_c} \quad (10)$$

- Disolución del núcleo sólido.

→ Superficie lateral del cilindro

$$-\frac{\partial N}{\partial t} = 2\pi r_c 2\ell_c q\epsilon_p \left( -\frac{\partial r_c}{\partial t} \right)_{r_c} \quad (11)$$

→ Superficie plana del cilindro (los extremos planos)

$$-\frac{\partial N}{\partial t} = \pi r_c^2 q\epsilon_p \left( -\frac{\partial \ell_c}{\partial t} \right)_{\ell_c} \quad (12)$$

- Transferencia de materia externa.

→ Superficie lateral del cilindro

$$-\frac{\partial N}{\partial t} = 2\pi R 2\ell_c k_g \epsilon_p [C_i(R) - C] \quad (13)$$

Superficie plana del cilindro (los extremos planos)

$$-\frac{\partial N}{\partial t} = 2\pi r_c^2 k_g \varepsilon_p [C_i(L) - C] \quad (14)$$

### 2. 2. 5. Introducción de parámetros adimensionales.

En esta parte, se han introducido los siguientes números adimensionales con el objetivo de obtener expresiones adimensionales para las ecuaciones fundamentales.

$$x = \frac{C}{C_{sat}} ; x_i = \frac{C_i}{C_{sat}} ; \xi = \frac{r}{R} ; \eta = \frac{\ell}{L} ; Z = \frac{z}{L_e} ; a = \frac{uR^2}{D_e L_e}$$

$$y = \frac{q}{q_0} ; Fo = \frac{De}{R^2} t ; b = \frac{C_{sat}}{q_0} ; Pé = \frac{L_e u}{D_{ax}} ; Bi = \frac{k_g R}{D_e}$$

Con estos números adimensionales, la ecuación de balance de materia se convierte en:

$$-\frac{a}{Pe} \frac{\partial^2 x}{\partial Z^2} + a \frac{\partial x}{\partial Z} + \frac{\partial x}{\partial Fo} = -2Bi \varepsilon_p \frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \left\{ [x - x_i(\xi)] + \frac{R}{2L} [x - x_i(\eta)] \right\} \quad (15)$$

y la ecuación (2) se escribe de la forma.

$$\frac{\partial y}{\partial Fo} = 2Bi b \left\{ [x - x_i(\xi)] + \frac{R}{2L} [x - x_i(\eta)] \right\} \quad (16)$$

Las condiciones iniciales son las siguientes:

$$\xi = 1 \text{ a } Fo = 0 \quad (17)$$

$$\eta = 1 \text{ a } Fo = 0 \quad (18)$$

$$x = 0 \text{ a } Fo = 0 \quad (19)$$

Las condiciones de contorno son las siguientes:

$$x_i = 1 \text{ a } \xi = \xi_c \quad (20)$$

$$x_i = 1 \text{ a } \eta = \eta_c \quad (21)$$

y las condiciones de Dankwerts son:

$$A \text{ } Z = 0 \quad x - \frac{1}{Pe} \frac{\partial x}{\partial Z} = 0 \quad (21b)$$



$$A \quad Z=1 \quad \frac{\partial x}{\partial Z} = 0 \quad (21c)$$

La difusión intrapartícula se escribe de la forma siguiente:

$$\left( \frac{\partial x_i}{\partial \xi} \right)_{\xi=1} = Bi [x - x_i(1)] \quad (22)$$

$$\left( \frac{\partial x_i}{\partial \eta} \right)_{\eta=1} = Bi \frac{L}{R} [x - x_i(1)] \quad (22')$$

La igualdad de la ecuación (9) y (13) junto con la utilización de las ecuaciones (20) y (22) permite obtener la expresión de  $x$  a  $\xi = 1$  ( $r = R$ ) para la parte cilíndrica del cilindro abierto sin considerar los extremos planos.

$$x_i(1) = \frac{x Bi \varepsilon_p \ln \xi_c - 1}{Bi \varepsilon_p \ln \xi_c - 1} \quad (23)$$

La igualdad de la ecuación (9) y (13) junto con la utilización de las ecuaciones (20) y (22) permite obtener la expresión de  $x$  a  $\eta = 1$  ( $l = L$ ) para la parte plana del cilindro abierto (los extremos planos).

$$x_i(1) = \frac{x R L Bi \varepsilon_p (1 - \eta_c) + r_c^2}{R L Bi \varepsilon_p (1 - \eta_c) + r_c^2} \quad (24)$$

La substitución de la ecuación (23) en la ecuación (16) permite calcular la variación del radio del núcleo del soluto sólido que queda:

$$\frac{\partial \xi_c}{\partial F_0} = 2Bi \ b \left[ \frac{x - 1}{1 - Bi \varepsilon_p \ln \xi_c} \right] \left( \frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) \quad (25)$$

La substitución de la ecuación (24) en la ecuación (16) permite obtener la altura de la parte no extraída del núcleo que atraviesa la parte plana de la placa.

$$\frac{\partial \eta_c}{\partial F_0} = \text{Bi} \cdot b \cdot \frac{R}{L} \left[ \frac{x-1}{\frac{L}{R} \frac{\text{Bi} \varepsilon_p}{\xi_c^2} (1-\eta_c) + 1} \right] \left( \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) \quad (26)$$

La substitución de la ecuación (23) y (24) en la ecuación (15) permite obtener la forma final de la ecuación que representa el balance de materia:

$$-\frac{a}{\text{Pe}} \frac{\partial^2 x}{\partial Z^2} + a \frac{\partial x}{\partial Z} + \frac{\partial x}{\partial F_0} = 2\text{Bi} \varepsilon_p \left( \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) (1-x) \left[ \frac{1}{1-\text{Bi} \varepsilon_p \ln \xi_c} + \frac{R}{2L} \frac{1}{1 + \frac{L}{R} \frac{\text{Bi} \varepsilon_p}{\xi_c^2} (1-\eta_c)} \right] \quad (27)$$

Las ecuaciones (25), (26) y (27) junto con las ecuaciones (17), (18), (19), (20), (21), (22) y (22') constituyen el sistema de ecuaciones para el caso de partículas sólidas porosas de forma cilíndrica con los extremos abiertos según el modelo del núcleo sin reaccionar.

### 2. 3. Casos límite.

En esta parte, hemos intentado estudiar los dos casos límite: uno corresponde al caso en que la difusión interna es limitante (el número de Biot tiende a infinito) y el otro corresponde al caso en que la transferencia de materia externa es limitante (el número de Biot tiende a cero).

Para obtener los límites deseados, hemos reemplazado el parámetro  $a$  y  $F_0$  por sus expresiones en las ecuaciones (25), (26) y (27), se han obtenido las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial \xi_c}{\partial t} = \frac{2b(x-1)1-\varepsilon_B}{R^2 \varepsilon_B} \left[ \frac{\text{Rk}_g \text{De}}{\text{De} - \text{Rk}_g \varepsilon_p \ln \xi_c} \right] \quad (28)$$

$$\frac{\partial \eta_c}{\partial t} = \frac{b(x-1)1-\varepsilon_B}{RL \varepsilon_B} \left[ \frac{Rk_g De}{\frac{L}{R} Rk_g \frac{\varepsilon_p}{\xi_c^2} (1-\eta_c) + De} \right] \quad (29)$$

Finalmente, la nueva forma de la ecuación que representa el balance de materia es:

$$-\frac{u}{PeL_e} \frac{\partial^2 x}{\partial Z^2} + \frac{u}{L_e} \frac{\partial x}{\partial Z} + \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{2}{R^2} \varepsilon_p \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B} (1-x) \left[ \frac{Rk_g De}{De - Rk_g \varepsilon_p \ln \xi_c} + \frac{R}{2L} \frac{Rk_g De}{De + \frac{L}{R} Rk_g \frac{\varepsilon_p}{\xi_c^2} (1-\eta_c)} \right] \quad (30)$$

### 2. 3. 1. La difusión interna es limitante.

En este caso, tenemos  $Rk_g \gg De$  ( $Bi \longrightarrow \infty$ ), la situación corresponde al final de la extracción. Se ha reemplazado el inverso del número de Biot por cero en las ecuaciones (28), (29) y (30) y se han llegado a obtener las ecuaciones (31), (32) y (33) que dependen del coeficiente  $De$  y son independientes de  $k_g$ .

$$\frac{\partial \xi_c}{\partial t} = \frac{2b(x-1) De}{R^2 \varepsilon_p \ln \xi_c} \left( \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) \quad (31)$$

$$\frac{\partial \eta_c}{\partial t} = \frac{\xi_c^2 b(x-1) De}{L^2 (1-\eta_c)} \left( \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) \quad (32)$$

$$-\frac{u}{PeL_e} \frac{\partial^2 x}{\partial Z^2} + \frac{u}{L_e} \frac{\partial x}{\partial Z} + \frac{\partial x}{\partial t} = 2 \left( \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) (1-x) De \left[ \frac{1}{R^2 \ln \xi_c} + \frac{\xi_c^2}{2L^2 (1-\eta_c)} \right] \quad (33)$$

### 2. 3. 2 La transferencia de materia externa es limitante. Solución analítica

En este caso, tenemos  $Rk_g \ll De$  ( $Bi \longrightarrow 0$ ), la situación corresponde al principio de la extracción. Se ha reemplazado el número de Biot por cero en las ecuaciones (28), (29) y (30) y se han llegado a obtener las ecuaciones (34), (35) y (36) que resultan independientes de  $De$ :

$$\frac{\partial \xi_c}{\partial t} = \frac{2b(x-1) k_g}{R} \left( \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) \quad (34)$$

$$\frac{\partial \eta_c}{\partial t} = \frac{b(x-1) k_g}{L} \left( \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) \quad (35)$$

$$-\frac{u}{PeL_e} \frac{\partial^2 x}{\partial Z^2} + \frac{u}{L_e} \frac{\partial x}{\partial Z} + \frac{\partial x}{\partial t} = 2\varepsilon_p \left( \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) (1-x) k_g \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{2L} \right) \quad (36)$$

Para obtener una solución analítica a la ecuación (36), se ha considerado que la extracción se lleva a cabo en un régimen permanente (Sovová, 1994 a, b) de manera que se ha anulado el término de acumulación en la ecuación (36) ( $\frac{dX}{dt} = 0$ ). En estas

condiciones la ecuación (36) se convierte en:

$$\frac{d^2 x}{dZ^2} - Pe \frac{dx}{dZ} - \frac{Pe}{u} 2\varepsilon_p \left( \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) k_g \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{2L} \right) x = -\frac{Pe}{u} 2\varepsilon_p \left( \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) k_g \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{2L} \right) \quad (37)$$

que es una ecuación diferencial de segundo orden ( $X'' - \alpha X' - \beta X = -\beta$ ).

La solución de esta ecuación se obtiene mediante la transformada de Laplace. La utilización de las propiedades de la transformada permite obtener la expresión de la transformada de  $X$ .

$$\bar{X} = \frac{-\beta}{s(s^2 - \alpha s - \beta)} \quad (38)$$

Para obtener la expresión de X, se descompone la ecuación (38) en forma de fracciones simples.

$$\frac{1}{s(s^2 - \alpha s - \beta)} = \frac{A}{s} + \frac{B}{s - s_1} + \frac{C}{s - s_2}$$

Donde  $s_1$  y  $s_2$  son las raíces del polinomio  $s^2 - \alpha s - \beta = 0$  y tienen como expresión:

$$s_{1,2} = \frac{\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 + 4\beta}}{2}$$

Los valores de los numeradores A, B y C son:

$$A = -\frac{1}{\beta}; \quad B = \frac{1}{s_1(s_1 - s_2)}; \quad C = \frac{1}{s_2(s_2 - s_1)}$$

La transformada inversa de Laplace permite obtener la expresión final de X(Z):

$$X = 1 - \frac{\beta}{s_1(s_1 - s_2)} e^{s_1 Z} - \frac{\beta}{s_2(s_2 - s_1)} e^{s_2 Z} \quad (39)$$

#### 2. 4. Relación entre el coeficiente de transferencia de materia externa y el número de Péclet

En la ecuación (39), se han reemplazado todos los símbolos por sus expresiones, esto ha permitido obtener una ecuación en donde exista una relación entre  $k_g$  y Pé. Esto tiene como objetivo eliminar uno de los tres parámetros porque resulta muy difícil ajustar simultáneamente los tres parámetros al principio del estudio.

$$x = 1 - \frac{2k_g \gamma e^{\left( \frac{Pé - \sqrt{Pé^2 + 4k_g \gamma}}{2} \right) L_e}}{Pé^2 + 4k_g \gamma - Pé \sqrt{Pé^2 + 4k_g \gamma}} - \frac{2k_g \gamma e^{\left( \frac{Pé + \sqrt{Pé^2 + 4k_g \gamma}}{2} \right) L_e}}{Pé^2 + 4k_g \gamma + Pé \sqrt{Pé^2 + 4k_g \gamma}} \quad (40)$$

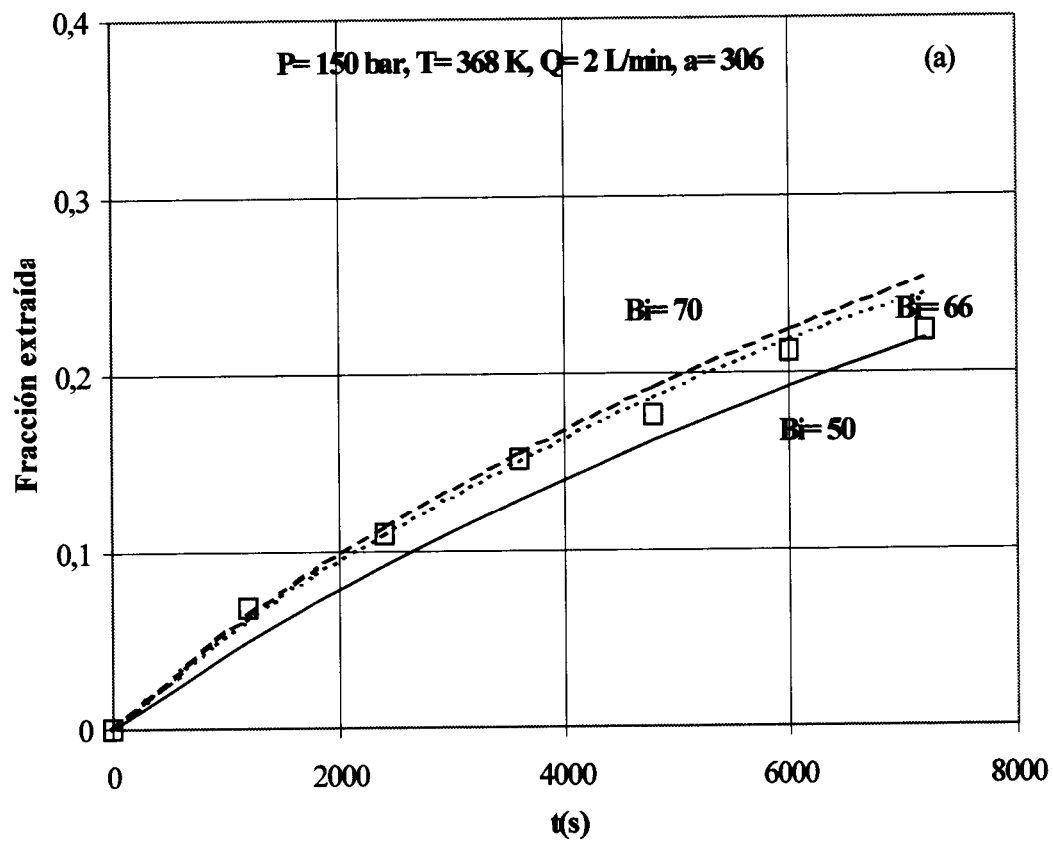
Donde

$$\gamma = \frac{Pé}{u} 2\varepsilon_p \left( \frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{2L} \right)$$

## 2. 5. Estudio de la sensibilidad de los parámetros del modelo.

El estudio de la sensibilidad de los parámetros del modelo consiste en calcular la desviación entre las curvas obtenidas experimentalmente y las curvas obtenidas a partir del modelo. Para verificar el efecto de los parámetros, se han variado el número de Biot, el número de Péclet y el parámetro (a) y se ha calculado el efecto de cada parámetro en forma de DARM (desviación absoluta relativa media).

En la figura (28 a, b, c) se presenta el efecto de cada parámetro manteniendo los otros dos parámetros constantes, según esta curva, se deduce que el modelo es muy sensible al número de Biot y al parámetro a (fig. 28 a, c). En cambio, en la figura 28 b se muestra que el modelo tiene una sensibilidad muy baja al número de Péclet. Esto permite anticipar que se obtendrá una baja precisión en el cálculo del número de Péclet.



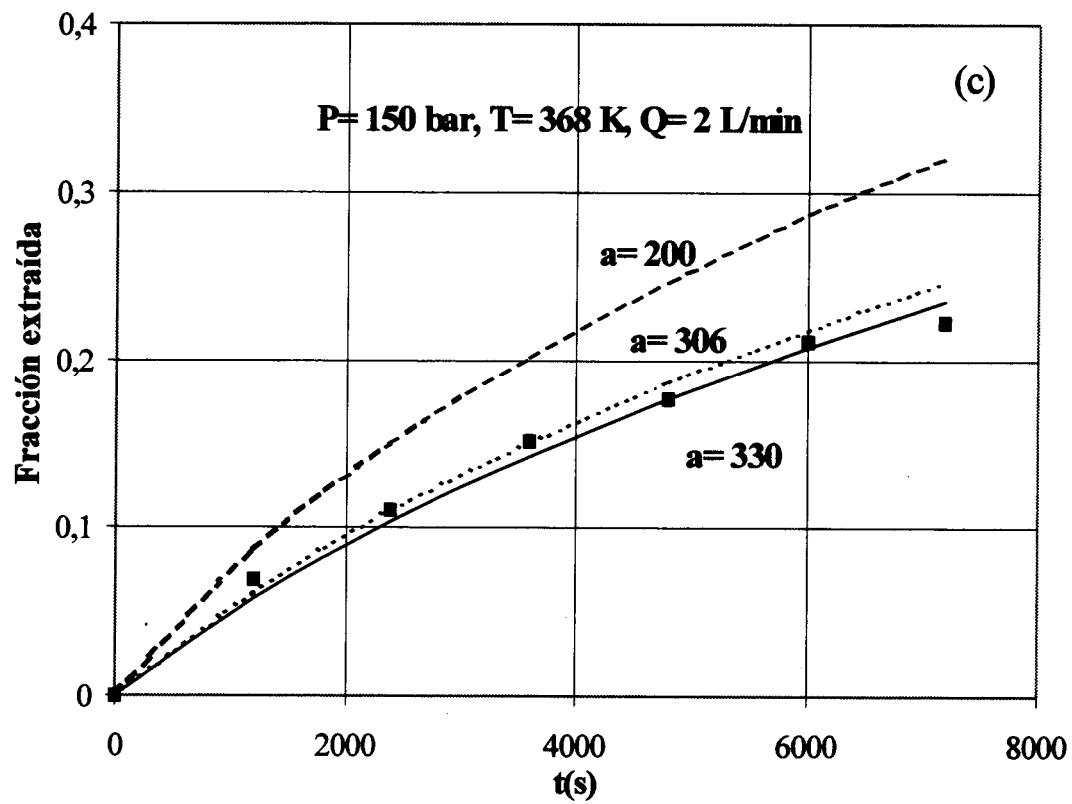
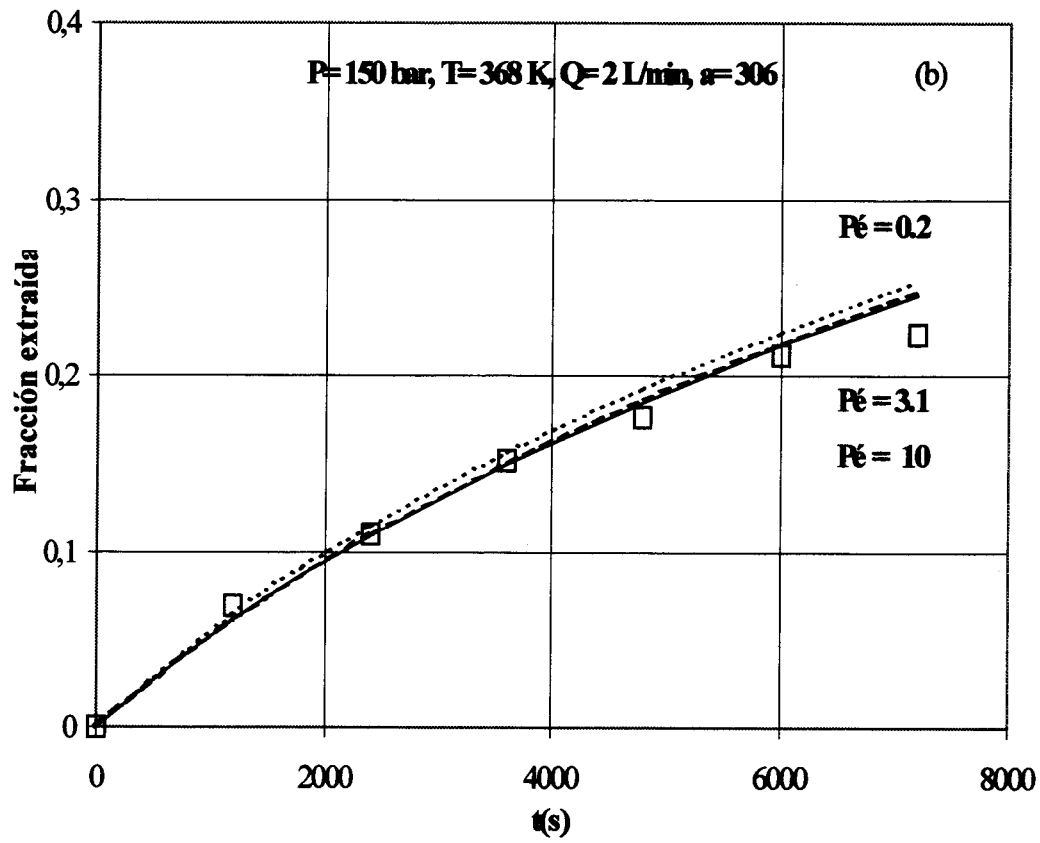


Figura. 28. Sensibilidad del modelo a los parámetros. a/ Bi, b/ Pé, el parámetro a



## 2. 6. Evaluación de los parámetros

### 2. 6. 1. Evaluación del coeficiente de transferencia de materia externa y del número de Péclet.

La determinación del coeficiente de transferencia de materia se obtiene gracias al cálculo de la pendiente de la curva experimental de la extracción del  $\beta$ -naftol en función del tiempo a  $t=0$ . En la tabla 24 se presentan los valores encontrados para las diferentes condiciones experimentales:

Una vez se tiene el coeficiente de transferencia de materia, se procede a dar solución a la ecuación (40) para calcular el número de Péclet. La solución se ha obtenido mediante el método numérico de la Regula Falsi extraído de la librería matemática Fortran (IMSL, 1989) iniciando los cálculos con el valor del número de Péclet obtenido a partir de la correlación de Tan et al., (1989) ( $Pe = 1.634 Re^{0.265} Sc^{-0.919}$ ). El conocimiento de la pendiente inicial de las curvas experimentales, el caudal de fluido y la concentración del fluido a saturación permite obtener el valor de X que se necesita en la ecuación (40) gracias a la formula siguiente:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_0 = XQC_{sat}$$

Para obtener esta condición, se ha supuesto que el flujo es constante y que el fluido esta saturado con el soluto al inicio de la extracción.

Este parte de los cálculos se realiza en la subrutina (map) del programa principal (ver anexo).

**Tabla. 24.** Tabla representativa de los diferentes valores del coeficiente de transferencia de materia externa obtenidas a partir del cálculo de la pendiente inicial de las curvas experimentales de la extracción de  $\beta$ -naftol en función del tiempo.

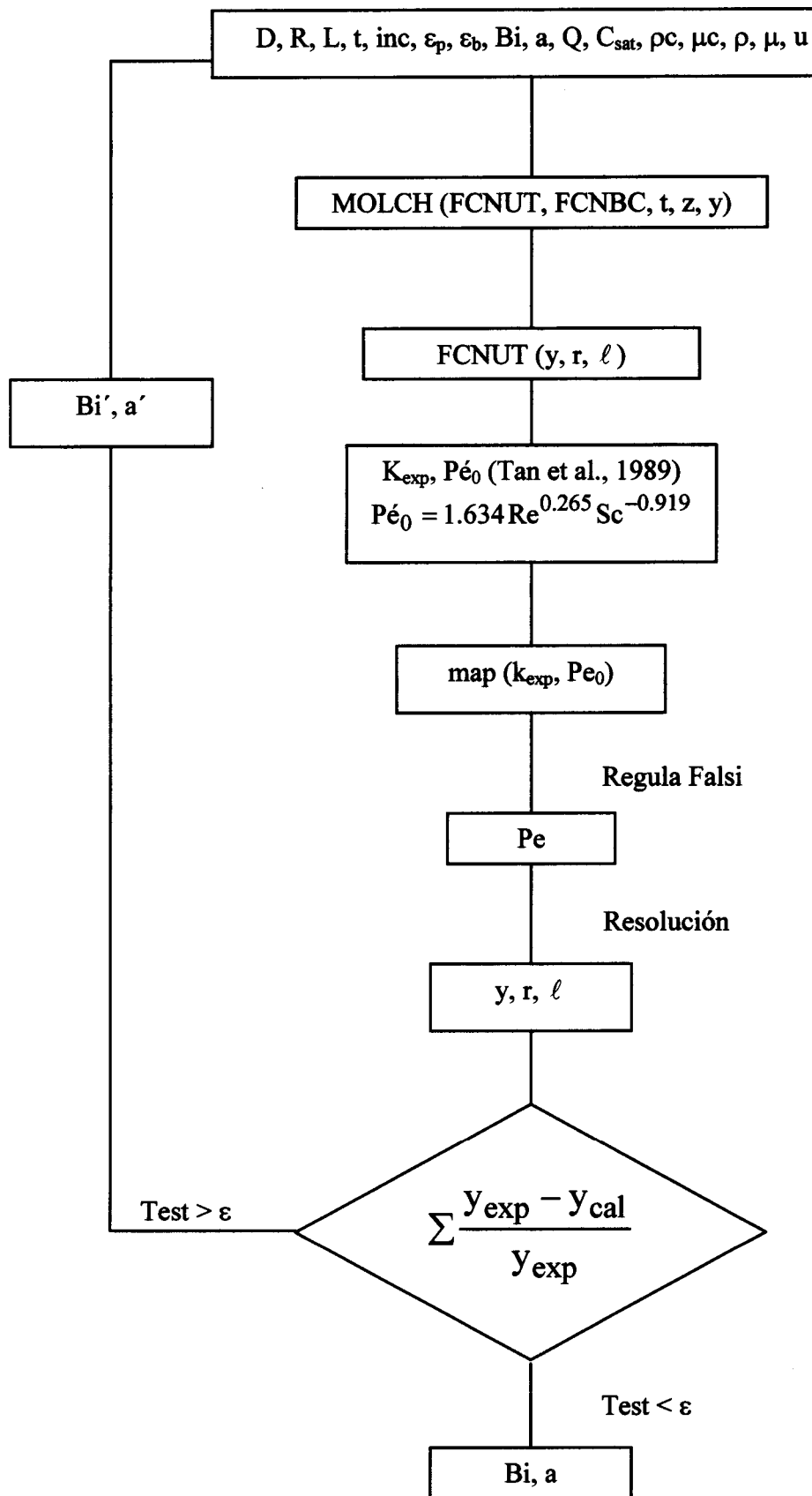
<b>P</b> <b>bar</b>	<b>T</b> <b>K</b>	<b>Solvente</b>	<b>Q</b> <b>L*/min</b>	<b>Re</b>	<b>Gr.</b> <b>10<sup>-6</sup></b>	<b>Sc</b>	<b>(Dm/dt)<sub>0</sub></b> <b>10<sup>5</sup></b>
150	85	CO <sub>2</sub> puro	0.5	11.1	2.24	2.7	2.44
150	95	CO <sub>2</sub> puro	1	21.3	2.20	2.7	4.71
150	95	CO <sub>2</sub> puro	2	42.6	2.20	2.7	7.75
150	95	CO <sub>2</sub> puro	4	85.1	2.20	2.7	9.83
200	85	CO <sub>2</sub> puro	1	19.1	4.78	3.47	6.81
200	95	CO <sub>2</sub> puro	0.5	9.15	4.35	3.38	5.18
200	95	CO <sub>2</sub> puro	1	18.3	4.35	3.38	9.21
150	95	CO <sub>2</sub> + 6%	1	21.9	5.24	2.55	12.24
150	95	CO <sub>2</sub> + 6%	2	43.8	5.24	2.55	22.67
150	95	CO <sub>2</sub> + 6%	4	87.5	5.24	2.55	26.16
200	85	CO <sub>2</sub> + 6%	1	15.4	5.87	4.23	16.18
200	95	CO <sub>2</sub> + 6%	1	16.9	7.76	3.62	20.26
150	85	CO <sub>2</sub> + 10%	0.5	11.1	4.47	3.04	10.62
150	95	CO <sub>2</sub> + 10%	1	20.5	5.13	2.59	18.61
150	95	CO <sub>2</sub> + 10%	2	40.9	5.13	2.59	35.92
150	95	CO <sub>2</sub> + 10%	4	81.9	5.13	2.59	39.53
200	85	CO <sub>2</sub> + 10%	1	14.2	6.16	4.46	17.03
200	95	CO <sub>2</sub> + 10%	0.5	7.87	8.27	3.78	21.08
200	95	CO <sub>2</sub> + 10%	1	15.7	8.27	3.78	10.37

\* A condiciones normales de presión y temperatura.

### **2. 6. 2. Evaluación de los parámetros a partir del método de las líneas.**

Una vez tenemos el coeficiente de transferencia de materia y el número de Péclet, se resuelven las ecuaciones diferenciales parciales ((25), (26), (27)) para obtener la concentración del  $\beta$ -naftol en la fase fluida o bien la fracción masica de  $\beta$ -naftol extraída a partir de las piezas metálicas porosas. La solución se ha obtenido gracias al método de líneas (Riggs, 1989) sacado de la librería matemática Fortran (IMSL, 1989) cambiando cada vez los valores del número de Biot y del parámetro  $a$  en los datos de entrada hasta llegar a tener un DARM (desviación absoluta relativa media) mínimo (subrutina Molch). Una vez se tiene el valor del número de Biot y del parámetro  $a$  obtenidos a partir del ajuste de los puntos experimentales, se obtiene el valor de la difusividad efectiva y del coeficiente de transferencia de materia.

En la figura. 29. se presenta el algoritmo usado para ajustar las curvas experimentales de la extracción del naftol y en el anexo se presenta el programa del cálculo.



**Figura. 29.** Algoritmo para calcular los coeficientes de transporte de materia

### **3. Resultados y discusión.**

#### **3. 1. Estudio del efecto de los diferentes variables sobre la extracción.**

La extracción depende de 6 variables (P, T, Q, sentido del flujo, tamaño de partícula, porcentaje en peso del cosolvente). En este trabajo se ha intentado ver como varían los coeficientes de transferencia de materia, las difusividades efectivas y los números de Péclet (obtenidos a partir del ajuste de los puntos experimentales con el modelo) con las condiciones experimentales. La velocidad de extracción depende fuertemente de la solubilidad que dan las fuerzas impulsoras para la disolución del soluto en el fluido.

Antes de proceder a realizar el estudio de la transferencia de materia, se han determinado las solubilidades experimentalmente en el laboratorio. En la tabla (25) se presentan los valores de la solubilidad, densidad, difusividad molecular, etc. en función de las condiciones experimentales.

La determinación y la correlación de los coeficientes de transporte en el caso de CO<sub>2</sub> supercrítico puro como solvente está citado por varios autores (Stüber et al., 1997; Puiggené et al., 1996; Catchpole et al., 1996; Madras et al., 1994), mientras que en el caso de CO<sub>2</sub> modificado no hay datos.

**Tabla. 25.** Propiedades físicas del CO<sub>2</sub> puro y del CO<sub>2</sub> modificado con el tolueno junto con las concentraciones de saturación del naftol en estas condiciones.

P (bar)	T (K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> ) <sup>*</sup>	$10^5 \mu$ (Pa s)	$10^8 D$ (m <sup>2</sup> /s) <sup>**</sup>	$C_{sat}$ (kg/m <sup>3</sup> ) <sup>***</sup>
<b>CO<sub>2</sub> puro</b>					
120	348	310	2.78 <sup>a</sup>	4.29	0.139
150	358	449	3.26 <sup>a</sup>	2.69	1.048
150	368	388	3.42 <sup>a</sup>	3.27	1.187
200	358	616	3.80 <sup>a</sup>	1.78	2.002
200	368	554	3.97 <sup>a</sup>	2.12	2.210
<b>CO<sub>2</sub> + 6% tolueno</b>					
150	358	440	3.62 <sup>b</sup>	2.83	2.162
150	368	387	3.32 <sup>b</sup>	3.36	2.679
200	358	582	4.73 <sup>b</sup>	1.92	4.046
200	368	528	4.30 <sup>b</sup>	2.25	4.883
<b>CO<sub>2</sub> + 10% tolueno</b>					
150	358	483	3.94 <sup>b</sup>	2.68	2.577
150	368	423	3.55 <sup>b</sup>	3.24	2.744
200	358	614	5.13 <sup>b</sup>	1.87	4.736
200	368	560	4.62 <sup>b</sup>	2.18	5.670

\* A partir de la ecuación de estado de P-R (1976).

\*\* A partir de la correlación de Catchpole-King (1994). La difusividad del naftol en CO<sub>2</sub> + tolueno se calcula con la formula:  $D = (D_1 D_2)^{1/2}$ . (Wakao, N. y Kaguei; 1982).

\*\*\* Abaroudi et al., 1998.

<sup>a</sup> Calculado a partir de la correlación de Reisenberg (1975).

<sup>b</sup> A partir de Reid et al., 1988.

### 3. 1. 1. Efecto de la temperatura.

En esta parte, se ha intentado, ver cómo afecta el aumento de la temperatura sobre el rendimiento de extracción de  $\beta$ -naftol de las piezas metálicas porosas en el caso de CO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> modificado como solventes, dar explicaciones a las observaciones a partir del estudio de la variación de los coeficientes de transporte (coeficiente de transferencia de materia, difusividad efectiva y solubilidad) con la temperatura y finalmente sacar una

pequeña conclusión en donde se define cual es el parámetro dominante y si es rentable trabajar a temperaturas altas o no.

En la figura (30) se muestra el efecto de la temperatura sobre el rendimiento de extracción de  $\beta$ -naftol de las piezas metálicas porosas trabajando a presión constante (200 bar), caudal constante (1L/min), a 2 temperaturas (85 y 95°C) usando CO<sub>2</sub> puro y CO<sub>2</sub> + 10% tolueno como solventes.

En estos experimentos, se ha mantenido casi constante el número de Reynolds (14.2-19.1), el número de Schmidt (3.38-4.46) y el número de Péclet (3.0837-3.32118), por lo cual, se concluye que no existe un cambio de régimen hidrodinámico de extracción con la temperatura.

El aumento de la temperatura de 85°C a 95°C permite un aumento de la fracción extraída tanto en el caso de CO<sub>2</sub> puro como en el caso de CO<sub>2</sub> + 6% tolueno y como en el caso de CO<sub>2</sub> + 10% tolueno como solventes (fig. 30). En este trabajo, no se ha tenido un efecto retrógrado de la temperatura sobre la extracción debido a la disminución de la solubilidad con el aumento de la temperatura porque se está trabajando alejados del punto crítico del fluido (ver tabla. 6). Este fenómeno se ha observado por varios autores (Recasens et al., 1993; Tan et al., 1988; Jones, 1991).

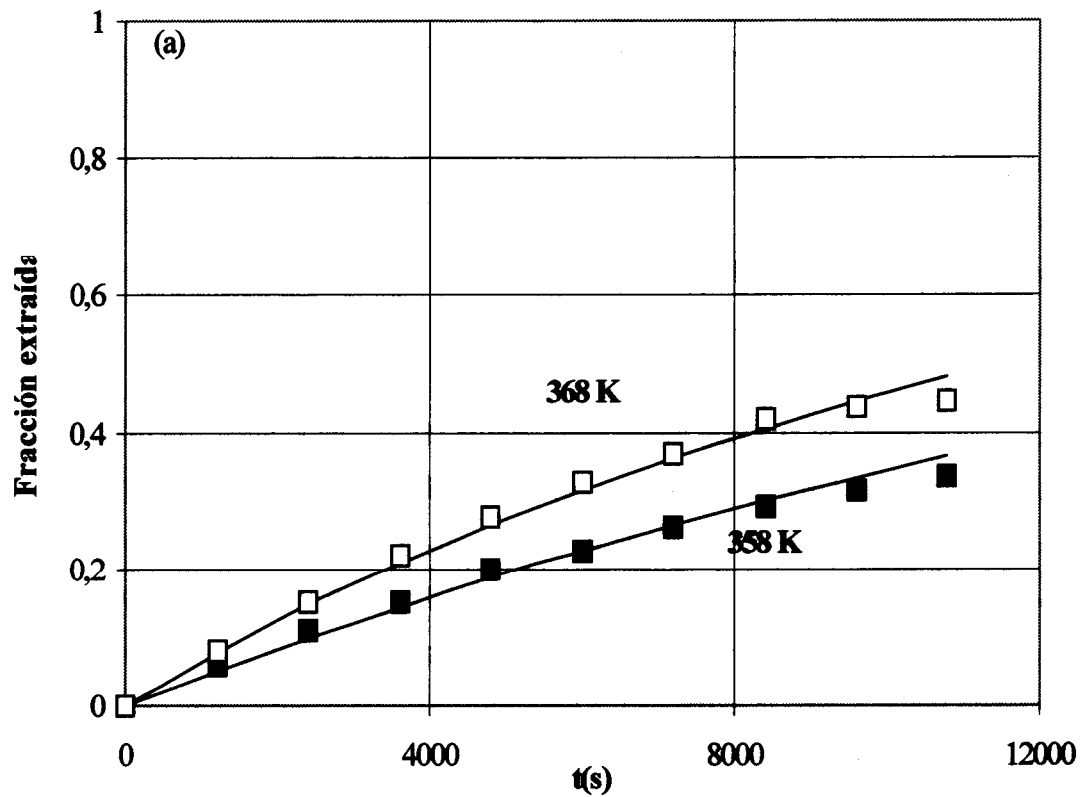
El aumento de la fracción extraída con la temperatura (10 °C) se explica con el aumento del coeficiente de transferencia de materia, de la solubilidad y de la difusividad efectiva con la temperatura (tabla 26). El aumento de la fracción extraída con la temperatura (85-95°C) se queda casi constante tanto en el caso de CO<sub>2</sub> puro como en el caso de la mezcla (figura 30) y varía entre 21 y 26 % (tabla 26), por lo cual se puede concluir que más favorable llevar a cabo la extracción a temperatura de 95°C tanto en el caso de CO<sub>2</sub> puro como modificado.

Según la tabla (26), se observa que el aumento del coeficiente de transferencia de materia con la temperatura aumenta con el porcentaje del cosolvente, el aumento de la difusividad efectiva con la temperatura disminuye con el porcentaje del cosolvente y el aumento de la solubilidad con la temperatura se queda casi constante para el caso del CO<sub>2</sub> puro y CO<sub>2</sub> + 10% tolueno y es más considerable en el caso del CO<sub>2</sub> + 6% tolueno.

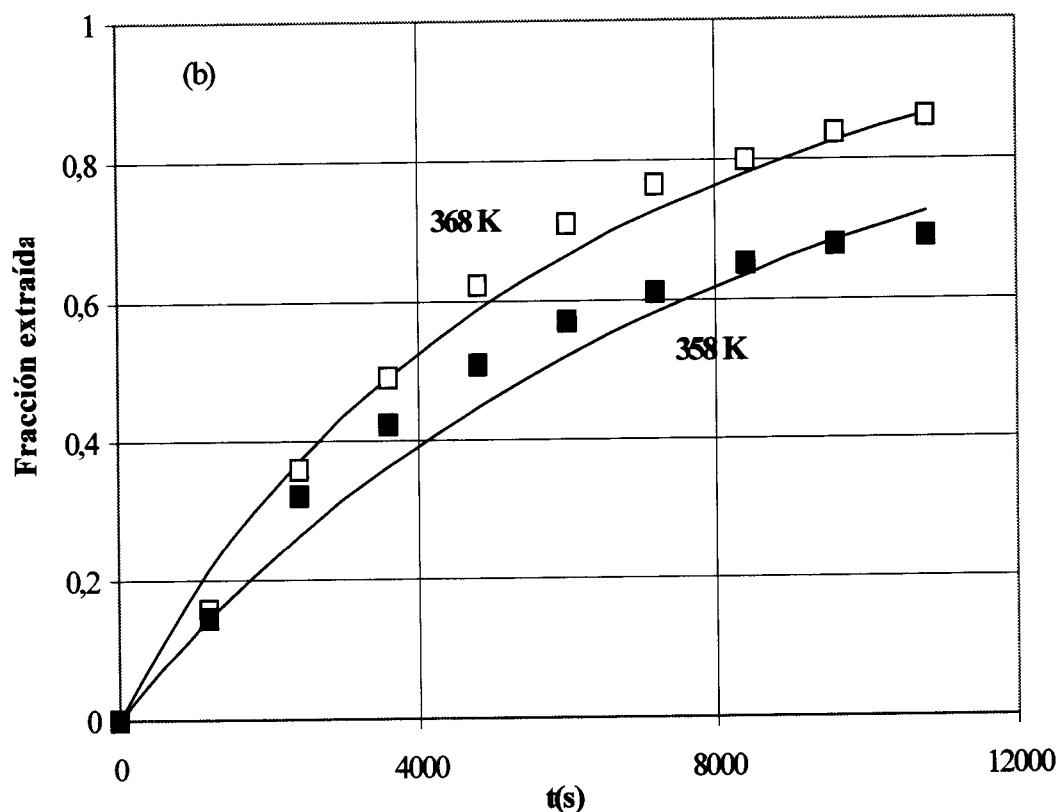
**Tabla. 26.** El porcentaje del aumento de los parámetros de la extracción a la temperatura alta (368K) relativa a la temperatura baja (358K) manteniendo la presión (200bar) y el caudal (1 L\*/min) constantes.

Fluido supercrítico	Aumento de la solubilidad, %	Aumento de $k_g$ , %	Aumento de $D_e$ , %	Aumento de la fracción extraída, %
CO <sub>2</sub> puro	23.0	16.6	(184.9)	21.5
CO <sub>2</sub> + 6% tol	33.0	28.8	28.49	26.9
CO <sub>2</sub> + 10% tol	22.5	34.4	19.48	24.6

\* A condiciones normales de presión y temperatura.







**Figura. 30.** Efecto de la temperatura sobre la extracción ( $P=200\text{bar}$ ,  $Q=1\text{ L/min}$ , partículas pequeñas, flujo para arriba). a/  $\text{CO}_2$  puro, b/  $\text{CO}_2 + 10\%$  tolueno.

### 3. 1. 2. Efecto de la presión.

En este párrafo, se ha intentado ver el efecto de aumentar la presión sobre las curvas de extracción de  $\beta$ -naftol de las piezas metálicas porosas en el caso de  $\text{CO}_2$  puro y de las mezclas, explicar estas observaciones mediante la variación de los coeficientes de transporte con la presión y finalmente ver si es importante trabajar con presión alta.

En la figura (31) se observa el comportamiento de la concentración de la fase fluida manteniendo la temperatura constante ( $95^\circ\text{C}$ ), el caudal constante ( $1\text{L/min}$ ) y variando la presión desde 150 a 200 bar usando  $\text{CO}_2$  puro,  $\text{CO}_2 + 6\%$  tolueno y  $\text{CO}_2 + 10\%$  tolueno como solventes.

En estas pruebas, los números de Reynolds (14.2-21.9), Schmidt (2.55-3.62) y Péclet (2.8-3.346) varían un poco más que en las pruebas anteriores, lo que permite concluir también que el régimen hidrodinámico de extracción no cambia con la presión.

El aumento de la presión permite primero aumentar la velocidad de extracción de los primeros puntos debido al aumento de la solubilidad (Lim et al., 1990, 1994; Puiggené et al., 1996; Stüber et al., 1996) y segundo disminuir el coeficiente de transferencia de materia y la difusividad efectiva, el mismo fenómeno ha sido observado por Stüber et al., (1997); Sunol y Akman, (1993) y King et al., (1987). Ver solubilidades en la tabla (25).

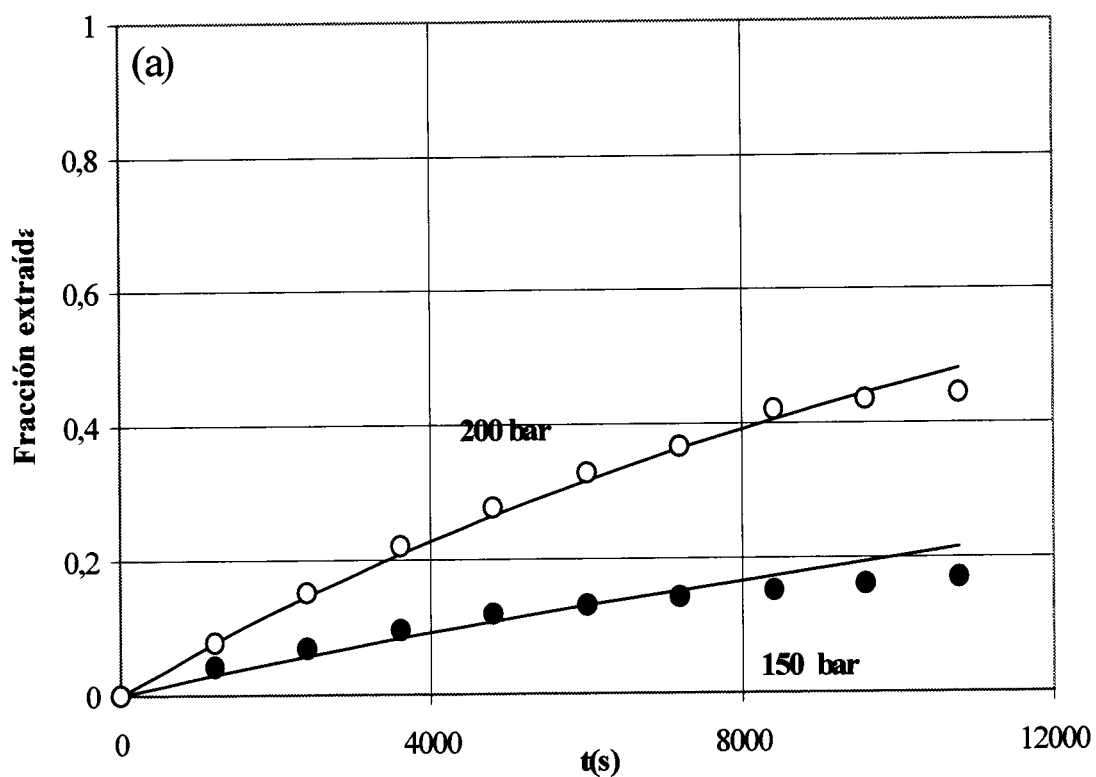
EL efecto de la presión es muy importante en el caso de CO<sub>2</sub> puro y disminuye con el porcentaje del cosolvente (tabla 27), lo cual permite concluir que es rentable trabajar a presión alta en el caso de CO<sub>2</sub> puro mientras que en el caso de CO<sub>2</sub> modificado, se recomienda trabajar a presión baja (150 bar).

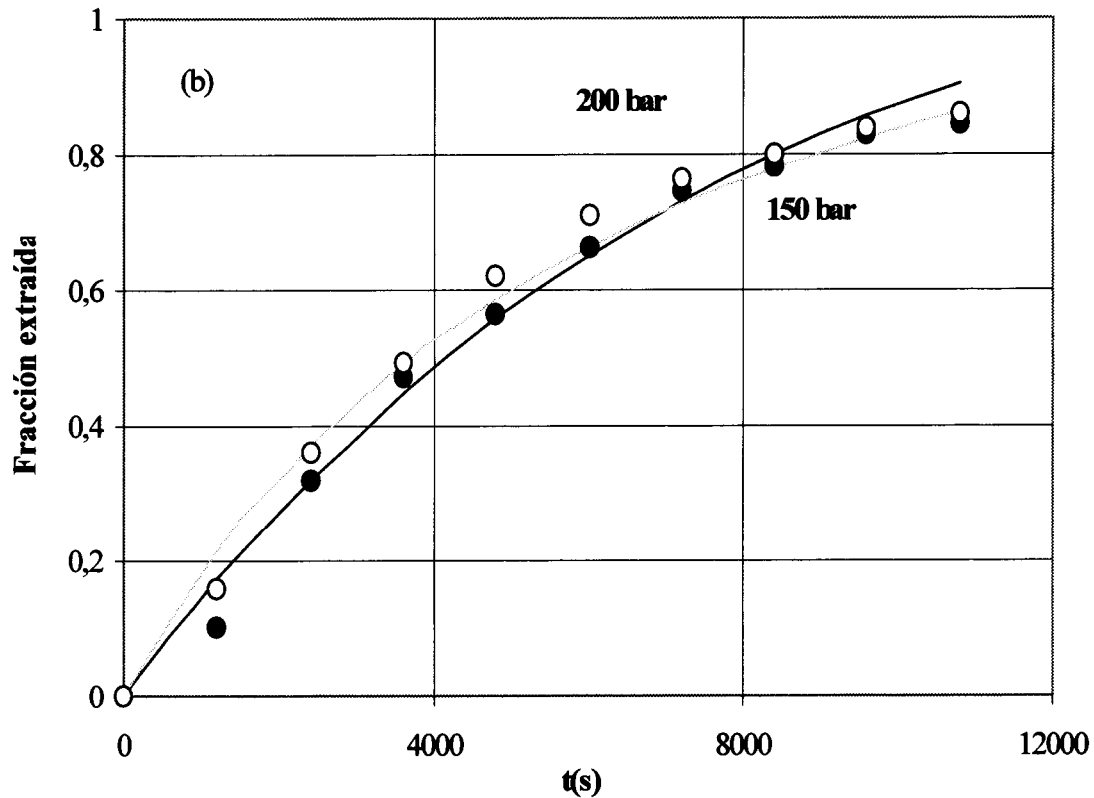
EL efecto pronunciado de la presión sobre el rendimiento de extracción en el caso de CO<sub>2</sub> puro se explica por el considerable aumento de la solubilidad (tabla 25) con la presión (existe una gran dominación de la solubilidad), el coeficiente de transferencia de materia ajustado se disminuye muy poco y la difusividad efectiva ajustada se queda casi constante con la presión (ya que se trabaja lejos del punto crítico) (tabla 27).

**Tabla. 27.** El porcentaje del aumento de los parámetros de la extracción a la presión alta (200 bar) relativa a la presión baja (150 bar) manteniendo la temperatura (368 K) y el caudal (1 L\*/min) constantes.

<b>Fluido supercrítico</b>	<b>Aumento de la solubilidad, %</b>	<b>Disminución de <math>k_g</math>, %</b>	<b>Disminución de <math>De</math>, %</b>	<b>Aumento de la fracción extraída, %</b>
CO <sub>2</sub> puro	51.2	2.5		
CO <sub>2</sub> + 6% tol	33.6	7.7	65.4	10.4
CO <sub>2</sub> + 10% tol	45.4	34.1	81.7	2.0

En el caso de  $\text{CO}_2 + 6\%$  tolueno y  $\text{CO}_2 + 10\%$  tolueno, el aumento de la solubilidad es menor que en el caso de  $\text{CO}_2$  puro (tabla 25), el coeficiente de transferencia de materia y la difusividad efectiva disminuyen más como se observa en la tabla 27. Esto explica el pequeño efecto de la presión en el caso de  $\text{CO}_2$  modificado.





**Figura. 31.** Efecto de la presión sobre la extracción ( $T=368$  K,  $Q=1$  L/min, partículas pequeñas, flujo para arriba). a)  $\text{CO}_2$  puro, b)  $\text{CO}_2 + 10\%$  tolueno.

### 3. 1. 3. Efecto del cosolvente.

El efecto del cosolvente sobre las curvas de extracción no se ha estudiado anteriormente, únicamente se ha estudiado el efecto del cosolvente sobre la solubilidad (Hafner et al., 1997; Macnaughton et al., 1995, 1994; Van Alsten et al., 1993). En este trabajo, se intenta mejorar la extracción de  $\beta$ -naftol de las piezas metálicas con la utilización del tolueno como cosolvente y ver como varían los coeficientes de transporte con el porcentaje del cosolvente

En la figura (32) se presenta el efecto del cosolvente sobre la extracción de  $\beta$ -naftol a  $P= 150\text{bar}$ ,  $T= 95^\circ\text{C}$  y a 2 caudales (1L/min y 4 L/min).

También se han realizado pruebas a  $P= 200$  bar, a dos temperaturas ( $85^\circ\text{C}$  y  $95^\circ\text{C}$ ) y a  $Q= 1\text{L}/\text{min}$ .

En todas estas pruebas, se observa que la fracción extraída aumenta con el porcentaje del cosolvente. Según la teoría de solvatación, el coeficiente de transferencia de materia y la difusividad efectiva disminuyen con el porcentaje del cosolvente y el aumento de la solubilidad domina más. Esto permite que la fracción extraída aumenta con el porcentaje del cosolvente, sin embargo, con el ajuste de los parámetros, se ha encontrado que el coeficiente de transferencia de materia y la difusividad efectiva aumentan también con el porcentaje del cosolvente (ver tabla. 28).

En la tabla (28), se observa que el aumento del coeficiente de transferencia de materia aumenta con el porcentaje del cosolvente, el aumento de la solubilidad y de la difusividad efectiva disminuye con el porcentaje del cosolvente. Esto explica el efecto de que la fracción extraída aumenta más entre  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}_2 + 6\%$  tolueno que entre  $\text{CO}_2 + 6\%$  tolueno y  $\text{CO}_2 + 10\%$  tolueno.

Se ha estudiado también el efecto del cosolvente a  $P=150\text{bar}$ ,  $T= 85^\circ\text{C}$  y a  $P= 200\text{bar}$ ,  $T= 95^\circ\text{C}$  y a  $Q= 0.5\text{L}/\text{min}$  en el caso del flujo descendente y del flujo ascendente usando  $\text{CO}_2$  puro y  $\text{CO}_2 + 10\%$  tolueno como fluidos supercríticos. En estas pruebas se ha observado que la solubilidad y la difusividad efectiva aumentan con el cosolvente mientras que el coeficiente de transferencia a veces aumenta y a veces disminuye con el porcentaje del cosolvente. La variación de la solubilidad y de la difusividad efectiva con el porcentaje del cosolvente no es afectada por la gravedad y permanece constante tanto en el caso del flujo ascendente como en el caso del flujo descendente.

**Tabla. 28.** El incremento relativo de la solubilidad, el coeficiente de transferencia de materia y la difusividad efectiva con el cosolvente.

P (bar)	T (K)	Q (L/min)	CO <sub>2</sub> puro	CO <sub>2</sub> + 6% tolueno	CO <sub>2</sub> + 10% Tolueno
<b>x10<sup>4</sup> solubilidad</b>					
150	368	1	8.1	21.1	19.8
150	368	2	8.1	21.1	19.8
150	368	4	8.1	21.1	19.8
200	358	1	9.9	21.2	23.5
200	368	1	12.2	28.2	28.8
<b>x10<sup>5</sup> coeficiente de transferencia de materia (k<sub>2</sub>)</b>					
150	368	1	1.81	2.03	3.30
150	368	2	3.25	4.40	7.77
150	368	4	4.79	6.02	9.30
200	358	1	1.51	1.46	1.62
200	368	1	1.77	1.88	2.17
<b>x10<sup>8</sup> difusividad efectiva (De)</b>					
150	368	1	0.10	1.38	2.69
150	368	2	0.10	1.38	2.88
150	368	4	0.10	1.44	2.53
200	358	1	(0.14)	0.37	0.41
200	368	1	(0.40)	0.48	0.49

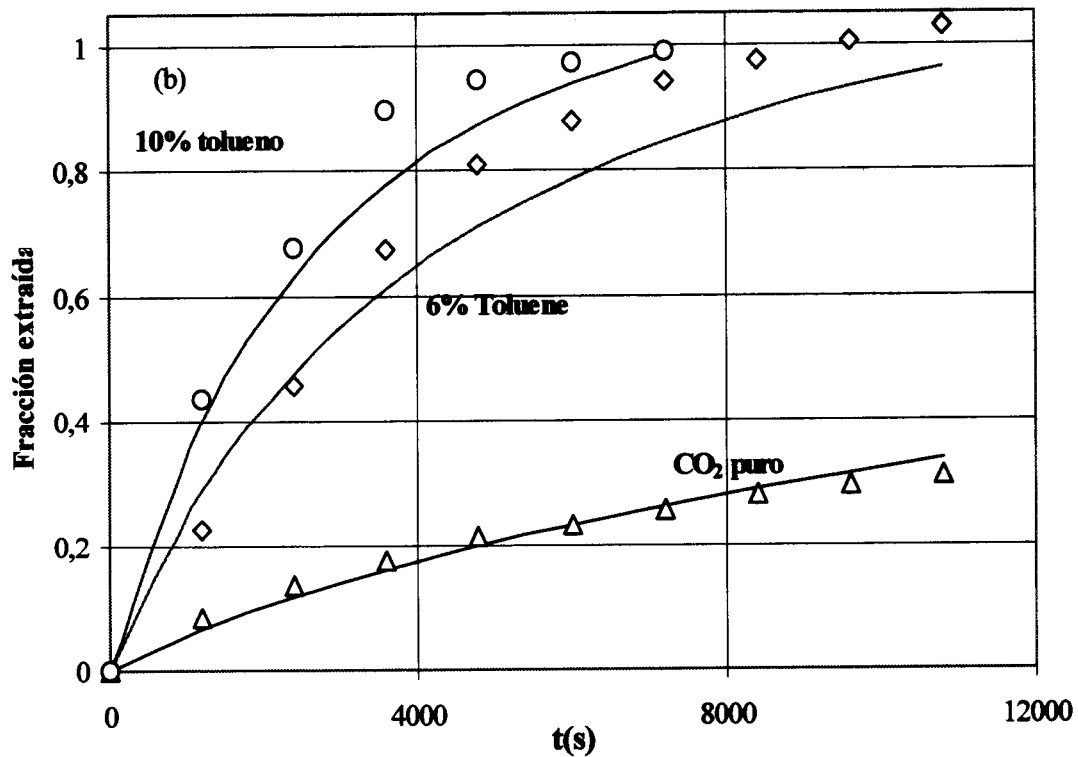
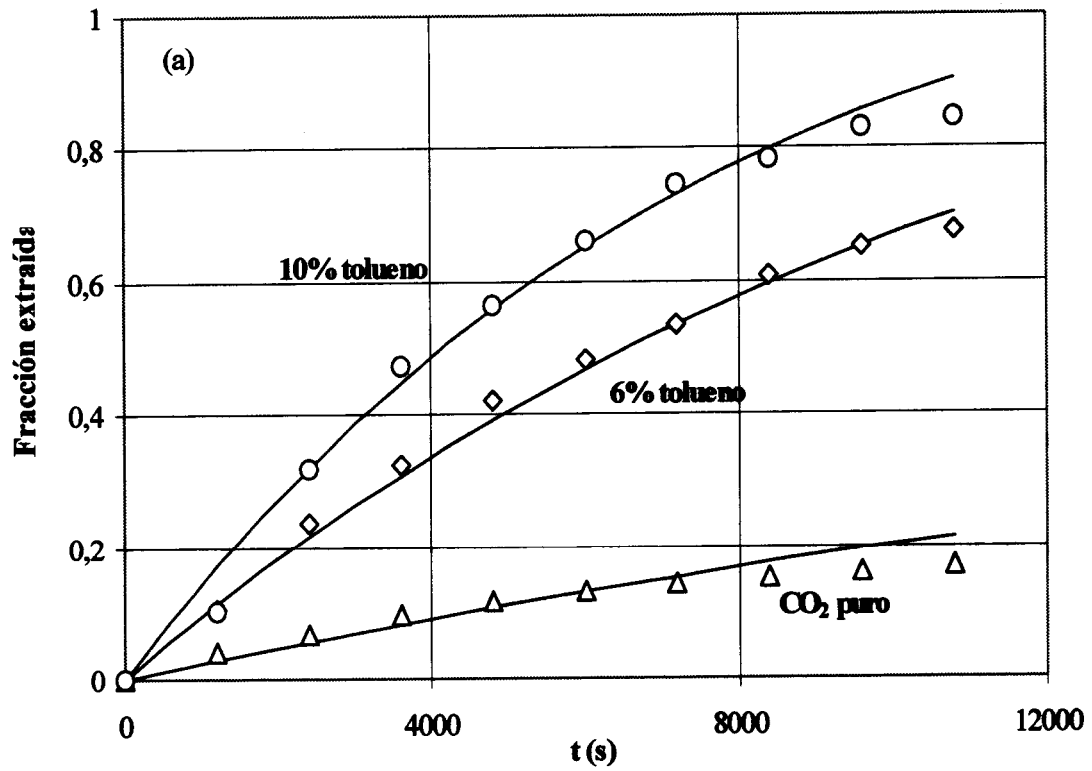


Figura. 32. Efecto del cosolvente a diferentes caudales ( $P=150$  bar,  $T=368$  K, partículas pequeñas, flujo ascendente). a/ CO<sub>2</sub> puro, b/ CO<sub>2</sub> + 10% tolueno.

### 3. 1. 4. Efecto del caudal

En la figura (33) se estudia el efecto del caudal manipulando a presión constante (150 bar), a temperatura constante (95°C) y a tres diferentes caudales (1L/min, 2L/min, 4L/min) usando CO<sub>2</sub> puro, CO<sub>2</sub> + 6% tolueno y CO<sub>2</sub> + 10% tolueno como solventes.

En estas pruebas, se ha mantenido casi constante el número de Schmidt (2.55 - 2.7), el número de Péclet (2.8-3.3967), mientras que el número de Reynolds(20.5 - 87.5) y el número de Grashof ( $2.2 \cdot 10^6$  -  $5.13 \cdot 10^6$ ) varían ampliamente.

El efecto de aumentar el caudal de 1L/min a 2L/min a 4L/min es aumentar la fracción extraída tanto en el caso de CO<sub>2</sub> puro como en el caso de la mezcla.

El aumento de la fracción extraída con el caudal se explica gracias al aumento del coeficiente de transferencia de materia con el caudal debido al aumento del número de Reynolds mientras que la difusividad efectiva y la solubilidad no cambian con el caudal. Este fenómeno ha sido observado por varios autores (stüber et al., 1996; Puiggené et al., 1996).

El aumento del caudal afecta mucho los primeros puntos de las curvas de extracción donde domina la transferencia externa y es más importante cuando se trata de un aumento de 1L/min a 2L/min por lo cual se eligió trabajar preferiblemente con un caudal de 2L/min.



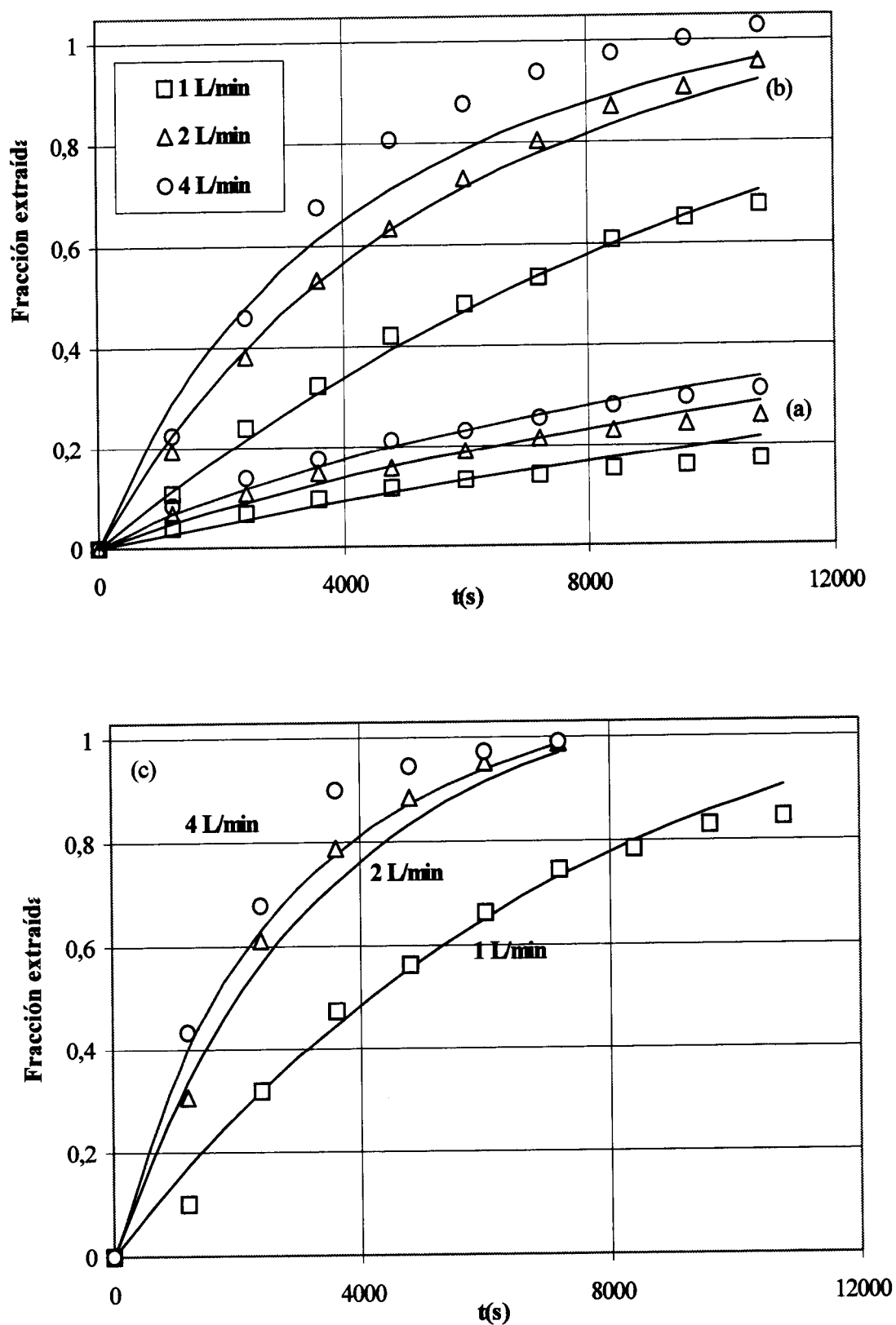


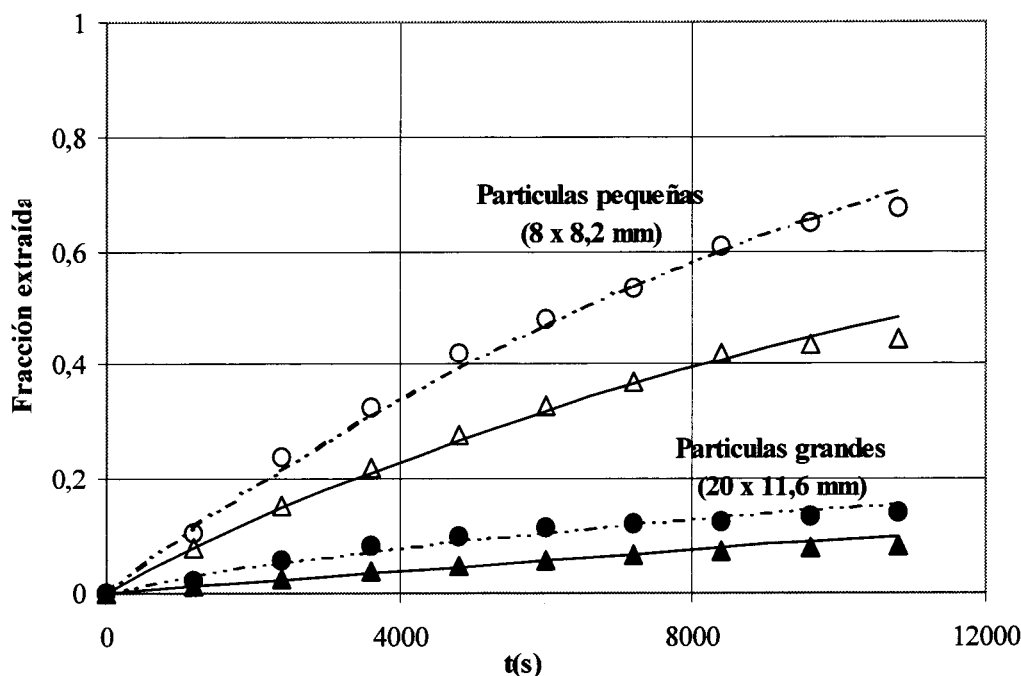
Figura. 33. Efecto del caudal para los diferentes porcentajes del cosolvente ( $P=150$  bar,  $T= 368$  K, partículas pequeñas, flujo ascendente). a) 0%, b) 6%, c) 10%.

### 3. 1. 5. Efecto del tamaño de las piezas.

El efecto del tamaño de partículas sobre las curvas de extracción de  $\beta$ -naftol de las piezas metálicas porosas también se ha estudiado utilizando partículas grandes,  $\text{CO}_2$  puro y  $\text{CO}_2 + 6\%$  tolueno como solventes (figura 34). En estas pruebas se ha mantenido casi constante el número de Reynolds (18.3-25.8), el número de Schmidt (2.55-3.389), el número de Péclet (2.93-3.42) mientras que el número de Ghrashof varia ( $4.35 \cdot 10^6 - 7.33 \cdot 10^7$ ).

A  $P= 150$  bar,  $T= 95$  °C,  $Q=1$  L/min,  $\text{CO}_2 + 6\%$  tolueno, el afecto de aumentar el tamaño de partículas es disminuir la fracción extraída (80.13 %), como en la fórmula de Biot interviene el radio de la partícula y se produce un alargamiento del camino de difusión dentro de la partícula, esto permite que el número de Biot aumente y entonces ocurre una dominación de la transferencia interna en la extracción lo cual se observa en una disminución de la fracción extraída con el tamaño de partículas.

Lo mismo ha sido observado en el caso de  $\text{CO}_2$  puro a  $P= 200$ bar,  $T= 95^\circ\text{C}$ ,  $Q= 1\text{L}/\text{min}$ .



**Figura. 34.** Efecto del tamaño de partícula sobre la extracción. Líneas continuas,  $\text{CO}_2$  puro. Líneas discontinuas,  $\text{CO}_2 + 6\%$  tolueno.

### 3. 1. 6. Efecto del sentido del flujo y influencia del flujo de convección libre.

En esta parte, se intenta ver el efecto de la gravedad sobre las curvas de extracción de  $\beta$ -naftol de las piezas usando  $\text{CO}_2$  puro y  $\text{CO}_2 + 10\%$  como solventes (figura 35).

En estas pruebas, se ha mantenido casi constante el número de Reynolds (7.87-11.1), el número de Schmidt (2.7-3.78), mientras que el número de Grashof cambia un poco ( $2.24 \cdot 10^6 - 8.27 \cdot 10^6$ ). Se ha trabajado a caudal bajo para intentar obtener el efecto de la convección natural.

A  $P= 200$  bar y a  $T= 95^\circ\text{C}$ , se ha observado que el efecto de cambiar el sentido del flujo de ascendente a descendente aumenta la fracción extraída tanto en el caso de  $\text{CO}_2$  puro como la mezcla.

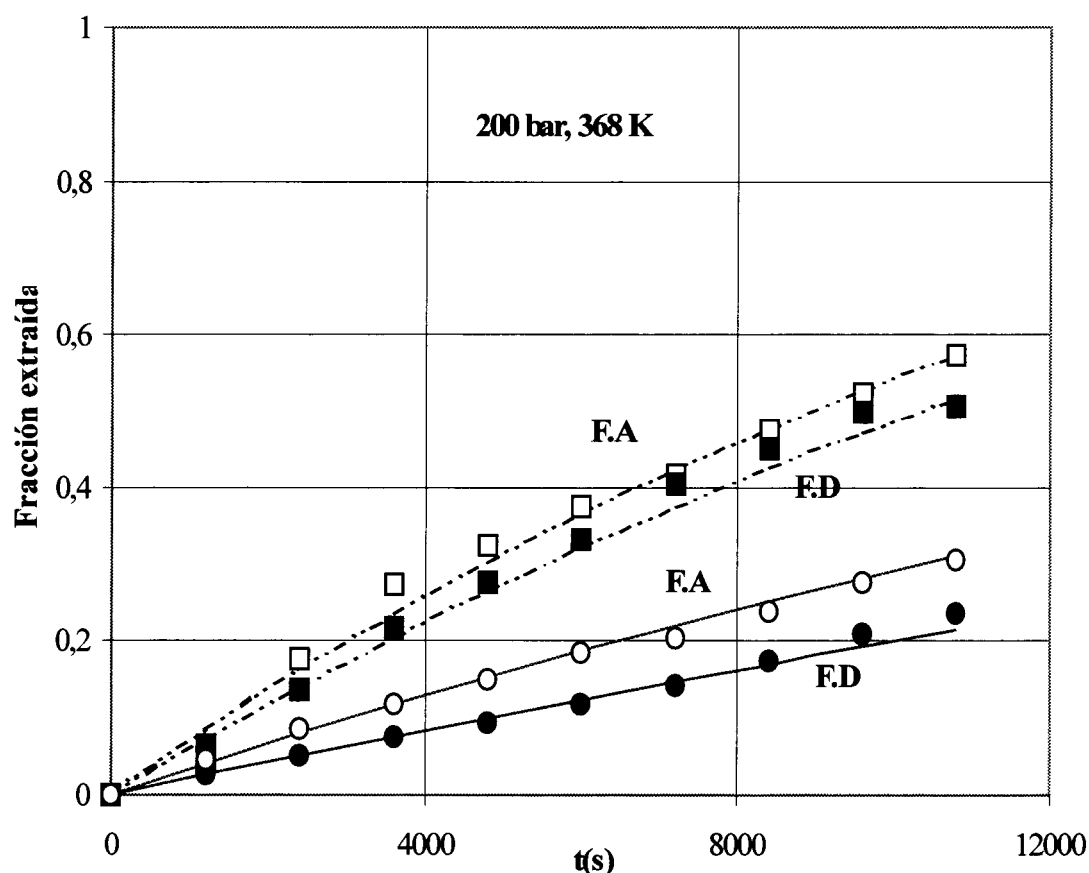
A  $P= 150$  bar y a  $T= 85^\circ\text{C}$ , se ha observado que el efecto de cambiar el sentido del flujo de ascendente a descendente aumenta la fracción extraída en el caso de  $\text{CO}_2$  puro y disminuye la fracción extraída en el caso de  $\text{CO}_2 + 10\%$  tolueno.

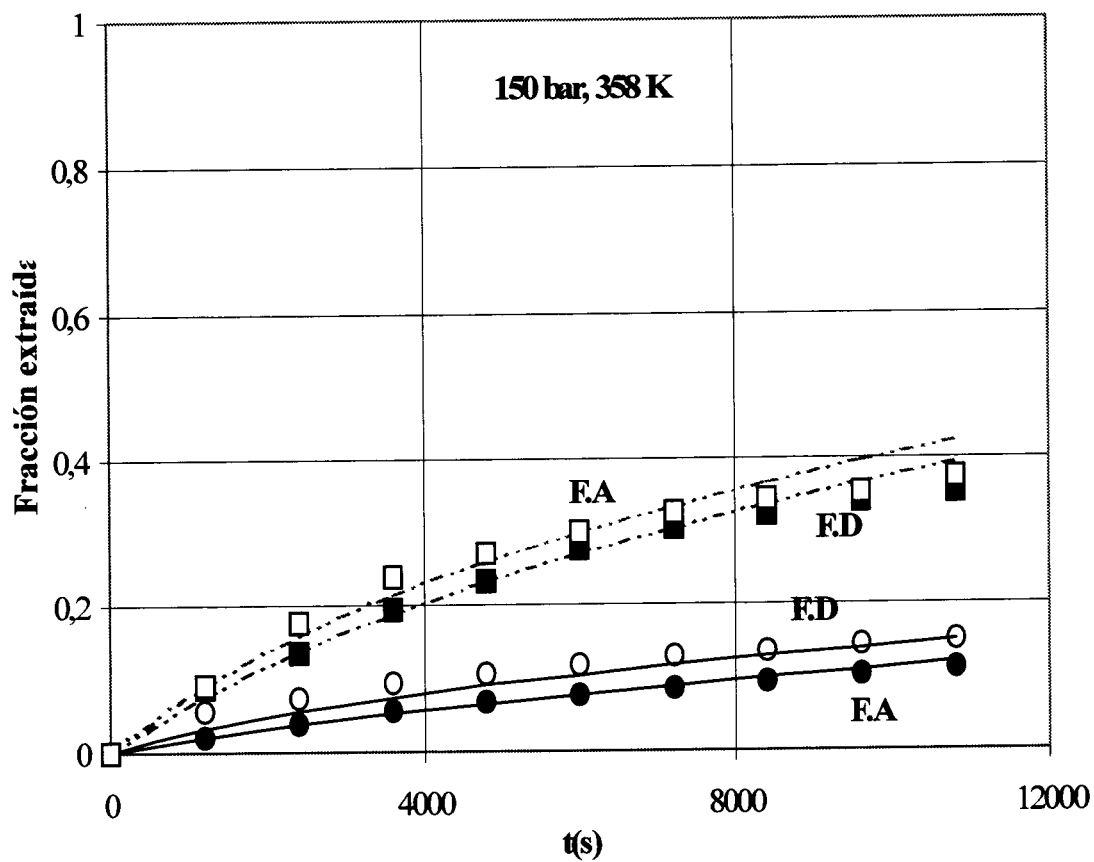
Según estos datos, se puede deducir que se está en una zona en donde la gravedad afecta tanto a la convección natural como al tipo de flujo de manera que existe una competencia entre la convección natural y el tipo del flujo y esto hace que a veces la curva del flujo ascendente está encima de la curva del flujo descendente y viceversa.

En la figura (36-a) se presenta una comparación entre los valores de Grashof obtenidos y los valores de otros autores y en la figura (36-b) se presenta el porcentaje de la convección natural en la convección total en función del número del Reynolds. Según estas curvas, se observa que en nuestro caso, existe una contribución pequeña de la convección natural y que nuestros valores de Grashof ( $10^5$ - $10^6$ ) son dos a tres órdenes menores que los valores de otros autores debido a la baja solubilidad tanto en el caso de  $\text{CO}_2$  como en el caso de la mezcla (baja diferencia entre la densidad del (fluido + soluto) a saturación y la densidad del fluido puro), por lo cual el sentido del flujo afecta muy poco las curvas de extracción. El mismo fenómeno se ha observado por Knaff et al., (1987) en la extracción de la cafeína con  $\text{CO}_2$  puro (baja solubilidad). El efecto del sentido del flujo sobre las curvas de extracción de líquidos o sólidos con  $\text{CO}_2$

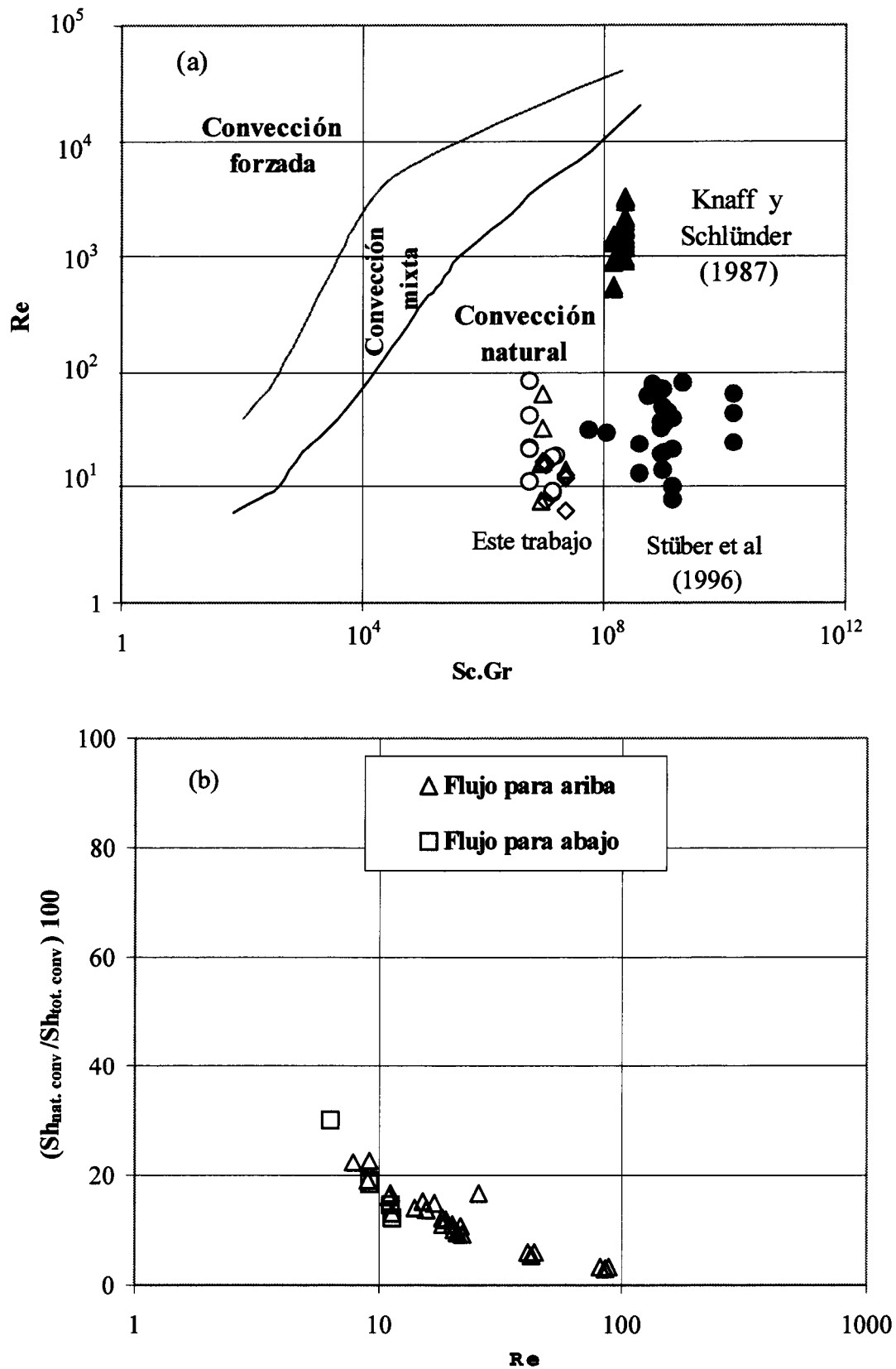
supercrítico se ha estudiado por muchos autores (Debenedetti y Reid, 1986; Lim et al., 1990, 1994; Lee y Holder, 1995; Puiggené et al., 1996; Stüber et al., 1996) y todos han encontrado que existe una gran contribución de la convección natural debido al considerable valor del número de Grashof (gran diferencia entre la densidad de la mezcla a saturación y la densidad de  $\text{CO}_2$  puro) (ver figura 36-a).

La curva del flujo ascendente aparece encima de la curva del flujo descendente se explica con el efecto que la inestabilidad del flujo afecta más que la convección natural de manera que se encuentra con un reactor tipo CSTR en el caso del flujo descendente que produce una gran dispersión axial y donde no existe un gran gradiente de concentración y con un reactor tipo pistón para el caso del flujo ascendente que produce una pequeña dispersión axial y donde existe menos dispersión axial y un gran gradiente de concentración. Este fenómeno se ha estudiado recientemente por Benneker et al., (1996, 1998). Los valores del número de Péclet sacados a partir del ajuste de los puntos experimentales con el modelo no cambian mucho con las condiciones experimentales y con el porcentaje del cosolvente por lo cual se puede concluir que con este modelo no es conveniente estudiar la dispersión.





**Figura. 35.** Efecto de la gravedad sobre la extracción manteniendo la presión, la temperatura y el caudal constantes. FA: flujo ascendente. FD: flujo descendente. Líneas continuas: CO<sub>2</sub> puro. Líneas discontinuas: CO<sub>2</sub> + 10% tolueno.



**Figura. 36.** a) Mapa de tipos de transporte de masa en fluidos supercríticos. b) Contribución de convección natural en el número de Sherwood total.

### **3. 2. Correlaciones de los parámetros del transporte.**

Los valores experimentales de la extracción supercrítica de  $\beta$ -naftol de las piezas metálicas porosas se han comparado con los datos del modelo con el objeto de determinar los coeficientes del transporte. El estudio se ha hecho a diferentes presiones, temperaturas, caudales y fluidos supercríticos con el propósito de estudiar la dependencia de estos parámetros sobre dichas variables.

Una vez se han obtenido estos parámetros, se ha intentado comparar los datos encontrados con los valores calculados usando las correlaciones existentes en la literatura. Esto se ha hecho con el fin de estudiar la fiabilidad de las correlaciones y ver si son aplicables para el caso del CO<sub>2</sub> modificado.

#### **3. 2. 1 Correlación de De**

En la tabla (29) se presentan los valores de la difusividad efectiva y de la tortuosidad a diferentes condiciones usando CO<sub>2</sub> puro y modificado como solventes. El estudio de la variación de la difusividad efectiva y de la tortuosidad con la presión y la temperatura usando CO<sub>2</sub> puro como solvente ha sido hecho por varios autores (Knaff y Shlunder, 1987; Recasens et al., 1989; Erkey y Akgerman, 1990; Lai y Tan, 1993; Madras et al., 1994; Stüber et al., 1997; Chou et al., 1997), mientras que en el caso de CO<sub>2</sub> modificado no existe ningún estudio disponible en la literatura. En la tabla 30 se presentan los valores de tortuosidad encontrados por estos autores junto con las condiciones experimentales, las características de las piezas y el tipo soluto usado. Según esta tabla, se observa que los factores de tortuosidad encontrados por estos autores varían de un autor a otro y no siguen la misma dependencia en función de la presión y la temperatura. Por lo cual, se concluye que todavía es muy difícil dar un valor de la tortuosidad para determinar la difusividad efectiva.

**Tabla. 29.** Difusividad efectiva de  $\beta$ -naftol en los diferentes fluidos supercríticos (puro y modificado) y el factor de tortuosidad en los poros de las piezas metálicas.

P(bar)	T (K)	$\times 10^8 D_e$ (m <sup>2</sup> /s)	D/D <sub>e</sub>	$\tau$
<b>CO<sub>2</sub> puro</b>				
120	348	0.02792	> 35	>10
150	358	0.02459	> 35	>10
150	368	0.10110	32.34	8.09
200	358	0.14036	12.68	3.17
200	368	0.39996	5.30	1.32
<b>CO<sub>2</sub> + 6%tolueno</b>				
150	368	1.44340	2.32	0.58
200	358	0.37159	5.17	1.29
200	368	0.47856	4.70	1.17
<b>CO<sub>2</sub> + 10%tolueno</b>				
150	358	0.12141	22.07	5.52
150	368	2.68800	1.20	0.30
200	358	0.41168	4.54	1.13
200	368	0.49188	4.43	1.11

D estimada a partir de la correlación de Catchpole-King (1994).

Los valores de la tortuosidad encontrados en este trabajo disminuyen con la temperatura, aumentan con la presión (este fenómeno se ha observado por Chou et al. (1997)), disminuyen al pasar del CO<sub>2</sub> puro al CO<sub>2</sub> + 6% tolueno y permanecen casi constantes al pasar del 6% al 10% de tolueno debido al aumento de la difusividad con el porcentaje del cosolvente.

En el caso de CO<sub>2</sub> puro, los valores de la difusividad efectiva aumentan con la temperatura y cambian muy poco al pasar del 150 a 200 bar mientras que en el caso de CO<sub>2</sub> modificado, los valores encontrados disminuyen considerablemente al pasar de 150 a 200 bar.



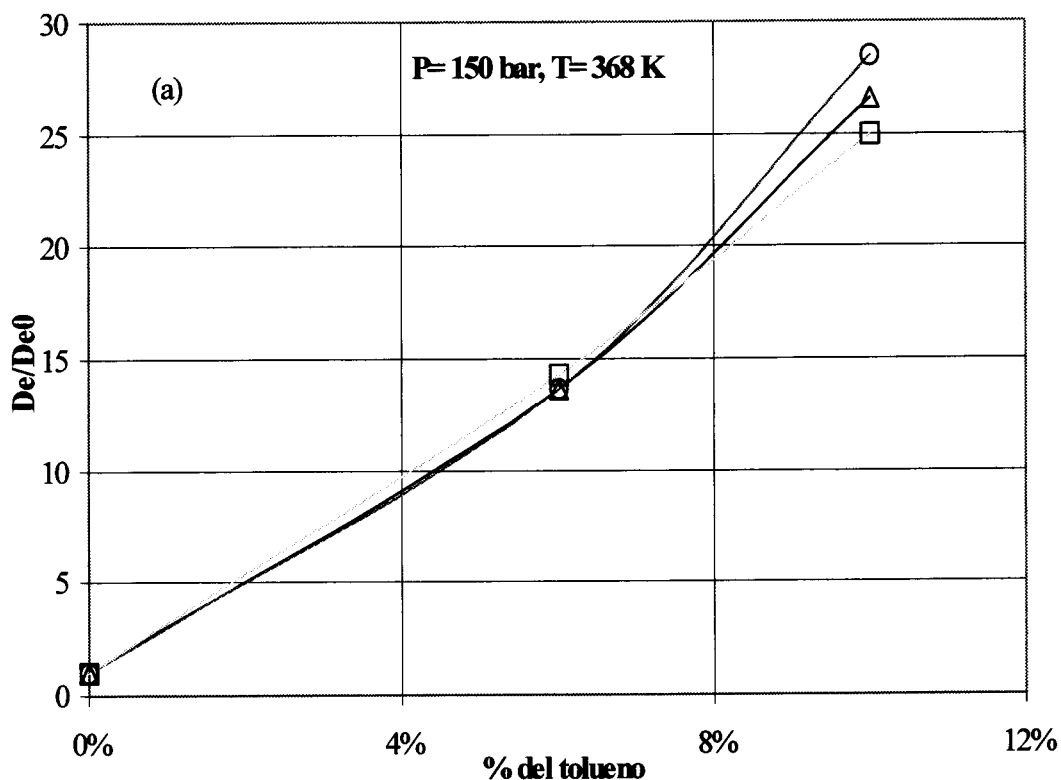
**Tabla. 30.** Los valores del factor de tortuosidad para la adsorción o la desorción o la extracción de sólidos porosos con el CO<sub>2</sub> supercrítico.

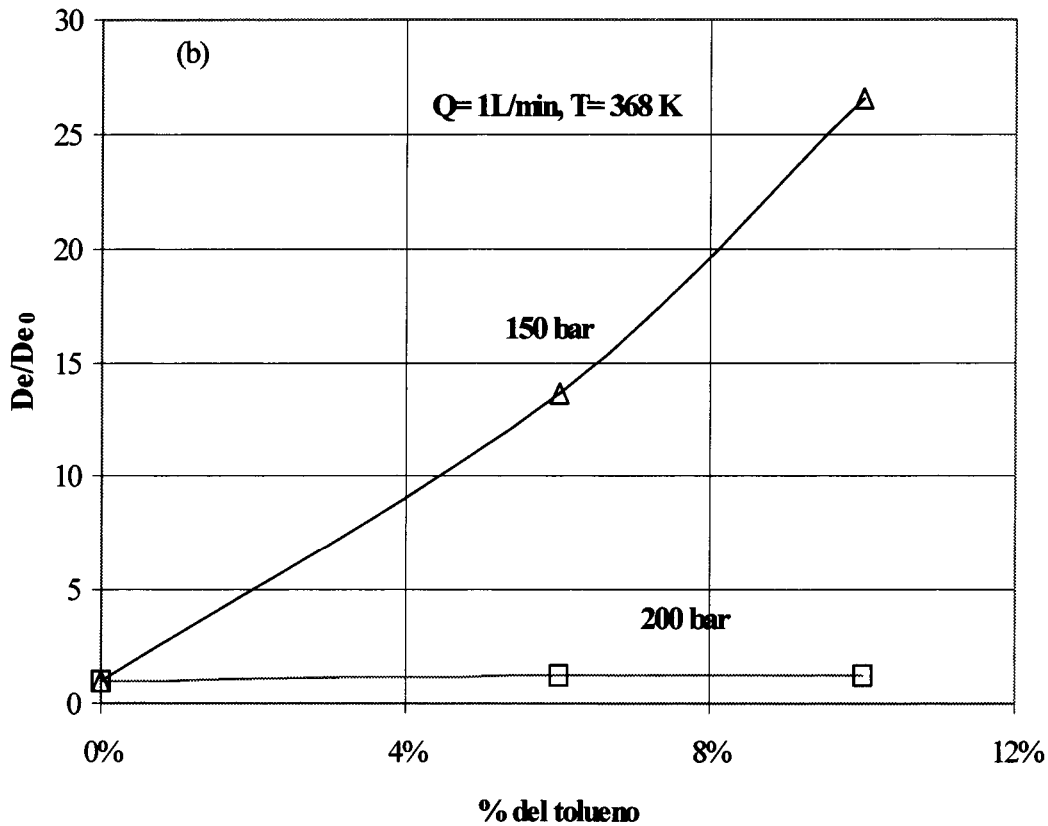
Autor	Condiciones	Naturaleza sólido	$\tau$
Knaff y Schlünder (1987)	Disolución del naftaleno desde los poros de una barra de metal. T = 308 – 328 K P = 120 – 226 bar	Bronce, macroporos $\epsilon_p = 0.3$ tamaño del poro 8-20 $\mu\text{m}$	$\tau$ independiente de diámetro de la partícula y de la presión. $\tau = 0.40 - 0.54$
Recasens et al., (1989)	Modelización de los datos experimentales de Tan et al. 1988. Extracción de acetato de etilo. T = 300 – 338 K P < 130 bar	Carbón activo Difusión interna y externa	$\tau = 4$
Erkey y Akgerman (1990)	Adsorción del naftaleno. T = 298 – 318 K P = 78 – 304 bar.	Alúmina Micro y macro poros	$\tau$ independiente de la temperatura y de la presión. $(\tau)_{\text{med}} = 3.49$
Lai y Tan (1993).	Adsorción del tolueno en un reactor en forma de una cesta agitada. T = 308 - 328 K P = 77 – 163 bar.	Carbón activo. Micro y macro poros	$\tau$ depende de la presión y de la concentración. $\tau = 0.18 - 0.60$

**Tabla. 30.** Los valores del factor de tortuosidad para la adsorción o la desorción o la extracción de sólidos porosos con el CO<sub>2</sub> supercrítico.

<b>Autor</b>	<b>Condiciones</b>	<b>Naturaleza sólido</b>	<b><math>\tau</math></b>
Lee y Holder, (1995)	Adsorción del naftaleno y del tolueno. T = 301 – 318 K P = 55 – 130 bar.	Silica gel	$\tau$ independiente de la temperatura y de la presión. $(\tau)_{med} = 3.49$
Madras et al., (1994)	Desorción de compuestos orgánicos pesados T = 298 – 328 K P = 100 – 113 bar	Suelo, $\epsilon_p = 0.12$ Carbón activo, $\epsilon_p = 0.39$ . Micro y macro poros	$\tau$ independiente de la temperatura y de la presión. $(\tau)_{med} = 3.0$
Chou et al., (1997)	Adsorción del benceno. T = 308 – 318 K P = 62 – 163 bar.	Carbón activo	$\tau$ depende de la presión, de la temperatura y de la concentración. $\tau = 0.61 – 15.8$
Stüber et al. (1997)	Extracción de 4 líquidos orgánicos desde metales porosos. P = 80 – 200 bar. T = 305 – 330 K	Bronce, macroporos $\epsilon_p = 0.20 – 0.25$ tamaño del poro 15 $\mu\text{m}$	$\tau$ independiente de la presión y varia con la temperatura. $\tau = 0.22 – 0.62$

En la figura (37) se presenta la variación de la difusividad efectiva respecto a la difusividad efectiva de referencia debido a la utilización del modificador con el porcentaje del cosolvente, hemos tomado la difusividad efectiva en el caso de  $\text{CO}_2$  puro como la difusividad efectiva de referencia. A presión y temperatura constantes, se ha observado que el aumento de la difusividad permanece casi constante con el caudal (figura 37-a), esto se explica con el efecto de que el caudal afecta la transferencia externa y que la difusividad efectiva es un parámetro que caracteriza la transferencia interna. A presión de 150 bar (cerca de la presión crítica de la mezcla), la utilización del cosolvente permite un aumento muy importante de la difusividad efectiva (27 veces en el caso de  $\text{CO}_2 + 10\%$  tolueno), mientras que a presión de 200 bar (más lejos de la presión crítica de la mezcla) la difusividad efectiva permanece casi constante tanto en el caso de  $\text{CO}_2$  puro como en el caso de  $\text{CO}_2$  modificado como solvente (figura 37-b). A presión y caudal constantes, se ha observado que el aumento de la difusividad efectiva disminuye poco con la temperatura.





**Figura. 37.** El aumento de la difusividad efectiva debido a la presencia del cosolvente

### 3. 2. 2. Correlación de $k_g$

En la figura (38) se presenta la variación del coeficiente de transferencia de materia respecto al coeficiente de transferencia de materia de referencia debido a la utilización del modificador con el porcentaje del cosolvente, se ha tomado el coeficiente de transferencia de materia en el caso de  $\text{CO}_2$  puro como el coeficiente de transferencia de materia de referencia. A presión y temperatura constantes, la utilización del cosolvente permite un aumento del coeficiente de transferencia de materia, este aumento se produce con el aumento del caudal (figura 38-a). A presión de 150 bar, la utilización del cosolvente permite un aumento pequeño del coeficiente de transferencia de materia en el caso de  $\text{CO}_2 + 6\%$  tolueno (1.12 veces), este aumento alcanza 1.8 veces cuando se trabaja con  $\text{CO}_2 + 10\%$  tolueno (figura 38-b), mientras que a presión de 200 bar, se ha observado que el aumento es menor y se comporta de la misma manera que en el caso de 150 bar. A presión y caudal constantes, se ha observado que el aumento del coeficiente de transferencia de materia sube un poco con la temperatura.

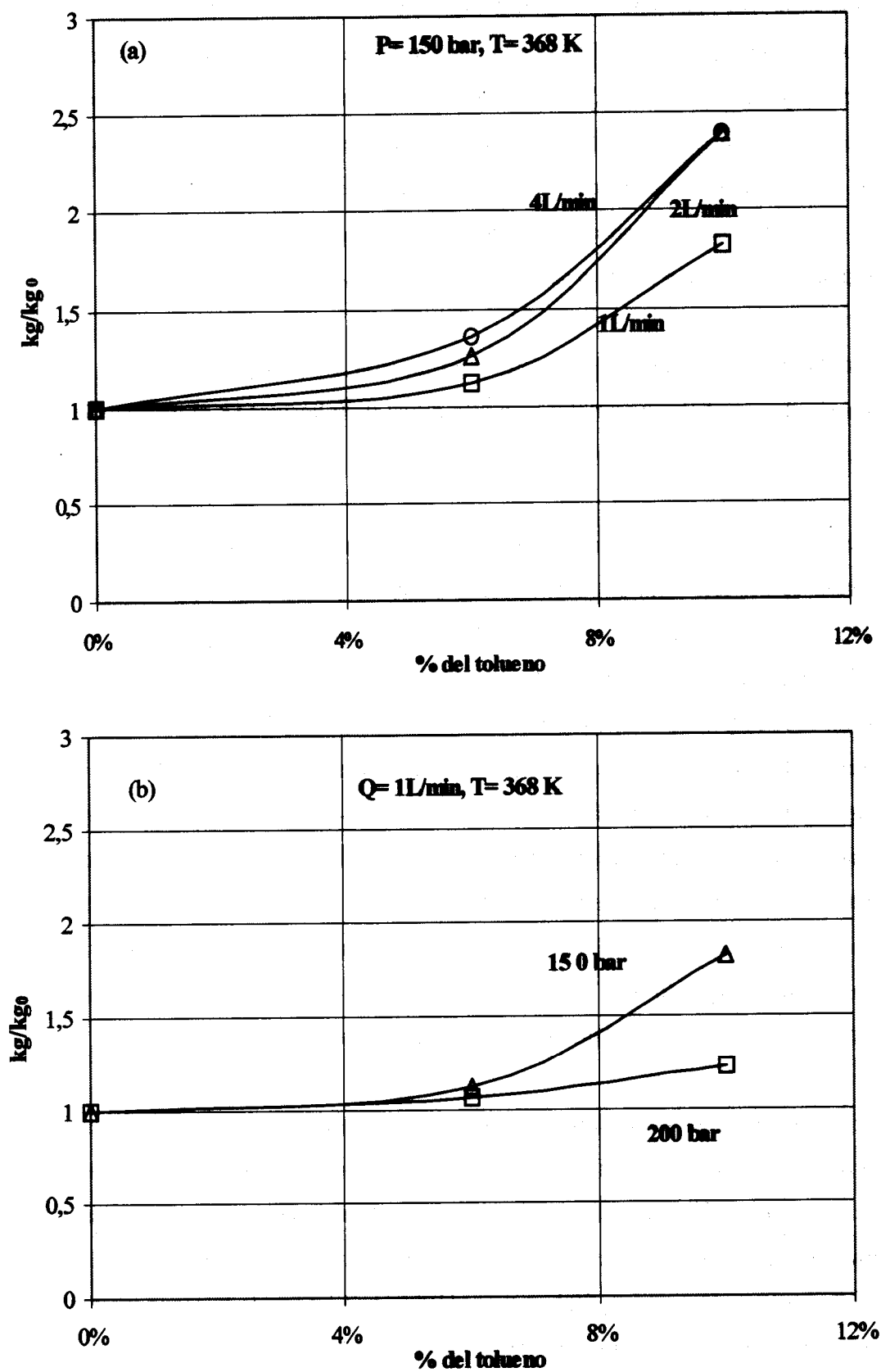


Figura. 38. El aumento del coeficiente de transferencia de materia debido a la presencia del cosolvente.

Tan et al., 1988 han determinado experimentalmente el coeficiente de transferencia de materia para el sistema  $\beta$ -naftol-CO<sub>2</sub> y han dado una correlación sencilla en función del número de Reynolds y Schmidt ( $Sh = 0.38 Re^{0.83} Sc^{0.33}$ ). En este trabajo como se ha obtenido un número de Grashof bajo (una baja contribución de la convección natural), se ha utilizado una correlación similar a la correlación de Tan ( $Sh = a Re^{0.8} Sc^{0.33}$ ) en donde se tiene en cuenta solo el término de la convección forzada y se desprecia de la correlación la parte debida a la convección libre.

Se ha estudiado la variación del parámetro  $a$  en función del porcentaje del cosolvente y se ha observado que dicho parámetro aumenta desde 0.29 hasta 0.58 al pasar desde 0% a 10% del cosolvente.

En la tabla (31) se presentan las relaciones más usadas para correlacionar los coeficientes de transferencia de materia entre el soluto y el fluido supercrítico. Según esta tabla, se observa que Tan et al., (1988) son los únicos autores que han dado una correlación tipo  $Sh = f(Re, Sc)$  para el caso de los fluidos supercríticos en un lecho fijo. Lim et al., (1990) y más recientemente Holder et al., (1995) han tenido en cuenta la transferencia debido a la convección natural durante la extracción del naftaleno con el CO<sub>2</sub> supercrítico en un lecho fijo, sus correlaciones se han obtenido a partir de la modificación de la antigua correlación de Lim et al., (1989). Otros autores han propuesto una correlación empírica en forma de la velocidad intersticial para la extracción de aceites vegetales (Lee et al., 1986) con un exponente 0.54. Sovova et al. (1994 a, b) han sugerido una ecuación similar que depende de la velocidad, sin embargo, estos autores no han dado información explícita.

Knaff y Schlünder (1987) han intentado separar la contribución de la transferencia de materia debida a la convección forzada de la contribución de la transferencia de materia debida a la convección natural en el caso de la transferencia de calor haciendo experimentos con caudales de arriba a abajo y de abajo a arriba. En este sentido, Lim et al., (1994) y más recientemente Stüber et al., (1996) han intentado hacer lo mismo para el caso de la transferencia de materia de manera que Stüber et al., (1996) han aplicado las mismas correlaciones que han hecho Knaff y Schlünder (1987) en el caso de la transferencia de calor.

**Tabla. 31.** Las relaciones más usadas para correlacionar el coeficiente de transferencia de materia en lechos fijos a las condiciones supercríticas y a baja presión.

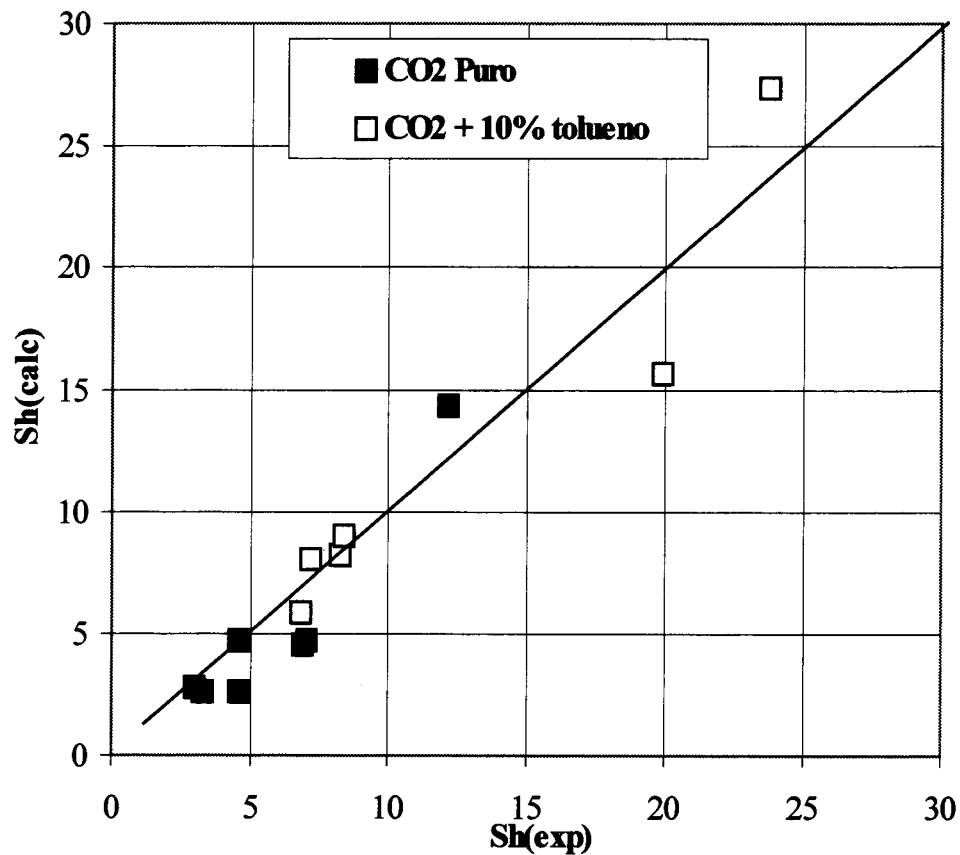
<b>Autores</b>	<b>Aplicación</b>	<b>Rango de valides</b>	<b>Correlación</b>
Dwivedi Upadhyah (1977)	Gases y líquidos a baja presión	Re=0.01-15000 Sc=1-1000	$\epsilon_{jD} = \frac{0.765}{Re^{0.82}} + \frac{0.365}{Re^{0.386}}$
Wakao Kaguei (1982)	Sólidos, líquidos y gases a baja presión.	Re=3-3000 Sc=0.5-10000	$Sh = 2 + 1.1Re^{0.6} Sc^{1/3}$
Lee et al., (1986)	Aceites / SCF	$\mu_{SCF} =$ $4.10^{-5} - 2.8.10^{-3}$ $(\frac{m^2}{s})$	$k_{ga} = 1.55\left(\frac{\mu}{\epsilon}\right)^{0.54}$
Tan et al., (1988)	Sólidos / SCF	Re=2-40 Sc = 2 - 20	$Sh = 0.38Re^{0.83} Sc^{1/3}$
Lim et al., (1989)	Sólidos / SCF	Re=2-70 Gr=78-3.25 10 <sup>7</sup>	$\frac{Sh}{(ScGr)^{0.25}} = 1.692\left(\frac{Re}{Gr^{0.5}}\right)^{0.356}$
Lim et al., (1990)	Sólidos / SCF, Convección natural	Re = 4-140 Sc=2 -11	$\frac{Sh}{(ScGr)^{0.25}} = 0.1813\left(\frac{Re^2 Sc^{1/3}}{Gr}\right)^{1/3}$ $(Re^{0.5} Sc^{1/3})^{3/4} + 1.2149$ $\left[\left(\frac{Re^2 Sc^{1/3}}{Gr}\right)^{3/4} - 0.0165\right]^{1/3}$

**Tabla. 31.** Las relaciones más usadas para correlacionar el coeficiente de transferencia de materia en lechos fijos a las condiciones supercríticas y a baja presión (cont).

Autores	Aplicación	Rango de valides	Correlación
Zehnder Trepp. (1993)	Substancias naturales / SCF	Re=100-2000 Sc=1-10	$Sh = 0.13 Re^{0.5} (Sc)^{0.632} (d_h / L)^{0.3}$
Lim et al., (1994)	Lechos fijos, SCF/naftaleno y ácido benzeoico. Conv.natural	Re=100-2000 Sc=1-10	<p style="text-align: center;">Flujo contra la gravedad</p> $\frac{Sh}{(ScGr)^{0.25}} =$ $0.0833 \left[ 26.3 \left( \frac{Re^{0.5} Sc^{1/3}}{(ScGr)^{0.25}} \right)^3 - 1 \right]^{1/3}$ <p style="text-align: center;">Flujo a favor de la gravedad</p> $\frac{Sh}{(ScGr)^{0.25}} =$ $0.1067 \left[ 16.17 \left( \frac{Re^{0.5} Sc^{1/3}}{(ScGr)^{0.25}} \right)^3 + 1 \right]^{1/3}$
Lee Holder (1995)	Tolueno y naftaleno desde silica gel /SCF	Re=0.3-135	$\frac{Sh}{(ScGr)^{0.25}} = 0.5265$ $\frac{(Re^{0.5} Sc^{1/3})^{1.6808}}{(ScGr)^{0.25}} + 2.48$ $\left[ \left( \frac{Re^2 Sc^{1/3}}{Gr} \right)^{0.6439} - 0.8768 \right]^{1/0.6439}$
Stüber et al., (1996)	Sólidos y líquidos/SCF	Re=8-90 Sc=1.5-10 Gr.Sc=3.5 10 <sup>7</sup> - 10 <sup>9</sup>	$Sh_N = Sh_0 + 0.001(ScGr)^{0.33} Sc^{0.244}$ $Sh_F = 0.269 Re^{0.88} Sc^{0.3}$ $Sh_T - Sh_0 =  Sh_F \pm (Sh_N - Sh_0) $ <p style="text-align: center;">+ Flujo abajo, - flujo arriba</p>

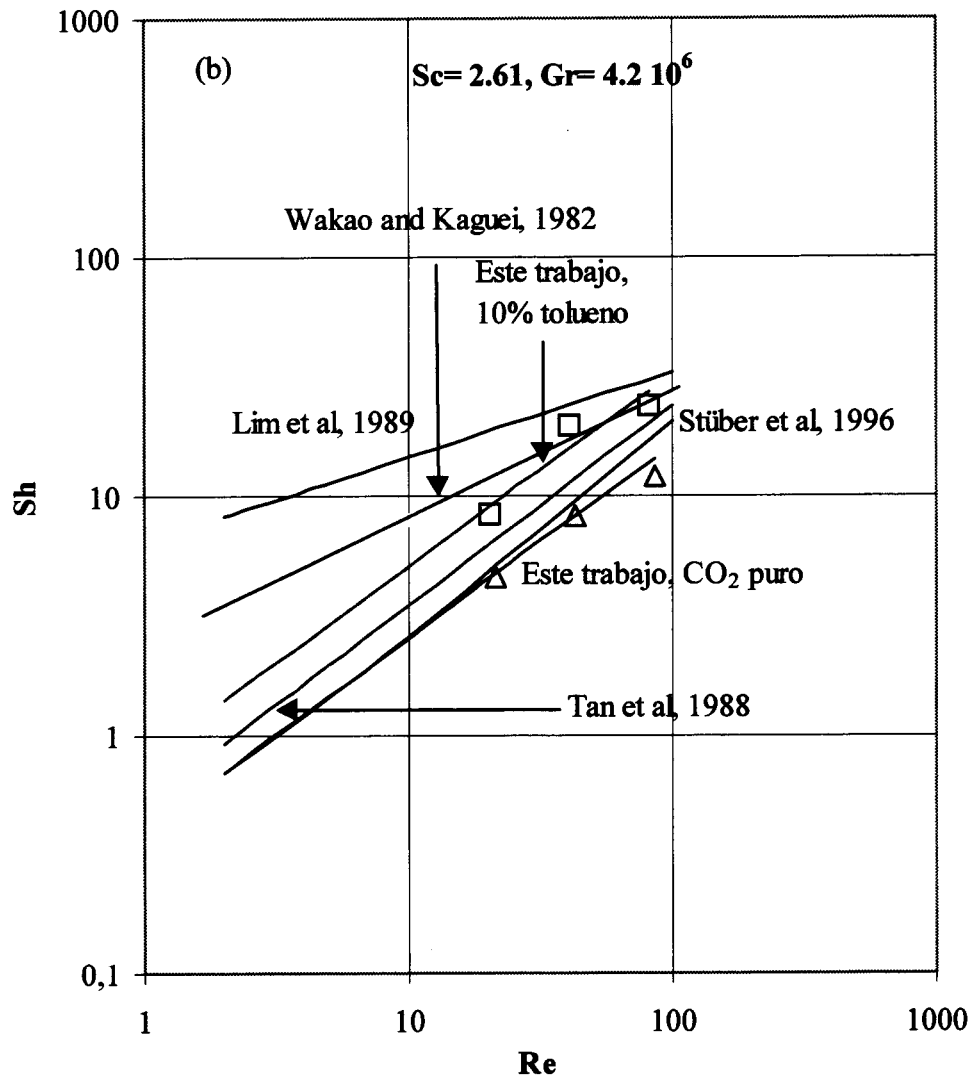


En la figura (39) se presenta la variación del número de Sherwood calculado a partir de la correlación en función del número de Sherwood experimental. Según esta curva, se muestra que la mayoría de los puntos están alrededor de la línea diagonal y que dichas correlaciones son suficientemente válidas para la predicción del coeficiente de transferencia de materia.



**Figura. 39.** Comparación entre el número de Sherwood y el número de Sherwood calculado usando la correlación de Tan et al. (1988).

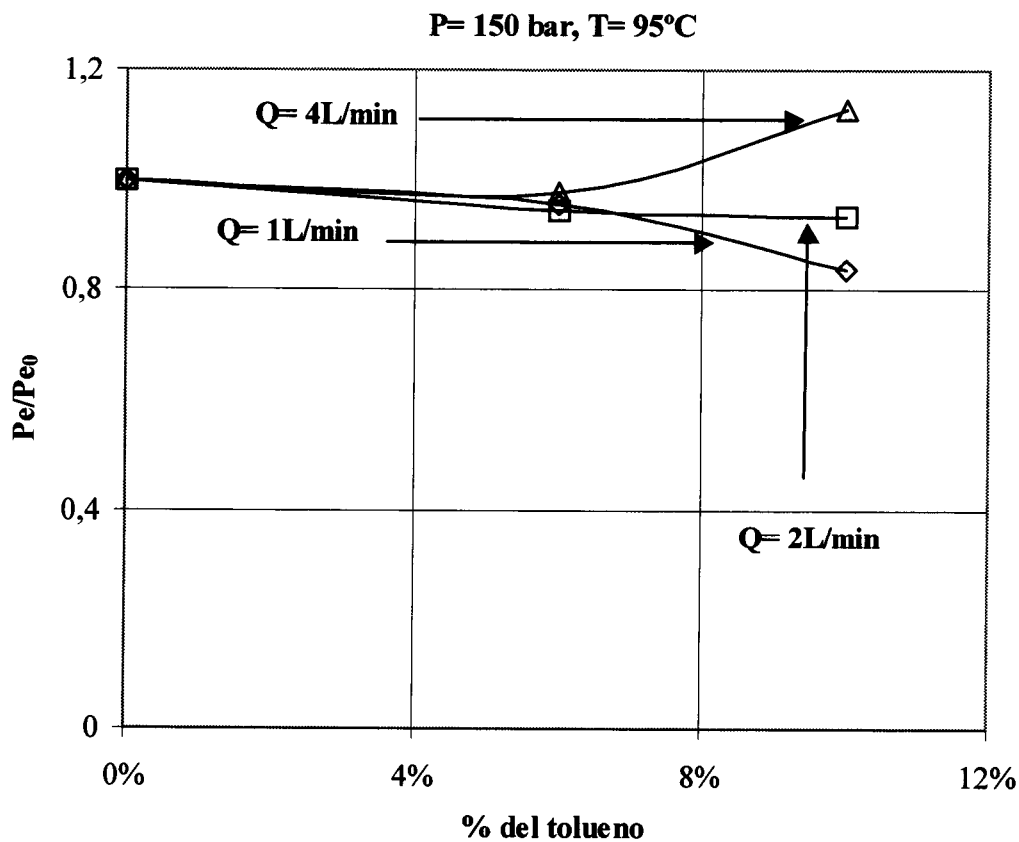
En la figura (40) se presenta una comparación entre la correlación hecha en este trabajo y las correlaciones existentes en la literatura. Según este gráfico, se observa que nuestras correlaciones son casi paralelas a las de Tan et al., (1988) y de Stüber et al., (1996).



**Figura. 40.** Variación del número de Sherwood vs el número de Reynolds a presión y temperatura constantes para el coeficiente de transferencia de materia del  $\beta$ -naftol en el CO<sub>2</sub> supercrítico puro y modificado con el tolueno.

### 3. 2. 4. Correlación del número de Péclet axial.

Se ha estudiado también la dispersión axial en forma del número de Péclet sacado a partir de resolución de la ecuación (40). Se ha observado que dicho número varió muy poco con la presión, temperatura, el caudal y el sentido del flujo. El número de Péclet es poco sensible a la presencia del cosolvente excepto en el caso de  $\text{CO}_2 + 10\%$  donde se ha observado que el aumento del número de Péclet respecto al número de Péclet con  $\text{CO}_2$  puro aumenta desde 0.83 hasta 1.15 con el caudal (número de Reynolds) a  $P= 150$  bar y  $T= 95$  °C (figura 41). Este resultado es inesperado porque como se sabe antes el número de Bodenstein debe variar considerablemente con el número de Reynolds en un lecho fijo. Esto se explica con el hecho de que el modelo es poco sensible al número de Péclet como se ha deducido en la parte del estudio de la sensibilidad del modelo a los parámetros (figura 24 -b).



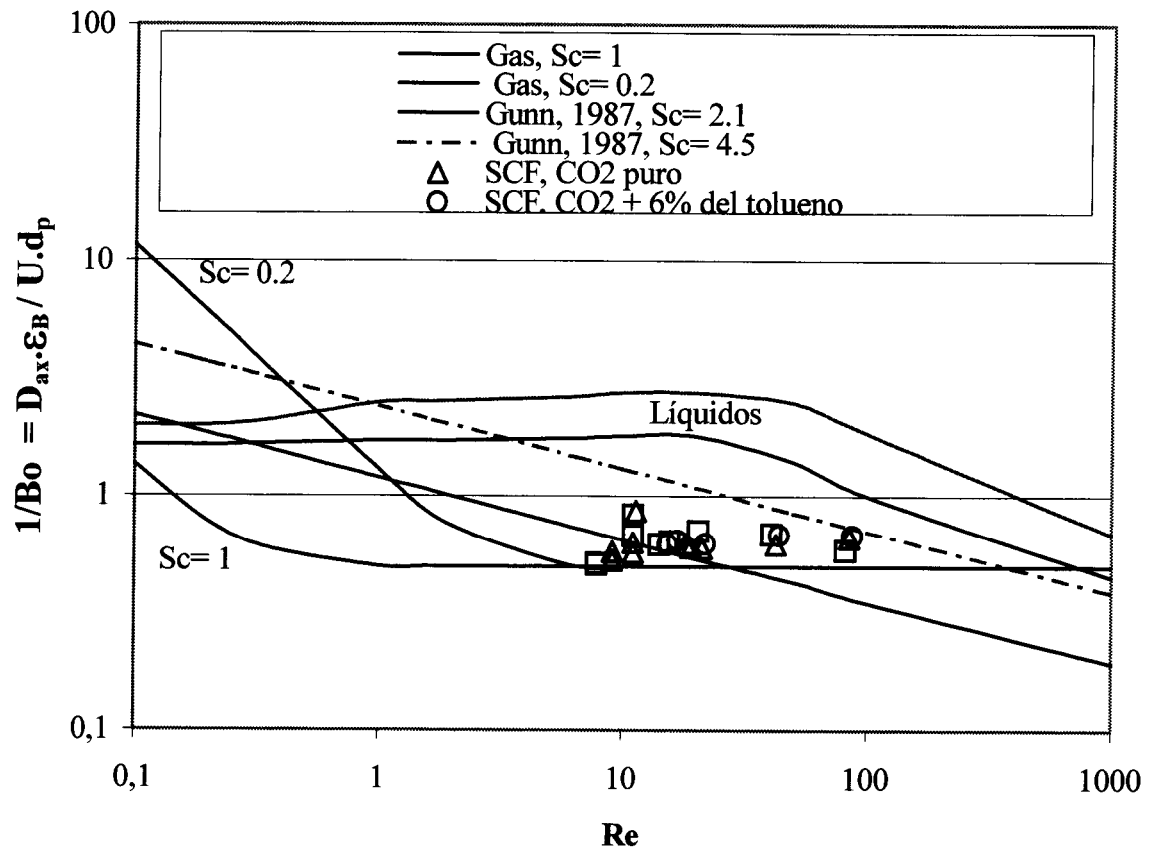
**Figura. 41.** El aumento del número de Péclet debido a la presencia del cosolvente.

En la figura (42) se presenta una comparación entre los números de Bodenstein sacados a partir del ajuste, los números de Bodenstein de los gases a diferentes números de Schmidt (Levenspiel y Bischoff, 1963), los números de Bodenstein para los líquidos (Levenspiel y Bischoff, 1963) y los números de Bodenstein sacados a partir de las correlaciones de Gunn (1987). Según este gráfico, se observa que nuestros puntos están entre los líquidos y los gases.

Al principio, se ha intentado correlacionar los datos obtenidos con la correlación dada por Catchpole et al., (1996), sin embargo, es imposible correlacionar los con dicha correlación debido a que la correlación de Catchpole et al., (1996) está hecha para partículas que tienen un diámetro inferior a 1 mm. La utilización de la ecuación de Gunn (1987) ha permitido correlacionar bien los datos obtenidos (figura 42). Esto confirma lo que ha dicho Catchpole et al., (1996) que cuando se trata de partículas que tienen un diámetro superior a 1 mm, se recomienda la utilización de las otras correlaciones existentes en la literatura.

Como en la fórmula de Gunn (1987) interviene el número de Schmidt, se ha aplicado la fórmula a  $Sh = 2.09$  y a  $Sh = 4.46$  (los extremos del número de Schmidt usado en este trabajo) y se ha observado que la mayoría de los puntos caen entre las dos líneas (figura 42).

Finalmente, como se observa en la figura (42), en la zona central ( $Re = 10 - 100$ ), el número de Bodenstein permanece constante con respecto al número de Reynolds para ambos casos del líquido y del gas.



**Figura. 42.** Los datos del número de Péclet en el  $CO_2$  supercrítico puro y modificado con tolueno en un lecho fijo.