

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades
Departamento de Ingeniería Química

Diseño del equipo para extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico

Julio Roberto Paredes Arroyo

Guatemala

2003



**Diseño del equipo para extracción de
aceite esencial de cardamomo con dióxido
de carbono supercrítico**

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades
Departamento de Ingeniería Química

Diseño del equipo para extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico

Trabajo de Graduación presentado
para optar al grado académico de
Licenciatura en Ingeniería Química

Julio Roberto Paredes Arroyo

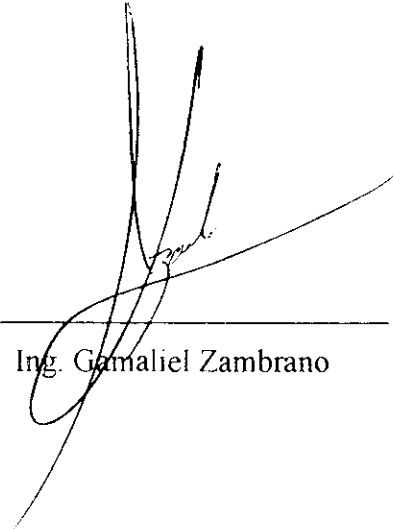
Guatemala

2003

BIBLIOTECA
DE
UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Vo. Bo. Asesor

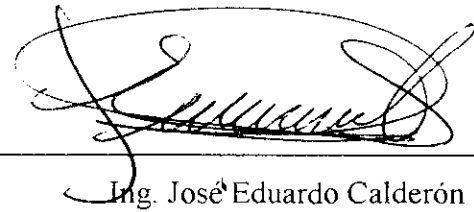
(f)



Ing. Gamaliel Zambrano

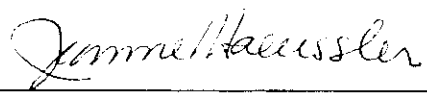
Tribunal Examinador

(f)



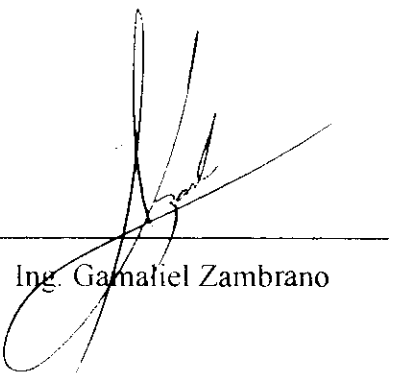
Ing. José Eduardo Calderón

(f)



Inga. Jeannette Barrios de Haeussler

(f)



Ing. Gamaliel Zambrano

Fecha de Aprobación 26 de marzo del año 2003

RESUMEN

En el presente trabajo se diseñó un equipo para la extracción del aceite esencial de 75 kg de semilla de cardamomo verde por día, utilizando dióxido de carbono en estado supercrítico (100 bar y 35 °C) como solvente. Se determinó necesario dividir el proceso en cuatro etapas principales: la primera etapa involucrada consiste en comprimir al solvente (dióxido de carbono) desde estado gaseoso a 70 bar y 31.5 °C a una presión de 100 bar y 35 °C. Para dicha compresión se determinó necesario el empleo de un compresor recíprocante de 0.0417 kW ($5.6 \cdot 10^{-2}$ hp). La segunda etapa importante del proceso consiste en la extracción del aceite esencial, para lo cual se diseñaron dos tanques de extracción por lotes, con un tiempo de residencia de 30 minutos, para un tratamiento de 9.4 kg/h de semilla de cardamomo. Las dimensiones de los tanques utilizados se pueden observar en la Tabla No. 20. La tercera etapa de importancia es la separación del solvente y el producto deseado (aceite extraído), equipo para el cual se empleó un estrangulamiento del solvente por medio de un orificio de 0.01297 m, puesto en la tubería de $\frac{1}{2}$ " de diámetro nominal, cédula 80, para luego separar al aceite por gravedad en un tanque de separación de $4.5 \cdot 10^{-3}$ m³ de capacidad (Tabla No 20). Por último se tiene una etapa de acondicionamiento del solvente, durante la cual se emplean dos intercambiadores de calor en un arreglo de tubos concéntricos, el primero para incrementar la temperatura del dióxido de carbono desde 23.5 °C hasta 31.5 °C, y el segundo intercambiador se emplea para reducir la temperatura de 59 °C hasta 35 °C. Las características calculadas de los intercambiadores diseñados se pueden consultar en la Tabla No 17.

El equipo diseñado en el presente trabajo propone un proceso rápido, funcional, limpio y viable para imprimir valor agregado a la semilla de cardamomo verde cultivada en Guatemala, al transformarla en aceite esencial, por medio de un equipo asequible.

CONTENIDO

	No. Pág.
RESUMEN	v
CONTENIDO	vi
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTAS DE TABLAS	xiii
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	2
A. Lixiviación	2
1. Definición	2
2. Sistema Shanks	2
3. Equilibrio en lixiviación	3
B. Extracción con fluidos supercríticos	3
1. Definición	3
2. Propiedades de los fluidos supercríticos	4
3. Proceso de extracción con fluidos supercríticos	7
a. Ventajas de la extracción con fluidos supercríticos	9
4. Fundamentos del equilibrio de fases de fluidos supercríticos	11
a. Termodinámica del estado supercrítico	12
1) Variabilidad de la densidad respecto a la presión y temperatura para un fluido supercrítico	12
a) Adición de un cosolvente a un solvente supercrítico	13
2) Comportamiento de la solubilidad en solventes supercríticos	13

b.	Comportamiento del equilibrio de fases para fluidos supercríticos	16
1)	Equilibrio entre una fase sólida y un fluido	17
c.	Modelo termodinámico	17
1)	Enfoque de la ecuación de estado	18
5.	Procesos de transporte en la extracción con fluidos supercríticos ...	19
a.	Propiedades de transporte	19
1)	Viscosidad	20
2)	Difusividad de transferencia de masa	20
3)	Conductividad térmica	21
6.	Comportamiento de la transferencia de masa	22
a.	Extracción con fluidos supercríticos de una alimentación sólida	22
b.	Mecanismo de transporte desde sólidos	23
c.	Modelo de transferencia de masa para la extracción con fluidos supercríticos desde una alimentación sólida	26
1)	Parámetros del proceso	26
d.	Coefficientes de transferencia de masa	27
7.	Transferencia de calor en fluidos supercríticos	28
a.	Coefficientes de transferencia de calor	29
1)	Efecto del flujo convectivo libre	30
b.	Especificaciones para intercambiadores de calor	31
C.	Extractos de sabor y fragancia	32
1.	Demanda del mercado	32
2.	Aceites esenciales naturales	33
3.	Métodos tradicionales de recuperación de aceites esenciales naturales	34
a.	Destilación por arrastre de vapor	35
b.	Maceración	36
c.	<i>Enfleurage</i>	36
d.	Expresión en frío	37

e.	Extracción con solventes orgánicos volátiles	37
4.	Purificación del extracto en bruto	39
a.	Destilación al vacío	39
b.	Destilación molecular	39
c.	Fraccionamiento entre fases líquidas	40
5.	Extractos de especias	40
a.	Cardamomo	44
1)	Caracterización y usos	44
a)	Descripción botánica	45
b)	Generalidades	45
c)	Características	45
d)	En cocina	46
e)	Conservación	46
f)	Clasificación	46
g)	Propiedades fisicoquímicas	47
2)	Extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico	47
III.	JUSTIFICACIÓN	49
IV.	OBJETIVOS	50
A.	General	50
B.	Específicos	50
V.	PROBLEMA A RESOLVER	51
VI.	METODOLOGÍA	52
A.	Determinación de la capacidad del equipo para extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico	52
B.	Determinación de las condiciones de operación	52
C.	Selección del equipo a diseñar	52
D.	Diseño del equipo principal	52
E.	Diseño del equipo auxiliar	53
VII.	RESULTADOS	54
VIII.	DISCUSIÓN	58

IX.	CONCLUSIONES	65
X.	RECOMENDACIONES	66
XI.	BIBLIOGRAFÍA	67
	A. Bibliografía	67
	B. Recursos electrónicos	69
XII.	APÉNDICE	70
	A. Cálculo de muestra	70
	1. Intercambiadores de calor	70
	a. Balance de energía	71
	1) Flujo de agua requerido	73
	b. Coeficientes individuales de transferencia de calor	73
	1) Temperatura de pared	73
	c. Coeficiente global de transferencia de calor	81
	d. Área de transferencia de calor	83
	e. Caídas de presión	85
	2. Compresor	88
	a. Temperatura de salida	88
	b. Potencia requerida	94
	3. Extractor	95
	a. Solubilidad del aceite esencial de cardamomo en dióxido de carbono supercrítico	95
	b. Requerimiento de solvente	98
	c. Tanque de extracción	99
	4. Expansor (separador)	100
	a. Temperatura luego de la expansión	100
	b. Diámetro de orificio	101
	5. Tanques de almacenamiento	102
	a. Aceite esencial recuperado	102
	b. Dióxido de carbono fresco	103
	6. Sistema de reutilización de dióxido de carbono	104
	7. Equipo auxiliar	104

B. Datos calculados	105
C. Análisis de error	112
1. Propagación de error	112
2. Análisis estadístico	112
D. Tablas y gráficos utilizados	112

LISTA DE FIGURAS

Figura	No.
No.	Pág.
1: Sistema Shanks aplicado a una batería de Extractores.	3
2: Diagrama de presión y temperatura para un compuesto puro	4
3: Diagrama de la propiedades físicas de un fluido en estado supercrítico ...	5
4: Diagrama de proceso para extracción con fluidos supercríticos.	8
5: Variación de la densidad reducida de un componente puro cerca de su punto crítico.	12
6: Comportamiento de la solubilidad de un soluto sólido en un solvente supercrítico.	14
7: Diagrama de presión y temperatura para un equilibrio entre una fase sólida y una líquida.	17
8: Mecanismo de transporte de los componentes extraíbles desde un sólido.	24
9: Curvas de tasa de extracción para materiales con alto y bajo contenido inicial de compuestos extraíbles.	26
10: Diagrama de un equipo de hidrodifusión.	36
11: Unidad de extracción por solventes para producción de la esencia	38
12: Alternativas comúnmente empleadas para la extracción de especias.	44
13: Diagrama del equipo diseñado para extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico.	54
14: Balances de masa y energía para el proceso de extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico	57
15: Esquematización del proceso para determinación de ΔH para un gas real.	71

16: Esquematización del proceso para determinación de ΔS para un gas real	89
17: Rangos aproximados de aplicación para compresores recíprocos, centrífugos y de flujo axial	113
18: Diagrama de presión y temperatura del dióxido de carbono para densidades entre 100 a 1200 g/L.	114

LISTA DE TABLAS

Tabla		No.
No.		Pág.
1:	Propiedades físicas de algunos solventes en estado supercrítico comúnmente usados.	6
2:	Comparación entre extracción por solvente convencional y la extracción por fluidos supercríticos.	6
3:	Solubilidad de ingredientes botánicos en dióxido de carbono líquido y supercrítico.	7
4:	Órdenes de magnitud de propiedades físicas para solventes en diferentes estados.	11
5:	Crecimiento de la demanda de productos aromáticos naturales en E.E. U.U.	33
6:	Clasificación de terpenos de acuerdo a su fórmula molecular.	34
7:	Límites permisibles de residuos de solventes para productos alimenticios.	39
8:	Porcentaje de rendimiento de aceite esencial y oleoresinas en especias comerciales diversas	41
9:	Época de cosecha del material botánico de las especias con extraíbles.	41
10:	Clasificación de las especias.	41
11:	Constituyentes bioactivos en cardamomo verde.	42
12:	Propiedades fisicoquímicas del aceite esencial de cardamomo producido en Guatemala.	47
13:	Comparación de las propiedades de cuatro aceites esenciales de cardamomo obtenidos de diferentes fuentes.	47

14: Porcentaje de rendimiento del aceite esencial y pigmentos extraídos con dióxido de carbono empleando propano como cosolvente	47
15: Área pico ($\cdot 10^{-3}$) de los constituyentes aromáticos de aceite esencial de cardamomo extraído con fluidos supercríticos.	48
16: Características de operación del compresor empleado en la extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico.	54
17: Características de operación de los intercambiadores de calor utilizados en el proceso de extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico.	55
18: Características de operación del extractor usado en el proceso de extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico	55
19: Características de operación del separador involucrado en el proceso de extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico.	56
20: Características de operación de los distintos tanques involucrados en el proceso de extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico.	56
21: Características de operación del equipo auxiliar que interviene en el proceso de extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico.	56
22: Diámetros internos y externos para el arreglo de tubos concéntricos.	77
23: Propiedades del agua y dióxido de carbono a emplear en el cálculo de los coeficientes locales de transferencia de calor.	77
24: Relación $D_{\text{orificio}}/D_{\text{tubera}}$ y su respectivo porcentaje de pérdida permanente de presión.	101
25: Resultados obtenidos en la primera iteración para el intercambiador de calor con $\Delta T_{ML}=14.95$ K, para una t_w propuesta de 313.15 K.	105

26:	Resultados obtenidos en la segunda iteración para el intercambiador de calor con $\Delta T_{ML}=14.95$ K, para una t_w propuesta de 315.15 K.	106
27:	Resultados obtenidos en la tercera iteración para el intercambiador de calor con $\Delta T_{ML}=14.95$ K, para una t_w propuesta de 314.65 K.	107
28:	Resultados obtenidos en la primera iteración para el intercambiador de calor con $\Delta T_{ML}=23.1682$ K, para una t_w propuesta de 316.15 K.	107
29:	Resultados obtenidos en la segunda iteración para el intercambiador de calor con $\Delta T_{ML}=23.1682$ K, para una t_w propuesta de 317.15 K.	108
30:	Resultados obtenidos en la tercera iteración para el intercambiador de calor con $\Delta T_{ML}=23.1682$ K, para una t_w propuesta de 318.15 K.	109
31:	Resultados obtenidos en la cuarta iteración para el intercambiador de calor con $\Delta T_{ML}=23.1682$ K, para una t_w propuesta de 318.65 K.	109
32:	Resultados obtenidos en la quinta iteración para el intercambiador de calor con $\Delta T_{ML}=23.1682$ K, para una t_w propuesta de 318.35 K.	110
33:	Resultados obtenidos en las distintas iteraciones para la determinación de la temperatura de salida de compresión isentrópica realizadas en el diseño del compresor. ...	111
34:	Resultados obtenidos en las distintas iteraciones para la determinación de la temperatura de salida real, calculadas en el diseño del compresor. ...	111
35:	Resultados obtenidos en las distintas iteraciones para la determinación de la temperatura de salida en el proceso de estrangulamiento. ...	111
36:	Propiedades críticas y otras constantes determinadas para el cálculo del coeficiente de fugacidad a dilución infinita para el cálculo de la solubilidad del aceite esencias de cardamomo en dióxido de carbono supercrítico a 100 bar y 35 °C	111

37: Datos obtenidos durante el cálculo de la solubilidad del aceite esencial de cardamomo en dióxido de carbono supercrítico.	112
38: Características de los diferentes tanques diseñados.	112

I. INTRODUCCIÓN

El cardamomo es la tercera especia más lucrativa en el mercado de los aceites esenciales. Guatemala figura como el sexto productor mundial, exportando la semilla para comercializarlo. Esto se constituye en una de las mayores pérdidas de oportunidad para el correcto aprovechamiento de los recursos naturales y geográficos a disposición de Guatemala, ya que se deja de percibir el margen de ganancia que se puede generar, al imprimirle un valor agregado a la misma semilla al procesarla en aceite esencial.

Con esta premisa, en el presente trabajo se presentará de forma explícita la propuesta para el diseño del equipo de extracción del aceite esencial de la semilla de cardamomo verde (*Ellettaria cardamomum*), lixiviación en la cual se empleará un fluido supercrítico como solvente, a saber, dióxido de carbono en condiciones de presión por encima de 74 bar y a una temperatura superior a 31.1 °C.

Dado que este proceso implica la utilización de un estado extremo durante la operación, en primer lugar se presenta una introducción al tema de los fluidos supercríticos, sus distintas aplicaciones y sus singulares características, que los hacen tan adecuados para realizar extracciones desde alimentaciones sólidas y en especial de materiales vegetales. Todo esto se presenta en un marco teórico en los antecedentes. Luego se justifica la necesidad y ventajas que implica la propuesta que se desarrollará a lo largo del trabajo. En igual forma se describe la metodología a seguir en el proceso de consecución del trabajo. Posteriormente se presentan los resultados obtenidos durante la etapa de diseño del equipo para la extracción de aceite esencial de semilla de cardamomo verde, utilizando dióxido de carbono en estado supercrítico como solvente, resultados sobre los cuales se discuten los aspectos más relevantes encontrados en el diseño, puntos sobre los cuales se emiten las conclusiones y recomendaciones pertinentes. Por último, se adjuntan en el Apéndice, las tablas de los resultados intermedios obtenidos, así como de los principales cálculos realizados en el diseño del equipo para la extracción con dióxido de carbono supercrítico, así mismo como las tablas empleadas en la obtención de datos tabulados en diversa bibliografía consultada.

II. ANTECEDENTES

A. Lixiviación

1. Definición. De acuerdo a Perry et al (2000: 19-53):

«Lixiviación es el retiro de una fracción soluble en forma de solución a partir de una fase sólida permeable e insoluble con que se asocia. El constituyente soluble puede ser sólido o líquido y estar incorporado, combinado químicamente o adsorbido, o bien, mantenido mecánicamente en la estructura porosa del material insoluble.»

De acuerdo a Treybal (1988:792):

«La lixiviación es la disolución preferente de uno o más componentes de una mezcla sólida por contacto con un disolvente líquido.»

Es decir que la lixiviación es un proceso que consiste en hacer pasar un fluido a través de un sólido para obtener los principios solubles del sólido.

Esta operación se puede clasificar en tres tipos, de acuerdo a la forma de realizar la misma:

- Percolación: que consiste en llenar el extractor con una altura determinada del sólido y hacer pasar el solvente. Se emplea cuando los sólidos forman una masa abierta y permeable para permitir el paso del fluido utilizado.
- Lecho móvil: consiste en hacer circular la alimentación sólida en el fluido por diversos métodos mecánicos.
- Sólidos dispersos: en la que se trabaja con finos y para ello es necesario primero lograr una dispersión y posteriormente una separación, ya sea por agitación o por contacto continuo.

(Perry, 2000)

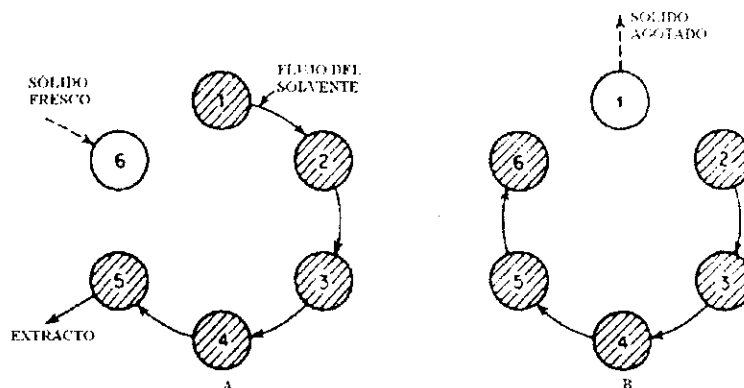
Cualquiera de estos tipos de lixiviación se puede realizar en forma continua o bien por lotes.

Como en cualquier operación, es posible emplear tanques cerrados cuando la caída de presión para el flujo del solvente es grande para un flujo por gravedad, además se debe utilizar cuando el solvente es muy volátil, para evitar pérdidas por evaporación. Otro caso en el que se utilizan tanques cerrados es cuando se opera a temperaturas superiores al punto normal de ebullición del solvente

2. Sistema Shanks.

Para poder utilizar los modelos propios de las operaciones continuas en contracorriente y por etapas, con sistemas por lotes, lo que se acostumbra es usar el denominado sistema Shanks, el cual consiste en una batería de extractores en los cuales se logra un sistema a contracorriente al

introducir el solvente fresco en el tanque con el sólido del cual ya se ha lixiviado la mayoría del sustrato, y en forma inversa el extracto se obtiene del tanque que contenga al sólido más fresco. Esto se hace para evitar el movimiento físico de los sólidos de un tanque a otro durante la operación. Para lograrlo se puede emplear un sistema como el que se muestra a continuación.



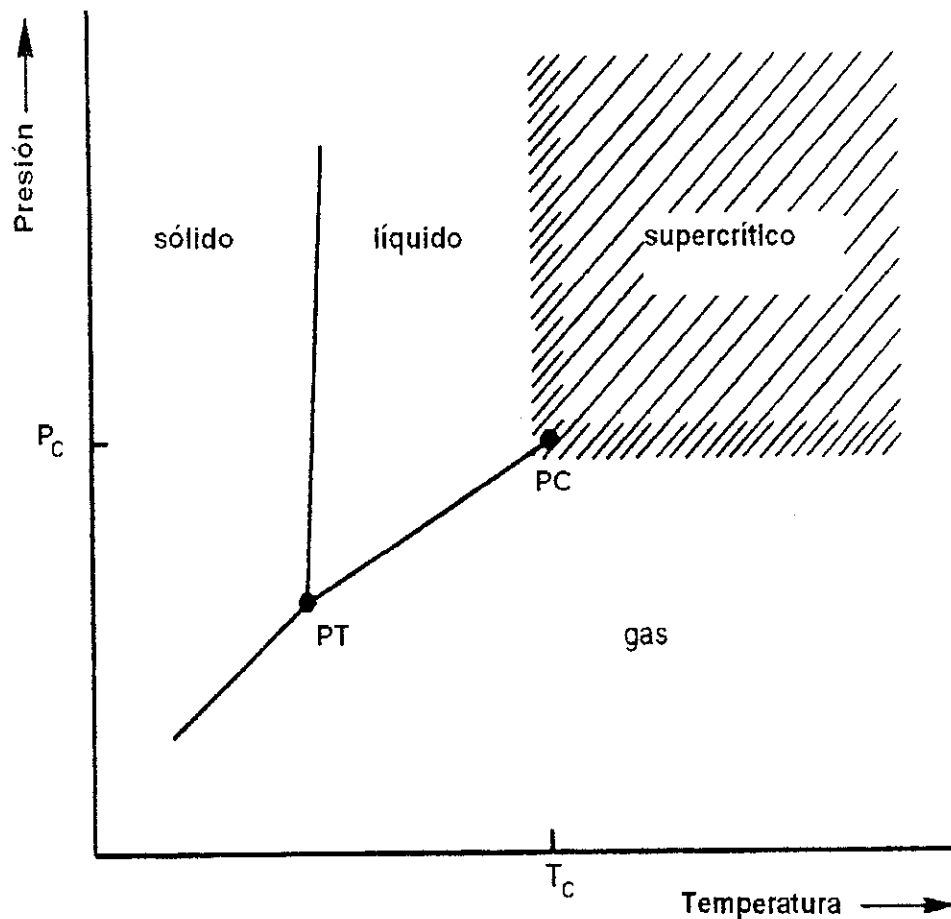
(Treybal, 1988)

Figura No. 1: Sistema Shanks aplicado a una batería de extractores

3. Equilibrio en lixiviación. El concepto normal de equilibrio de fases no es el mismo que se aplica para otros métodos de separación que involucren transferencia de masa, debido básicamente a que si el soluto no se adsorbe en el sólido inerte, el equilibrio real sólo se logra cuando todo el soluto sea disuelto y sea distribuido uniformemente en el solvente. Debido a los problemas teóricos que supone resolver el equilibrio entre una fase sólida y una líquida, en la práctica la interpretación que tiene el equilibrio en la lixiviación es el estado en el que las corrientes de subflujo y sobreflujo tienen la misma composición. Esto representado en un diagrama de fracciones en solvente y soluto es que la línea de equilibrio es una recta que pasa a través del origen y que tiene una pendiente igual a la unidad.

B. Extracción con fluidos supercríticos

1. Definición. Un fluido supercrítico es aquel que se encuentra en condiciones de temperatura y presión por encima del punto crítico como lo muestra la Figura No 2. Sin embargo, desde el punto de vista de la extracción por fluidos supercríticos, una definición más específica es la de un gas pesado con poder de solvencia dependiente de la densidad, y en el que la fase líquida y gaseosa no se distinguen, por este motivo el poder solvente en este estado es altamente dependiente de su temperatura y presión.



(Mukhopadhyay, 2000)

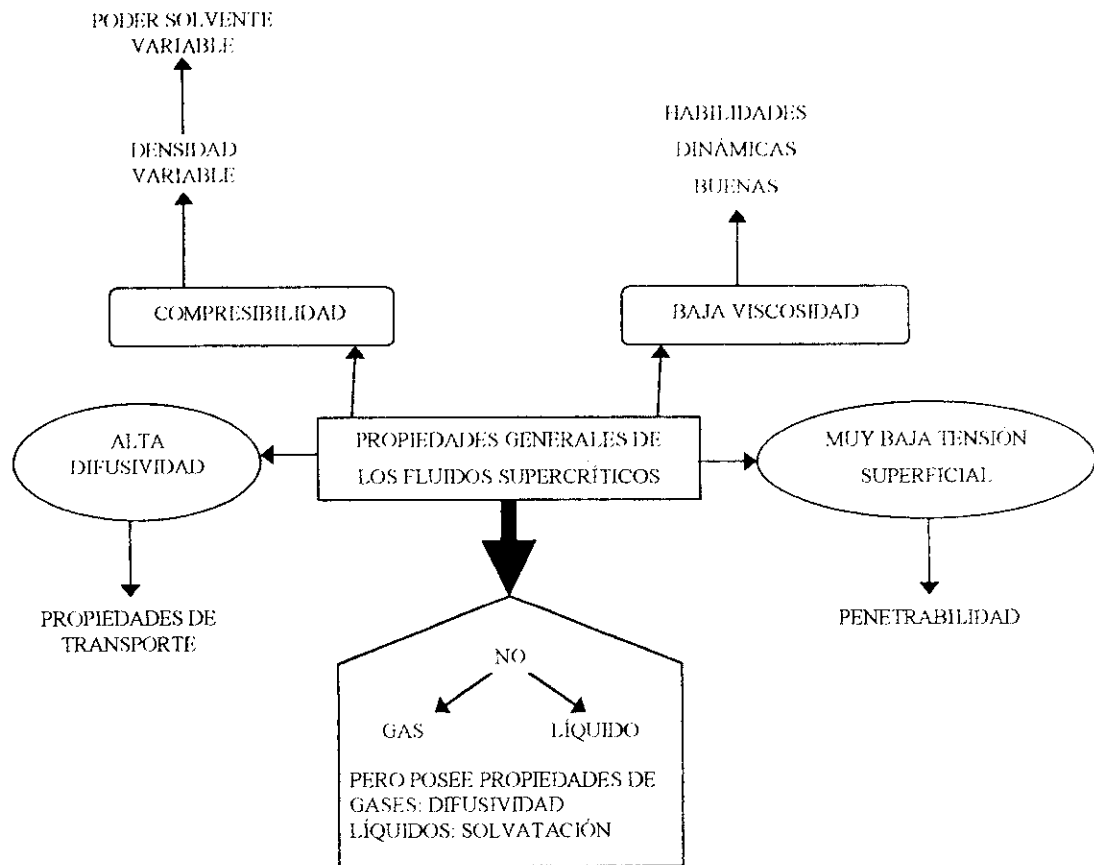
Figura No. 2: Diagrama de presión y temperatura para un compuesto puro

2. Propiedades de los fluidos supercríticos. Como ya se mencionó, en un fluido supercrítico no se distinguen el estado líquido ni el gaseoso, debido a que los dos estados desaparecen para formar una sola fase, esto le permite a un fluido supercrítico tener propiedades tanto de líquido como de gas; algunas de estas propiedades son:

- Gas denso.
- Solubilidad similar a la de la fase líquida.
- Difusividad similar a la de la fase gaseosa.

(Mukhopadhyay, 2000)

Además se pueden mostrar de acuerdo a la Figura No. 3:



(McHugh & Krukonis, 1994)

Figura No. 3: Diagrama de las propiedades físicas de un fluido en estado supercrítico.

Las condiciones de temperatura y presión que caracterizan al estado supercrítico dan a estos fluidos características especiales ya que pueden considerarse como gases densos pero poseen cualidades tanto de la fase gaseosa como de la líquida. La similitud con un gas le da las propiedades de disolución superiores a las de un solvente líquido. La alta dependencia de la solubilidad respecto a la presión y la temperatura de ciertos solutos en solventes supercríticos es el fenómeno que más se explota en la extracción con fluidos supercríticos. Muchas de las mismas cualidades que hacen a los fluidos supercríticos ideales para extracciones, también los convierten en apropiados candidatos para utilizarse como un mejor medio para reacciones químicas, ya que ofrecen un porcentaje de rendimiento mayor y con la ventaja que se puede lograr una selectividad de conversión del producto deseado. Una vez terminada la reacción, el solvente se ventila permitiendo la precipitación del producto. De las propiedades de los fluidos supercríticos, la que más importancia cobra para en este proceso es que la transferencia de masa es más rápida. Esto se debe entre otras cosas a su difusividad similar a la fase gaseosa, viscosidad parecida a la de la fase gaseosa y su densidad similar a la fase líquida, combinado con el poder de solvatación que es dependiente de la presión. A continuación se listan algunos de los solventes supercríticos más utilizados en extracciones. (Mukhopadhyay, 2000)

Tabla No. 1: Propiedades físicas de algunos solventes en estado supercrítico comúnmente usados.

Fluido	Constantes críticas			
	Punto normal de ebullición (°C)	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Densidad (kg/m ³)
Dióxido de carbono	-78.5	73.8	31.1	468
Etano	-88.0	48.8	32.2	203
Etileno	-103.7	50.4	9.3	200
Benceno	80.1	48.9	289.0	302
Tolueno	110.0	41.1	318.6	290
Clorotrifluorometano	-81.4	39.2	28.9	580
Triclorofluorometano	23.7	44.1	196.6	554
Agua	100.0	220.5	374.2	272

(Mukhopadhyay, 2000)

El más empleado para extracción de productos naturales, medicinales o alimenticios es el dióxido de carbono, CO₂, ya que posee las siguientes características: inerte, de bajo costo, abundante, inodoro, insaboro, no contaminante para el ambiente, y generalmente recomendado como un solvente seguro. Debido a estas cualidades, no se encuentra residuo del solvente en el extracto ya que es un gas a condiciones ambientales. Además su temperatura crítica se encuentra cerca a las condiciones ambientales ($T_c=31.1^\circ\text{C}$) y lo hace muy apropiado para trabajar con productos naturales termosensibles. Debido a su bajo calor latente de vaporización, se requiere de una baja adición de energía para la separación del extracto, que ayuda a conservar de mejor manera los olores y sabores naturales de los extractos. En esta manera, la energía requerida para llevar el dióxido de carbono a su estado supercrítico, es menor que la energía que se emplearía en un proceso extracción por solventes orgánicos (el cual generalmente necesita separaciones del extracto para eliminar restos del solvente). Por último, los componentes no polares de bajo peso molecular presentan una alta solubilidad como los sesquiterpenos, que son los componentes de mayor valor aromático. (Mukhopadhyay, 2000)

Se puede comparar la extracción por solvente y por fluidos supercríticos como se muestra en el siguiente tabla:

Tabla No. 2: Comparación entre extracción por solvente convencional y la extracción por fluidos supercríticos.

No	Extracción por solvente	Extracción con fluidos supercríticos
1	Presencia de solvente inevitable	El producto es libre de cualquier traza de solvente por lo que es bastante puro
2	Contiene metales pesados	Totalmente libre de metales pesados ya que no son extraíbles.
3	No se puede evitar el contenido de sales inorgánicas	No contiene sales inorgánicas
4	Sustancias polares son disueltas junto con las sustancias lipofílicas contenidas en la materia prima por la selectividad del solvente. Generalmente el extracto tiene una apariencia distinta a los componentes básicos en la materia prima	Debido a la alta selectividad del dióxido de carbono es poco probable que se extraigan sustancias polares

No	Extracción por solvente	Extracción con fluidos supercríticos
5	Colores polares y no polares son extraídos	Sólo son extraídos colores no polares
6	Se requiere de una unidad extra para la separación del solvente	No se requiere de unidad extra de separación de solvente.

(McHugh & Krukoni, 1994)

En general la factibilidad de extracción de los compuestos con dióxido de carbono es una función de los grupos funcionales que contenga el componente a extraer, así como de su peso molecular y de su polaridad, hecho que se puede resumir en el siguiente cuadro comparativo:

Tabla No. 3: Solubilidad de ingredientes botánicos en dióxido de carbono líquido y supercrítico:

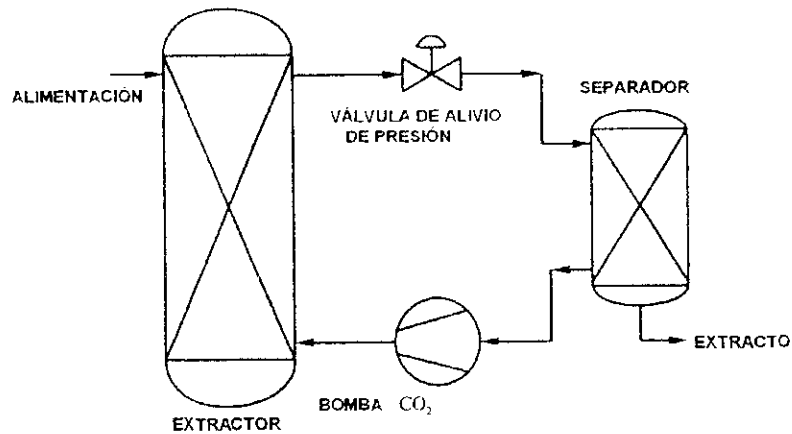
Muy soluble	Levemente soluble	Poco soluble
Compuestos orgánicos no polares y poco polares con un peso molecular menor que 250. Ej: ésteres, éteres, aldehidos, cetonas, lactonas, epóxidos.	Compuestos orgánicos con pesos moleculares entre 250 y 400. Ej: derivados del benceno con un grupo carboxílico y dos hidroxilo.	Compuestos orgánicos con peso molecular superior a 400. Ej: compuestos con un grupo carboxilo y tres ó más grupos hidroxilo.

(Mukhopadhyay, 2000)

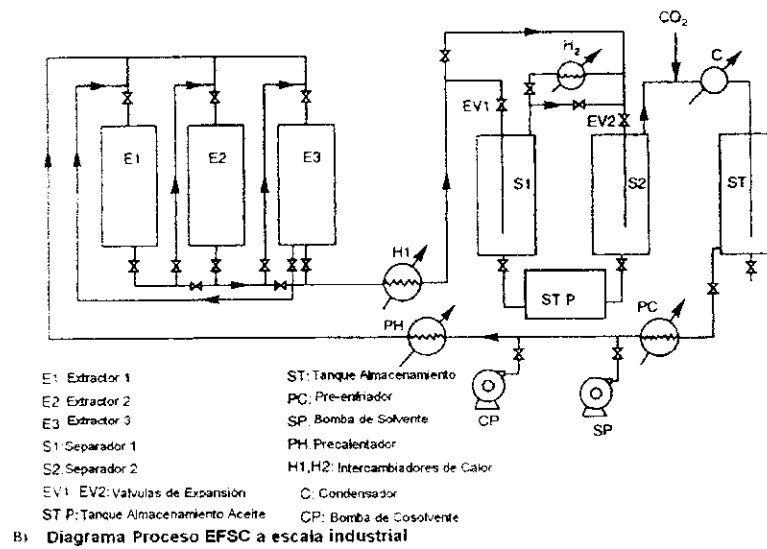
En algunos casos, cuando lo amerite, es factible la utilización de un cosolvente que se adiciona al flujo de dióxido de carbono supercrítico con lo que se incrementa su polaridad y por consiguiente el poder del solvente. Los cosolventes que más se utilizan para productos grado alimenticio son: etanol, acetato de etilo y agua. (McHugh & Krukoni, 1994)

El dióxido de carbono usado es el mismo presente en el ambiente, o el que se obtiene como coproducto en procesos que involucren fermentación, o bien en la fabricación de fertilizantes. Por lo cual no se aumenta la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera i.e. no se contribuye al creciente efecto invernadero.

3. Proceso de extracción con fluidos supercríticos. Este proceso se puede esquematizar en la siguiente forma:



A) Diagrama de un Proceso de Extracción con Fluidos Supercríticos



(Mukhopadhyay, 2000)

Figura No. 4: Diagrama de proceso para extracción con fluidos supercríticos

Como se puede notar en las figuras anteriores el proceso se puede dividir en cuatro procesos principales a los cuales se les asocia su equipo a utilizar:

Etapas	Equipo Asociado
Extracción	Extractor de alta presión
Expansión	Válvula de reducción de presión
Separación	Separador de baja presión
Acondicionamiento del solvente	Bomba para elevar la presión del solvente reciclado.

Los equipos auxiliares que comúnmente se usan en este proceso son:

- intercambiadores de calor,
- condensadores,
- tanques de almacenamiento.

El proceso se lleva en el siguiente orden: la alimentación, que generalmente es sólida, aunque puede también ser líquida, se carga directamente al extractor. El dióxido de carbono se alimenta al extractor por una bomba de alta presión (que eleve la presión hasta un rango entre 100 y 300 bar) y se hace entrar en contacto íntimo con el sólido para realizar la extracción. El extracto obtenido se envía hacia la etapa de separación, la cual se logra por medio de una válvula de alivio de presión (reduce la presión a un rango de entre 120 y 50 bar), ya que al disminuir la temperatura y la presión, el producto precipita gracias a que el dióxido de carbono regresa a su fase gaseosa abandonando el extracto y obteniéndose dicho producto libre de solvente, el cual puede ser reciclado directamente hacia el extractor, previa elevación de presión, lo cual constituye la fase de reacondicionamiento del solvente.

Este proceso para alimentación sólida es del tipo semilotes en el cual el dióxido de carbono fluye en forma continua, en tanto la alimentación sólida se carga por lotes en las canastas del extractor. Una forma de transformar al proceso en uno de tipo semicontinuo trabajando a escala comercial es por medio de la utilización de baterías de tanques de extracción secuencialmente usados para que en esta forma cuando se esté cargando o descargando un tanque, los restantes se mantengan en funcionamiento, es decir por medio del método Shanks.

La selectividad del solvente se puede controlar adicionando un cosolvente o bien variando la presión, con lo cual una planta de extracción con fluidos supercríticos puede tener condiciones de operación flexibles para poder obtener diversos productos o bien diferentes productos de un mismo material.
(McHugh & Krukonis, 1994)

a. **Ventajas de la extracción con fluidos supercríticos.** Las ventajas de la extracción con fluidos supercríticos sobre otros métodos de extracción son las siguientes:

- Se obtienen productos sin residuos de solventes tóxicos.
- No se pierden las propiedades organolépticas.
- No existe degradación térmica.
- Ideal para extraer componentes de sabor y fragancia que sean termosensibles.
- Ahorra energía en la regeneración del solvente.
- Más tiempo de vida debido a la coextracción de antioxidantes y eliminación del oxígeno disuelto.

- Alta pureza del producto final gracias a la separación selectiva con manipulaciones en las condiciones de temperatura y presión a las cuales se realiza la operación.
- Se obtiene un extracto completamente natural con una ligera coloración y sin turbidez.
 - Se usa solvente no inflamable y no peligroso para el ambiente.
 - Es un solvente generalmente recomendado como seguro y no es combustible.
 - Se puede obtener una amplia gama de propiedades físicas con un solo solvente gracias a que los fluidos supercríticos son muy sensibles a variaciones de presión y temperatura.
 - Extracción más rápida y con alta tasa de recuperación del extracto.
 - No contiene residuos de solvente.
 - No contiene productos de hidrólisis o de descomposición.
 - No contiene metales pesados.
 - No contiene sustancias inorgánicas.
 - No contiene sustancias polares.
 - Tiene un alto contenido de aceite esencial (componente no polar de la materia prima)
 - Puede mantenerse almacenado en refrigeración hasta por un año.
 - No se agregan preservantes.
 - Bajas probabilidades de oxidación por trabajarse casi a temperatura ambiente.

Se ha establecido que de todos los solventes volátiles para extracción, el dióxido de carbono en estado supercrítico, proporciona los productos con el mayor aroma y sabor natural, siendo el que mejor preserva las características del material original.

Una técnica combinada que se utiliza consiste en realizar una extracción primaria con solventes clorinados o hidrocarburos para luego realizar una purificación con fluidos supercríticos. Pero presenta el problema de la pérdida de propiedades organolépticas y degradación térmica, aunque se puede reducir el costo de equipo en cierta forma.

Los aceites obtenidos por la extracción con dióxido de carbono en estado supercrítico tienden a ser mas concentrados que los obtenidos por destilación o por extracción convencional con solventes, esto se debe a que no se forman monoterpenos como en la destilación. Estos terpenos tienden a diluir el componente aromático activo sin contribuir en forma alguna a la fragancia. Además se obtienen mayores rendimientos debido a que los extractos no contienen residuos no volátiles. Por otra parte los coextractos tienen una mayor cantidad de lípidos antioxidantes de alto peso molecular que incrementan el tiempo de vida de los extractos.

(Mukhopadhyay, 2000)

Las fragancias y sabores de los extractos obtenidos con dióxido de carbono supercrítico son distintos a sus equivalentes obtenidos por métodos convencionales, y de hecho se deben considerar como productos nuevos y no como sustitutos a los extractos tradicionales.

El mayor inconveniente que presenta este proceso es en sí la aparente gran inversión que se requiere para el montaje y puesta en marcha de los equipos de alta presión (calculada en aproximadamente una y media veces, el costo de una planta de extracción con dióxido de carbono subcrítico o líquido), así como de la tecnología que se debe adquirir. Pero esto es compensado con el costo de la energía y con la alta pureza y concentración de los extractos, además de ofrecer un proceso más completo y la posibilidad del fraccionamiento del extracto en varios productos.

4. Fundamentos del equilibrio de fases de fluidos supercríticos. Los primeros investigadores en trabajar con fluidos supercríticos fueron Hannay y Hogarth en 1879 y 1880 respectivamente

En el estado supercrítico el solvente tiene propiedades que son intermedias a la fase líquida y gaseosa. A continuación se comparan los órdenes de magnitud de las principales cualidades entre dichos estados:

Tabla No. 4: Órdenes de magnitud de propiedades físicas para solventes en diferentes estados.

Propiedad	Estado		
	Gas	Fluido supercrítico	Líquido
Densidad, ρ (kg/m ³)	1	300	1000
Difusividad de transferencia de masa, D (m ² /s)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷	5*10 ⁻¹⁰
Viscosidad, μ (kg/m s)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻³

(Kespler, 1980)

La similitud a la densidad del líquido de un solvente en estado supercrítico provee su alto poder como solvente, mientras su viscosidad y difusividad parecidas a la fase gaseosa aunado al hecho que su tensión superficial es cercana a cero, le imprimen al fluido supercrítico de excelentes propiedades de transporte las cuales incrementan la tasa de transferencia de masa desde el sustrato hacia el solvente, en comparación con solventes orgánicos líquidos.

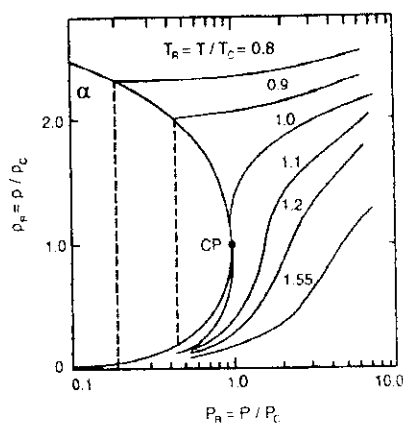
El dióxido de carbono supercrítico más usado pues es más económico, no tóxico, inflamable, disponible en abundancia y a un alto grado de pureza. Además se ha vuelto muy popular gracias a su inherente potencial de alta recuperabilidad y su selectividad para la extracción.

Lo más común es que la temperatura del separador se deberá encontrar entre la temperatura del extractor y la temperatura crítica, y la temperatura del segundo separador deberá ser aproximadamente la temperatura

crítica del solvente. Un arreglo muy práctico, desde el punto de vista de ahorro energético, consiste en un método isobárico en el cual la separación se facilita con un aumento en la temperatura, aunque esto también consiste en una limitante, ya que si existen componentes termosensibles, pueden degradarse. La separación también se puede mejorar agregando una tercera sustancia para disminuir la solubilidad, propiciando la precipitación del extracto. Pero esto requiere la separación de esa sustancia del fluido supercrítico para su reutilización y recirculación. Alternativamente, un adsorbente o una membrana selectiva semipermeable puede emplearse para lograr la separación deseada. El adsorbente o la membrana pueden ser regenerados y empleados de nuevo. (Mukhopadhyay, 2000)

a. **Termodinámica del estado supercrítico.** Termodinámicamente, el estado supercrítico, es el estado en el cual la presión y temperatura de una sustancia se encuentran por encima de los valores del punto crítico. En la práctica el solvente supercrítico es comúnmente usado como extractor en un rango de temperatura de hasta uno punto dos veces la temperatura crítica y una presión de hasta tres y media veces la presión crítica. Dado que la molécula del dióxido de carbono carece de momento dipolar neto, que lo hace un compuesto no polar inclusive en estado supercrítico, sirve como un buen solvente para moléculas naturales no polares. Aunque, tiene momento cuádruple, puede disolver sustancias desde levemente polares hasta polares, pero a presiones relativamente altas superiores a 250 bar. (Mukhopadhyay, 2000).

1) **Variabilidad de la densidad respecto a la presión y temperatura para un fluido supercrítico.** La capacidad del solvente en el estado supercrítico es una función de la densidad y es esta alta variación de la densidad respecto a cambios en la temperatura y presión lo que le dan sus características únicas a un solvente en estado supercrítico. La variación de la densidad ante un aumento en la temperatura desde condiciones subcríticas hacia las supercríticas se realiza en forma constante. La densidad se reduce a medida que la temperatura reducida se incrementa y se requiere de una presión reducida mayor que 10 para lograr densidades semejantes a las de la fase líquida, por lo que, controlando la presión y temperatura, es posible alterar la densidad del solvente para tener un control efectivo del poder del solvente.



(McHugh & Krukonis, 1994)

Figura No. 5: Variación de la densidad reducida de un componente puro cerca de su punto crítico

Como se aprecia en la Figura No. 5, la compresibilidad de cualquier fluido es muy alta en la vecindad del punto crítico y tiende al infinito en el punto crítico. En otras palabras, un solvente en estado supercrítico es altamente compresible y esencialmente similar a un gas, en contraste con los solventes líquidos. Esta alta compresibilidad de los solventes supercríticos facilita la alteración de la densidad y por ende, del poder del solvente. Esto permite ajustar adecuadamente el poder del solvente para separaciones selectivas de uno o más constituyentes activos del total de compuestos extraíbles de la alimentación. En resumen, en la medida en que la densidad del fluido supercrítico puede variarse continuamente entre los valores característicos de la fase líquida y gaseosa con cambios moderados en la presión se puede obtener una amplia gama de propiedades en un solo solvente y en esta manera se pueden producir múltiples productos en la misma planta. (Mukhopadhyay, 2000)

a) Adición de un cosolvente a un solvente supercrítico. Un cosolvente se define como una sustancia orgánica cuya volatilidad es intermedia entre la del solvente supercrítico y la del soluto a extraer, el cual se adiciona en bajas concentraciones (entre 1 – 5% mol) para cambiar las propiedades del solvente sin cambiar significativamente la densidad y compresibilidad del solvente original (por su polaridad e interacciones específicas).

Lo que se debe cuidar es que para mantener el estado supercrítico se deben considerar que la temperatura y presión de la mezcla sean superiores a los valores críticos de la mezcla, aunque estos valores sean muy cercanos a los del solvente puro.

2) Comportamiento de la solubilidad en solventes supercríticos. Las dos características únicas que se dan a un soluto inmerso en un solvente supercrítico son:

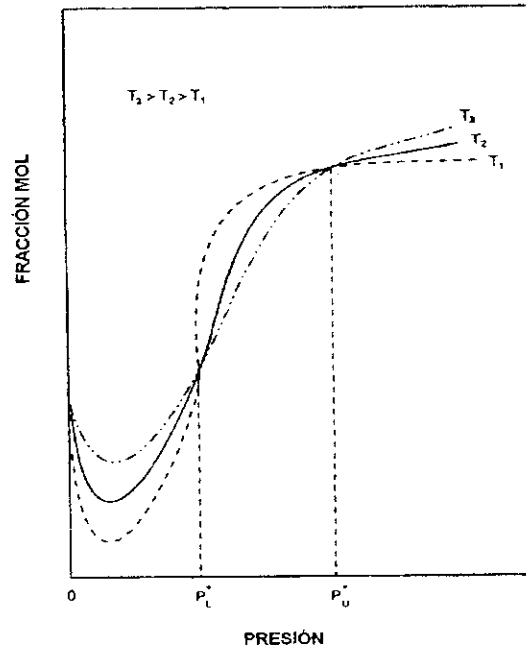
- Aumento exponencial de la solubilidad.
- Comportamiento retrogrado de la solubilidad.

Estas cualidades son atribuidas a la divergencia entre el volumen parcial molar y las entalpías parciales molares en la vecindad del punto crítico del solvente.

Si se tiene un proceso isoterma, la solubilidad en un fluido supercrítico es una función de la densidad. A altas densidades, las interacciones moleculares entre el solvente y el soluto se incrementan, obteniéndose así, que una mayor cantidad de soluto esté disuelto. Aunque sólo la densidad es la que explica este fenómeno, otro factor que también influye es la volatilidad del soluto sólido, y efectivamente, el efecto retrógrado mencionado anteriormente, y que refiere a que un aumento isobárico en la temperatura crea una disminución en la solubilidad, se debe tanto al efecto de la densidad y la volatilidad. Un incremento isobárico de la temperatura baja la densidad del solvente supercrítico y en consecuencia la solubilidad decrece por el efecto

de la densidad. Por otro lado, el mismo incremento en la temperatura aumenta la volatilidad del soluto, entonces se tiene una mayor solubilidad por el efecto de la volatilidad. (Mukhopadhyay, 2000)

Otro fenómeno que se exhibe es el de cruzamiento el cual consiste en que las isothermas de un diagrama fracción mol contra presión, tienden a converger o cruzarse al término del crecimiento exponencial que tiene la solubilidad en un fluido supercrítico. Esto se muestra en la Figura No. 6:



(Mukhopadhyay, 2000)

Figura No. 6: Comportamiento de la solubilidad de un soluto sólido en un solvente supercrítico

Como se muestra en la Figura No. 6, cuando la presión es menor que P'_L (presión que indica el final de la fase de crecimiento exponencial de la solubilidad), el efecto de la densidad es más pronunciado facilitando un aumento en la solubilidad por un descenso isobárico de la temperatura o bien por un aumento en la densidad. Por otro lado, para presiones por encima de P'_L , el efecto de la volatilidad es más pronunciado y entonces la solubilidad aumenta con un incremento en la temperatura.

Dado que el estado supercrítico implica un comportamiento muy sensible a variaciones en la presión y temperatura, las ecuaciones para determinar la solubilidad en solventes supercríticos son un tanto inexactas, por lo que se recomienda el uso de datos empíricos. A pesar de esto se pueden obtener buenos estimados mediante la siguiente relación

$$y_2 = \frac{P_2^S}{P \phi_2} e^{\left(\frac{V_2^S P}{RT}\right)} \quad \text{Ecuación No. 1}$$

(Mukhopadhyay, 2000)

en donde el subíndice 2 se refiere al soluto,

y_2 = solubilidad del sólido en el solvente supercrítico

P_2^S = presión de sublimación del sólido

V_2^S = volumen molar del sólido

ϕ_2 = coeficiente de fugacidad del componente 2 en la mezcla diluida del solvente supercrítico, si se considera como gas ideal su valor será la unidad.

En el comportamiento isobárico de la solubilidad no existe el efecto de cruzamiento, el comportamiento usual es que a partir de una cierta presión la solubilidad aumenta. Esto se debe a que en ciertas áreas la densidad decrece mientras la presión de vapor aumenta respecto a la temperatura, pero a presiones más elevadas, el incremento en la presión de vapor compensa la baja en la densidad.

Para un mejor entendimiento del efecto de la temperatura y la presión en la solubilidad, se ha propuesto un análisis a partir de propiedades macroscópicas fundamentales como los volúmenes parciales molares y las entalpías parciales molares. El análisis propone que el comportamiento se rige por las siguientes ecuaciones propuestas:

$$\left[\frac{\partial(\ln(y_2))}{\partial P} \right] = \frac{(v_2^S - v_2)/RT}{\left\{ 1 + \left[\left(\frac{\partial \ln \phi_2}{\partial \ln y_2} \right)_{T,P} \right] \right\}} \quad \text{Ecuación No. 2}$$

(Prausnitz, 2000)

$$\left[\frac{\partial(\ln(y_2))}{\partial T} \right] = \frac{-(h_2^S - \bar{h}_2)/RT^2}{\left\{ 1 + \left[\left(\frac{\partial \ln \phi_2}{\partial \ln y_2} \right)_{T,P} \right] \right\}} \quad \text{Ecuación No. 3}$$

(Prausnitz, 2000)

en donde \bar{v}_2, \bar{h}_2 son el volumen parcial molar y la entalpía parcial molar del soluto en la mezcla supercrítica, y_2 es la solubilidad del sólido, v_2^S, h_2^S son el volumen molar del soluto y la entalpía molar del soluto, ϕ es el coeficiente de fugacidad, R es la constante de los gases ideales. (Prausnitz, 2000)

La capacidad del solvente y su selectividad dependen de las propiedades fisicoquímicas como la polarizabilidad y polaridad. Es interesante notar que solventes con temperaturas críticas similares exhiben diferentes capacidades para disolver sustancias poco volátiles. La capacidad también se relaciona con la solubilidad en la fase líquida, ya que a mayor solubilidad en dicha fase, mayor componente es disuelto en la fase supercrítica. Como todos los principios básicos, en el estado supercrítico siempre se conserva el hecho de que solutos se disuelven en solventes químicamente similares. En general, la selectividad de la

separación depende de la composición de la mezcla, la temperatura, presión y características del solvente como su estructura molecular y sus propiedades moleculares. Para muchos compuestos de alto peso molecular, la selectividad aumenta con la presión, si se trabaja a presiones bajas, llega a un máximo y luego disminuye con la presión. (Mukhopadhyay, 2000)

La función del cosolvente en la extracción con fluidos supercríticos consiste en incrementar la polaridad y la fuerza del solvente mientras mantiene intacta la sensibilidad de la solubilidad respecto a la presión y temperatura. Adicionalmente, el cosolvente puede mejorar la selectividad en la separación al interactuar preferentemente con uno o más componentes y así facilitar la separación fraccional en forma más sencilla. (McHugh & Krukonis, 1994)

Estudios de Dobbs en 1986, han demostrado que las solubilidades de grupos aromáticos no funcionales pueden ser considerablemente incrementados usando cosolventes no polares, mientras que para sistemas con solutos polares, la solubilidad aumenta con cosolventes polares debido a interacciones entre dipolos y a los puentes de hidrógeno. También se observó que la presión de cruzamiento de un soluto sólido en solvente supercrítico y en presencia de cosolvente es menor que su valor sin el cosolvente.

En general, cosolventes no polares aumentan la solubilidad de hidrocarburos aromáticos no funcionales hasta varios cientos en porcentaje. Para cosolvente n-alcanos el incremento de la solubilidad es directamente proporcional al largo de la cadena, por lo que mientras más larga sea la cadena, mayor aumento se tendrá. También mientras mayor sea la concentración del cosolvente, más se incrementa la solubilidad para una mezcla de solutos no polares, el aumento de la solubilidad con un cosolvente no polar es aproximadamente similar y relativamente independiente respecto a la densidad. Consecuentemente no hay mejora real en la selectividad por variaciones en presión y temperatura.

(Dobbs, 1986)

b. Comportamiento del equilibrio de fases para fluidos supercríticos. Todas las aplicaciones existentes y en creación para extracciones con fluidos supercríticos, que incluyen a las industrias alimenticias, de fragancias, sabores y la farmacéutica, reside en la comprensión del comportamiento del equilibrio a alta presión de un fluido. En el proceso de extracción con fluidos supercríticos, cuando el solvente supercrítico entra en contacto con el soluto en condiciones cercanas al punto crítico del solvente, agregando a la mezcla del soluto, se tendrá una ocurrencia de múltiples fases involucrando vapor, líquido o sólido, dependiendo de la composición de la mezcla y de su temperatura y presión. Para fines prácticos, es muy deseable evitar regiones de fases múltiples, por lo que para el diseño se debe seleccionar la región de temperatura y presión a la cual el procesamiento de la materia prima y la separación de los extractos sea técnica y económicamente atractiva. (McHugh & Krukonis, 1994)

Estos aspectos son útiles para el diseño de los extractores, separadores y de los intercambiadores de calor.

Los modelos más exactos logrados son aquellos en los que para el estado supercrítico se le considera como un gas denso, el cual puede ser representado por medio de la utilización de ecuaciones de estado, para calcular los coeficientes de fugacidad. Esta aproximación es sensible a las reglas de mezclado para la energía de interacción y parámetros de tamaño del soluto y las moléculas del solvente. Otro enfoque se logra al tratar al estado supercrítico como un líquido expandido. Un último enfoque es por medio de correlaciones semiempíricas y modelos moleculares basados en simulaciones por computadora.

(Mukhopadhyay, 2000)

1) Enfoque de la ecuación de estado. La exactitud en la predicción de la solubilidad depende esencialmente en la exactitud en los cálculos de la densidad del fluido y la fugacidad del soluto. Las mezclas supercríticas son altamente compresibles y fuertemente asimétricas respecto a la energía de atracción y el tamaño de los constituyentes. Los modelos termodinámicos que mejor representan al fluido supercrítico como un gas denso, son los que se basan en ecuaciones cúbicas de estado como la de Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong. De éstas ecuaciones, la que mejor lo representa, en forma relativamente sencilla, es la de Peng-Robinson, aunque con limitantes, da una buena aproximación cualitativa de todos lo tipo de comportamiento de fase y una representación cuantitativa razonable para varios sistemas. La ecuación de estado de Peng-Robinson, en cuestión, es la que a continuación se presenta:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad \text{Ecuación No. 4}$$

(Mukhopadhyay, 2000)

o bien en términos del factor de compresibilidad Z :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad \text{Ecuación No. 5}$$

(Mukhopadhyay, 2000)

donde $A = aP/(R^2T^2)$, $B = bP/RT$, $Z = Pv/RT$ si v = volumen molar, a = constante de la energía de atracción intermolecular, b = constante por el tamaño de molécula.

Para componentes puros a , b pueden ser calculados a partir de las constantes críticas T_c , P_c y el factor acéntrico de Pitzer ω , de acuerdo a las relaciones:

$$b = 0.07780R \frac{T_c}{P_c} \quad \text{Ecuación No. 6}$$

$$a(T_c) = 0.45724R^2 \frac{T_c^2}{P_c} \quad \text{Ecuación No. 7}$$

$$\alpha = \left[1 + k(1 - T_r^{1.2})\right]^2 \quad \text{Ecuación No. 8}$$

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad \text{Ecuación No. 9}$$

$$\omega = -1.000 - \log_{10} \left(\frac{P^S}{P_c} \right)_{Tr=0.7} \quad \text{Ecuación No. 10}$$

(Mukhopadhyay, 2000)

Cuando se trata de mezclas, los parámetros de mezcla, a y b son calculados con la regla de mezclado de la ecuación cuadrática de Van der Waals:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad \text{Ecuación No. 11}$$

$$b = \sum_i \sum_j y_i y_j b_{ij} \quad \text{Ecuación No. 12}$$

(Mukhopadhyay, 2000)

donde a_{ij} , b_{ij} se calculan de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1.0 - k_{ij}) \quad \text{Ecuación No. 13}$$

$$b_{ij} = 0.5(b_i + b_j)(1.0 - n_{ij}) \quad \text{Ecuación No. 14}$$

(Mukhopadhyay, 2000)

donde k_{ij} y n_{ij} son parámetros de interacción binaria ajustables que normalmente se asumen independientes de temperatura, presión y composición. En la mayoría de los casos n_{ij} se considera como cero, a menos que se especifique lo contrario.

(Mukhopadhyay, 2000)

5. Procesos de transporte en la extracción con fluidos supercríticos. Las propiedades termodinámicas y de equilibrio de fase dictan la factibilidad del proceso y las condiciones de la máxima separación posible.

a. **Propiedades de transporte.** Las propiedades de transporte más importantes en las extracciones con fluidos supercríticos son:

- Viscosidad μ
- Difusividad de transferencia de masa D
- Conductividad térmica k

Estas son las más importantes ya que caracterizan la dinámica de un proceso de extracción con fluidos supercríticos. El comportamiento de estas propiedades en la vecindad del punto crítico no se encuentra completamente estudiado y comprendido, debido a la rápida variación con respecto a un mínimo cambio en cualquiera de las variables termodinámicas de estado.

1) Viscosidad μ . A pesar que la viscosidad aumenta rápidamente en la región crítica, el orden de magnitud es tan solo un orden menor que el de los solventes orgánicos que convencionalmente se utilizan en la extracción por solventes. La viscosidad de los líquidos es mucho mayor que las de los gases y decrecen con la temperatura, pero aumentan con la presión, si se encuentra a presiones moderadas. Cuando un fluido supercrítico es disuelto en la fase líquida, su viscosidad disminuye y la viscosidad del líquido saturado decrece con un aumento en la presión, debido al incremento del fluido supercrítico disuelto en él. La viscosidad del líquido saturado también aumenta con la presión de acuerdo con el aumento de la cantidad del componente líquido disuelto en la fase supercrítica. (McHugh & Krukonis, 1994)

2) Difusividad de transferencia de masa D . Por lo general la difusividad en dióxido de carbono supercrítico aumenta con la temperatura y desciende con la presión. A bajas presiones, la difusividad es casi independiente de la composición, aunque a altas densidades, la dependencia con la composición se vuelve más significativa.

La difusividad en fluidos densos puede ser relacionada con la viscosidad por medio de ecuación de Stokes-Einstein:

$$D_{12} = \frac{kT}{c\pi\mu(v_b / N_A)^{1.3}} \quad \text{Ecuación No. 15}$$

(Mukhopadhyay, 2000)

en donde

k = constante de Boltzmann

c = parámetro ajustable con valores entre 3 y 6

v_b = volumen molar del soluto al punto de ebullición normal

μ = viscosidad del solvente

N_A = número de Avogadro

Una forma simplificada propuesta por Fiest y Schneider (1980) establece una relación exponencial entre la difusividad binaria y la viscosidad del componente en el fluido supercrítico en la siguiente forma:

$$D_{12} \approx \mu^{0.66} \quad \text{Ecuación No. 16}$$

(Feist, 1986)

También se puede calcular la difusividad a través del cociente entre los números de Schmidt a la presión del sistema y a la presión ambiental, relación que fue propuesta por Funazukuri et al (1992):

$$\frac{N_{Sc}}{N_{Sc}^0} = 1 + 2.45 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{-0.089} F_V^{1.12} \quad \text{Ecuación No. 17}$$

(Funazukuri et al, 1992)

donde

N_{Sc} es el número de Schmidt a las condiciones de operación

N_{Sc}^0 es el número de Schmidt a la presión ambiental

M_1 es el peso molecular del solvente

M_2 es el peso molecular del soluto

El resto de parámetros empleados en la ecuación son constantes y se calculan de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$F_V = \frac{x}{(x-1)^2} \quad \text{Ecuación No. 18}$$

$$x = \frac{v_1}{[1.384(\bar{v}_1)_0]} \quad \text{Ecuación No. 19}$$

$$(\bar{v}_1)_0 = \frac{N_A \sigma_1^3}{\sqrt{2}} \quad \text{Ecuación No. 20}$$

(Funazukuri et al, 1992)

donde

σ_1 es el diámetro equivalente de esfera del solvente

\bar{v}_1 es el volumen molar del componente supercrítico.

N_A es el número de Avogadro y el subíndice 0 indica condiciones ambientales.

3) **Conductividad térmica.** Se define como la constante de proporcionalidad introducida en la relación lineal entre el flux de calor respecto al gradiente de temperatura como:

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad \text{Ecuación No. 21}$$

(Mukhopadhyay, 2000)

donde

q = flux de calor

dT/dx = gradiente de temperatura

k = conductividad térmica

Depende de la temperatura, presión, densidad del fluido. Disminuye con un aumento en la condición supercrítica, pasa por un valor mínimo a cualquier presión y luego aumenta con un incremento en la temperatura y aumenta la densidad para la mayor parte del estado supercrítico.

La conductividad térmica de un gas en la región supercrítica puede ser considerada la sumatoria de tres contribuciones:

- De gas diluido o conductividad térmica a densidad cero λ^0 y es función solamente de la temperatura.
- Condición térmica en exceso $\Delta\lambda$, la cual corrige por el efecto de la presión por encima de λ^0 .
- Aumento de la condición crítica $\Delta\lambda^C$

O bien

$$\lambda(\rho, T) = \lambda^0(T) + \Delta\lambda(\rho, T) + \Delta\lambda^C(\rho, T) \quad \text{Ecuación No. 22}$$

(Mukhopadhyay, 2000)

Como un agregado se puede mencionar la tensión interfacial, la cual se encarga de definir la estabilidad de la frontera de fases.

(Mukhopadhyay, 2000)

6. Comportamiento de la transferencia de masa. Se requiere entender la cinética de la transferencia de masa. Cuando la alimentación es en forma sólida, el producto se extrae de un lecho de sólidos con un flujo continuo del solvente supercrítico, ya que los sólidos son difíciles de manejar en forma continua dentro de tanques presurizados. El mecanismo de la transferencia de masa puede variar dependiendo del tiempo de extracción y la naturaleza del sustrato más que de las características del solvente supercrítico utilizado. (Streett, 1983)

a. **Extracción con fluidos supercríticos de una alimentación sólida.** Se pasa continuamente a través del extractor ya sea en cualquier dirección y a cierta razón de flujo respecto a la cantidad de sólido alimentado. La presión y la temperatura del extractor se mantienen constantes y estos parámetros deben decidirse en tal forma que el solvente supercrítico tenga el suficiente poder para extraer al soluto, o puesto en otra forma, que el soluto sea lo suficientemente soluble. El soluto debe ser transportado rápidamente desde el sustrato hacia el solvente, o bien la difusividad debe ser lo suficientemente alta para completar rápidamente la extracción. Para este propósito, el tamaño de partícula de la alimentación debe ser lo suficientemente pequeño para proveer de una gran área superficial de extracción, para que el soluto sea transportado desde el seno del lecho fijo hacia el solvente. Las partículas sólidas son desviadas del soluto en la dirección del flujo. La concentración de solutos en la corriente del solvente supercrítico, que se conoce como carga, a la salida del lecho se sitúa en su mayor valor al inicio de la extracción y permanece estable por

un tiempo hasta que comienza a decaer. Además, el flujo del solvente puede saturarse con los solutos luego de atravesar una pequeña porción del lecho, altura a partir de la cual pierde su capacidad de disolvente. Esta línea de altura de saturación se corre en la dirección del flujo hasta que alcanza la salida del lecho, lo cual ocurre al término del periodo de tasa constante. El periodo de tasa constante depende del flujo del solvente y de las características del sustrato sólido. Aunque para ciertos materiales naturales poco extraíbles no puede existir esta etapa. Dependiendo del mecanismo de transferencia de masa, se pueden distinguir hasta tres regímenes de extracción:

- Régimen de tasa constante (solubilidad controlada).
- Régimen de decaimiento de fase I (difusión controlada).
- Régimen de decaimiento de fase II (desorción controlada).

(McHugh & Krukoni, 1994)

Para sólidos biológicos, como productos de origen vegetal, es el tipo de celulosa que conforma la estructura del sólido la que por lo general decide las características de la transferencia de masa en el proceso dinámico de extracción, en donde el extracto se separa continuamente, y el solvente supercrítico regenerado se recicla de forma continua hacia el mismo lecho de sólidos.

Otras variables a considerar en el proceso son: flujo, tipo de flujo, tamaño de partícula, porosidad, fracción de espacio vacío del lecho y la configuración del extractor (altura y diámetro).

En ciertas ocasiones, se hace un pretratamiento a la alimentación sólida agregándole directamente un refuerzo como alcohol o agua, con el fin de modificar morfológicamente al sustrato (dilatación de poros) o bien de modificar la superficie (reducción de su afinidad por los solutos). Existen otros métodos de pretratar las alimentaciones sólidas, como la expansión súbita de sólidos, la criomolienda, o molienda a baja temperatura, y secado en humedad controlada a condiciones ambientales. Estos métodos de pretratamiento permiten al sustrato sólido reducir su resistencia a liberar los solutos. El cociente entre la solubilidad neta y la máxima carga de extraíbles en el solvente en la presencia del lecho se llama el factor de resistencia. Este factor se reduce con el pretratamiento, además depende de la temperatura, presión, flujo de solvente, tamaño de partícula, forma y distribución. El éxito de extracción depende de la reducción en el factor de resistencia, implicando esto una mejora en la desorción desde la superficie del sólido y la reducción de la resistencia a la difusión a través de los poros.

(Mukhopadhyay, 2000)

b. Mecanismo de transporte desde sólidos. Cuando un lecho de sólidos entra en contacto con dióxido de carbono supercrítico, fluyendo a una razón específica en condiciones favorables, el mecanismo de transferencia de masa involucra la difusión y adsorción de solvente supercrítico seguido de una desorción del soluto a través de los poros y luego un transporte convectivo a medida que el flujo del solvente supercrítico

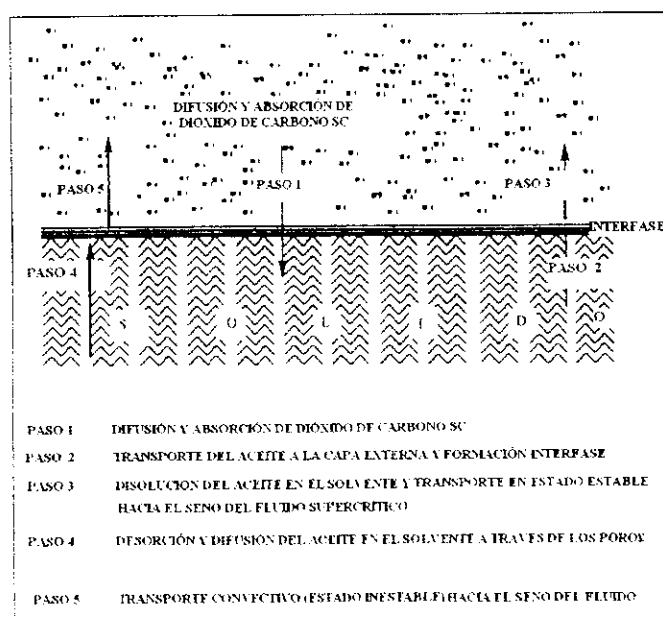
atraviesa la altura del lecho. Pero el factor crucial es la distribución de la sustancia a extraer dentro del sustrato, el cual debe existir adsorbido en la superficie exterior o en la superficie de los poros, o bien puede encontrarse disuelto en el citoplasma o vacuolas dentro de las células del material de alimentación. La resistencia a la transferencia de masa a través de las membranas celulares es casi imposible si el material se mueve y las estructuras celulares se rompen. (Brunner, 1994)

El proceso de extracción envuelve la siguiente secuencia y pasos paralelos en estado estable de la extracción al comienzo de la misma:

- Difusión de dióxido de carbono dentro de los poros y adsorción de dióxido de carbono en la superficie.
- Transporte del aceite a la capa externa y formación de una película fina de líquido alrededor de las partículas sólidas
- Disolución del aceite en el dióxido de carbono supercrítico.
- Transporte convectivo del soluto hacia el seno del fluido.

Subsecuentemente, en el estado no estable de la extracción el proceso se da de la siguiente forma:

- Desorción del soluto desde el sólido o superficie de los poros seguido de:
- Disolución del soluto en el dióxido de carbono supercrítico.
- Disolución del soluto en los poros.
- Transporte convectivo en estado no estable del soluto al seno del fluido.



(Mukhopadhyay, 2000)

Figura No. 8: Mecanismo de transporte de los compuestos extraíbles desde un sólido.

Se pueden hacer las siguientes observaciones: la desorción y difusión del aceite en el solvente a través de los poros, constituye el paso más lento cuando se forma una película de aceite presente en la superficie externa, dependiendo de la solubilidad del aceite en el solvente, controlando la transferencia de masa la resistencia de la película externa. Por otro lado, si no existe la película de líquido en la capa externa de las partículas sólidas, entonces no hay un período constante inicial (ver sección de regímenes de transferencia de masa), por lo que la tasa de transferencia de masa se lleva a cabo en la primera fase del régimen de decaimiento, y ésta es controlada por la resistencia interna difusional. Si el transporte convectivo controla la transferencia de masa, ésta se lleva a cabo en la segunda fase del régimen de decaimiento. Aunque no existe una marcada diferenciación entre los dos modos de extracción en el estado no estable, como sí existe entre el estado estable y no estable.

La extracción de productos naturales con dióxido de carbono supercrítico sigue el patrón: la extracción de ceras cuticulares en su inicio ocurre de acuerdo al régimen de tasa constante de transferencia de masa, mientras que la subsecuente extracción de aceites esenciales en un período posterior exhiben un comportamiento propio del régimen de decaimiento en la transferencia de masa. Esta variación en el comportamiento en la extracción de dos productos diferentes de una misma fuente se atribuye al hecho, que las ceras están localizadas en la superficie de las hojas, por consiguiente, su extracción no está impedida por la difusión interna dentro del sustrato sólido, resultando en una transferencia de masa bajo régimen constante. Por el contrario, los aceites esenciales están uniformemente distribuidos en las células de las plantas y su extracción esta limitada por la resistencia intrapartículas debido a la difusión dentro del sustrato sólido resultando en un régimen de decaimiento.

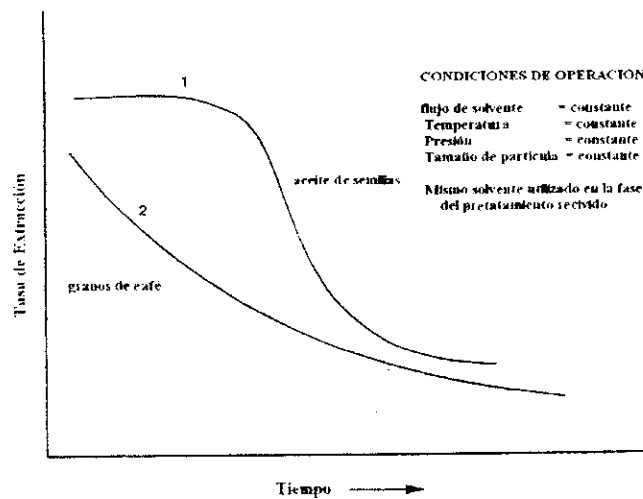
Para partículas cuyo diámetro sea considerable, se tendrá un aumento en la longitud del tramo de difusión, configurándose un régimen de decaimiento de transferencia de masa más rápido con relación a un tamaño de partícula menor.

La transición de un régimen constante a uno de decaimiento también depende del contenido inicial de aceites en el sustrato sólido así como de la estructura celular del sustrato. Así, para altas concentraciones de aceites, la transferencia de masa cinética se tiene predominantemente en régimen constante ya que la extracción está controlada por una fuerza impulsora limitada por la solubilidad. En esta forma la naturaleza de la cinética de la transferencia de masa depende en qué tanto, dónde y cómo el soluto está ligado a la matriz celulósica, el mecanismo de su liberación del sustrato, y de la naturaleza del transporte del soluto dentro del seno del sólido, además de otros parámetros como la presión, temperatura, flujo, tamaño de partícula, etc.

(Mukhopadhyay, 2000)

c. Modelo de transferencia de masa para la extracción con fluidos supercríticos desde una alimentación sólida. Como se mencionó anteriormente, se dan dos tipos de cinéticas de transferencia de masa en la extracción desde substratos naturales con dióxido de carbono supercrítico:

- Material con alto contenido inicial de componentes extraíbles, para los cuales la razón de extracción desde un lecho fijo de sólidos, son su parte inicial permanece constante si las condiciones de operación permanecen invariables, y así continua por un buen período del tiempo de residencia. En igual forma llega un momento en que declina y se entra en un régimen de decaimiento.
- Material con cantidades relativamente bajas, para los cuales la cantidad de extraíbles en el solvente decrece desde el inicio del proceso aunque las condiciones permanezcan constantes.



(Mukhopadhyay, 2000)

Figura No. 9: Curvas de tasa de extracción para materiales naturales con alto y bajo contenido inicial de compuestos extraíbles.

La baja en la carga (cantidad de soluto en el solvente) en un solvente supercrítico se debe a dos razones:

- La superficie exterior del sólido se gasta después de cierto tiempo o
- Los solutos extraíbles están distribuidos dentro de las partículas del sólido, requiriendo más tiempo para alcanzar la interfase fluido-sólido.

1) Parámetros de Proceso. El estado termodinámico del solvente supercrítico influye en la tasa de extracción en una manera muy similar a sus efectos en la solubilidad. Esto es particularmente cierto si la transferencia de masa está controlada por la resistencia de la película externa del fluido, en cuyo caso la diferencia en la solubilidad y la carga del solvente en cualquier instante se convierten en la fuerza impulsora

para la fase estable de la extracción. En general, el tiempo requerido para la extracción disminuye con un incremento en la presión y con bajas en la temperatura, siempre que se encuentre a presiones relativamente bajas. A pesar de esto, la tasa de extracción incrementará con la temperatura a presiones altas. La tasa de extracción aumenta respecto a la densidad si se mantienen condiciones isotérmicas, pero se da que a una densidad constante se pueden dar diferencias al variar la temperatura. La tasa de extracción se mejora con la adición de pequeñas cantidades de cosolvente tanto al flujo del solvente como al sustrato.

Después de los parámetros termodinámicos, el siguiente en importancia es la relación entre la cantidad de solvente y de alimentación. Una relación alta incrementa la tasa de extracción y reduce el tiempo requerido, pero la carga del soluto en el solvente es menor debido al menor tiempo de residencia del solvente, lo cual implica una menor eficiencia en el uso del solvente. Pero también incrementa la capacidad de la bomba requerida y a la vez incrementa el costo de la planta, aunque baja el costo unitario de la producción gracias a que la tasa de recuperación es más rápida y se puede procesar una mayor alimentación. La razón óptima entre el solvente y la alimentación es decidida por muchos otros factores, además de los puramente económicos, por ejemplo, existen varias restricciones en el tiempo de vida de la materia prima y la calidad del producto terminado. Por esta razón, se requiere reducir el tiempo de extracción y entonces se tiene que elegir una relación entre solvente y alimentación alta.

El tamaño de partícula del sólido es crucial en la decisión de la naturaleza de la cinética de extracción, particularmente para sólidos con baja cantidad de solutos. En general, la tasa de extracción y el rendimiento aumentan a medida que el tamaño de partícula disminuye, efecto producido por la reducción en la brecha de transporte entre el sólido y por la ruptura de una gran cantidad de sacos de aceites y vacuolas, liberando solutos. Sin embargo, un menor tamaño de partícula resulta en una mayor caída de presión y se tiene una distribución no uniforme de partículas. Como resultado inmediato se tiene una baja en la tasa de transferencia de masa.

(McHugh & Krukonis, 1994)

d. Coeficientes de transferencia de masa. Se sabe que el comportamiento que sigue la extracción desde materiales naturales es sumamente complicada, ya que no tienen características físicas y químicas uniformes dentro de las partículas del sólido que son de naturaleza celular.

En igual forma se lleva a cabo una destrucción parcial de las estructuras celulares durante el proceso de reducción de tamaño (molienda) y otros métodos de pretratamiento. Será innecesario considerar un modelo riguroso para representar la transferencia de masa alrededor y dentro del material. Por lo que será más apropiado considerar un modelo basado en un enfoque de una fuerza impulsora lineal. Un modelo de transferencia de masa en estado no estable en un lecho fijo de sólidos puede utilizarse para representar el perfil de concentración de soluto en el solvente supercrítico dentro del extractor y en función del tiempo y la altura del encamado, para una extracción continua con dióxido de carbono supercrítico desde un lecho fijo de

sólidos. Todos los constituyentes en el extracto son usualmente aglutinados como el soluto, se cree que tendrán características de transferencia de masa similares. Después de que el solvente entra en contacto con la alimentación, la fracción del soluto disuelto empieza a aumentar con el tiempo t y la altura recorrida h en dirección al flujo.

Una última consideración que debe tenerse, será que la dispersión axial se puede formar por factores como: distribución no uniforme del solvente, distribución radial de la porosidad, flujo hidrodinámicamente no estable, gradientes de temperatura y de concentración en forma radial. Para despreciar el impacto de la dispersión axial en la transferencia de masa la salida que comúnmente se utiliza es el empleo de altos coeficiente solvente-alimentación. (McHugh & Krukoniš, 1994)

Una solución para determinar los coeficientes de transferencia de masa para la extracción con fluidos supercríticos puede darse en la siguiente forma, considerando estado inestable:

$$\varepsilon\rho\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right) = \rho u\left(\frac{\partial y}{\partial h}\right) + A_p K(y^* - y) \quad \text{Ecuación No. 23}$$

(Mukhopadhyay, 2000)

donde

ε = volumen vacío fraccionario

ρ = densidad del fluido supercrítico

y = fracción másica del soluto en el fluido supercrítico

y^* = fracción másica del soluto en el equilibrio

u = velocidad superficial del solvente

$A_p K$ = coeficiente global volumétrico efectivo de transferencia de masa

7. Transferencia de calor en fluidos supercríticos. En los procesos en los que se trabaja con fluidos supercríticos, la transferencia de calor cobra importancia por la utilización de intercambiadores de calor, siendo su optimización necesaria por dos razones:

- Las grandes variaciones en las propiedades físicas y de transferencia de calor del solvente supercrítico y de sus mezclas en el rango de temperatura de entre -10 y 90 °C, y a altas presiones de entre 50 y 500 bar.
- Los altos costos de los tubos, tanques y de los intercambiadores de calor que se fabrican de acero inoxidable 316 o 304 Cr-Ni.

Además, al diseñar los intercambiadores de calor se toma en cuenta:

- La facilitación de la operación de limpieza

- Bajo riesgo de fallas
- Compacto (buscar la menor área de transferencia de calor) e
- Se tenga la menor caída de presión posible

a. Coeficientes de transferencia de calor. Dado que para el diseño de los intercambiadores de calor es necesario tener acceso a los coeficientes de transferencia de calor, es útil sentar las bases del cálculo para su estimación. Para ello los fluidos supercríticos, si bien tienen propiedades muy peculiares, los fundamentos básicos son aplicables, por lo que se puede emplear una fórmula para el coeficiente global en la siguiente forma:

$$\frac{dT}{2\pi r_i dz} = \frac{U(T - T_0)}{m C_p} \quad \text{Ecuación No. 24}$$

$$\frac{dT_0}{2\pi r_o dz} = \frac{U(T - T_0)}{m_o C_p} \quad \text{Ecuación No. 25}$$

$$\frac{1}{U} = \frac{r_o}{h_i r_i} + \frac{1}{h_w} \ln\left(\frac{r_o}{r_i}\right) + \frac{1}{h_o} \quad \text{Ecuación No. 26}$$

(Mukhopadhyay, 2000)

donde

T = temperatura del fluido que se calienta

T_0 = temperatura

r_i = radio interno del tubo

r_o = radio externo del tubo

m = flujo másico del fluido frío

m_o = flujo másico del fluido caliente

h_i = coeficiente local interno de transferencia de calor

h_o = coeficiente local externo de transferencia de calor

h_w = coeficiente de transferencia de calor en la pared

Los coeficientes locales de transferencia calor se calculan mediante el número de Nusselt, el cual, para agua en estado supercrítico se tiene de acuerdo a la ecuación:

$$N_{Nu_x} = 0.0266 (N_{Re_x})^{0.77} (N_{Pr_w})^{0.55} \quad \text{Ecuación No. 27}$$

(Mukhopadhyay, 2000)

donde x se refiere a las condiciones del fluido y w a las condiciones imperantes en la pared.

Otra correlación fue desarrollada para transferencia de calor de un fluido en régimen turbulento modificando el modelo convencional en la siguiente forma:

$$\frac{hd}{\lambda_w} = 0.00459 \left(\frac{du\rho}{\mu_w} \right)^{0.923} \left(\frac{H_w - H_b * \mu_w}{T_w - T_b \lambda_w} \right)^{0.613} \left(\frac{V_b}{V_w} \right)^{0.231} \quad \text{Ecuación No. 28}$$

(Widner, 1988)

donde

H_w = entalpía a la temperatura de pared

H_b = entalpía a la temperatura del seno del fluido

λ_w, μ_w son la conductividad térmica y la viscosidad a la temperatura de pared

V_b, V_w son los volúmenes molares a la temperatura del seno del fluido y de pared respectivamente

u = velocidad lineal del fluido supercrítico

ρ = densidad del fluido supercrítico

d = longitud de la cama de sólido

h = coeficiente local de transferencia de calor

Para intercambiador con sistema agua y dióxido de carbono, Gjohar y Asadi (1986) propusieron, basados en el trabajo de Dittus-Boetter, la siguiente correlación:

$$N_{Nu_b} = a(N_{Re_b})^b (N_{Pr_b})^c \left(\frac{\rho_w}{\rho_b} \right)^d \left(\frac{\bar{C}_p}{C_{p,b}} \right)^n \quad \text{Ecuación No. 29}$$

(McHugh & Krukoni, 1994)

donde C_p es el calor específico medio, y las constantes introducidas en la fórmula tienen los siguientes valores:

$$a = 0.0183$$

$$b = 0.82$$

$$c = 0.5$$

$$d = 0.5$$

$$n = 0.4$$

el subíndice b se refiere al seno del fluido.

1) Efecto del flujo convectivo libre. Es inducido por gradientes de densidad que, a su vez, son originados por gradientes de temperatura y de concentración durante la transferencia de masa. A altas presiones, el

flujo convectivo se establece más fácilmente. Para el dióxido de carbono en estado supercrítico se puede establecer con tan solo un $\Delta T = 3^\circ\text{C}$ a una temperatura de operación de 38°C ya que se pronuncia en la cercanía del punto crítico.

Una manera de decidir si el flujo convectivo libre es o no un problema a considerar es por medio del número de Nusselt (producto entre el número adimensional de Grashoff y el de Prandtl) en la siguiente forma:

$$N_{Nu} = f(N_{Gr}N_{Pr})^L \quad \text{Ecuación No. 30}$$

(McHugh & Krukonis, 1994)

donde f y L son constantes experimentales.

El efecto de flotación en la transferencia de calor será insignificante si:
en un arreglo vertical

$$N_{Gr,b}N_{Re,b}^{-2.7} < 5.6 \cdot 10^{-6} \quad \text{Ecuación No. 31}$$

o para un arreglo horizontal

$$N_{Gr,b} N_{Pr,b}^{-2} \left(\frac{\rho_b}{\rho_w} \right) \left(\frac{1}{d} \right)^2 < 10 \quad \text{Ecuación No. 32}$$

donde ρ_b, ρ_w son las densidades del fluido a la temperatura del seno del fluido y de la temperatura de pared

$$N_{Gr} = \beta_T \Delta T g l^3 / \mu^2$$

β_T = coeficiente de expansión térmica

ΔT = diferencia de temperatura entre la superficie de transferencia de calor y el seno del fluido

g = gravedad

l = longitud característica en la dirección del flujo

μ = viscosidad

(McHugh & Krukonis, 1994)

b. Especificaciones para intercambiadores de calor. Se basan en consideraciones de diseño sobre todo por la facilidad de mantenimiento y seguridad de operación. Las incrustaciones deben mantenerse al mínimo y si existieran, se proceden a eliminar. Para asegurar que no se contaminen con productos anteriormente extraídos, toda la tubería debe limpiarse antes de iniciar cada extracción. Esto restringe a utilizar diámetros altos de tubería, para ser verticales o levemente inclinados para eliminar posibles taponamientos, y ser de un solo paso del lado del solvente supercrítico el cual debe estar del lado de los tubos.

Se requieren intercambiadores de calor para calentar, condensar, preenfriar o precalentar. Generalmente se utilizan dos configuraciones para tratar fluidos supercríticos:

- Tubos concéntricos para plantas pequeñas.
- Concha y Tubo de simple paso y con deflectores, para plantas grandes.

Los intercambiadores de concha y tubo de un solo paso son compactos y proveen la ventaja de que el diámetro del tubo es pequeño en comparación al de tubos concéntricos.

A veces el mismo intercambiador de calor se diseña tanto para enfriar como para calentar, dependiendo de los requerimientos. Por ejemplo, para separar el extracto del solvente, su temperatura requiere que se disminuya a altas presiones. A menores presiones, sin embargo, la temperatura se debe aumentar para separar al extracto del dióxido de carbono gaseoso. A veces se requiere de calentamiento luego de la expansión del dióxido de carbono cuando se trabaja a alta presión, o antes de su expansión para evitar solidificación y obstrucciones en las tuberías.

(Streett, 1983)

C. Extractos de sabor y fragancia

1. Demanda del mercado. Por miles de años los sabores y las fragancias han sido reconocidos y empleados por sus atributos curativos, desinfectantes, preservantes y estimulantes. En la actualidad su demanda ha incrementado gracias a la escalada en el interés en la aromaterapia y la búsqueda del perfeccionamiento en la calidad de los cosméticos y productos farmacéuticos. La industria de sabores y fragancias prefiere el uso de materia prima natural sobre los sustitutos sintéticos, para productos farmacéuticos y alimenticios. Pero lo difícil de conseguir, alto precio y fluctuaciones del mismo han inclinado la balanza a favor de los equivalentes sintéticos.

Los extractos de sabor y fragancia pueden clasificarse de la siguiente forma:

- Natural: aquellos sabores que se derivan de fuentes naturales o vegetales por métodos físicos o microbiológicos. Las fuentes no necesariamente deben ser comestibles.
- Idénticos a lo natural: aquellos aromas que son químicamente idénticos a aquellos presentes en comidas, hierbas y especias.
- Artificial: aquellos que no son químicamente idénticos a los presentes en comidas, hierbas y especias.

Todavía es una práctica generalizada, la utilización de los sentidos humanos para evaluar las fragancias y los perfiles de olor, y aun más en la industria de la perfumería la clasificación la hace el maestro perfumero.

La producción de aromas y sabores es una industria internacional que inicialmente fue circunscrita a los provenientes de fuentes botánicas altamente aromáticas como la rosa y el jazmín, pero que se ha expandido rápidamente en la medida, que, cada año, mayor cantidad de aceites esenciales se les encuentra uso. Los aceites esenciales producidos de plantas aromáticas nunca son utilizados directamente, estos son parte de formulaciones de jabones, cosméticos, bebidas alcohólicas y no alcohólicas, perfumes, helados, aerosoles, jarabes y productos farmacéuticos entre otras aplicaciones. Actualmente muchos químicos aromáticos son aislados en su forma pura desde los aceites esenciales o moléculas sintéticas de naturaleza idéntica a los aceites esenciales. Algunos ejemplos son el mentol, alcanfor, terpineol, citronela, citrales, etc. A continuación se presenta una tabla comparativa de la demanda de algunos aceites en el mercado de Estados Unidos:

Tabla No. 5: Crecimiento de la demanda de productos aromáticos naturales en E.E.U.U.

	Demanda (millones)		Incremento (porcentual)
	1998	2000	
Industria	Q (\$)	Q (\$)	1998-2000
Perfumes	1,001.00 (143.00)	1,800.00 (240.00)	5.3
Productos higiénicos	210,000.00 (30,000.00)	311,250.00 (41,500.00)	3.3
Aceites esenciales	1,050.00 (150.00)	1,935.00 (258.00)	5.5
Productos vegetales	539.00 (77.00)	1,102.50 (147.00)	6.6

(Mukhopadhyay, 2000)

De acuerdo a esta tabla se tiene un espacio significativo en el mercado para invertir en esta industria, que clama por productos propiamente identificados, hechos con materia prima seleccionada y adoptando una tecnología para su explotación comercial muy innovadora desde el punto de vista del costo en que se incurre contra la efectividad obtenida.

2. Aceites esenciales naturales. Las fragancias y sabores naturales son sustancias odoríferas que se encuentran en varias partes de la planta como las semillas, raíces, corteza, tronco, hojas, flores, frutas, bálsamos y resinas. Se denominan aceites esenciales porque representan fielmente a la esencia característica de la fuente de origen. Los químicos responsables por el aroma y el sabor son compuestos organolépticos, es decir componentes que son capaces de provocar, afectar a los órganos de los sentidos. Estos compuestos tienen pesos moleculares por debajo de 300 kg/kmol, y son relativamente volátiles. Pueden diferir grandemente en su constitución química pero aun así conservan ciertas características físicas en común como su alto índice de refracción, actividad óptica, inmiscibilidad en agua aunque con la suficiente solubilidad

para impartir aroma al agua, pero son solubles en éter, alcohol, la mayoría de solventes orgánicos, así como en dióxido de carbono supercrítico.

Los aceites esenciales son aceites volátiles, que son llamados terpenoides y pueden clasificarse en dos grupos principales:

- Hidrocarburos: terpenos como monoterpenos, sesquiterpenos y diterpenos.
- Compuestos Oxigenados: ésteres, aldehídos, cetonas, alcoholes, fenoles, óxidos, ácidos y lactonas; ocasionalmente compuestos nitrogenados y azufrados están presentes.

(Moyler, 1993)

El término terpeno se usa para los hidrocarburos derivados del isopreno (2-metil butadieno) que se forman naturalmente, y que tienen unidades moleculares con fórmula $(C_5H_8)_n$. Los terpenoides son monocíclicos o bicíclicos. Los terpenos hidrocarbonados se clasifican de acuerdo al valor de n en la fórmula general $(C_5H_8)_n$. Algunos de los constituyentes de los aceites esenciales encontrados en la naturaleza pueden agruparse de acuerdo a su fórmula molecular como:

Tabla No. 6: Clasificación de terpenos de acuerdo a su fórmula molecular.

Tipo	Ejemplo
1. Monoterpenos de hidrocarburos (n=2)	Limoneno, terpineno, pineno
2. Sesquiterpenos de hidrocarburos (n=3)	β - cariofileno, selineno
3. Derivados de diterpenos de hidrocarburos (n=4)	Fitol, ácido abiético
4. Derivados oxigenados	
• Alcoholes	Terpineol, citronelol, nerol
• Aldehídos	Benzaldehído, citral
• Cetonas	Alcanfor, fencona
• Fenoles	Timol, eugenol
• Acetatos	Acetato nerílico, acetato geranílico
• Óxidos	Cineol

(Mukhopadhyay, 2000)

Los aceites pueden estar en forma libre o combinados llamados glicósidos, los cuales son compuestos orgánicos naturales que contienen azúcares combinados con compuestos hidroxilados, por lo que para liberar la esencia deben ser degradados por enzimas. Factores climáticos, geográficos, topográficos, partes de la planta, condicionan la calidad y cantidad de aceite esencial presente en la materia prima.

3. Métodos tradicionales de recuperación de aceites esenciales naturales. Los métodos empleados para recuperar aceites esenciales son:

- Destilación por arrastre de vapor
- Hidrodifusión
- *Enfluerage*
- Maceración
- Expresión mecánica en frío
- Extracción con solventes

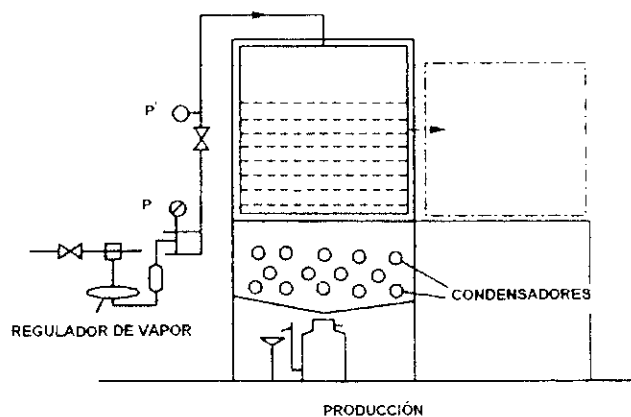
Los productos obtenidos por estos métodos deben ser refinados por una combinación de estos mismos procesos o por destilación, fraccionamiento, cromatografía, cristalización, tratamientos químicos, etc., dependiendo de la materia prima y de las especificaciones y calidad requeridas del producto.

(McHugh & Krukonis, 1994)

a. **Destilación por arrastre de vapor.** Es de los métodos más empleados. Usa vapor vivo o indirecto. El vapor es generado por una caldera y se inyecta al fondo del tanque que se encuentra lleno de materia prima (de tipo botánico en su mayor parte). La recuperación del aceite se facilita por la destilación de dos líquidos inmiscibles, por lo general agua y aceite esencial, basados en el principio básico de que a la temperatura de ebullición las presiones de vapor combinadas igualan a la presión ambiental, por lo que los componentes del aceite esencial, cuyos puntos de ebullición rondan entre los 200 y 300°C, se llevan a ebullición a temperaturas cercanas al punto de ebullición del agua. Luego el vapor y los vapores del aceite esencial son condensados y separados. El aceite al ser menos pesado que el agua flota por encima del agua. Los aceites que no son lo suficientemente volátiles en vapor, se quedan dentro de la materia prima. Algunos aceites muy volátiles se pueden perder durante el proceso de destilación. Además se pueden inducir cambios químicos como oxidación o hidrólisis, entonces los aceites esenciales recuperados por destilación por arrastre son un tanto diferente que los presentes en la fuente original.

Para acelerar el proceso la materia prima se muele mientras se encuentra en contacto con el agua en ebullición. La materia botánica se separa del agua en ebullición en la parte inferior por una malla. El vapor saturado con los componentes aromáticos volátiles es condensado y el aceite se separa. Si el contenedor se calienta se pueden eliminar olores residuales de anteriores productos tratados.

La hidrodifusión es una variación de la destilación por arrastre utilizando vapor vivo, en donde el vapor entra por la parte superior del tanque y la mezcla de aceite y agua se condensa desde el fondo, como se esquematiza a continuación



(Meyer-Warnod, 1984)

Figura No. 10: Diagrama de un equipo de hidrodifusión

Este método requiere menos tiempo para la destilación y menor consumo de vapor (ahorro energético) y se emplea especialmente para procesar semillas. No hay problema de hidrólisis, ya que la materia vegetal nunca se pone en contacto con agua sino, sólo con vapor.

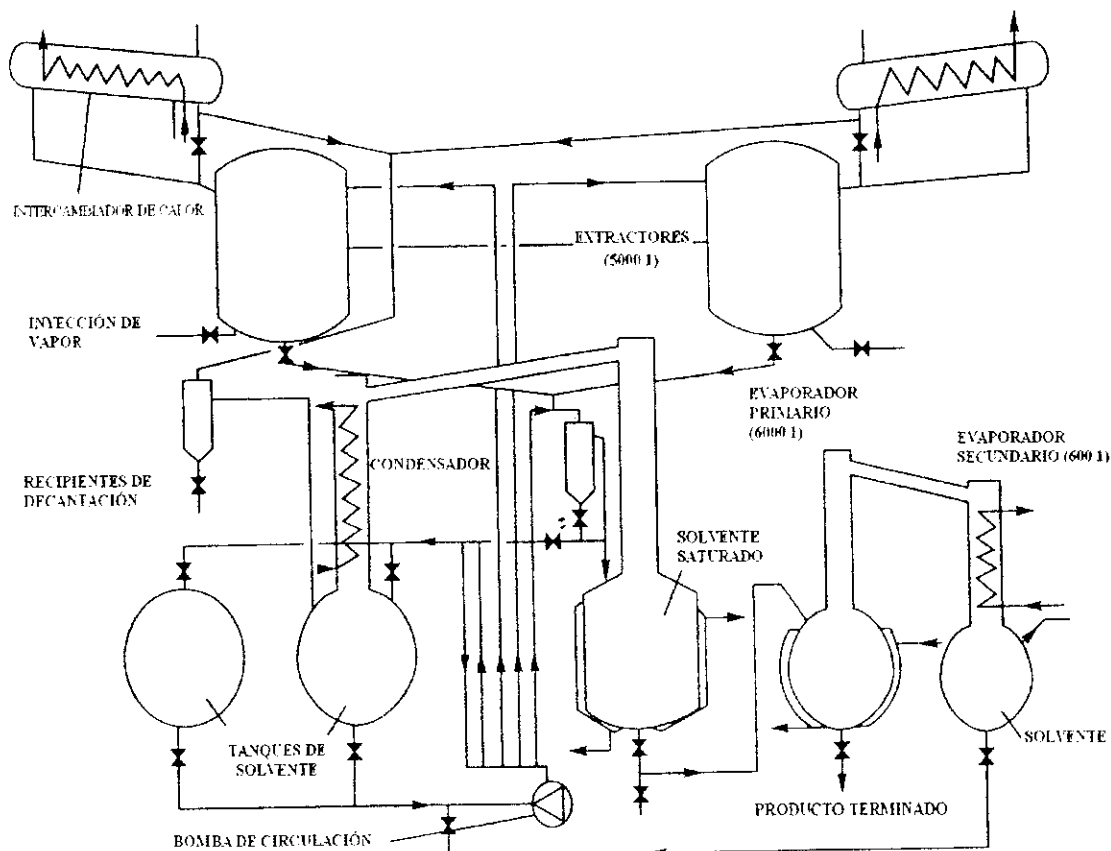
b. *Maceración*. Es una de las técnicas más antiguas y se usaba para recuperar el absoluto o aceite esencial de flores. El absoluto describe un aceite aromático en estado líquido o semilíquido. Los sacos oleosos de las flores olorosas o material botánico son rotos por la inmersión en grasa o aceite en ebullición en un rango entre 60 y 70 °C, el cual absorbe el aroma de las flores (el sustrato). Los restos de las flores eran separados del aceite caliente, y el residuo de grasa era removido por una prensa hidráulica. La grasa tratada era de nuevo usada para el siguiente lote de flores frescas y así hasta que se saturaba con el aroma. Esta pomada perfumada podía ser empaquetada y comercializada o bien extraída con alcohol para formar el absoluto ya que las grasas, los aceites y las ceras, no son solubles en alcohol. El absoluto era producido luego de la separación del aceite o grasa y ceras en un filtro rotatorio y el filtrado era concentrado al vacío luego de la eliminación del alcohol. Es un método tedioso, que consume mucho tiempo, ineficiente y que era puramente empleado para el procesamiento de flores de jazmín. (Mukhopadhyay, 2000)

c. *Enfleurage*. Es otro método antiguo para extraer el perfume de flores y otros materiales botánicos aromáticos por el contacto con grasa a bajas temperaturas. Era usado predominantemente para flores olorosas como el jazmín las cuales continúan emitiendo su fragancia inclusive después de marchitarse. La grasa empleada debía ser inodora al principio del proceso. La grasa era esparcida a ambos lados de bandejas de vidrio que estaban sostenidas por una carcasa rectangular con armazón construida de madera, que alojaba a las flores frescas. Varias bandejas de este tipo se acondicionaban dentro de la estructura una sobre otra encerrando a las flores entre las capas de grasa. Las flores agotadas eran reemplazadas por una carga de flores frescas hasta que la grasa de las bandejas estuviese saturada con la fragancia. Este proceso

también era muy tedioso, laborioso, largo, y fue desplazado por el método de extracción con solventes orgánicos. (McHugh & Krukonis, 1994)

d. **Expresión en frío.** Se usa principalmente para extraer aceite esencial de la cáscara de limón y la naranja, o bien para extraer aceites esenciales termosensibles. En este proceso las células oleosas son rotas al frotar las cáscaras contra las paredes de contenedores vacíos con asperezas en las paredes para facilitar la abrasión de la cáscara, permitiendo al aceite desprenderse de la superficie externa en forma de una emulsión acuosa, la cual es posteriormente centrifugada. Los aceites cítricos obtenidos por este método tienen características olorosas superiores comparados con los obtenidos por destilación por arrastre de vapor, por su naturaleza que no involucra adición de calor. También son estables porque hay presentes antioxidantes naturales como tocoferoles, los cuales no son solubles en el vapor. A pesar de todo no se puede evitar una degradación térmica debido a la fricción que envuelve la abrasión por lo que se obtiene un aceite oscuro. (Mukhopadhyay, 2000)

e. **Extracción con solventes orgánicos volátiles.** Este proceso se emplea para la producción de extracto total y aceites esenciales de flores, hojas, semillas, raíces y otros tejidos de plantas usando solventes orgánicos como hexano, ligroína, benceno, tolueno, etanol, isopropanol, acetato de etilo, acetona, agua, etc. La transferencia por difusión de la fragancia desde el sólido al solvente del medio en una extracción entre una fase sólida y una líquida, esta afectada por dos tipos de dispositivos de contacto ya sea un sistema estacionario o rotatorio. Para poder realizar extracciones a gran escala en la industria de la perfumería se ha desarrollado sistemas continuos de extracción a contracorrientes pero requiere mecanización y automatización. La temperatura de operación y el tiempo de extracción son específicos a la naturaleza del sustrato y el tipo de contacto establecido como muestra en la siguiente figura



(Meyer-Warnod, 1984)

Figura No. 11: Unidad de extracción por solventes para producción de la esencia.

Luego de disolver la fragancia, el solvente saturado se transfiere a un concentrador en donde el volumen de la solución es drásticamente reducido y el solvente liberado es reciclado. La solución concentrada se destila al vacío y el residuo llamado concentrado es una sustancia cerosa y turbia que puede tender a tener una coloración oscura. La transformación del concentrado a absoluto, el primero se disuelve en alcohol entre 30 y 40 °C, posteriormente enfriado entre los 5 y 10°C, donde las ceras precipitan. El filtrado se concentra al vacío para eliminar el alcohol. El residuo es generalmente un líquido que es el absoluto deseado. Por el número de pasos que lleva este proceso, es difícil no perder muestra y tener componentes coextraídos no deseados, dependiendo en la polaridad de los componentes presentes en la materia vegetal y la polaridad del solvente. Además habrá degradación térmica, hidrólisis, alcoholólisis, etc., que son muy propensas a ocurrir, afectando la calidad y estabilidad de la fragancia. A continuación se presenta una lista de los principales solventes orgánicos empleados y algunas características.

Tabla No. 7: Límites permisibles de residuos de solventes para productos alimenticios.

Solvente	Punto de ebullición (°C)	Polaridad (E °C)	Residuos (kg/m ³)	Calor latente (kJ/kg)
Etanol	78.3	0.68	TUQ	855.3632
Acetona	56.2	0.47	TUQ a 30	524.6060
Hexano	68.7	0	1-5	343.3176
Diclorometano	40.8	0.32	0.1	329.5012
Agua	100.0	>0.73	TUQ	2260.8720
Eter dietílico	34.6		2	---
Dióxido de carbono	-56.6	0	TUQ	176.6830

donde TUQ = Cantidad técnicamente indetectable

(Moyler, 1993)

4. Purificación del extracto en bruto. Los aceites esenciales crudos, producto de cualquiera de los métodos anteriores, requieren procesos de purificación como destilación al vacío, destilación molecular, fraccionación entre fases líquidas, etc. La separación cromatográfica ofrece un proceso relativamente en frío con una buena selectividad pero a un costo elevado. La extracción con dióxido de carbono supercrítico también es un proceso a baja temperatura para concentrar aceites con combinación adecuada de ingredientes activos deseables. (Mukhopadhyay, 2000)

a. **Destilación al vacío.** Los aceites recuperados por destilación por arrastre de vapor no llenan las especificaciones de perfumeros y de saboristas. En ciertos casos se vuelve imperativo reducir o reforzar ciertos constituyentes usando una columna de destilación al vacío en la que se pueden separar varios componentes de acuerdo a sus puntos de ebullición. La temperatura se incrementa gradualmente a una presión inferior a la presión atmosférica, en esta forma se disminuye el rango de temperatura de ebullición para separar primero a los componentes más volátiles. Al bajar la temperatura salva de degradación térmica por destilación a los componentes olorosos. (Mukhopadhyay, 2000)

b. **Destilación molecular.** Este proceso se lleva en vacío moderado a ultra vacío ($1.3 \cdot 10^{-7}$ a $1.3 \cdot 10^{-11}$ bar), por lo que la temperatura de operación y el tiempo requerido para la separación de los componentes se reducen significativamente. Este es un paso secundario de purificación para obtener un producto más estable y menos coloreado al eliminar los constituyentes no deseados de alto peso molecular remanentes del proceso primario de destilación por arrastre de vapor o extracción por solventes.

Consiste en combinar un solvente pesado y uno ligero con el extracto a ser purificado y luego la mezcla se pasa a través de un evaporador de paso corto. Los constituyentes más volátiles son colectados con un solvente ligero sobre el dedo frío al medio del evaporador y luego recuperado como la primera fracción destilada. Los componentes restantes son condensados en las paredes de este primer evaporador y luego se

bombear a un segundo evaporador en donde la segunda fracción destilada se colecta en el medio del evaporador.

Los residuos y el solvente pesado son condensados y recuperados en un tanque de residuos. Los productos son altamente caros y son mezclados con otros productos para permitir al maestro perfumero tener características buenas y de alta duración.

(Mukhopadhyay, 2000)

c. **Fraccionamiento entre fases líquidas.** La mayoría de los constituyentes odoríferos de los aceites esenciales son compuestos oxigenados como alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, lactonas, fenoles y éteres fenólicos. Terpenos y sesquiterpenos también están presentes junto con estos compuestos y su separación es esencial. Estos son separados por destilación al vacío o con extracción fraccionada con solventes. Aceites sin terpenos se recuperan con alcohol diluido o solventes similares para remover ceras y sesquiterpenos. Algunas veces dos solventes parcialmente miscibles, como pentano y metanol diluido en proporciones específicas son pasados en contracorriente a través del extracto crudo en un extracto entre fases líquidas. El pentano disuelve los terpenos y los compuestos oxigenados se disuelven en la mezcla de metanol. El proceso es tedioso y susceptible a degradación térmica e hidráulica. (McHugh & Krukonis, 1994)

5. Extractos de especias. Las especias son una clase de sustancias muy aromáticas y con sabor, obtenidas de plantas tropicales y que comúnmente se usan como condimento por su sabor y cualidades preservantes. Otras de las cualidades que hacen propias a las especias son, por ejemplo, su capacidad para disfrazar olores no deseados en la comida, da sabor, estimula el apetito, terapéuticos y preservantes de comidas, bebidas, etc.

Los extractos de especias se clasifican en dos:

- Aceite esencial o esencia: es el responsable del aroma y sabor.
- Oleoresina: fracción de mayor punto de ebullición que es responsable del gusto.

La calidad y el porcentaje de rendimiento de los extractos dependen de los procesos de operación, técnica de extracción, naturaleza del solvente (de acuerdo al aroma, sabor y solubilidad del producto).

(Mukhopadhyay, 2000)

Tabla No. 8: Porcentaje de rendimiento de aceite esencial y oleoresinas en especias comerciales diversas

Especia	Aceite esencial min-máx (%)	Oleoresinas (%)
Cardamomo	1.0-4.0	
Canela	1.6-3.5	
Ajo	0.1-0.25	
Jengibre	0.3-3.5	3.5-10.3
Pimienta	1.0-3.5	5.0-15.0
Azafrán	0.5-1.0	
Vainilla	--	29.9-47.0

(Mario et al, 1994)

Tabla No. 9: Época de cosecha del material botánico de las especias con extraíbles.

Especia	Parte de la planta	Meses pico
Cardamomo	Semilla	Abril, Mayo
Canela	Corteza	Junio, Julio
Orégano	Hoja	Junio, Julio
Jengibre	Raíz	Enero, Febrero, Marzo
Pimienta	Fruto	Septiembre hasta Abril
Apio	Semilla	Junio hasta Agosto
Anís	Semilla	Septiembre y Octubre

(Moyler, 1993)

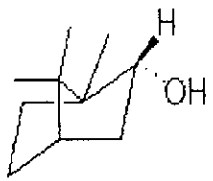
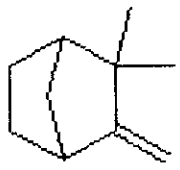
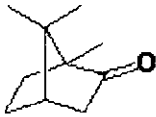
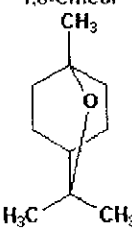
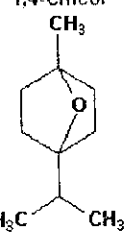
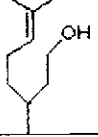
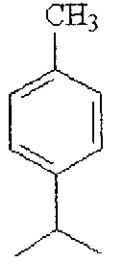
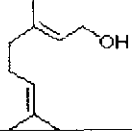
Se clasifican de acuerdo a las características botánicas como se presenta a continuación:

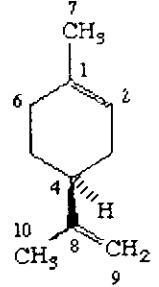

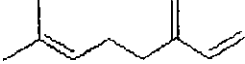
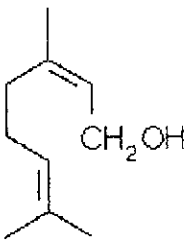
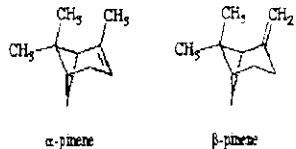
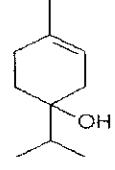
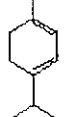
Tabla No. 10: Clasificación de las especias.

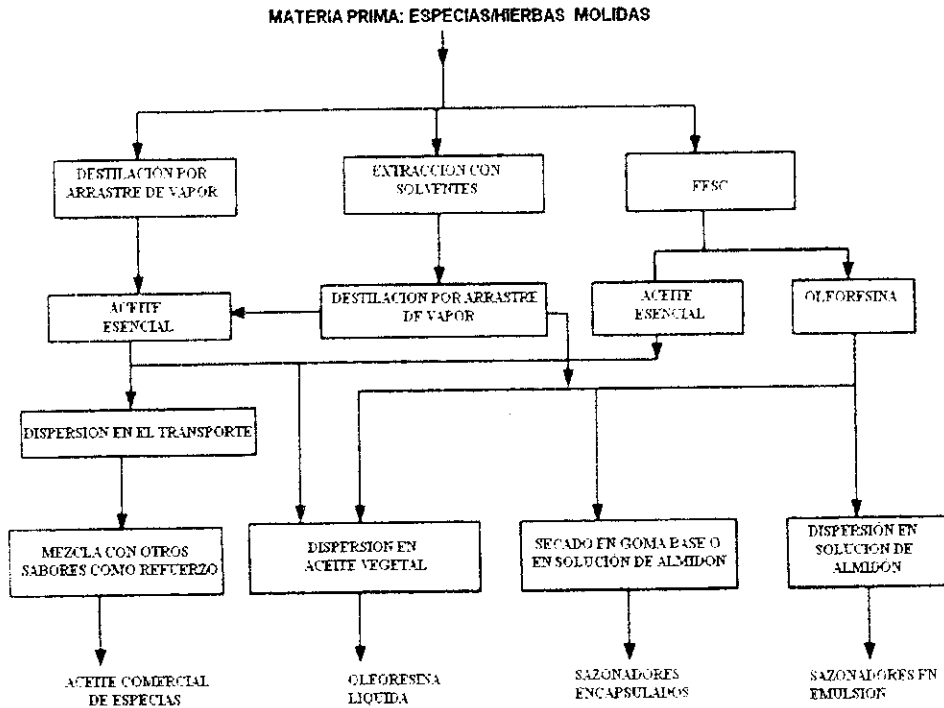
Característica	Especia
Irritante	Pimienta, jengibre, mostaza
A químicos aromáticos (terpenos, alcanfor, etc)	Cardamomo
Aroma frutal (de alta a moderadamente penetrante)	Apio, cominos
Envolvente aroma alto en contenido de aldehído de canela	Canela
Olor a eugenol	Hojas de canela
Color intenso	Azafrán
Olor agradable	Vainilla
Intensa presencia de azufre	Cebolla, ajo

(Mukhopadhyay, 2000)

Tabla No. 11: Constituyentes bioactivos en cardamomo verde

Constituyente Bioactivo	Concentración (kg/m ³)	Fórmula Molecular	Estructura Molecular
Borneol	30-8000	C ₁₀ H ₁₇ OH	
Alcafeño	10-30	C ₁₀ H ₁₆	
Alcanfor	5-25	C ₁₀ H ₁₆ O	
1,8 cineol	525-5600	C ₁₀ H ₁₇ O	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>1,8-Cineol</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>1,4-Cineol</p>  </div> </div> <p style="text-align: center; font-size: small;">MTJ 16/8/00</p>
citronelol	10-40	C ₁₀ H ₁₇ OH	
p-cimeno	130-28000	C ₁₀ H ₁₆	 <p style="text-align: center;">p-Cymene</p>
gerianol	45-140	C ₁₀ H ₁₇ OH	

Constituyente Bioactivo	Concentración (kg/m ³)	Fórmula Molecular	Estructura Molecular
limoneno	595-948	C ₁₀ H ₁₆	
linalol	1285-8000	C ₁₀ H ₁₇ OH	
mirreno	335-3000	C ₁₀ H ₁₆	
nerol	10-30	C ₁₀ H ₁₇ OH	 Nerol
pineno	70-3000	C ₁₀ H ₁₆	 α -pinene β -pinene
Terpinen-4-ol	250-233200	C ₁₀ H ₁₆ OH	 1-Terpinen-4-ol
terpineno	20-140	C ₁₀ H ₁₆	



(Mukhopadhyay, 2000)

Figura No. 12: Alternativas comúnmente empleadas para la extracción de especias.

Una ventaja de la extracción con dióxido de carbono supercrítico es que el bagazo producido es totalmente libre de contaminantes, por lo que tiene un valor de mercado por su alto contenido de fibra y proteína.

Por otro lado los productos de la extracción con dióxido de carbono supercrítico o en estado líquido son siempre transparentes y contienen mayor número de componentes activos, más parecido al contenido en el material original.

a. Cardamomo

1) Caracterización y usos.

Nombre científico: *Elettaria cardamomum*(L.) Maton

Familia: ZINGIBERACEAE

Propagación: La siembra puede iniciarse a partir de rizomas o por transplante desde almácigos provenientes de semilla.

Nombre común en algunos países latinoamericanos: Granado del paraíso.

a) Descripción botánica. Arbusto rizomatoso, perenne, leñoso, que puede llegar a crecer hasta los cuatro metros de altura, aromático. Hojas envainadas, alternas, estrechas, lanceoladas, acuminadas. Flores blancas, amarillas o azules, reunidas al extremo de un escapo basal que rápidamente se doblaga. Fruto cápsula, amarilloso, valvoso, con estrias longitudinales, dehiscente, aromático. Semillas ovales, muy aromáticas

Originario de Sri Lanka (antiguo Ceilán), y Malabar. Se cultiva en los trópicos en climas cálidos y sombríos. Se utiliza para condimentar platos dulces o salados, aromatizar licores y dulces, y con el café para darle más aroma y sabor. Se propaga fácilmente por estacas o esquejes del rizoma.

Su composición química es: aceite esencial (3 a 4%), limoneno, cineol, borneol, almidón, ácidos grasos y otras sustancias.

El aceite tiene actividad antiespasmódica y el extracto acuoso, in vitro, aumenta la actividad de la tripsina.

Para conservar los aceites esenciales de las semillas, los frutos deben cosecharse antes de que maduren, pues si se recogen después se agrietan. Se sacan enteros, lentamente. No se pueden almacenar por mucho tiempo

b) Generalidades. Es una especia muy aromática, perteneciente a la familia del jengibre. Se utiliza en la cocina del norte de la India y de medio oriente, donde se la agrega a platos dulces, salados y al café para aromatizar el conocido café a la turca. Es muy cara, siendo la tercera después del azafrán y la vainilla. Por lo que servirla a un invitado se considera como un agasajo.

c) Características. Se utilizan las semillas que se consiguen enteras, molidas o con sus vainas. La mejor alternativa es esta última, porque la esencia se volatiliza rápidamente, por lo tanto, el aspecto típico es el de las vainas verdes. También existen las variedades: cardamomo blanco, que es el mismo que el verde pero cuya vaina ha sido blanqueada y el cardamomo marrón, que no es exactamente cardamomo, sino otra especia menos delicada y su sabor recuerda al alcanfor. Para utilizarlo se retiran las vainas y se muelen las semillas. Si se prefiere, para intensificar el aroma se pueden tostar en seco sobre una sartén caliente.

Se emplea como digestivo, estimulante, carminativo, antiespasmódico, tónico estimulante en las dispepsias, afrodisíaco. Las semillas masticadas se usan para perfumar el aliento, facilitar la digestión y estimular el apetito. La infusión de las semillas se usa como estomacal, carminativo y excitante. Tomada con vino caliente se utiliza como reconstituyente. La infusión se emplea en casos de dispepsias, digestiones difíciles y como calmante de los cólicos provocados por gases del aparato digestivo.

d) En cocina. En cocina salada se agrega al arroz *pilan*, curris, encurtidos y escabeches. En preparaciones dulces, combina muy bien con frutas como la manzana y la pera. También se utiliza en postres calientes como compotas. En bebidas, en medio oriente es una especia muy utilizada para aromatizar café. También se pueden aromatizar té y vinos y otras infusiones. Como medida, se agrega el contenido de 12 vainas machacado a $1 \cdot 10^{-3} \text{m}^3$ de líquido.

(Guenther, 1952)

e) Conservación. Debido a que pierde rápidamente su esencia, se recomienda guardar las vainas enteras en un frasco cerrado en un lugar fresco y al abrigo de la luz. (Guenther, 1952)

f) Clasificación. Existen dos tipos de cardamomo:

- Cardamomo verde.
- Cardamomo negro.

La diferencia entre las dos clases de cardamomo radica en la calidad del producto obtenido, siendo el cardamomo verde el que proporciona el aceite más aromático, y por lo tanto con mayor precio en el mercado. Otra diferencia, como su denominación lo indica, se encuentra en la coloración de las vainas en donde residen las semillas (materia prima real).

Las vainas del cardamomo verde pueden tener tres coloraciones principales, dependiendo del tipo de tratamiento previo a su procesamiento al cual es sometido, a tener en cuenta: verde oscuro si se seca en horno, verde claro si se seca con aire, blanquecinas si son sometidas a un blanqueado. Las semillas son de un color rojo ocre a negro y son altamente aromáticas. Las vainas poseen un aroma dulce. (Raghavan, 2000).

En Guatemala se cultiva, mayormente, el cardamomo verde. Esta especie fue introducida aproximadamente en 1942 y se importó desde Ceilán y La India, de tal forma que para 1945 se produjeron los primeros lotes de aceite esencial. Su cultivo en un principio se centró en el área de Alta Verapaz a una altitud de 610 m sobre el nivel del mar y en un clima lluvioso, aunque se ha extendido su cultivo. El cardamomo se cultiva en altitudes comprendidas entre los 610 y los 1220 m sobre el nivel del mar, en lugares con tierra húmeda, en los cuales haya alta retención de humedad y sobre todo en valles (resguardo de vientos) e incluso en ocasiones se hacen en viejas plantaciones de café. Los bulbos se ponen en áreas de $2.75 \cdot 2.75 \text{ m}$ a $1.80 \cdot 1.80 \text{ m}$ y en hoyos de 0.40m de profundidad y de 0.19 m^2 . El aceite esencial que se obtiene como producto es un líquido casi incoloro con un olor picante (tipo eucalipto). (Guenther, 1952)

g) Propiedades fisicoquímicas. El cardamomo cultivado en el territorio guatemalteco tiene las siguientes propiedades fisicoquímicas:

Tabla No. 12: Propiedades fisicoquímicas del aceite esencial de cardamomo producido en Guatemala

Propiedad	I	II
Gravedad específica a 25°C	0.931	0.924
Rotación específica	+39°14'	+30°10'
Índice de refracción a 20°C	1.4640	1.4642
Número de acidez	0.7	1.3
Número de éster	151.6	125.2
Número de saponificación	152.3	126.5
Solubilidad	2-2.5 vol. en alcohol al 70%	3 vol. en alcohol al 70%

(Guenther, 1952)

Tabla No. 13: Comparación de las propiedades de cuatro aceites esenciales de cardamomo.

Propiedad	Tipo de semilla usada como materia prima			
	Vaina blanqueada	Vaina verde	India	Guatemala
Rendimiento (*10 ⁻⁵ m ³ aceite/ kg semilla)	5.2 a 11.2	6.6 a 11.2	3.4 a 8.0	3.5 a 8.6
Gravedad específica 20°C/20°C	0.922 a 0.938	0.923 a 0.930	0.923 a 0.932	0.923 a 0.932
Rotación óptica 20°C	+27° a +36°42'	+20°6' a +32°42'	+20°42' a +36°42'	+27°42' a +36°6'
Índice de refracción a 20°C	1.461 a 1.467	1.461 a 1.464	1.461 a 1.467	1.463 a 1.467

(Guenther, 1952)

2) Extracción de aceite esencial de cardamomo con CO₂ supercrítico. Requiere de presiones mayores a 100 bar. La adición de etanol no tiene mucho efecto en aumentar el porcentaje de rendimiento, pero si incrementa la coextracción de pigmentos, como se muestra a continuación

Tabla No. 14: Porcentaje de rendimiento del aceite esencial y pigmentos extraídos con dióxido de carbono empleando propano como cosolvente.

Condiciones de operación (P/T)	% Rendimiento	β - Caroteno (kg*10 ⁻⁹ / 0.001 kg aceite)	Clorofila (kg*10 ⁻⁹ / 0.001 kg aceite)	Feofitina (kg*10 ⁻⁹ / 0.001 kg aceite)
CO ₂ supercrítico (80bar/25°C)	5.65	0.8	0.65	---
CO ₂ supercrítico (100bar/35°C)	5.45	2.1	0.30	---
CO ₂ supercrítico (200bar/35°C)	5.95	3.9	0.36	0.33
CO ₂ supercrítico (300bar/35°C)	6.65	5.8	4.53	2.36

Condiciones de operación (P/T)	% Rendimiento	β - Caroteno ($\text{kg} \cdot 10^{-9}$ / 0.001 kg aceite)	Clorofila ($\text{kg} \cdot 10^{-9}$ / 0.001 kg aceite)	Feofitina ($\text{kg} \cdot 10^{-9}$ / 0.001 kg aceite)
CO ₂ + etanol (100bar/25°C)	5.28	1.64	9.65	2.10
Propano (50 bar/25°C)	7.24	18.6	10.80	4.80
Propano (20bar/ 25°C)	6.85	16.2	3.40	2.10

(Mukhopadhyay, 2000)

Tabla No. 15: Arca de pico ($\cdot 10^3$) de los constituyentes aromáticos de aceite esencial de cardamomo extraído con fluidos supercríticos como solventes

Condiciones de Operación (P/T)	β -Pineno	Cineol	Linalol	α - Terpinol	Borneol
CO ₂ supercrítico (80bar/25°C)	16.1	295	34.8	47.8	356
CO ₂ supercrítico (100bar/35°C)	27.6	450	73.5	91.2	579
CO ₂ supercrítico (300bar/35°C)	17.4	341	32.7	46.4	340
CO ₂ + etanol (100bar/25°C)	6.5	198	5.8	8.9	112
Propano (50 bar/25°C)	26.9	386	72.1	82.7	521
Propano (20bar/ 25°C)	15.5	286	25.6	36.9	304

(Mukhopadhyay, 2000)

La reducción en la presión del CO₂ usualmente reduce los contenidos de β carotenos, clorofila y feofitina. La cantidad de pigmento extraída es significativamente mayor cuando propano subcrítico se utiliza en vez de CO₂ supercrítico. La mayor recuperación de aroma se logra con CO₂ supercrítico a 100 bar y 35 °C. (Mukhopadhyay, 2000)

III. JUSTIFICACIÓN

Muchas son las ventajas que presenta la extracción con fluidos supercríticos sobre los métodos tradicionales de extracción con solventes volátiles, siendo las más sobresalientes:

- Es compatible con el ambiente, al no requerir de ninguna planta de tratamiento de desechos ya que el solvente usado es un gas presente en la naturaleza a condiciones ambientales.
- Es un producto sin trazas de solventes tóxicos, con una mayor concentración y pureza, más cristalino y con características organolépticas más acentuadas
- No requiere la adición de preservantes ya que varios antioxidantes naturales contenidos en el cardamomo son coextraídos con el aceite, permitiendo su conservación hasta por un año en refrigeración. Esto último va en beneficio de la tendencia global del mercado a preferir los productos cien por cien naturales.

En los últimos años la cantidad de cardamomo producido en Guatemala va en aumento, y se puede pensar en el desarrollo de un procesamiento rápido, limpio y eficiente de la semilla de cardamomo en aceite esencial, durante el cual se le imprime un valor agregado, y que hasta la fecha no se explota debidamente en el país. En esta forma se puede lograr un precio de mercado de Q 3,297.00 (\$ 420.00) la presentación de 16 oz, es decir, la obtención de alrededor de Q 416,050.00 (\$53,000.00) por tonelada de semilla procesada en comparación de los Q27,475.00 (\$ 3,500.00) a los que se vende la tonelada de semilla no procesada (un aumento del 1,500 % de precio). Esto además no sólo debe verse en esta forma, ya que otra de las propiedades de un equipo de extracción que emplee dióxido de carbono en estado supercrítico como solvente, es que la fuerza del solvente puede controlarse por variaciones en la temperatura y presión de operación, con lo cual se puede diversificar la extracción a otros aceites y compuestos en un futuro, utilizando el mismo equipo y solvente.

IV. OBJETIVOS

A. General

- Diseñar el equipo para la extracción de Aceite Esencial de semilla de cardamomo verde (*Elettaria cardamomum*), utilizando Dióxido de Carbono en estado Supercrítico como solvente, con una capacidad máxima de procesar 75 kg de semilla por día.

B. Específicos

- Determinar las condiciones óptimas de presión y temperatura de operación para la extracción de aceite esencial de semilla de cardamomo verde (*Elettaria cardamomum*), utilizando dióxido de carbono en estado supercrítico como solvente.
- Diseñar una batería de extractores, para el procesamiento de semilla de cardamomo verde (*Elettaria cardamomum*), con la utilización de dióxido de carbono en estado supercrítico como solvente, para una capacidad de 75 kg de semilla por día.
- Diseñar los separadores requeridos para la obtención del aceite esencial de cardamomo del procesamiento de 75 kg de semilla por día.
- Diseñar el sistema de recirculación del solvente.

V. PROBLEMA A RESOLVER

Guatemala es el sexto productor mundial de semilla de cardamomo verde (*Elettaria cardamomum*), de lo que se extrae su aceite esencial, el cual se considera el tercero más caro, tan sólo atrás del de azafrán y la vainilla.

Actualmente en Guatemala se produce este aceite, en baja escala, lo cual constituye la pérdida de oportunidad de imprimirle un valor agregado al procesar las semillas en aceite esencial dentro del territorio nacional, y en esta forma captar esas divisas para la economía del país, teniendo como principal mercado el de América explotando la privilegiada localización geográfica de Guatemala.

Pero para ello se requiere contar con un proceso más rápido y eficiente que los métodos convencionales, siendo en el presente el método de la extracción con fluidos supercríticos, específicamente empleando dióxido de carbono en estado supercrítico como solvente, el método más innovador.

De acuerdo con esto, se debe contar con la tecnología y equipo necesario, por lo que el diseño de un equipo para la extracción de aceite esencial de cardamomo, con dióxido de carbono en estado supercrítico como solvente, proporciona la herramienta indicada para establecer una producción estable de aceite esencial de cardamomo verde (*Elettaria cardamomum*). Aprovechando las pocas oportunidades de generar operaciones innovadoras en el área latinoamericana para Guatemala.

VI. METODOLOGÍA

A. Determinación de la capacidad del equipo para extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico.

Esta etapa es una de las más importantes de todo el trabajo, ya que consiste en la determinación del tamaño del equipo, para lo cual es necesario realizar una revisión bibliográfica así como de diversas fuentes para establecer el volumen de producción de cardamomo en Guatemala, y basándose en estos datos, poder tener la capacidad del equipo para con esta realizar el diseño.

B. Determinación de las condiciones de operación.

Esta etapa consiste primordialmente en establecer las condiciones de temperatura y presión a las cuales se realizará la extracción. Para determinar estas condiciones es necesario tomar en consideración la fuerza del solvente y la selectividad para poder optimizar las condiciones a las cuales se obtenga un aceite esencial de cardamomo robusto en aroma así como en oleoresinas. Es necesaria y se debe realizar previo al diseño en sí ya que estas condiciones inciden directamente sobre los materiales a considerar para el diseño.

C. Selección del equipo a diseñar.

Dado que el proceso de extracción tiene definidas perfectamente las etapas en las que se realiza, se debe establecer qué equipo se utilizará para realizar cada fase del proceso. Es decir, una vez establecida la capacidad y las condiciones de operación se procede a la selección de los equipos más adecuados de acuerdo a las condiciones y requerimientos del proceso. En esta etapa se determina tanto el equipo principal como el auxiliar a emplear.

D. Diseño del equipo principal.

Una vez determinadas las condiciones de operación, y la forma y el tipo de equipo que se utilizará para realizar la extracción del aceite esencial de la semilla de cardamomo con dióxido de carbono en estado supercrítico, se procede al diseño del extractor, el separador, el equipo para llevar al dióxido de carbono sobre su presión crítica y un sistema de recirculación para el solvente. Al final del cada diseño se deberá realizar una revisión de los resultados obtenidos para evitar errores en el diseño.

E. Diseño del equipo auxiliar.

De acuerdo a las etapas anteriores, se contará con el equipo principal de acuerdo a las especificaciones determinadas adecuadamente durante las primeras dos etapas. Lo que restará será complementar el diseño con los equipos auxiliares pertinentes para el correcto funcionamiento del proceso. El diseño se hace de acuerdo a las necesidades del equipo principal. Siempre se debe realizar una revisión de los resultados.

VII. RESULTADOS

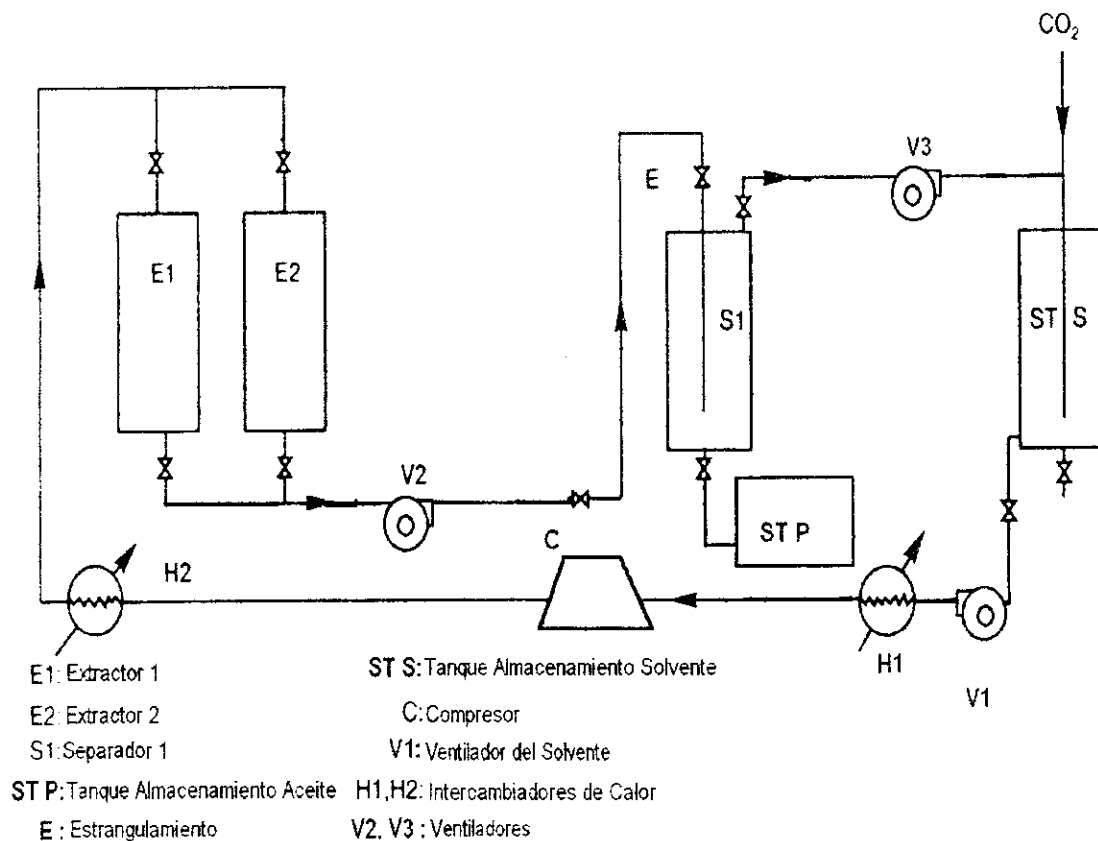


Figura No. 13: Diagrama del equipo diseñado para la extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico

Tabla No. 16: Características de operación del compresor empleado en la extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico

P_{Entrada}	70 bar g
P_{Salida}	100 bar g
T_{Entrada}	31.5 °C
T_{Salida}	58.87 °C
Potencia	0.0417 kW ($5.6 \cdot 10^{-2}$ hp)

Tabla No. 17: Características de operación de los intercambiadores de calor utilizados en el proceso de extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico.

	Intercambiador 1	Intercambiador 2
$D_{\text{tubo interno}}$	$7.67 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	$7.67 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
$DE_{\text{tubo interno}}$	$1.372 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	$1.372 \cdot 10^{-2} \text{ m}$
$D_{\text{ánulo}}$	$1.58 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	$1.58 \cdot 10^{-2} \text{ m}$
$DE_{\text{ánulo}}$	$2.134 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	$2.134 \cdot 10^{-2} \text{ m}$
q	360.85 J/s	401.83 J/s
$A_{\text{Transferencia Calor}}$	$6.804 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$	$5.041 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$
$\Delta T_{\text{Ml.}}$	14.95 K	23.17 K
U	354.74 W/m ² K	344.04 W/m ² K
h_i	420.80 W/m ² K	406.57 W/m ² K
h_o	3252.37 W/m ² K	3157.37 W/m ² K
$\Delta P_{\text{tubo interno}}$	$3.95 \cdot 10^{-4} \text{ bar g}$	$1.67 \cdot 10^{-4} \text{ bar g}$
$\Delta P_{\text{ánulo}}$	$7.37 \cdot 10^{-3} \text{ bar g}$	$9.73 \cdot 10^{-3} \text{ bar g}$
L	2.823 m	2.092 m
\dot{m}_{agua}	$1.724 \cdot 10^{-2} \text{ kg/s}$	$1.920 \cdot 10^{-2} \text{ kg/s}$
\dot{m}_{CO_2}	$2.778 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$	$2.778 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$

Tabla No. 18: Características de operación del extractor usado en el proceso de extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico

$P_{\text{operación}}$	100 bar g
$T_{\text{operación}}$	35 °C
y	0.017 fracción mol
Capacidad	$10.692 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ (10.692 L)

Tabla No 19: Características de operación del separador involucrado en el proceso de extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico

P_{entrada}	100 bar
P_{salida}	70 bar
T_{entrada}	35.0 °C
T_{salida}	23.5 °C
$D_{\text{interno tubería}}$	$1.3870 \cdot 10^{-2}$ m
$D_{\text{externo tubería}}$	$2.1336 \cdot 10^{-2}$ m
D_{orificio}	$1.2970 \cdot 10^{-2}$ m

Tabla No 20: Características de operación de los distintos tanques involucrados en el proceso de extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico

	Tanque de aceite esencial	Tanque CO ₂ fresco	Tanque extractor	Tanque separador
Capacidad	$4.50 \cdot 10^{-3}$ m ³ (4.50L)	$4.57 \cdot 10^{-2}$ m ³ (45.7 L)	$10.69 \cdot 10^{-3}$ m ³ (10.69 L)	$4.50 \cdot 10^{-3}$ m ³ (4.50L)
$L_{\text{parte cilíndrica}}$	0.205 m	0.230 m	0.28 m	0.205 m
D	0.075 m	0.20 m	0.20 m	0.075 m
Material construcción	SS316 cédula extragruesa	SS316 cédula extragruesa	SS316 cédula extragruesa	SS316 cédula extragruesa

Tabla No 21: Características de operación del equipo auxiliar que interviene en el proceso de extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico

Ventilador	Capacidad	Carga de velocidad
1	0.01 W	$1.7 \cdot 10^{-7}$ W
2	0.02 W	$2.0 \cdot 10^{-7}$ W
3	0.01 W	$1.7 \cdot 10^{-7}$ W

- E1: Extractor 1
 E2: Extractor 2
 S1: Separador 1
 ST P: Tanque Almacenamiento Aceite
 E: Estrangulamiento
 ST S: Tanque Almacenamiento Solvente
 C: Compresor
 V1: Ventilador del Solvente
 H1, H2: Intercambiadores de Calor
 V2, V3: Ventiladores

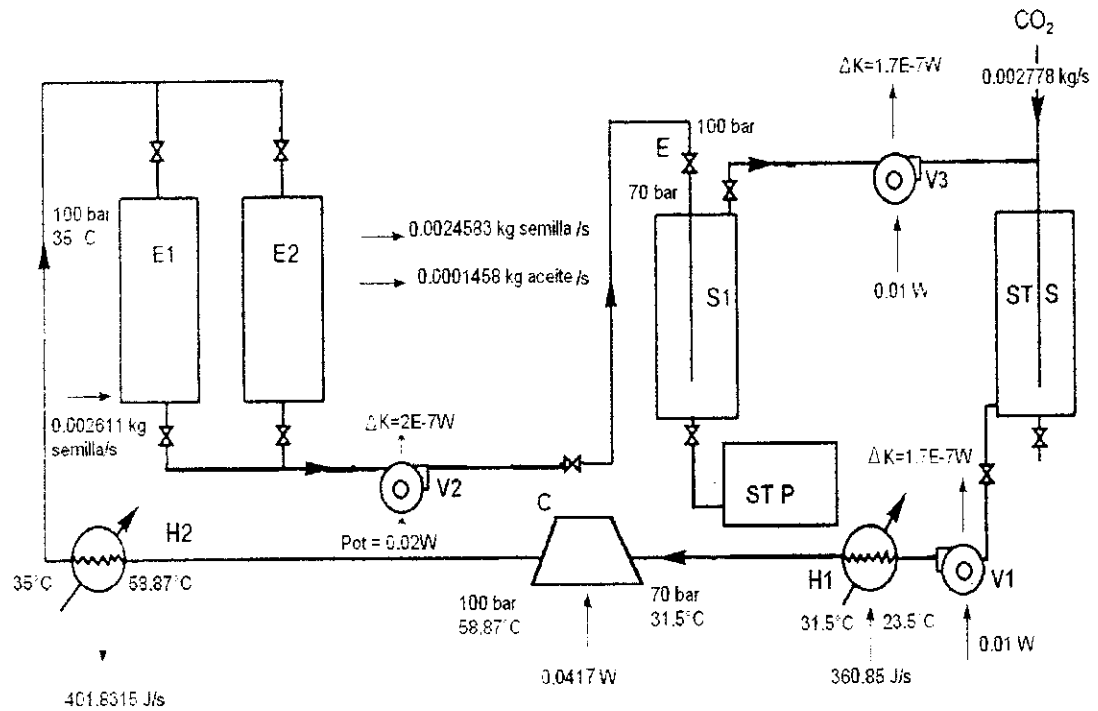


Figura No 14: Balances de masa y energía para el equipo diseñado para la extracción de aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico.

VIII. DISCUSIÓN

En el presente trabajo se diseñó un equipo para la extracción del aceite esencial de 75 kg de semilla de cardamomo verde por día, utilizando dióxido de carbono en estado supercrítico como solvente. Se determinó que para el proceso a realizar, lixiviación del aceite esencial desde la semilla, se debe dividir el proceso en cuatro etapas principales, que con sus respectivos equipos son: la primera etapa involucrada consiste en llevar al solvente, dióxido de carbono, CO_2 , desde estado gaseoso a 70 bar y $31.5\text{ }^\circ\text{C}$ a una presión de 100 bar y $35\text{ }^\circ\text{C}$, para poder alcanzar las condiciones óptimas de operación en el tanque de extracción y además llevar al dióxido de carbono al estado supercrítico que se pretende explotar como medio de lixiviación. Para dicha compresión se calculó el requerimiento de un compresor reciprocante de 0.0417 kW ($5.6 \cdot 10^{-2}\text{ hp}$) para realizar el trabajo necesario para llegar a las condiciones que requiere la etapa de extracción. La segunda etapa importante del proceso consiste puramente en la extracción del aceite esencial, para lo cual se cuenta con dos tanques de extracción por lotes, en los cuales se tiene un tiempo de residencia de 30 minutos, para un tratamiento de 10 kg/h de semilla de cardamomo. Las dimensiones de los tanques utilizados se pueden observar en la Tabla No 20. Luego la tercera etapa de importancia es la separación del solvente y el producto deseado (aceite extraído) equipo para el cual se emplea un estrangulamiento del solvente por medio de un orificio de 0.01297 m , puesto en la tubería de $\frac{1}{2}$ " de diámetro nominal cédula 80, para luego separar al aceite por gravedad en un tanque de separación cuyas dimensiones se pueden observar en la Tabla No 20. Por último se tiene una etapa de acondicionamiento del solvente, durante la cual se emplean dos intercambiadores de calor, el primero para incrementar la temperatura del dióxido de carbono desde $23.5\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $31.5\text{ }^\circ\text{C}$, y el segundo intercambiador se emplea para reducir la temperatura de desde $59\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura a la que sale luego de la compresión el CO_2), hasta $35\text{ }^\circ\text{C}$ que es la temperatura de operación en los extractores, todas las características calculadas de los intercambiadores diseñados se pueden apreciar en la Tabla No 17. Para los resultados obtenidos, se discute a continuación.

Antes de iniciar con la discusión de los resultados obtenidos, se hará una pequeña recopilación de las principales suposiciones a las cuales se tuvo que admitir para poder realizar los cálculos requeridos para el diseño de los diferentes equipos que intervienen a lo largo del proceso de extracción. Como primera suposición realizada se tiene la necesidad de considerar al solvente en estado supercrítico como si se tratase de un gas denso, esto es una aproximación empleada y recomendada por Mukhopadhyay, 2000, ya que si bien el estado supercrítico es un estado diferente al gaseoso o al líquido, en ciertas propiedades aún conserva ciertas características cercanas a los gases como lo es su compresibilidad, por lo que se considera como válida el considerar a un fluido en estado supercrítico como si fuese un gas denso. Ahora bien, el hecho de considerarse como un gas y con base en las presiones de operación del solvente, temperaturas por encima del punto crítico, se debe suponer incorrecta la utilización de la simplificación de las relaciones desarrolladas para gases ideales, por lo que, a lo largo de todos los cálculos, se realizaron las pertinentes correcciones por

la utilización de gases reales, siendo la principal, la utilización de la ecuación cúbica de estado de Peng-Robinson para poder determinar propiedades termodinámicas y fisicoquímicas propias del solvente. Otra de las suposiciones que se debieron realizar, consiste en la consideración de que el aceite esencial de cardamomo es Terpinen-4 ol, aunque es uno de los constituyentes que se encuentran en mayor proporción en este aceite esencial (Tabla No 11), no es el único, pero para poder determinar las propiedades críticas del aceite esencial de cardamomo (las cuales no se encuentran tabuladas en la literatura consultada), se realizó esta simplificación para poder determinar por medio de lo propuesto por Hiroka en el 2000, dichas propiedades. La última suposición realizada radica en considerar a la semilla del cardamomo como pura celulosa, si bien la semilla no es pura celulosa es su mayor constituyente por ser un substrato botánico y por lo que la densidad de este sólido será bastante parecida a la de la celulosa.

Una vez enumeradas las distintas suposiciones que se debieron realizar para poder llevar a buen término los distintos cálculos que se efectuaron en el diseño de este equipo de extracción, se discute a continuación, para cada etapa que interviene en el proceso. La primera etapa la constituye la etapa de acondicionamiento del solvente. Para dicho propósito, fue necesaria la utilización de dos intercambiadores de calor en un arreglo de tubos concéntricos. La utilización de un arreglo en tubos concéntricos se debe básicamente al arreglo sencillo, y para reducir costos, ya que en lugar de utilizar intercambiadores de concha y tubo se diseña un arreglo en tubos concéntricos, por lo que se ve asequible emplear tubos concéntricos. La necesidad de los intercambiadores se debe a las siguientes razones: el primer intercambiador (localizado previo al compresor) realiza la función de incrementar la temperatura del solvente desde 23.5°C a 31.5°C, esta adición de calor se requiere en función de evitar una licuefacción dentro del compresor al elevar la presión, ya que como se puede observar en la Figura No 18, a 23.5 °C y 70 bar el solvente se encuentra en la fase gaseosa, pero al realizar una compresión, la frontera con la fase líquida se localiza muy cerca de estas condiciones, por lo que forzosamente se tiene que licuar el solvente trayendo consigo el atravesar una región bifásica, lo cual no es recomendable en este tipo de procesos. Aunque existe también la posibilidad de trabajar con dióxido de carbono líquido y éste es el que se lleva hacia el estado supercrítico, pero se debe considerar invertir en otro compresor y tanques de almacenamiento del solvente líquido y presurizado, además de que comercialmente el dióxido de carbono de menor valor es el gaseoso. La utilización del segundo intercambiador, el cual reduce la temperatura del solvente desde 59°C a 35°C se debe a que a la salida de la etapa de compresión, la temperatura del solvente se encuentra en 59°C y esto está por encima de las condiciones de operación más favorables para la extracción del aceite esencial de cardamomo con dióxido de carbono, estas condiciones de operación dentro del extractor son a 100 bar y 35 °C de acuerdo a la Tabla No 15, en la cual se muestran las áreas de los picos de los constituyentes aromáticos (que son los de mayor interés en el aceite esencial), del cromatograma de los aceites esenciales obtenidos a distintas condiciones de operación. El único inconveniente de utilizar un arreglo de tubos concéntricos es la longitud de los intercambiadores que son respectivamente 2.092 m y 2.823 m, pero que es necesario para aportar el área de transferencia requerida en una disposición cilíndrica (Tabla No 17). Como se puede observar la longitud del intercambiador que enfría el solvente es menor, esto se debe a que al relacionar el área de transferencia de calor con la temperatura

media logarítmica, el largo y esta temperatura media logarítmica quedan inversamente proporcionales, de tal manera que al tener una mayor diferencia de temperaturas la longitud debe de decrecer como se muestra en la Ecuación No 56. Otro aspecto importante de este arreglo, son las dimensiones de los tubos empleados. Para los intercambiadores propuestos se tiene un arreglo en el cual el tubo interno es de un diámetro nominal de $\frac{1}{4}$ " de acero inoxidable 316 cédula 80, y el tubo externo es de diámetro nominal de $\frac{1}{2}$ " de acero inoxidable 316 cédula 40. La decisión de estos diámetros se basa principalmente en el hecho de los flujos que se manejan, siendo el del solvente de 0.002778 kg/s y de agua va aproximadamente en el orden de 0.02 kg/s (Tabla No 17), si se tienen diámetros mayores lo que sucede es un aumento en el área transversal por la que circula el fluido, y esto lo que genera es un mayor espacio por el cual circula lo que a su vez reduce la velocidad lineal a la cual se transporta el solvente y puede ocasionar una acumulación del mismo dentro de los intercambiadores dada su longitud y bajo flujo másico. La diferencia en la cédula del tubo interno y externo se debe lógicamente a que por el tubo interno circula el solvente el cual está presurizado requiriendo de una mayor ancho de pared para no tener problemas de fisuras e inclusive rupturas en los tubos. Por consiguiente en el tubo externo circula agua a presión atmosférica, por lo que los tubos de ancho de pared normal aplican perfectamente. Otro aspecto relacionado directamente al diseño, es la disposición que el fluido que vaya a recibir la transferencia de calor, se haga circular dentro del tubo interno, ya que de acuerdo con Kern, 1965, por lo general se deben hacer fluir en la sección anular, pero debido, nuevamente, a que se trabaja con un fluido presurizado, consecuentemente y para que la presión se concentre en el tubo interno se debe de tener al dióxido de carbono circulando a través del tubo interior. Desde el punto de vista energético, las cantidades de calor removidas o adicionadas al solvente son moderadas, a saber, para la etapa de enfriamiento se remueven 401.83 J/s, y para la adición de energía para incrementar la temperatura se usan 360.85 J/s, esto va en concordancia con el hecho de que al utilizar solventes supercríticos los gastos por consumo energético se ven reducidos, aunque se incrementa el costo de los equipos por estar contruidos por lo general de acero inoxidable 316. Para terminar con esta discusión sobre la etapa de acondicionamiento del solvente, sólo resta analizar las pérdidas de presión a través de los intercambiadores, de acuerdo a la Tabla No 17, para el intercambiador que efectúa el enfriamiento las pérdidas de presión en el tubo interno ascienden a $1.67 \cdot 10^4$ bar, y para el intercambiador que actúa como calentador del solvente son de $3.95 \cdot 10^4$ bar, estas pérdidas de presión son despreciables pero se calcularon para tener certeza de ello, ya que una baja significativa de la presión a la que se encuentre el solvente repercute directamente en el poder del solvente, ya que los solventes supercríticos son sensibles a las variaciones en la presión y temperatura acorde con Mukhopadhyay, 2000. Las pérdidas de presión en la sección anular se presentan en la Tabla No 17, aunque no son de vital importancia para el proceso ya que no ocasionan problemas severos como podría ocasionar una baja en la presión del solvente y por consiguiente una menor fuerza del solvente y, a su vez, menor solubilidad del aceite esencial en el dióxido de carbono para que consecuentemente se tenga un mayor requerimiento de solvente. Los coeficientes de transferencia de calor tanto global como locales se encuentran dentro de los parámetros aceptables propuestos en Incropera, 1999.

El siguiente paso del proceso es la extracción del aceite esencial. En este paso se obtienen dos datos importantes: el requerimiento de solvente y el tamaño del tanque de extracción. Para la determinación de la cantidad de solvente requerido para extraer el 6% (p/p), en promedio, de aceite extraíble que contiene el cardamomo cultivado en Guatemala se emplearon datos del equilibrio entre un sólido y un gas, para el sistema aceite esencial de cardamomo y dióxido de carbono a 100 bar y 35°C, pero, dado que no existen tales datos en la bibliografía, se procedió a determinar la solubilidad del aceite esencial en el solvente utilizado a las condiciones de operación. Para poder determinar la solubilidad se empleó el coeficiente de fugacidad a dilución infinita para el sistema aceite esencial y dióxido de carbono, para lo cual fue necesario emplear las aproximaciones descritas anteriormente sobre considerar al aceite esencial de cardamomo como puro 1 Terpinen-4ol, y a la semilla de cardamomo como constituida exclusivamente por celulosa. Para una descripción más detallada de la forma en la cual se realizaron estos cálculos puede referirse al numeral tres de la sección de cálculo de muestra en el Apéndice. Por otro lado, se tiene también el tamaño del tanque para realizar la extracción, para ello se considera una geometría con un cuerpo cilíndrico y con tapas de media esfera, con esto se busca una mejor distribución del solvente ya que se encuentra presurizado, y evitar puntos muertos. Otro aspecto es que para disminuir el tamaño de los tanques a emplear (bajar el gasto asociado al equipo), se decidió dividir el flujo de alimentación de semilla de cardamomo estimado en 10 kg semilla/h, en dos lotes de 5 kg, para tener un tiempo de residencia de 30 minutos, el cual puede ser exagerado considerando que la transferencia del aceite desde el lecho sólido hacia el solvente que lo transporta se realiza en forma casi instantánea, pero de nuevo considerando los bajos flujos de solvente se estimó prudente la residencia del solvente dentro del tanque por este período de tiempo el cual no es excesivamente largo y permite dimensionar tanques de diámetro en la parte cilíndrica de 0.3 m y un radio para las tapaderas de 0.1m para una capacidad de $11.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ (11.5 L). El extractor se conforma de este tanque, dentro del cual se encuentran tres canastas de acero inoxidable con un diámetro de 0.2m y una altura de 0.05m, para formar los lechos sólidos a través de las cuales debe circular el solvente. Por último, la razón determinada entre el solvente y el aceite esencial, se determinó en 16.63 g de dióxido de carbono por cada gramo de aceite extraído, la cual se puede tener como una tasa alta, pero esto se debe principalmente a la baja solubilidad del aceite esencial de cardamomo, y esto, a su vez, se debe a que en el cálculo de las solubilidades de solutos sólidos en solventes supercríticos, se emplean las presiones de saturación del soluto, las cuales al tratarse de sólidos, tienden a ser pequeñas, de acuerdo a lo expuesto en Smith & Van Ness, 1997.

El siguiente paso del proceso sobre el cual se efectúa este análisis es el de la separación del aceite esencial extraído y el solvente. La separación, propiamente dicha, se realiza en dos pasos, el primer paso consiste en el estrangulamiento de la corriente proveniente del extractor. El estrangulamiento lo que provoca es una caída de presión en el fluido, pero sin generar trabajo alguno ni alterar en forma perceptible la energía cinética del fluido, por lo que al aplicar una ecuación de Bernoulli se tiene que el proceso es de tipo isentálpico. Para efectuar el estrangulamiento se decidió la utilización de un orificio de diámetro de 0.01297 m para que dificulte el paso del fluido y se logre el estrangulamiento. El proceso del

estrangulamiento se escogió sobre una tobera o un expansor, principalmente porque estos dispositivos de expansión generan trabajo de eje efectivo, además, que implican un cambio en la energía cinética del fluido, y para el proceso se verían como pérdidas energéticas. La separación definitiva se realiza gracias a que con el estrangulamiento se logra bajar la presión del solvente de 100 bar a 70 bar, presión que se encuentra por debajo de su presión crítica que es de 73.83 bar, con lo que deja la fase supercrítica, por otro lado, y consecuentemente con la expansión se lleva una baja en la temperatura, la cual llega hasta 23.5°C y con esto el solvente (CO₂), sale de la región supercrítica y se lleva a la región gaseosa, y además como el aceite se puede considerar como incompresible, estas variaciones de presión afectan levemente sus características, y por lo tanto luego de la expansión, el dióxido de carbono vuelve a la fase gaseosa y el aceite sigue en fase líquida. Finalmente, por diferencias en las densidades el solvente se separa y se sitúa en la parte superior del tanque a través de la cual se ventila para su recirculación en el sistema. El aceite se recupera por gravedad hacia su reservorio. Debido a esta separación, las trazas de solvente en el producto son inexistentes, lo cual constituye una de las ventajas de este tipo de separación.

El último paso a discutir es el de la compresión del solvente. Para este proceso se emplea un compresor reciprocante de 0.0417 kW ($5.6 \cdot 10^{-2}$ hp), en el cual se eleva la presión del solvente de 70 bar a 100 bar, con una temperatura de salida del solvente de 58.87°C y una temperatura de entrada de 31.5°C. Para la compresión del solvente se escogió este tipo de compresor de acuerdo al a Figura No 17, en la cual de acuerdo al flujo de solvente a manejar y a la relación entre la presión de descarga y presión de ingreso. En esta etapa se utiliza extensamente las relaciones para gases reales, ya que, como se expuso anteriormente, a las presiones y temperaturas de operación del solvente, las leyes de los gases ideales no son aplicables, para ello sólo basta con observar el factor de compresibilidad Z del dióxido de carbono el cual a 100 bar y 35°C tiene un valor de 0.225, que indica una desviación de las leyes de los gases ideales muy marcada, ya que mientras más cercano se encuentre a un valor de uno (unitario), mayor será la semejanza del gas propuesto, al comportamiento de un gas ideal. Por esta razón se tuvieron que desarrollar distintas ecuaciones a las propuestas en la bibliografía para la determinación de los cambios de entalpía y entropía, ya que se deben considerar las propiedades residuales de los gases para ajustar las de los gases ideales a situaciones reales.

Un último aspecto del diseño utilizado será el discutir acerca de la forma por la cual se hace circular el solvente a través del equipo. En un principio, se contempló la utilización de bombas, pero dado al flujo requerido del solvente (0.002778 kg/s) y a que no se requiere de una elevación de presión considerable, aunque sí un incremento en la velocidad lineal del solvente, para poder hacerlo llegar hacia las diferentes etapas por las cuales circula a lo largo del proceso, por lo que la utilización de bombas implicaría un mayor gasto, y en esta forma se optó por la utilización de ventiladores para transportar el solvente a los puntos requeridos a lo largo de la extracción. Una última ventaja de usar ventiladores reside en que, dado que el solvente es un fluido compresible, al aumentar la presión de la descarga se tiene una variación en su densidad, aspecto que no se presenta con los ventiladores ya que la mayoría de la energía suministrada se

convierte en energía cinética y muy poca de esta cantidad de energía se transforma en carga de presión. por lo que se puede considerar que en el paso a través de los ventiladores la densidad permanece constante.

Por último, y para concluir esta pequeña disertación acerca de los resultados obtenidos, se debe obligatoriamente analizar los balances de materia y energía, sobre todo estos últimos, ya que de acuerdo a la Figura No 14, se puede ver cómo el consumo energético de este proceso, a pesar de involucrar la compresión de gases hasta presiones elevadas, trabajar con solventes presurizados y tener que adicionar o remover calor, el consumo se estimó en 361 J/s, lo cual es una de las ventajas marcadas en estos proceso y con esto se corrobora lo propuesto en Mukhopadhyay, 2000, y McHugh & Krukoni, 1994. El balance de materia es sencillo ya que las semillas que entran pierden el 6% de su peso, el cual es recuperado como aceite esencial, por otro lado el solvente se recupera completamente y es vuelto a utilizar creando un sistema cerrado y por lo tanto no se tienen pérdidas significativas.

Con este análisis breve de los resultados obtenidos para la propuesta del equipo para extraer aceite esencial de cardamomo desde semillas de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico, se puede observar de acuerdo a los resultados obtenidos (Tabla No.16, 17, 18, 19, 20 y 21), cómo el equipo obtenido puede considerarse como de una planta piloto, pero se debe recordar que la característica principal que se persigue explotar es el alto valor de mercado que tiene el aceite esencial de cardamomo (Q 3,297.00 las 16 oz), por lo cual no se requiere de una gran cantidad de equipo, pero se debe invertir en tecnología sobre todo de control ya que el proceso es sensible a variaciones de presión y temperatura del solvente y en el extractor. A la vez se propone el empleo de este método para la extracción ya que, entre muchas de las ventajas que se tienen, se encuentran:

- Ausencia de solvente en el producto
- No se contamina al ambiente con los desechos del proceso, ya que el dióxido es reutilizable y en caso de ser necesario se ventila al ambiente, ya que es un gas constituyente de la atmósfera y no va en cantidades significativas.
- No se emplea un solvente tóxico.

De entre las ventajas citadas anteriormente, la que mayor impulso puede dar al producto es la ausencia de trazas de solvente, con lo cual se puede ofrecer un producto cien por ciento natural y sin preservantes, el cual puede almacenarse en refrigeración hasta por períodos de un año sin rebajar sus características organolépticas, además, que representa una excelente condición para poder entrar a competir en un mercado globalizado y exigente en cuanto a requerimientos de calidad, ya que recientemente en los países desarrollados, se están legislando la entrada de estos productos, favoreciendo a los que no contengan preservantes y, en esta manera evitar problemas de salud favoreciendo a las industrias con conciencia ecológica.

De acuerdo con esta tendencia, se puede considerar que con el equipo propuesto para la extracción del aceite esencial de cardamomo, se cuenta con un diseño sencillo pero funcional, que da como producto uno de alto valor de mercado y con materia prima disponible dentro del territorio de Guatemala. Con esta premisa se puede imprimir un valor agregado al cardamomo nacional por medio del procesamiento de la semilla de cardamomo verde en aceite esencial utilizando dióxido de carbono en estado supercrítico.

Una vez concluido el análisis de los resultados obtenidos, sólo resta aportar ciertas recomendaciones que no se enmarcan dentro del presente trabajo por no apegarse al objeto principal del mismo. Estas son:

- Efectuar una evaluación económica de la instalación de los tubos externos de los intercambiadores de calor en un arreglo de hierro negro y enchaquetados con acero inoxidable 316, para una reducción de los costos de proceso, en la medida de lo posible. Esta sugerencia se hace considerando que por el tubo externo circula agua a presión ambiente, y parece innecesaria la utilización estricta de acero inoxidable para todo el diseño, pero por eso se hace la salvedad de que una propuesta, y que como tal, deberá de ser sometida a un riguroso análisis de costo como dentro del proceso en sí.
- Realizar una evaluación de la conveniencia de incorporar controles automáticos o semiautomáticos, para mantener un estricto control de la presión y temperatura en el tanque de extracción, lo que constituye la etapa crítica del proceso, ya que es donde se extrae propiamente el aceite esencial desde el material botánico, para lo que el poder del solvente determinante por su dependencia respecto a la temperatura y la presión. En esta forma se podrá mantener una operación con el óptimo poder de solvente.

IX. CONCLUSIONES

El proceso propuesto para la extracción del aceite esencial de la semilla de cardamomo con dióxido de carbono supercrítico a una razón de 75 kg de semilla por día consta de las siguientes etapas principales: compresión del solvente, extracción del aceite esencial, separación del producto desde el solvente y acondicionamiento del solvente.

- Para la compresión del dióxido de carbono de 70 bar a 100 bar, se requiere un compresor recíprocante de 0.0417 kW ($5.6 \cdot 10^{-2}$ hp).
- Para la extracción del aceite esencial de cardamomo desde la semilla se requiere de dos tanques con una capacidad de $10.692 \cdot 10^{-3}$ m³ y un tiempo de residencia de 0.5 h en cada uno.
- La separación del producto desde el solvente se realiza en dos pasos, el primero por medio de un estrangulamiento del solvente para reducir su presión a 70 bar por medio de un orificio de 0.01297 m de diámetro, el segundo paso es la separación física por gravedad en un tanque de separación de $4.5 \cdot 10^{-3}$ m³.
- El acondicionamiento que el solvente requiere se realiza en dos intercambiadores de calor de tubos concéntricos en un arreglo de ¼" de diámetro nominal cédula 80 SS316 para el tubo interno, y de ½" de diámetro nominal cédula 40 SS316 para el tubo externo, y cuyas caracterizaciones se pueden observar en la Tabla No 17.
- Para el transporte del solvente a través del equipo se emplean ventiladores con requerimientos de potencia de 0.01 y 0.02 W.
- El equipo diseñado en el presente trabajo propone un proceso rápido, funcional, limpio y viable para imprimir valor agregado a la semilla de cardamomo verde cultivada en Guatemala al transformarla en aceite esencial.

X. RECOMENDACIONES

- Evaluar económicamente el cambio de los tubos externos de los intercambiadores propuestos, por tubos de hierro negro, enchaquetados con acero inoxidable 316.
- Automatizar los medidores de presión y temperatura en el tanque de extracción para mantener un control más riguroso de las condiciones de operación durante la extracción del aceite esencial del cardamomo.

XI. BIBLIOGRAFÍA

A. Bibliografía

- Andrews, R & Weber, P. 1993. «*High pressure operations*». Chemical Engineering: 98-108. Septiembre.
- Branan, C. 2000. *Soluciones prácticas para el Ingeniero Químico*. 2ª Edición. McGraw-Hill. México D.F.
- Brunner, G. 1994. *Gas extraction*. Steinkopff Darmstadt. Nueva York.
- Dobbs, J. 1986. *Modification of SCF equilibrium and selectivity using polar and non polar co-solvents*. Tesis University of Texas. Austin.
- Feist, R; Schneider, G. 1980. «*Determination of binary diffusion coefficients go phenol, naphtalene and caffeine in supercritical CO₂ with SFC*». Sci. Technol. 17(261).
- Funazukuri, t; Ishiwata, Y; Wakao, N. 1992. «*Predictive Correlation for binary diffusion coeficient in dense CO₂*». A.i.Ch. E. Enero. (38): 1761-1768.
- Geankoplis, C. 1995. *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. 2ª Edición. Compañía Editorial Continental S.A. México D.F.
- Guenther, E. 1952. *The essential oils*. Volumen V. D. Van Nostrand Company Inc. Nueva York.
- Kern, D. 1965. *Procesos de transferencia de calor*. Compañía Editorial Continental S.A. México D.F.
- Kespler, E. 1980. *Extraction with supercritical gases*. Verlag Chemie. Weinheim.
- Himmelblau, D. 1997. *Principios básicos y cálculos en Ingeniería Química*. 6ª Edición. Prentice-Hall. México D.F.

- Incropera, F; Dewitt, D. 1999. *Fundamentos de transferencia de calor*. 4ª Edición. Prentice-Hall. México D.F.
- Marion, et al. 1994. *Spices, herbs, and edible fungi*. Elsevier Science Publishers. Amsterdam.
- McCabe, W; Smith, J; Harriott, P. 1991. *Operaciones unitarias en Ingeniería Química*. 4ª Edición. McGraw-Hill. Madrid.
- McClain, J. 2000. «*Processing with supercritical solvents*». *Chemical Engineering*: 72-79. Febrero.
- McHugh, M & Krukonis, V. 1994. *Supercritical fluid extraction: principles and practice*. 2ª Edición. Butterworth-Heinmann. Nueva York.
- Meyer-Warnod, B. 1984. «*Natural essential oils: extraction processes and applications to some major oils*». *Per. Flav. (Kern, 1965)*: 93-103, Abril/Mayo
- Moyler, D. 1993. *Extraction of natural products using near-critical solvents*. Chapman & Hall. Glasgow.
- Mukhopadhyay, M. 2000. *Natural extracts using supercritical carbon dioxide*. Crc Press LLC. Boca Raton.
- Perry, R. 2000. *Manual del Ingeniero Químico*. 6ª edición. Editorial McGraw Hill. México D.F.
- Prausnitz, J; Lichtenthaler, R; Azevedo, E. 1986. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*. Prentice-Hall. Nueva Jersey.
- Raghavan Uhl, Susheela. 200. *Handbook of spices, seasonings & Flavorings*. Tecnominc Publishing Company Inc. Pennsylvania.
- Smith, J; Van Ness, H; Abott, M. 1997. *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*. 5ª Edición. McGraw-Hill. México D.F.
- Streett, W. 1983. *Chemical engineering at supercritical conditions*. Ann Arbor Science. MI.
- Treybal, R. 1988. *Operaciones de transferencia de masa*. 2ª Ed. Editorial McGraw-Hill. México D.F.

- Weidner, E.: 1988. *Enhancement of heat transfer coefficients in near-critical mixtures of propane and carbon dioxide*. Simposio Internacional sobre Fluidos Supercríticos. Francia. 1, 295.

B. Recursos electrónicos

- www.andrew.cmu.edu/user/jlu/06-221/Peng-Robinson.htm
Carnegie Mellon University. Justin Lu. Visitada: 1,10,2002.
- <http://pirika.com/chem/TCPEE.htm>
Pirika. Yan Hiroka. Visitada: 5,10,2002

XII. APÉNDICE

A. Cálculo de muestra

1. Intercambiadores de calor. El tipo de intercambiadores a diseñar es de tubos concéntricos en contracorriente, circulando CO_2 en el tubo interior de diámetro nominal de $\frac{1}{4}$ " cédula 80 y el tubo externo con diámetro nominal de $\frac{1}{2}$ " cédula 40 transitando en el ánulo agua que es fluido que recibe o proporciona el calor requerido por el CO_2 .

Para el diseño de los intercambiadores de calor presentes en el equipo, los datos necesarios para su dimensionamiento son: efectuar un balance energético para establecer el flujo de agua requerido, luego establecer una relación entre la temperatura de pared y los coeficientes individuales de transferencia de calor para poder calcularlos, posteriormente con los datos obtenidos se calcula la resistencia de pared para encontrar con estos datos, y por medio de un análisis de resistencias a la transferencia de calor, el coeficiente global de transferencia de calor. Finalmente con la recopilación de información generada en los pasos anteriores se determina por medio de la Ecuación No. 24, en su forma integrada, el área de transferencia de calor y con base a esta área se estima la longitud requerida. Por último se evalúan las pérdidas de presión en el equipo, para cerciorarse, que estas no sean significativas y vayan a afectar al proceso (debido a la marcada sensibilidad del solvente a los cambios de presión y temperatura).

Para ilustrar las palabras anteriores, en un método de cálculo, se presenta a continuación el ejemplo de los cálculos para el intercambiador de calor en el cual se eleva la temperatura del dióxido de carbono de $23.5\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $31.5\text{ }^\circ\text{C}$. Se toma como ejemplo este intercambiador para ilustrar la forma en la que se determinaron las características de los intercambiadores de calor presentes en el proceso, haciendo la salvedad que ambos intercambiadores fueron tratados en igual forma de acuerdo a los requerimientos de transferencia de calor en cada situación.

Como se refiere en el párrafo anterior, el ejemplo se toma al intercambiador de calor en el cual se eleva la temperatura del dióxido de carbono de $23.5\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $31.5\text{ }^\circ\text{C}$, con agua que entra a $45\text{ }^\circ\text{C}$ y sale a $40\text{ }^\circ\text{C}$, para el cual los cálculos se efectuaron así:

- a. Balance de energía. Para realizarlo se tiene que por conservación de energía, el calor ganado por el CO_2 deberá ser el calor que le cede el agua, en otras palabras:

$$q_{\text{cedido}} = q_{\text{ganado}} \quad \text{Ecuación No. 33}$$

(Smith & Van Ness, 1997)

Ahora bien, el calor que gana el CO_2 se puede determinar con la suposición de que el estado supercrítico se considera para efectos de cálculo, como un gas denso y real. Al aplicar un balance de energía, considerando un gas real, se tiene:

$$q = \Delta H \quad \text{Ecuación No. 33-a}$$

Pero además, y dado que el cambio de entalpía es una propiedad en la cual interesa el estado inicial y el final y no el camino que se tome para llegar el estado final, se propone el siguiente esquema para determinar ΔH :

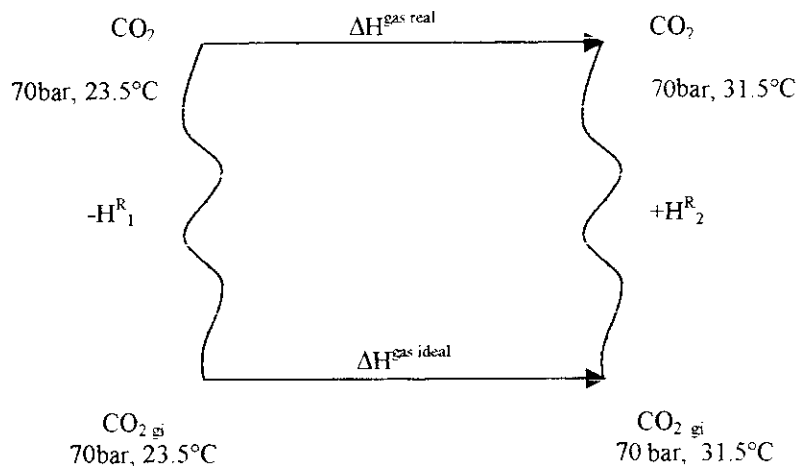


Figura No. 15: Esquemización del proceso para la determinación de ΔH para un gas real

por lo que se tiene que:

$$\Delta H = \Delta H^{\text{gas ideal}} + H^{\text{R}}_2 - H^{\text{R}}_1 \quad \text{Ecuación No. 34}$$

(Smith & Van Ness, 1997)

en donde H^{R}_2 es la entalpía residual del CO_2 a las condiciones finales, H^{R}_1 es la entalpía residual del CO_2 en las condiciones iniciales. $\Delta H^{\text{gas ideal}}$ es el cambio de entalpía del CO_2 considerándolo como gas ideal.

y además de acuerdo a Smith Van Ness:

$$\Delta H^{\text{gas ideal}} = \langle C_p \rangle_H^* (T_2 - T_1) \quad \text{Ecuación No. 35}$$

(Smith & Van Ness, 1997)

en donde T_2 es la temperatura final CO_2 , T_1 es la temperatura del CO_2 al inicio, y $\langle C_p \rangle_H$ es la capacidad calorífica promedio

$$\langle C_p \rangle_H^{\text{gi}} = R \left(\frac{\langle C_p \rangle_H^{\text{gi}}}{R} \right) = R \left[A + \frac{B}{2} T_1 (\tau + 1) + \frac{C}{3} T_1^2 (\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_1^2} \right] \quad \text{Ecuación No. 36}$$

(Smith & Van Ness, 1997)

en donde

R = constante universal de los gases = 8.314 J/mol K

$\tau = T_2/T_1$

T_1 = temperatura inicial = 23.5°C = 296.65 K

T_2 = temperatura final = 31.5 °C = 304.65 K

A, B, C, D constantes propias para cada compuesto, para el CO_2 y de acuerdo a la tabla C.1 (Smith & Van Ness, 1997) se tiene que:

$A = 5.457$

$B = 1.045 \cdot 10^{-3}$

$C = 0$

$D = -1.157 \cdot 10^5$

por lo que al sustituir los valores se obtiene:

$$\langle C_p \rangle_H^{\text{gi}} = R \left(\frac{\langle C_p \rangle_H^{\text{gi}}}{R} \right) = 8.314 \left[5.457 + \frac{1.045 \cdot 10^{-3}}{2} * 296.65 \left(\frac{304.65}{296.65} + 1 \right) - \frac{1.157 \cdot 10^5}{\left(\frac{304.65}{296.65} \right) (296.65)^2} \right]$$

$$\therefore \langle C_p \rangle_H^{\text{gi}} = 4.49095 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

finalmente

$$\Delta H^{\text{gas ideal}} = \langle C_p \rangle_H^* (T_2 - T_1) \quad \text{Ecuación No. 37}$$

(Smith & Van Ness, 1997)

$$\therefore \Delta H^R = 4.5488 \frac{J}{molK} (304.65K - 296.6K) = 298.702051 \frac{J}{mol}$$

Para el cálculo de las entalpías residuales se empleó la ecuación de estado de Peng Robinson y el programa presentado en Carnegie Mellon University por Justin Lu. Para las condiciones iniciales (70 bar y 296.65 K) se determinó $H^R_i = -10163.5038$ J/mol. Para las condiciones finales se tiene que $H^R_f = -4746.38$ J/mol.

por lo tanto, de acuerdo con la Ecuación No. 33-a

$$q \cdot \Delta H = (298.702051 - 4746.38 + 10163.5038) \text{ J/mol} = 5715.83 \text{ J/mol}$$

$$\therefore q = 5715.83 \frac{J}{mol} * \frac{1mol}{44g} * \frac{1000g}{1kg} * \frac{10kg}{1h} * \frac{1h}{3600s} = 360.85 \frac{J}{s}$$

1) Flujo de agua requerido. Dado que

$$q_{cedida} = q_{ganado} = m_{agua} C_{p_{agua}} (T_2 - T_1) \text{ Ecuación No. 38}$$

(Smith & Van Ness, 1997)

en donde m_{agua} es el flujo másico de agua, $C_{p_{agua}}$ es la capacidad calorífica del agua = 4186.8 J/ kg K, T_2 la temperatura del agua a su salida del intercambiador, T_1 es la temperatura del agua al entrar al intercambiador.

y como $q_{ganado} = 360.85 \text{ J/s}$, al despejar m_{agua} se obtiene que

$$m_{agua} = \frac{360.85 \text{ J/s}}{(4186.7 \text{ J/kgK})(318.15 \text{ K} - 313.15 \text{ K})} = 0.01724 \text{ Kg/s}$$

b. Coeficientes individuales de transferencia de calor

- 1) Temperatura de pared. Es de importancia determinar la temperatura de pared ya que interviene directamente en el cálculo de los coeficientes individuales de transferencia de calor, por lo que se define la temperatura de pared en función de las temperaturas calóricas de los fluidos, de acuerdo con (Kern, 1965), y dado que los fluidos no son viscosos (Tabla No. 23) y los ΔT son moderados, se pueden considerar a las medias aritméticas como representativas de las temperaturas calóricas de los fluidos, es decir

$$T_c = (T_2 + T_1)/2 \quad \text{Ecuación No. 39}$$

(Kern, 1965)

donde T_2 es la temperatura de salida del agua, T_1 es la temperatura de entrada del agua y T_c es la temperatura calórica del agua.

Análogamente la temperatura calórica del CO_2 se calcula

$$t_c = (t_2 + t_1)/2 \quad \text{Ecuación No. 40}$$

(Kern, 1965)

en donde t_2 es la temperatura de salida del CO_2 , t_1 es la temperatura de entrada del CO_2 y t_c es la temperatura calórica del CO_2 .

Retomando el ejemplo para, el agua $T_2 = 40^\circ\text{C}$, $T_1 = 45^\circ\text{C}$ por lo que

$$T_c = (40 + 45)/2 = 42.5^\circ\text{C} = 315.65\text{K}$$

para CO_2 $t_2 = 31.5^\circ\text{C}$ y $t_1 = 23.5^\circ\text{C}$, y por lo tanto

$$t_c = (31.5 + 23.5)/2 = 27.5^\circ\text{C} = 300.65\text{K}$$

Estas temperaturas son de importancia ya que son las temperaturas representativas de cada fluido y a las cuales se supone se encuentra el seno del fluido, siendo a esta temperatura a la cual se deberán calcular las propiedades requeridas para el seno del fluido, además que la temperatura de pared está directamente en función de estas temperaturas ya que se relacionan de acuerdo a la siguiente expresión:

$$t_w = t_c + \frac{h_{i0}}{h_{i0} + h_o} (T_c - t_c) \quad \text{Ecuación No. 41}$$

ó

$$t_w = T_c - \frac{h_o}{h_{i0} + h_o} (T_c - t_c) \quad \text{Ecuación No. 42}$$

(Kern, 1965)

en donde t_w es la temperatura en la pared del tubo interno, t_c es la temperatura media del CO_2 , T_c es la temperatura media del agua, h_o es el coeficiente local de transferencia de calor en el ánulo (externo), h_i es el coeficiente local de transferencia de calor en el tubo interno, h_{i0} es el valor del coeficiente local interno (h_i) cuando está referido al diámetro exterior del tubo.

h_w , se calcula de acuerdo a la siguiente Ecuación

$$h_w = h_i \left(\frac{D_i}{D_e} \right) \quad \text{Ecuación No. 43}$$

(Kern, 1965)

en donde h_i es el coeficiente de transferencia de calor interno, D_i es el diámetro interno del tubo, D_e es el diámetro externo del tubo.

Como se observa en las Ecuaciones No. 40 y 41, t_w está en función de los coeficientes locales de transferencia de calor, por lo que para el cálculo se deben de determinar ambos, es decir, que para obtener t_w se deben conocer los coeficientes locales, por lo que se propone un método iterativo en el cual se supone una t_w cercana a t_c y a la que se estiman las propiedades requeridas por la siguiente ecuación:

$$N_{Nu_b} = 0.0183 (N_{Re_b})^{0.82} (N_{Pr_b})^{0.5} \left(\frac{\rho_w}{\rho_b} \right)^{0.5} \left(\frac{C_p}{C_{p,b}} \right)^{0.4} \quad \text{Ecuación No. 44}$$

(Mukhopadhyay, 2000)

donde $C_p = \frac{H_w - H_b}{t_w - t_b}$ es el calor específico medio, H_w es la entalpía del fluido a la temperatura de pared, H_b es la entalpía en el seno del fluido, t_w es la temperatura de pared, t_b es la temperatura en el seno del fluido y el subíndice b se refiere al seno del fluido, N_{Re_b} es el Número de Reynolds a la t_b , N_{Pr_b} es el número de Prandtl a t_b , ρ_w es la densidad del fluido a la temperatura de pared, ρ_b es la densidad del fluido a la temperatura en el seno del fluido, $C_{p,b}$ es la capacidad calorífica del fluido a la temperatura en el seno del fluido.

Al sustituir los números adimensionales en la Ecuación No. 44 se obtiene la siguiente expresión general para el cálculo del coeficiente local de transferencia de calor:

$$\frac{hd}{k} = 0.0183 \left(\frac{dG}{\mu} \right)_b^{0.82} \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)_b^{0.5} \left(\frac{\rho_w}{\rho_b} \right)^{0.5} \left(\frac{C_p}{C_{p,b}} \right)^{0.4} \quad \text{Ecuación No. 45}$$

(Mukhopadhyay, 2000)

donde h es el coeficiente local de transferencia de calor, d es diámetro por el cual circula el fluido, G es la velocidad másica del fluido, μ es la viscosidad del fluido, ρ_w es la densidad del fluido a la temperatura de

pared, ρ_b es la densidad del fluido a la temperatura del seno del fluido \bar{C}_p es el calor específico medio, $C_{p,b}$ es el calor específico del fluido a la temperatura del seno del fluido.

Rearreglando y poniendo los subíndices adecuados se pueden generar las siguientes expresiones para la determinación del coeficiente local interno y externo de transferencia de calor como se muestra a continuación:

$$h_i = 0.0183 \left(\frac{k}{D} \right) \left(\frac{DG_a}{\mu} \right)_{CO_2}^{0.82} \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)_{CO_2}^{0.5} \left(\frac{\rho_w}{\rho_b} \right)^{0.5} \left(\frac{\bar{C}_p}{C_{p,b}} \right)^{0.4} \quad \text{Ecuación No. 46}$$

$$h_o = 0.0183 \left(\frac{k}{D_{eq}} \right) \left(\frac{D_{eq} G_a}{\mu} \right)_{agua}^{0.82} \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)_{agua}^{0.5} \left(\frac{\rho_w}{\rho_b} \right)^{0.5} \left(\frac{\bar{C}_p}{C_{p,b}} \right)^{0.4} \quad \text{Ecuación No. 47}$$

(Mukhopadhyay, 2000)

donde h_i es el coeficiente local interno de transferencia de calor, h_o es el coeficiente local externo de transferencia de calor, D es diámetro interior del tubo entero, D_{eq} es el diámetro equivalente a la sección anular, G_a es la velocidad másica del fluido, μ es la viscosidad del fluido, ρ_w es la densidad del fluido a la temperatura de pared, ρ_b es la densidad del fluido a la temperatura del seno del fluido \bar{C}_p es el calor específico medio, $C_{p,b}$ es el calor específico del fluido a la temperatura del seno del fluido.

Una vez sentadas las bases para el cálculo iterativo propuesto para la determinación de t_w y de los coeficientes locales de transferencia de calor, el procedimiento a seguir es: se propone una t_w inicial cercana a t_c , a esta temperatura se estiman las propiedades requeridas en las Ecuaciones No. 46 y 47 y se computan los valores de h_i y h_o y luego se determina el valor de h_{io} para finalmente por las Ecuaciones No. 41 o 42 se obtiene t_w , valor que se compara contra el propuesto inicialmente si la diferencia es menor que 0.1 t_w es el valor calculado; por el contrario, si la diferencia entre estos valores es mayor que 0.1, se debe repetir el procedimiento hasta que se logra la concordancia en 0.1 entre los valores.

A manera de ejemplo, y para darle seguimiento a los cálculos anteriormente presentados, se muestra a continuación, el cálculo de la determinación de los coeficientes locales de transferencia de calor y t_w para el intercambiador de calor en el cual se eleva la temperatura del dióxido de carbono (con un gasto de 10 kg/h) de 23.5 °C hasta 31.5°C, con agua que entra a 45 °C y sale a 40 °C, en un arreglo de tubos concéntricos en contracorriente con un tubo interno de ¼" de diámetro nominal de SS316 cédula 80 y un tubo externo de ½" de diámetro nominal de SS316 cédula 40, datos para lo cual se procede en la siguiente forma:

se conoce de los incisos anteriormente calculados:

$$m_{\text{agua}} = 0.01724 \text{ kg/s} \quad T_c = 42.5^\circ\text{C} = 315.65 \text{ K}$$

$$m_{\text{CO}_2} = 0.002778 \text{ kg/s} \quad t_c = 27.5^\circ\text{C} = 300.65 \text{ K}$$

de la tabla de dimensiones de tubería de acero IPS, adjunta al final del Apéndice, tomada de Kern, 1965, y para los diámetros nominales de las tuberías propuestas en el arreglo de tubos concéntricos se obtienen los siguientes datos

Tabla No. 22: Diámetros internos y externos para el arreglo de tubos concéntricos

Diámetro nominal	Cédula	Diámetro interno (m)	Diámetro externo (m)
¼"	80	0.0076708	0.013716
½"	40	0.0158	0.021336

(Kern, 1965)

Solución

Con los datos anteriores, como primer paso se propone una temperatura de pared inicial de 313.15 K, para la cual las propiedades necesarias se obtuvieron de la siguiente forma: para el agua, la densidad (ρ) se tomó de la tabla 3-28 de Perry, 2000, las entalpías (H) necesarias para el cálculo del calor específico promedio se obtuvieron a partir de la Figura 3-40 de Perry, 2000, la viscosidad (μ) de la Figura 3-43 de Perry, 2000, la conductividad térmica (k) se empleó la tabla 3-313 de Perry, 2000. Para el dióxido de carbono, la densidad (ρ) se tomó de Mukhopadhyay, 2000. Las entalpías (H) necesarias para el cálculo del calor específico promedio se obtuvieron a partir de la Figura J.2 de Himmelblau, 1980, la viscosidad (μ) de la Figura A.2 de Mukhopadhyay, 2000, la conductividad térmica (k) se empleó la Figura A.3 de Mukhopadhyay, 2000, el calor específico se determinó de la figura 2.27b de Mukhopadhyay, 2000. Para consultar estas fuentes se puede revisar la sección de Tabla y gráficas presentada al final del Apéndice.

En esta forma para una $t_c=27.5^\circ\text{C}$, $T_c=42.5^\circ\text{C}$, $t_w=313.15 \text{ K}$, se obtienen los siguientes datos:

Tabla No. 23: Propiedades del agua y dióxido de carbono en el cálculo de los coeficientes locales de transferencia de calor

Propiedad fisicoquímica	Dióxido de carbono	Agua
$\rho_b, \text{ kg/m}^3$	586	991.237

Propiedad fisicoquímica	Dióxido de carbono	Agua
ρ_w kg/m ³	197	992.215
$C_{p,b}$ J/kg K	3000	4179
H_b J/kg	146528.6661	167978.19
H_w J/kg	304686.59	167978.19
k W/m K	$7.90 \cdot 10^{-2}$	$6.34 \cdot 10^{-1}$
μ_b N s/m ²	$6.50 \cdot 10^{-5}$	$6.75 \cdot 10^{-4}$

Una vez obtenidas las propiedades de la Tabla No. 23, se procede al análisis de la sección anular y del tubo interno para establecer G (flujo másico) y el área de flujo a_f . Para el arreglo se tiene que:

Sección Anular:

Esta sección se le debe dar un tratamiento distinto a la sección del tubo interno ya que lo conforma el espacio libre que queda entre los tubos, por lo que se debe calcular en primera instancia el diámetro equivalente que será el diámetro representativo de esta sección. Para ello se tiene la siguiente expresión:

$$D_{eq} = \frac{(D_{I_o}^2 - D_{E_i}^2)}{D_{E_i}} \quad \text{Ecuación No. 48}$$

(Kern, 1965)

en donde D_{eq} es el diámetro equivalente del anulo, D_{I_o} es el diámetro interno del tubo externo, D_{E_i} es el diámetro externo del tubo interno.

Por lo que de acuerdo a la Tabla No 22, aplicando la Ecuación No. 48 se obtiene:

$$D_{eq} = \frac{(D_{I_o}^2 - D_{E_i}^2)}{D_{E_i}} = \frac{((0.0158m)^2 - (0.013716m)^2)}{0.013716m} = 0.004484642m$$

y el área de flujo (a_o) se encuentra determinada de acuerdo a la siguiente expresión, considerando que la sección perpendicular al flujo tiene una geometría circular, para lo cual

$$a_a = \frac{\pi}{4} (D_{I_o}^2 - D_{E_i}^2) \quad \text{Ecuación No. 49}$$

(Kern, 1965)

en donde a_a es el área de flujo, D_{I_o} es el diámetro interno del tubo externo, D_{E_i} es el diámetro externo del tubo interno.

Al introducir los valores de la Tabla No. 22, en la Ecuación No. 49, se obtiene que para el ejemplo tomado en consideración se tiene que:

$$a_a = \frac{\pi}{4} (D_{I_o}^2 - D_{E_i}^2) = \frac{\pi}{4} ((0.0158m)^2 - (0.013716m)^2) = 4.83109 * 10^{-5}$$

Luego se determina el flujo másico con relación al área de flujo (G_a), para lo cual se considera el flujo de agua calculado en la sección anterior, y que corresponde a un valor de 0.01724 kg/s, por lo que G_a se expresa como:

$$G_a = \frac{m}{a_a} \quad \text{Ecuación No. 50}$$

(Kern, 1965)

donde G_a es el flujo másico por unidad de área de flujo, m es el flujo másico y a_a es el área de flujo por la que circula el fluido. Para los valores del ejemplo que se desarrolla para ilustrar el cálculo empleado, se tiene que

$$G_a = \frac{m}{a_a} = \frac{0.01724}{4.83109 * 10^{-5}} = 356.8553103 kg / m^2 s$$

Sección del tubo interno:

El área de flujo (a_a) se encuentra determinada de acuerdo a la siguiente expresión, considerando que la sección perpendicular al flujo tiene una geometría circular, para lo cual

$$a_a = \frac{\pi}{4} (D_{I_i}^2) \quad \text{Ecuación No. 51}$$

(Kern, 1965)

en donde a_a es el área de flujo, D_{i_1} es el diámetro interno del tubo interno, al introducir los valores de la Tabla No. 25, en la Ecuación No. 51, se obtiene que para el ejemplo tomado en consideración:

$$a_a = \frac{\pi (D_{i_1})^2}{4} = \frac{\pi ((0.0076708m)^2)}{4} = 4.62137 * 10^{-5} m^2$$

luego se determina el flujo másico en relación al área de flujo (G_a) se determina de acuerdo a la Ecuación No. 50, y considerando el requerimiento de CO_2 por el sistema, y que corresponde a un valor de 0.002778 kg/s, por lo que G_a se expresa de acuerdo a

$$G_a = \frac{m}{a_a} = \frac{0.002778kg/s}{4.62137 * 10^{-5} m^2} = 60.11198106kg/m^2s$$

Con este análisis previo realizado para cada sección del intercambiador, se tienen las condiciones para proceder al cálculo de los coeficientes locales de transferencia de calor por el método iterativo propuesto, y para lo cual se emplean las Ecuaciones No. 46 y 47 con los valores de la Tabla No. 23, en tal forma que para la t_w propuesta de 313.15 K (dado que la temperatura de pared debe estar entre T_c y t_c y por lógica este valor se ubicará más cerca de la temperatura más alta) se tiene:

h_i :

$$\bar{C}_p = \frac{(304686.59 - 146528.6661)J/kg}{(313.15 - 300.65)K} = 12652.63391J/kgK$$

$$h_i = 0.0183 \left(\frac{7.90 * 10^{-2}}{0.0076708} \right) \left(\frac{0.00767 * 60.11198106}{6.50 * 10^{-5}} \right)_{CO_2}^{0.81} \left(\frac{3000 * (6.50 * 10^{-5})}{7.90 * 10^{-2}} \right)_{CO_2}^{0.5} \left(\frac{197}{586} \right)^{0.5} \left(\frac{12652.63391}{3000} \right)^{0.4}$$

$$h_i = 439.0135285W/m^2K$$

además de acuerdo a la Ecuación No. 43

$$h_{io} = h_i \left(\frac{D_{i_1}}{D_{e_1}} \right) = 439.0135285W/m^2K \left(\frac{0.0076708m}{0.013716m} \right) = 245.5223808W/m^2K$$

h_o :

$$\bar{C}_p = \frac{(167978.19 - 180899.59)J/kg}{(313.15 - 315.65)K} = 5168.56J/kgK$$

$$h_o = 0.0183 \left(\frac{6.34 * 10^{-1}}{0.004484642} \right) \left(\frac{0.004484642 * 356.8553103}{6.75 * 10^{-1}} \right)^{0.42} \left(\frac{4179 * (6.75 * 10^{-1})}{6.34 * 10^{-1}} \right)^{0.74} \left(\frac{992.215}{991.237} \right)^{0.5} \left(\frac{5168.56}{4179} \right)^{0.5}$$

$$h_o = 3479527685 \text{ W / m}^2 \text{ K}$$

t_w :

De acuerdo con las Ecuaciones No. 41 y 42 se llega a

$$t_w = t_c + \frac{h_{io}}{h_{io} + h_o} (T_c - t_c) = 300.65 + \frac{245.5223808}{245.5223808 + 3479.527685} (315.65 - 300.65) = 314.6613326 \text{ K}$$

ó

$$t_w = T_c - \frac{h_o}{h_{io} + h_o} (T_c - t_c) = 315.65 - \frac{3479.527685}{245.5223808 + 3479.527685} (315.65 - 300.65) = 314.6613326 \text{ K}$$

por lo que la diferencia entre el valor propuesto y el calculado será

$$\Delta t_w = 314.6613326 - 313.15 = 1.51133256$$

valor que es superior a 0.1, por lo que se debe de proponer otra t_w mayor, en tal forma que se procedió a proponer una temperatura de pared mayor hasta que la diferencia entre la temperatura de pared propuesta y la calculada fue menor a 0.1. Los resultados obtenidos durante el proceso iterativo son desplegados en las Tablas No. 25 a la 32.

c. Coeficiente global de transferencia de calor (U). Para el cálculo del coeficiente global de transferencia de calor se emplea un análisis de las resistencias térmicas presentes en el arreglo propuesto, para ello será conveniente recordar que

$$R_{l,cond} = \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi Lk} \quad \text{Ecuación No. 52}$$

$$R_{l,conv} = \frac{1}{2\pi r L h} \quad \text{Ecuación No. 53}$$

(Incropera, 1999)

donde $R_{l,cond}$ es la resistencia térmica por conducción en un sistema cilíndrico, $R_{l,conv}$ es la resistencia térmica por convección, r_2 es el radio externo, r_1 es el radio interno, L es la longitud del cilindro, k es la conductividad térmica de la pared del cilindro, h es el coeficiente local de transferencia de calor por convección.

aparte también se debe recordar que la transferencia de calor se puede expresar en términos del coeficiente global de transferencia de calor en la siguiente forma:

$$q = \frac{\Delta T_{M.L.}}{\sum R_i} = UA\Delta T_{M.L.} \quad \text{Ecuación No. 54}$$

(Incropera, 1999)

donde q es el calor transferido, $\Delta T_{M.L.}$ es la diferencia media logarítmica asociada al proceso de transferencia de calor, $\sum R_i$ es la sumatoria de las resistencias térmicas que intervienen en el proceso, U es el coeficiente global de transferencia de calor, A es el área de transferencia de calor.

Para la Ecuación No. 54, aplicándola en el presente proceso, se deberán de considerar dos resistencias térmicas por convección en los senos del fluido y la resistencia térmica por conducción asociada a la pared del tubo interno del arreglo, por lo que desplegándola en función del área interior $A=2\pi r_1 L$, se obtiene la siguiente expresión:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{r_1}{k} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + \frac{r_3}{r_1} \frac{1}{h_o}} \quad \text{Ecuación No. 55}$$

(Incropera, 1999)

en donde U es el coeficiente global de transferencia de calor, h_i es el coeficiente local interno de transferencia de calor, h_o es el coeficiente local externo de transferencia de calor, r_1 es el radio interno del tubo interior, r_2 es el radio externo del tubo interno, r_3 es el radio interno del tubo exterior, y k es la conductividad térmica del material de fabricación del tubo interno el cual para SS316 es de 15.2 W/m K (Incropera, 1999).

En tal forma que, para el ejemplo que se viene desarrollando a lo largo de la presente sección, se tiene que para la tercera iteración se calcularon los siguientes valores:

$$h_i = 420.8008649 \text{ W/m}^2 \text{ K}$$

$$h_o = 3252.372675 \text{ W/m}^2 \text{ K}$$

$$r_1 = (0.0076708 \text{ m}/2) = 0.0038354 \text{ m}$$

$$r_2 = (0.013716 \text{ m}/2) = 0.006858 \text{ m}$$

$$r_3 = (0.0158 \text{ m}/2) = 0.0079 \text{ m}$$

Datos para los cuales la Ecuación No. 54 propone el siguiente coeficiente global

$$U = \frac{1}{420.8008649} + \frac{0.0038354}{15.2} \ln \left(\frac{0.006858}{0.0038354} \right) + \frac{0.0079}{0.0038354 \cdot 3252.372675} = 354.7391672 \text{ W / m}^2\text{K}$$

En igual forma se calcularon los coeficientes globales mostrados en las Tablas No. 25 a la 32.

d. **Área de transferencia de calor.** Una vez calculado el coeficiente global de transferencia de calor, se puede de nuevo retomar la Ecuación No. 54 igualando su primer y tercer término, en tal forma que

$$q = UA\Delta T_{ML} \quad \text{Ecuación No. 56}$$

(Incropera, 1999)

en donde q es el calor transferido, ΔT_{ML} es la diferencia media logarítmica asociada al proceso de transferencia de calor, U es el coeficiente global de transferencia de calor, A es el área de transferencia de calor.

despejando A , se obtiene finalmente que

$$A = \frac{q}{U\Delta T_{ML}} \quad \text{Ecuación No. 57}$$

en donde q es el calor transferido, ΔT_{ML} es la diferencia media logarítmica asociada al proceso de transferencia de calor, U es el coeficiente global de transferencia de calor, A es el área de transferencia de calor.

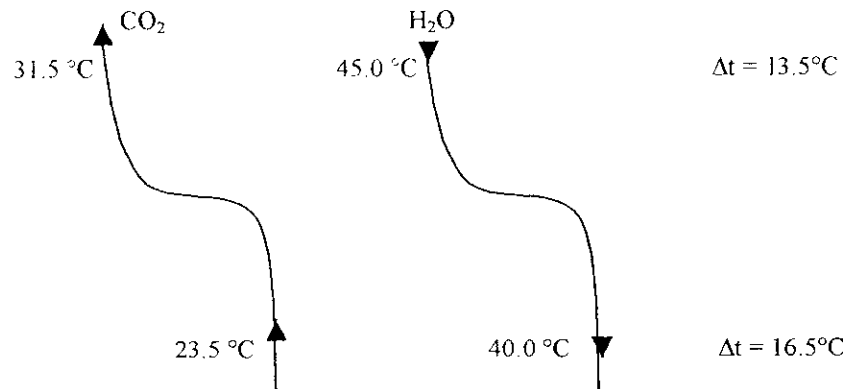
De la Ecuación No. 57 el último término por definir es el de la diferencia media logarítmica, la cual se puede calcular de acuerdo a la expresión que a continuación se enuncia

$$\Delta T_{ML} = \frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{\ln \left(\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} \right)} \quad \text{Ecuación No. 58}$$

(Kern, 1965)

en donde ΔT_{ML} es la diferencia media logarítmica asociada al proceso de transferencia de calor, $\Delta t_2 - \Delta t_1$ es la resta de las diferencia de temperatura en cada terminal y se ajusta de tal manera que sea número entero natural.

Retomando el ejemplo desarrollado a lo largo de la presente sección se puede realizar el siguiente diagrama para ilustrar el cálculo de la ΔT_{ML} :



por lo que al sustituir estos valores en la Ecuación No. 58, se obtiene que

$$\Delta T_{ML} = \frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{\ln\left(\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}\right)} = \frac{16.5 - 13.5}{\ln\left(\frac{16.5}{13.5}\right)} = 14.95^\circ\text{C} = 14.95\text{K}$$

Continuando con el ejemplo, se tienen los siguientes valores:

$$U = 354.7391672 \text{ W/m}^2 \text{ K}$$

$$q = 360.85 \text{ J/s}$$

$$\Delta T_{ML} = 14.95 \text{ K}$$

por lo que finalmente se sigue que

$$A = \frac{q}{U \Delta T_{ML}} = \frac{360.85}{354.7991672 * 14.95} = 0.068041894 \text{ m}^2$$

para un cilindro el área de la superficie es $A = 2\pi rL$, por lo que el largo del intercambiador de calor será:

$$L = \frac{A}{2\pi r} = \frac{0.068041894}{2\pi * (0.0076708 / 2)} = 2.823487325 \text{ m}$$

e. Caídas de presión

Por último, el cálculo final a realizar es el de las caídas de presión a lo largo del intercambiador, esto con el afán de estimar las pérdidas de presión por el paso a través de este equipo, que es importante por lo sensible que es el proceso a cambios en la temperatura y presión. Para esta estimación se calcula el factor de fricción para flujos en tuberías y tubos f , el cual está determinado por las siguientes ecuaciones:

Flujo Turbulento ($N_{Re} > 2100$)

$$f = 0.00140 + \frac{0.125}{\left(\frac{DG_a}{\mu}\right)^{0.32}} \quad \text{Ecuación No. 59}$$

(Kern, 1965)

donde f es el factor de fricción, D es el diámetro por donde circula el fluido, G_a es el flujo másico por unidad de área que circula por la tubería, μ es la viscosidad del fluido que circula por la tubería.

Con esto se tiene que la para la caída de presión expresada en pie de líquido es

$$\Delta F = \frac{4fG_a^2L}{2g\rho^2D} \quad \text{Ecuación 60}$$

y

$$\Delta P = \Delta F * \rho \quad \text{Ecuación 61}$$

(Kern, 1965)

donde f es el factor de fricción, D es el diámetro por donde circula el fluido, G_a es el flujo másico por unidad de área que circula por la tubería, ρ es la densidad del fluido que circula por la tubería, g es la aceleración debida a la gravedad, L es la longitud de la tubería, ΔF es la caída de presión expresada en pie de líquido, ΔP es la caída de presión a través del trayecto por la tubería.

Para la sección del ánulo además de las pérdidas de presión debido a la fricción, también se deben computar las pérdidas debidas a las entradas y salidas del fluido a través de las horquillas, y además se debe de emplear el diámetro equivalente para caída de presión, el cual está dado por la siguiente expresión:

$$D_e = (D_2 - D_1) \quad \text{Ecuación No. 62}$$

(Kern, 1965)

donde D_e' es el diámetro equivalente para caída de presión, D_2 es el diámetro interno del tubo externo, D_1 es el diámetro externo del tubo interno.

Luego es imperativo calcular un N_{Re} en función de este D_e' para saber si el flujo es turbulento o no, para el caso de un flujo turbulento se emplea la Ecuación No. 60 para determinar el factor de fricción, en caso contrario, es decir para un flujo laminar, se puede emplear la siguiente expresión:

$$\Delta F_a = \frac{32\mu G_a}{g\rho^2 D^2} \quad \text{Ecuación No. 63}$$

(Kern, 1965)

donde μ es la viscosidad del fluido, D es el diámetro por donde circula el fluido, G_a es el flujo másico por unidad de área que circula por la tubería, ρ es la densidad del fluido que circula por la tubería, g es la aceleración debida a la gravedad, ΔF es la caída de presión expresada en pie de líquido.

Las pérdidas de presión debido al número de horquillas utilizadas será de acuerdo a:

$$\Delta F_l = N \left(\frac{V^2}{2g} \right) \quad \text{Ecuación No. 64}$$

(Kern, 1965)

donde ΔF_l es la caída de presión en pie de líquido debido al número N de horquillas empleadas, V es la velocidad lineal del fluido, g' es la aceleración debido a la gravedad.

Con las dos ecuaciones anteriores se plantea para el ánulo que

$$\Delta F_{\text{total}} = \Delta F_a + \Delta F_l \quad \text{Ecuación No. 65}$$

(Kern, 1965)

Por lo que al sustituir las Ecuaciones No. 63 y 64 en la Ecuación No. 65, y el resultado sustituirlo en la Ecuación No. 60 se sigue que para unidades en el sistema inglés, la caída de presión en psi es:

$$\Delta P = \frac{\rho}{144} \left[\left(\frac{32\mu G_a}{g\rho^2 D^2} \right) + \left(\frac{V^2}{2g} \right) \right] \quad \text{Ecuación No. 66}$$

(Kern, 1965)

donde μ es la viscosidad del fluido, D es el diámetro por donde circula el fluido, G_a es el flujo másico por unidad de área que circula por la tubería, ρ es la densidad del fluido que circula por la tubería, g es la aceleración debida a la gravedad, $\Delta F'$ es la caída de presión expresada en pie de líquido, ΔF_i es la caída de presión en pie de líquido debido al número N de horquillas empleadas, V es la velocidad lineal del fluido, g' es la aceleración debido a la gravedad, ΔP es la caída total de presión a través del intercambiador.

Para ilustrar este método de cálculo se continúa con el ejemplo desarrollado a lo largo de la sección con la única salvedad que se trabaja en unidades del sistema inglés por conveniencia y al final de los cálculos se realizan las conversiones pertinentes, para lo que se tienen los siguientes datos:

Tubo interno:

$$N_{Re} = 7093.9536$$

$$\rho = 586 \text{ kg/m}^3 = 36.58398 \text{ lb}_m/\text{ft}^3$$

$$G_a = 60.11198016 \text{ kg/m}^2 \text{ s} = 44322.85493 \text{ lb/ft}^2 \text{ h}$$

$$L = 2.8235 \text{ m} = 9.2635 \text{ ft}$$

$$D = 0.0076708 \text{ m} = 2.5167 \cdot 10^{-2} \text{ ft}$$

sustituyendo valores en la Ecuación No. 59 se obtiene el siguiente factor de fricción para el tubo interno:

$$f = 0.00140 + \frac{0.125}{(7093.9536)^{0.32}} = 0.008722$$

En manera similar al sustituir valores en las Ecuaciones No. 60 y 61 se obtiene que la caída de presión para el tubo interno (por donde circula CO_2) es:

$$\Delta F = \frac{4(0.008722)(44322.85493)^2(9.2635)}{2(4.18 \cdot 10^8)(36.58398)^2(2.5167 \cdot 10^{-2})} = 2.2548 \cdot 10^{-2} \text{ ft}$$

y

$$\Delta P = 2.2548 \cdot 10^{-2} \text{ ft} * 36.58398 \frac{\text{lb}_m}{\text{ft}^3} * \frac{1 \text{ ft}^3}{144 \text{ in}^2} = 5.72835 \cdot 10^{-3} \text{ psi} = 3.95 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$$

Anulo:

$$De' = (0.0158 - 0.013716) = 0.002084 \text{ m} = 0.0068373 \text{ ft}$$

$$N_{Re}' = (0.002084 * 356.8553103) / 6.75 \cdot 10^{-4} = 1101.76$$

$$\rho = 991.237 \text{ kg/m}^3 = 61.883 \text{ lb}_m/\text{ft}^3$$

$$G_a = 356.8553103 \text{ kg/m}^2 \text{ s} = 263123.022553 \text{ lb/ft}^2 \text{ h}$$

$$g' = 32.2 \text{ ft/s}^2$$

$$N = 1$$

$$V = G_a (\rho * 3600) = 263123.022553 \text{ lb}_m/\text{ft}^2\text{h} / (3600\text{s/h} * 61.883 \text{ lb}_m/\text{ft}^3) = 1.1811 \text{ ft/s}$$

sustituyendo dichos valores en la Ecuación No. 66, se tiene

$$\Delta P = \frac{61.883 \left[\left(\frac{32(1.6335)(263123.022553)}{(4.18 * 10^{-8})(61.883)^2(0.0068373)^2} \right) + \left(\frac{(1.1811)^2}{2(32.2)} \right) \right]}{144} = 8.83 * 10^{-2} \text{ psi} = 6.088 * 10^{-3} \text{ bar}$$

El mismo tratamiento se aplicó para el cálculo de las pérdidas de presión y en general todo el procedimiento mostrado a lo largo de esta sección, en el diseño para el otro intercambiador propuesto, los resultados se pueden observar en la Tabla No. 27 y 32.

2. Compresor

a. **Temperatura de salida.** Para un proceso de compresión, el trabajo isentrópico es el trabajo mínimo requerido para comprimir un gas desde un estado inicial hasta otro final con una presión de descarga dada, por lo que la eficiencia de un compresor se define como

$$\eta = \frac{W_{isen\ trópico}}{W} \quad \text{Ecuación No. 67}$$

(Smith & Van Ness, 1997)

donde η es la eficiencia del compresor, $W_{isen\ trópico}$ es el trabajo isentrópico, W es el trabajo realizado por el compresor.

En la Ecuación No. 67 aplicando simples balances de energía y considerando que los cambios en las energía cinética y potencial son despreciables y suponiendo un proceso adiabático ($q=0$) la citada ecuación se puede reorganizar como sigue

$$\eta = \frac{W_{isen\ trópico}}{W} = \frac{(\Delta H)_s}{\Delta H} \quad \text{Ecuación No. 68}$$

(Smith & Van Ness, 1997)

donde η es la eficiencia del compresor, $W_{isen\ trópico}$ es el trabajo isentrópico, W es el trabajo realizado por el compresor, $(\Delta H)_s$ es el cambio de entalpía para un proceso isentrópico, ΔH es el cambio de entalpía real del proceso.

Para el proceso de compresión se puede emplear una figura análoga a la Figura No. 15, en la siguiente forma

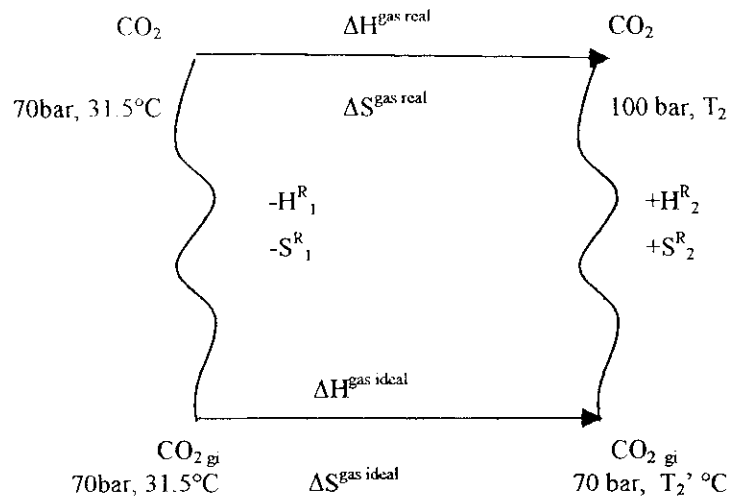


Figura No. 16: Esquematación del proceso para la determinación de ΔS para un gas real.

en donde ΔH en estado de gas real viene dado por la Ecuación No. 33, y el cambio de entalpía del proceso viene dado por:

$$\Delta S = \Delta S^{gas ideal} + S_2^R - S_1^R \quad \text{Ecuación No. 69}$$

(Smith & Van Ness, 1997)

en donde S_2^R es la entropía residual del CO_2 a las condiciones finales, S_1^R es la entropía residual del CO_2 en las condiciones iniciales, $\Delta S^{gas ideal}$ es el cambio de entropía del CO_2 considerándolo como gas ideal.

además $\Delta S^{gas ideal}$ está dada por la siguiente expresión de acuerdo a

$$\Delta S^{gas ideal} = \int C_p^{gas ideal} \frac{dT}{T} - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad \text{Ecuación No. 70}$$

(Smith & Van Ness, 1997)

donde T_2 es la temperatura final CO_2 , T_1 es la temperatura del CO_2 al inicio, P_2 es la presión final CO_2 , P_1 es la presión al inicio, y C_p es la capacidad calorífica promedio para cálculo de entropía que viene dado por la siguiente expresión

$$\left(\frac{C_p^{gr}}{R}\right)_S = R \left(\frac{C_p^{gr}}{R} \right) = R \left\{ A + \left[BT_1 + \left(CT_1^2 + \frac{D}{T_1^2} \right) \left(\frac{\tau+1}{2} \right) \right] \left(\frac{\tau-1}{\ln(\tau)} \right) \right\}$$

Ecuación No. 71

(Smith & Van Ness, 1997)

en donde

R = constante universal de los gases = 8.314 J/mol K

$\tau = T_2/T_1$

T_1 = temperatura inicial = 31.5°C = 304.65 K

T_2 = temperatura final

A, B, C, D constantes propias para cada compuesto, para el CO₂ y de acuerdo a la tabla C.1 Smith Van Ness se tiene que:

$A = 5.457$

$B = 1.045 \cdot 10^{-3}$

$C = 0$

$D = -1.157 \cdot 10^5$

Dado que se considera un proceso isentrópico $\Delta S = 0$ y la Ecuación No. 69 se puede reescribir sustituyendo los valores apropiados y despejando en función de T_2 y suponiendo que $T_2 = T_2'$, se sigue

$$\Delta S = C_p^{gasideal} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) + S_2^R - S_1^R = 0$$

$$C_p^{gasideal} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) + S_2^R - S_1^R = 0$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \frac{R}{C_p^{gasideal}} + \frac{S_1^R - S_2^R}{C_p^{gasideal}}$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = e^{\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \frac{R}{C_p^{gasideal}} + \frac{S_1^R - S_2^R}{C_p^{gasideal}}}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = e^{\left[\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \frac{R}{C_p^{gasideal}} + \frac{S_1^R - S_2^R}{C_p^{gasideal}} \right]}$$

$$T_2 = T_1 e^{\left[\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \frac{R}{C_p^{gasideal}} + \frac{S_1^R - S_2^R}{C_p^{gasideal}} \right]}$$

$$T_2 = T_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R}{C_p^{gasideal}}} * e^{\left(\frac{S_1^R - S_2^R}{C_p^{gasideal}} \right)} \right]$$

Ecuación No. 72

(Smith & Van Ness, 1997)

 T_2'

Para este cálculo se tiene el inconveniente de que en las ecuaciones anteriores se requiere del conocimiento tanto de la temperatura final, el cual no es del conocimiento de acuerdo a los datos que se tienen, para ello se propone un método iterativo en el cual se propone una T_2' y este valor se sustituye en las Ecuaciones No. 71 y 72, también se considera esta temperatura para estimar por medio de (27) las propiedades residuales. Al computar la Ecuación No. 72 se compara contra la temperatura propuesta, y de nuevo si el valor propuesto y el calculado difieren en menos de 0.01 K se toma a la temperatura calculada como T_2' .

Por ejemplo, para las condiciones del proceso se tiene que

$$\begin{array}{ll} T_1 = 31.5 \text{ }^\circ\text{C} = 304.65 \text{ K} & T_2 \\ P_1 = 70 \text{ bar} & P_2 = 100 \text{ bar} \\ H_f^R = -4746.38 \text{ J/mol} & H_2^R \\ S_f^R = -12.098444 \text{ J/mol K} & S_2^R \end{array}$$

Proponiendo una $T_2' = 330.7 \text{ K}$ (escogido debido al valor similar de su entalpía residual), para esta temperatura se completan las propiedades como sigue

$$\begin{array}{ll} T_1 = 31.5 \text{ }^\circ\text{C} = 304.65 \text{ K} & T_2 = 330.7 \text{ K} \\ P_1 = 70 \text{ bar} & P_2 = 100 \text{ bar} \\ H_f^R = -4746.38 \text{ J/mol} & H_2^R = -5263.8973 \text{ J/mol} \\ S_f^R = -12.098444 \text{ J/mol K} & S_2^R = -12.3230 \text{ J/mol K} \end{array}$$

Sustituyendo estos valores en las Ecuaciones No. 71 y 72 se obtiene que

$$\begin{aligned} C_{P,S}^R &= 8.314 \left\{ 5.457 + \left[1.045 \cdot 10^{-3} (304.65) + \frac{-1.157 \cdot 10^5}{\left(\frac{330.7}{304.65}\right)^2 (304.65)^2} \left(\frac{\frac{330.7}{304.65} + 1}{2} \right) \left(\frac{\frac{330.7}{304.65} - 1}{\ln\left(\frac{330.7}{304.65}\right)} \right) \right] \right\} \\ C_{P,S}^R &= 38.57 \text{ J/molK} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_2 = T_2' &= T_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^R C_{P,S}^{\text{gasideal}} * e^{\left(\frac{S_1^R - S_2^R}{C_{P,S}^{\text{gasideal}} \right)} \right] \\ T_2 = T_2' &= 304.65 \left[\left(\frac{100}{70} \right)^{8.314} * e^{\left(\frac{-1209844 + 12.3230}{38.57} \right)} \right] \\ T_2' &= 330.92 \text{ K} \end{aligned}$$

En esta forma la diferencia entre el valor propuesto y el valor calculado será: $330.92 - 330.7 = 0.22$, la cual es mayor que 0.01 y por lo tanto se deberá realizar otra iteración con una temperatura propuesta mayor. los resultados obtenidos en las iteraciones hasta llegar a una diferencia aceptada se resumen en las Tabla No. 33, datos obtenidos en la misma forma que el ejemplo presentado anteriormente.

η :

Para la determinación de la eficiencia del compresor se tomó en consideración los siguientes requerimientos:

Por los flujo que se manejan en el proceso 10kg/h de CO₂, y la presión de descarga requerida de 100 bar, la Figura No. 6.1 de Branan, 2000, indica la utilización de un compresor reciprocante y de acuerdo a la Figura No. 17, para una relación de presiones de 1.5, la eficiencia corresponde a un 75%, valor característico de estos equipos.

$(\Delta H)_s$

Una vez estimada la eficiencia del compresor, se emplean los datos de la Tabla No. 33, en conjunto con las Ecuaciones No. 34 y 35, y dados los siguientes valores:

$$C_p = 38.58358926 \text{ J/mol K}$$

$$T_1 = 31.5^\circ\text{C} = 304.65 \text{ K}$$

$$P_1 = 70 \text{ bar}$$

$$H^R_1 = -4746.38 \text{ J/mol}$$

$$S^R_1 = -12.098444 \text{ J/mol K}$$

$$T_2 = 330.76 \text{ K}$$

$$P_2 = 100 \text{ bar}$$

$$H^R_2 = -5258.0710 \text{ J/mol}$$

$$S^R_2 = -12.30540$$

$$\Delta H^{gas\ ideal} = (38.58358926 \text{ J/mol K})(330.76 - 304.65)\text{K} = 1007.4175 \text{ J/mol}$$

y

$$\Delta H = \Delta H^{gas\ ideal} + H^R_2 - H^R_1$$

$$\Delta H = 1007.4175 - 5258.0710 + 4746.38 = 495.7265 \text{ J/mol} = (\Delta H)_s$$

ΔH

Para este cálculo se emplea la Ecuación No. 68, en la cual al despejar ΔH se tiene que

$$\Delta H = \frac{(\Delta H)_s}{\eta} \quad \text{Ecuación No. 73}$$

con los valores calculados para este proceso se tiene que

$$(\Delta H)_s = 495.7265 \text{ J/mol}$$

$$\eta = 0.75$$

y por lo tanto

$$\Delta H = \frac{(\Delta H)_s}{\eta} = \frac{495.7265}{0.75} = 660.9687 \frac{\text{J}}{\text{mol}} * \frac{1 \text{ mol}}{44 \text{ g}} * \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 15022.02 \text{ J/kg}$$

T_2

Una vez determinado W_{real} , se procede a determinar T de salida del compresor por medio de un cálculo iterativo similar al efectuado para estimar T_2' , sólo que ahora se realiza considerando las ecuaciones que involucran los cambios de entalpía del proceso, para lo cual se despeja T_2 de la Ecuación No. 34, y ya que tanto el calor específico medio y la entalpía residual final dependen de T_2 , de nuevo se vuelve a iterar, proponiendo como punto de partida una T_2 inicial igual a $T_2' = 330.76$ K, es decir

$$\Delta H = \langle Cp_{gr} \rangle_H (T_2 - T_1) - H_2^R - H_1^R$$

$$\frac{\Delta H + H_1^R - H_2^R}{\langle Cp_{gr} \rangle_H} = T_2 - T_1$$

y

$$\frac{\Delta H + H_1^R - H_2^R}{\langle Cp_{gr} \rangle_H} + T_1 = T_2 \quad \text{Ecuación No. 74}$$

con los datos con que se cuentan, al sustituir se obtiene

$$\frac{\Delta H + H_1^R - H_2^R}{\langle Cp_{gr} \rangle_H} + T_1 = T_2 = \frac{660.4427 - 4746.38 + 5258.07}{38.584} + 304.65 = 335.029$$

En esta forma la diferencia entre el valor propuesto y el valor calculado será: $335.029 - 330.76 = 4.269$ K, la cual es mayor que 0.01 y por lo tanto se deberá realizar otra iteración con una temperatura propuesta mayor, los resultados obtenidos en las iteraciones hasta llegar a una diferencia aceptada se resumen en la Tabla No. 34, en el Apéndice, datos obtenidos en la misma forma que el ejemplo presentado anteriormente y a través de los cuales se calculó la temperatura del CO_2 a la salida del compresor.

b. Potencia requerida. Con ΔH se tiene el trabajo requerido para comprimir el CO_2 desde 70 bar hasta 100 bar es de 660.4427 J/mol y por lo tanto:

$$Pot = 660.4427 \frac{J}{mol} * \frac{1 mol}{44g} * \frac{1000g}{1kg} * \frac{10kg}{1h} * \frac{1h}{3600s} = 41.7 J/s = 0.0417 kW = 5.6 * 10^{-2} hp$$

3. Extractor

a. Solubilidad del aceite esencial de cardamomo en dióxido de carbono supercrítico. Para un problema típico entre una fase sólida y vapor a presiones elevadas, la presión de saturación P^{sat}_i sólido vapor es muy pequeña y el vapor saturado es, para fines prácticos, n gas ideal. Por lo tanto ϕ^{sat}_i (coeficiente de fugacidad del soluto saturado) para el vapor de soluto puro a esta presión es cercano a la unidad. Además, excepto para valores muy bajos de la presión del sistema (P), la solubilidad del sólido y_i es pequeña y ϕ_i puede ser aproximado por $\hat{\phi}_i^\infty$ que es el coeficiente de fugacidad de la fase de vapor del soluto a dilución infinita. finalmente, dado que P^{sat}_i es muy pequeña, la diferencia de presiones $P - P^{sat}_i$, en el factor de Poynting (F_i el cual se define por la Ecuación No. 75), es aproximadamente igual a P a cualquier presión donde este factor sea importante. Con estas aproximaciones razonables se tiene que

$$F_i \equiv \frac{\phi^{sat}_i}{\hat{\phi}_i} e^{\frac{V_i^s(P-P^{sat}_i)}{RT}} \quad \text{Ecuación No. 75}$$

$$F_i = \frac{1}{\hat{\phi}_i} e^{\frac{V_i^s P}{RT}} \quad \text{Ecuación No. 76}$$

(Smith & Van Ness, 1997)

en esta ecuación P^{sat}_i y V_i^s son propiedades de especie pura y corresponden al soluto en saturación. La magnitud de $\hat{\phi}_i^\infty$, por otro lado, se debe calcular a partir de una ecuación de estado PVT, adecuada para mezclas de vapor a presiones elevadas, y que por lo general las ecuaciones que mejor representan estos fenómenos son las ecuaciones cúbicas de estado como la de Soave-Redlich-Kwong, ecuación para la cual el coeficiente de fugacidad $\hat{\phi}_i$ en forma general está dada por la siguiente expresión

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln \left[\frac{(V - b)Z}{V} \right] + \frac{a_i}{\varepsilon - \sigma} \left(\frac{2 \sum y_p a_{pi}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{V + \sigma b}{V + \varepsilon b} \right)$$

Ecuación No. 77

(Smith & Van Ness, 1997)

Ecuación en la que todas las cantidades sin subíndices son para la mezcla, evaluadas conforme a T , P y composición de la mezcla.

Para la especie 1 a dilución infinita en un sistema binario, la mezcla es la especie pura 2. En este caso, la Ecuación No. 77 se convierte en la expresión para calcular ϕ_1^∞ :

$$\ln \phi_1^\infty = \frac{b_1}{b_2} (Z_2 - 1) - \ln \left[\frac{(V_2 - b_2)Z_2}{V_2} \right] + \frac{a_2 b_2 RT}{\varepsilon - \sigma} \left(2(1 - I_{12}) \left(\frac{a_1}{a_2} - \frac{b_1}{b_2} \right) \ln \left(\frac{V_2 + \sigma b_2}{V_2 - \varepsilon b_2} \right) \right)$$

Ecuación No. 78

(Smith & Van Ness, 1997)

en donde I_{12} es el parámetro de interacción binaria entre el solvente y el soluto (el cual para fines de cálculo y a menos que se cuente con su valor se considera como cero), Z es el factor de compresibilidad, V es el volumen molar, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura de la mezcla, el subíndice 2 indica propiedades del solvente y el subíndice 1 refiere al soluto, ε y σ son constantes propias de la ecuación cúbica de estado que se utilice para la ecuación Soave-Redlich-Kwong, $\varepsilon=0$ y $\sigma=1$, y las constante a y b vienen dadas por

$$a = 0.42747 \alpha R^2 \frac{T_c^2}{P_c} \quad \text{Ecuación No. 79}$$

$$\alpha = \left(1 + m(1 - T_r^{0.5}) \right)^2 \quad \text{Ecuación No. 80}$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad \text{Ecuación No. 81}$$

$$\omega = -1.000 - \log_{10} \left(\frac{P^S}{P_c} \right)_{T_r=0.7} \quad \text{Ecuación No. 82}$$

$$b = 0.08664 R \frac{T_c}{P_c} \quad \text{Ecuación No. 83}$$

(Mukhopadhyay, 2000)

donde T_c es la temperatura crítica, P_c es la presión crítica, ω es el factor acéntrico de Pitzer, P^S es la presión de saturación, T_r es la temperatura reducida y R es la constante universal de los gases.

Ahora, procediendo a ilustrar el procedimiento para calcular la solubilidad del aceite esencial de cardamomo (1) en dióxido de carbono (2), a 35 °C y una presión de 100 bar.

ϕ_1^∞ :

Este coeficiente se calcula por medio de la Ecuación No. 78 y la evaluación de los parámetros a_1 , a_2 , b_1 y b_2 , para los cuales se requieren información de T_c , P_c y ω datos que se presentan en la Tabla No. 36, extraídos de Smith & Van Ness, 1997, e Hiroka, 2000. La única suposición realizada es la consideración del

aceite esencial de cardamomo como Terpinen 4-ol ya que es el constituyente mayoritario (Tabla No. 11), por lo que los datos críticos empleados son los de este compuesto, para lo cual se presenta a continuación el cálculo para los parámetros del aceite ya que ω también se debe calcular pues no se cuenta con datos, y para el cual $T_c=645.4326$ K, $P_c=28.0162$ bar, $T=308.15$ K, $R=83.14$ bar $\text{cm}^3/\text{mol K}$, las constante para determinar P^s por medio de la Ecuación de Antoine para el Terpinen 4-ol de acuerdo con son $A=6.893$ $B=1448.5006$ $C=184.12332$. (Hiroka, 2000)

$$a_1 = 0.42747(1.8065)(83.14)^2 \frac{645.4326^2}{28.0162} = 7.936996942 * 10^7 \text{ barcm}^3 / \text{mol}^2$$

$$\alpha = \left(1 + m(1 - T_r^{0.5})\right)^2 = \left(1 + 1.1133\left(1 - \left(\frac{308.15}{645.4326}\right)^{0.5}\right)\right)^2 = 1.8065$$

$$m = 0.480 + 1.574(0.4223) - 0.176(0.4223)^2 = 1.1133$$

$$\omega = -1.000 - \log_{10}\left(\frac{1.059451}{128.01620}\right) = 0.4223$$

$$\log_{10}(P^{sat}) = A - \frac{B}{C+T} = 6.893 - \frac{1448.5006}{184.12332 + 178.65282} = 2.09002$$

$$\Rightarrow P^{sat} = 794.654 \text{ mmHg}$$

$$b_1 = 0.08664(83.14) \frac{645.4326}{28.0162} = 165.95 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

en igual forma se determinó que $a_2 = 3.6635822 * 10^6$ bar cm^3/mol^2 y $b_2 = 29.6794$ cm^3/mol . Por otro lado de acuerdo con Moyer, $V_2 = 54.55$ cm^3/mol y $Z_2 = 0.224624$, considerando $I_{12} = 0$.

Luego sustituyendo estos valores en la Ecuación No. 78 se tiene

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_1^c &= \frac{165.95}{29.6794} (0.224624 - 1) - \ln \left[\frac{0.224624(54.55 - 29.6794)}{54.55} \right] + \\ &+ \frac{3.6635822 * 10^6}{0 - 1} \frac{29.6794(83.14)(308.15)}{0 - 1} \left(2(1 - 0) \left(\frac{7.936996942 * 10^7}{3.6635822 * 10^6} \right) - \frac{165.95}{29.6794} \right) \ln \left(\frac{54.55 + 29.6794}{54.55 - 0 * 29.6794} \right) \\ \ln \hat{\phi}_1^s &= -4.335453 + 2.278759 + [(-4.8181313)(3.717625)(0.434426)] \\ \ln \hat{\phi}_1^x &= -9.83814 \\ \hat{\phi}_1^s &= 5.33765 * 10^{-5} \end{aligned}$$

Por último, considerando al sólido como celulosa y a la presión de saturación del linalol como la P^{sat} del soluto y representativa del aceite esencial, se tienen de Hiroka y Mukhopadhyay, que:

$$I_1^s = 9.5775 * 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol} * (100^3 \text{ cm}^3/\text{l m}^3) = 95.775 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$P_1^s = 6.068 * 10^{-5} \text{ bar}$$

Se procede a calcular el factor de Poynting por la Ecuación No. 76, se llega a que

$$F_1 = \frac{1}{5.33765 * 10^{-5}} e^{83.14 * 308.15} = 18734.84 e^{0.37384} = 27227.29$$

Para que finalmente y por la Ecuación No. 1, la solubilidad del aceite esencial en el solvente presentada como fracción molar será:

$$y_1 = \frac{6.068 * 10^{-5}}{100} (27227.29) = 0.01652 \approx 0.017$$

esta relación es molar, por lo que para obtener una relación útil para fines de requerimientos de solvente, se puede convertir esta relación molar a una relación en peso, para lo cual se toma como base de cálculo 1 mol de solución:

$$0.017 = \frac{x}{1} \Rightarrow x = 0.017 \text{ mol Aceite} * \frac{153 \text{ g}}{1 \text{ mol Aceite}} = 2.601 \text{ g Aceite}$$

$$CO_2 = 1 - 0.017 = 0.983 \text{ mol } CO_2 * \frac{44 \text{ g}}{1 \text{ mol } CO_2} = 43.252 \text{ g } CO_2$$

finalmente

$$y_{\text{peso}} = \frac{2.601 \text{ g Aceite}}{43.252 \text{ g } CO_2} = 0.06014 \frac{\text{g Aceite}}{\text{g } CO_2}$$

ó

una relación de

$$\frac{1 \text{ g } CO_2}{0.06014 \text{ g Aceite}} = 16.63 \text{ g } CO_2 / \text{g Aceite}$$

Todos los resultados obtenidos en estas secciones se recopilan en la Tabla No. 37.

b. Requerimiento de solvente. Para un tratamiento de 75 kg de semillas de cardamomo al día (teniendo un día laboral de 8 h), con un contenido promedio de 6% (p/p) de aceite extraíble, y de acuerdo a la relación determinada en la sección final del inciso anterior se sigue que

$$CO_{2 \text{ requerido}} = 75 \frac{\text{kg}}{\text{día}} * \frac{6 \text{ kg Aceite}}{100 \text{ kg semilla}} * \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} * \frac{16.63 \text{ g } CO_2}{1 \text{ g Aceite}} = 74.835 \frac{\text{kg } CO_2}{\text{día}} = 9.3544 \frac{\text{kg } CO_2}{\text{h}}$$

c. Tanque de extracción. Para 75kg tratados en 8h de trabajo se tiene una razón de 9.375 kg semilla/h, pero para efectos de diseño se supone aproximar esta cifra a 10 kg semilla por hora y por la relación determinada en el inciso a. se tiene que:

$$10 \frac{\text{kgsemilla}}{\text{h}} * \frac{6\text{kgAceite}}{100\text{kgsemilla}} * \frac{1000\text{g}}{1\text{kg}} * \frac{16.63\text{gCO}_2}{1\text{gAceite}} = 9.978\text{kgCO}_2/\text{h}$$

Si se trabaja en un sistema por lotes de dos extractores, con un tiempo de residencia de 30 minutos en cada uno, y considerando a la semilla de cardamomo como celulosa con una densidad de 1660kg/m³, el volumen del extractor será el volumen que ocupen las semillas más el volumen acumulado de dióxido de carbono en 30 minutos.

El volumen de las semillas será:

$$\frac{10 \frac{\text{kgsemilla}}{\text{h}}}{2} * \frac{1000\text{g}}{1\text{kg}} * \frac{1\text{mL}}{1.66\text{g}} * \frac{1\text{cm}^3}{1\text{mL}} * \frac{1\text{m}^3}{100^3\text{cm}^3} = 3.012 * 10^{-3} \text{m}^3$$

El volumen de dióxido de carbono acumulado en 30 minutos será:

a 100 bar y 35 °C $\rho_{\text{CO}_2} = 651 \text{ kg/m}^3$ por lo tanto para un flujo de 0.002778 kg/s (10 kg/h):

$$0.002778 \frac{\text{kg}}{\text{s}} * \frac{60\text{s}}{1\text{min}} * \frac{30\text{min}}{1} * \frac{1\text{m}^3}{651\text{kg}} = 7.68 * 10^{-3} \text{m}^3$$

y el Volumen del tanque será

$$V_{\text{Tanque}} = (7.68 * 10^{-3} + 3.012 * 10^{-3}) \text{m}^3 = 10.692 * 10^{-3} \text{m}^3$$

El tanque posee una configuración geométrica sencilla, con un cuerpo cilíndrico y tapas de media esfera, el volumen que aporta cada sección está dado por las siguientes relaciones:

$$V_{1/2 \text{ esfera}} = \frac{2}{3} * (\pi r^3)$$

$$V_{\text{cilindro}} = \pi r^2 L$$

(Perry, 2000)

donde r es el radio del tanque, L es el largo de la sección cilíndrica. Se deja un volumen de holgura igual a un $V_{1/2 \text{ esfera}}$.

Para un radio de 0.1m

$$V_{1/2 \text{ esfera}} = 2/3 * (\pi(0.1\text{m})^3) = 2.094 * 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_{\text{cilindro}} = V_{\text{tanque}} - V_{1/2 \text{ esfera}} = 10.692 * 10^{-3} - 2.094 * 10^{-3} = 8.698 * 10^{-3} \text{ m}^3$$

el largo de la sección cilíndrica será

$$L = V_{\text{cilindro}} / \pi r^2 = 8.598 * 10^{-3} / \pi(0.1)^2 = 0.28 \text{ m}$$

con lo que la capacidad del tanque será de

$$V = 10.692 * 10^{-3} - 2.094 * 10^{-3} = 12.786 * 10^{-3} \text{ m}^3 * (1000 \text{ L/m}^3) = 12.786 \text{ L}$$

4. **Expansor (separador).** Cuando un fluido fluye a través de un estrechamiento, como un orificio y sin ningún cambio aparente en su energía cinética, el resultado principal se una caída de presión del fluido. Este proceso no produce trabajo de eje y si se considera en ausencia de transferencia de calor se tiene que

$$\Delta H + \frac{\Delta v^2}{2} + g\Delta z = Q + W$$

y Ecuación No. 84

$$\Delta H = 0$$

(McCabe, 1991)

donde ΔH es cambio de entalpía, Δv es el cambio en la energía cinética, Δz es el cambio en la energía potencial, Q es el calor involucrado en el proceso, W es el trabajo involucrado en el proceso.

a. **Temperatura luego de la expansión.** Con base en la Ecuación No. 75, la Ecuación No. 34, se puede llegar a la siguiente expresión

$$\Delta H = C_{p_{gH}} * (T_2 - T_1) + H_2^R - H_1^R = 0$$

despejando para T_2 se obtiene que

$$T_2 = \frac{H_1^R - H_2^R}{C_{p_{gH}}} + T_1 \quad \text{Ecuación No. 85}$$

Dado que el calor específico del gas ideal depende de T_2 , para el cálculo de la temperatura de salida se deberá determinar mediante un proceso iterativo, en el cual se propone una temperatura final (temperatura por debajo de la inicial) y con esta se calcula el calor específico para obtener una temperatura final por medio de la Ecuación No. 85 y se compara con la temperatura propuesta, si esta diferencia es menor a 0.01 se toma por válida la temperatura calculada a través de la Ecuación No. 85.

Para las condiciones del extracto a la salida del extractor se tiene que se debe expandir este flujo desde 100 bar y 35 °C hasta 70 bar. Se considera como CO₂ puro ya que es el componente mayoritario, y por lo tanto proponiendo una temperatura inicial de 295.15 K se tienen las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned} T_{2\text{ propuesta}} &= 295.15\text{K} \\ H_1^R &= -10595.97\text{ J/mol} \\ H_2^R &= -10437.68\text{ J/mol} \\ \langle C_{p_{gi}} \rangle &= 37.4139\text{ J/mol K} \end{aligned}$$

Sustituyendo en la Ecuación No. 75

$$T_2 = \frac{H_1^R - H_2^R}{\langle C_{p_{gi}} \rangle_H} + T_1 = \frac{-10595.97 - (-10437.68)}{37.4139} + 295.15 = 303.9197\text{K}$$

dado que la diferencia entre la temperatura calculada y la propuesta es de: $303.9197 - 295.15 = 8.76975 > 0.01$, por lo que se debe de proceder a recalcular T_2 con una temperatura propuesta mayor. Los resultados obtenidos hasta llegar a la convergencia deseada se presentan en la Tabla No. 35.

b. **Diámetro de orificio.** Para determinar el diámetro del orificio para efectuar el estrangulamiento que sirve como separador del aceite esencial se extrapoló la siguiente tabla tomada de Branan:

Tabla No. 24: Relación $D_{\text{orificio}}/D_{\text{tubería}}$ y su respectivo porcentaje de pérdida permanente de presión

$D_{\text{orificio}}/D_{\text{tubería}}$	% Pérdida permanente de presión
0.2	95
0.4	82
0.6	63
0.8	40
0.935	30

Por lo que para bajar la presión desde 100 bar hasta 70 bar, es decir una pérdida total del 30%, se debe emplear una razón de diámetros de 0.935, es decir que si la tubería empleada tiene un diámetro nominal de ½" cédula 80 para un diámetro interno de 0.01387 m, el diámetro del orificio será:

$$\frac{D_{\text{orificio}}}{D_{\text{tubería}}} = 0.935$$

$$\therefore D_{\text{orificio}} = 0.935 D_{\text{tubería}}$$

y

$$D_{\text{orificio}} = 0.935(0.01387\text{m}) = 0.01297\text{m}$$

5. Tanques de almacenamiento.

a. Aceite esencial recuperado. Para 75kg tratados en 8h de trabajo se tiene una razón de 9.375 kg semilla/h, pero para efectos de diseño se supone aproximar esta cifra a 10 kg semilla por hora y por lo tanto se obtiene un estimado de 0.6 kg de aceite esencial de cardamomo por hora, que de acuerdo a la Tabla No. 13, el aceite esencial extraído a partir de semilla cultivada en Guatemala tiene una gravedad específica (20°C/20°C) de 0.928, lo proporciona una densidad de 925.984 kg/m³ y en 8 h de trabajo se tiene el siguiente volumen de aceite esencial de cardamomo

$$10 \frac{\text{kgsemilla}}{\text{h}} * \frac{6\text{kgAceite}}{100\text{kgsemilla}} * \frac{1\text{m}^3}{925.984\text{kg}} * \frac{8\text{h}}{1} = 5.184 * 10^{-3} \text{m}^3$$

siendo el volumen calculado en el recuadro anterior, el Volumen del tanque

$$V_{\text{Tanque}} = 5.184 * 10^{-3} \text{m}^3$$

El tanque a diseñar tiene una configuración geométrica sencilla, con un cuerpo cilíndrico y tapas de media esfera, el volumen que aporta cada sección está dado por las siguientes relaciones:

$$V_{\text{media esfera}} = \frac{2}{3} * (\pi r^3)$$

$$V_{\text{cilindro}} = \pi r^2 L$$

(Perry, 2000)

donde r es el radio del tanque, L es el largo de la sección cilíndrica. Se deja un volumen de holgura igual a un $V_{\text{media esfera}}$ (tapa superior)

Para un radio de 0.075m

$$V_{1/2 \text{ esfera}} = 2/3 * (\pi(0.075\text{m})^3) = 8.84 * 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$V_{\text{cilindro}} = V_{\text{tanque}} - V_{1/2 \text{ esfera}} = 5.184 * 10^{-3} - 8.84 * 10^{-4} = 4.3 * 10^{-3} \text{ m}^3$$

el largo de la sección cilíndrica será

$$L = V_{\text{cilindro}} / \pi r^2 = 4.3 * 10^{-3} / \pi(0.075)^2 = 0.243 \text{ m} \approx 0.25 \text{ m}$$

con lo que la capacidad del tanque será de

$$V = 4.3 * 10^{-3} - 8.84 * 10^{-4} + 8.84 * 10^{-4} = 6.068 * 10^{-3} \text{ m}^3 * (1000 \text{ L/m}^3) = 6.068 \text{ L}$$

b. Dióxido de carbono fresco. Para un tratamiento de 75 kg de semillas de cardamomo al día (teniendo un día laboral de 8 h), con un contenido promedio de 6% (v/p) de aceite extraíble, y de acuerdo a la relación determinada en la sección final del cálculo para el extractor, se tiene que

$$CO_{2 \text{ requerida}} = 75 \frac{\text{kg}}{\text{día}} * \frac{6 \text{ kg Aceite}}{100 \text{ kg semilla}} * \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} * \frac{16.63 \text{ g } CO_2}{1 \text{ g Aceite}} = 74.835 \frac{\text{kg } CO_2}{\text{día}} = 9.3544 \frac{\text{kg } CO_2}{\text{h}}$$

Cantidad que para fines de cálculo se aproxima al entero superior, lo que da una razón de 10 kg por hora, o para 8 horas de trabajo, se requiere de 80 kg de dióxido de carbono, a una presión de 70 bar y 20°C se tiene una densidad de 761 kg/m³ y el volumen requerido será

$$10 \frac{\text{kg}}{\text{h}} * \frac{1 \text{ m}^3}{761 \text{ kg}} * \frac{8 \text{ h}}{1} = 0.1051 * 10^{-3} \text{ m}^3$$

Para reducir el largo de la sección cilíndrica se divide el volumen anterior entre dos para diseñar dos tanques con las siguientes dimensiones

Volumen por tanque

$$V_{\text{Tanque}} = (0.1051 / 2) \text{ m}^3 = 0.05256 \text{ m}^3$$

El tanque posee una configuración geométrica sencilla, con un cuerpo cilíndrico y tapas de media esfera, el volumen que aporta cada sección está dado por las siguientes relaciones:

$$V_{1/2 \text{ esfera}} = 2/3 * (\pi r^3)$$

$$V_{\text{cilindro}} = \pi r^2 L$$

(Perry, 2000)

donde r es el radio del tanque, L es el largo de la sección cilíndrica. Se deja un volumen de holgura igual a un $V_{1/2 \text{ esfera}}$ (tapa superior)

Para un radio de 0.2 m

$$V_{1/2 \text{ esfera}} = 2/3 * (\pi (0.2 \text{ m})^3) = 1.6755 * 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$V_{\text{cilindro}} = V_{\text{tanque}} - V_{1/2 \text{ esfera}} = 5.2562 * 10^{-2} - 1.6755 * 10^{-2} = 3.5807 * 10^{-2} \text{ m}^3$$

el largo de la sección cilíndrica será

$$L = V_{\text{cilindro}} / \pi r^2 = 3.5807 * 10^{-2} / \pi (0.2)^2 = 0.29 \text{ m} \approx 0.3 \text{ m}$$

la capacidad de cada tanque será de

$$V = 3.5807 * 10^{-2} + 1.6755 * 10^{-2} - 1.6755 * 10^{-2} = 6.9317 * 10^{-2} \text{ m}^3 * (1000 \text{ L/m}^3) \\ = 69.317 \text{ L}$$

La recopilación de las distintas características de los diferentes tanques diseñados pueden observarse en la Tabla No. 38.

6. Sistema de reutilización de dióxido de carbono. Para el diseño de este sistema se considera que luego de la expansión se ventila un 50 % del solvente, es decir, se usa 50 % CO₂ fresco, el cual se obtiene de cilindros de uso comercial y para luego converger en reservorios a 70 bar y 23.5 °C (tanques del numeral cinco) y el cual es llevado a la línea principal por medio de un ventilador de 0.01 W de potencia (cálculo que se despliega en el numeral siete)

7. Equipo auxiliar. El equipo auxiliar requerido en el presente equipo, consiste en ventiladores para hacer circular el dióxido de carbono a través del sistema. Será necesario incorporar tres ventiladores, de los cuales dos trabajan la movilización del CO₂ a 70 bar y 23.5 °C, y el ventilador restante impulsa CO₂ a

100 bar y 35 °C. Para determinar la potencia requerida se estima la carga cinética que conlleva llevar desde el reposo hasta conseguir un flujo másico de 10 kg/h.

Por ejemplo para el ventilador que transporta CO₂ a 100 bar y 35°C:

La densidad del dióxido de carbono a estas condiciones es de 651 kg/m³, y el flujo requerido de dióxido de carbono es de 0.002778 kg/s y para una tubería de SS316 con diámetro nominal de ½" cédula 80 se tiene que:

$$v = 0.002778 \frac{\text{kg}}{\text{s}} * \frac{1\text{m}^3}{651\text{kg}} * \frac{1}{\frac{\pi}{4} (0.021336\text{m})^2} = 0.0119\text{m/s}$$

y

$$\Delta K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}(0.002778\text{kg/s})(0.0119\text{m/s})^2 = 2.0 * 10^{-7} \frac{\text{kgm}^2}{\text{s}^2} = 2.0 * 10^{-7} \frac{\text{J}}{\text{s}}$$

Para obtener requerimientos energéticos, se calcula la potencia requerida para el ventilador, hasta un orden de magnitud de 1*10⁻², lo cual implica un sobredimensionamiento, pero adecuado en el momento de conseguir equipo comercial.

En igual forma se calcularon los requerimientos de los ventiladores restantes, resultados que se presentan en la Tabla No. 21.

B. Datos calculados

Tabla No. 25: Resultados obtenidos en la primera iteración para el intercambiador de calor con $\Delta T_{ML}=14.95$ K, para t_w propuesta de 313.15K

		Tubo interno CO ₂	Ánulo Agua
D _{eq}	m	---	0.04484642
D _I	m	0.0076708	0.0158
D _E	m	0.013716	0.021336
ρ _b	kg/m ³	586	991.237
ρ _w	kg/m ³	197	992.215
C _{p,b}	J/kg K	3000	4179
C _p	J/kg K	12652.63391	5168.56
k	W/m K	7.90*10 ⁻²	6.34*10 ⁻¹
G _a	kg/m ² s	60.11198106	356.8553103
μ	Ns/m ²	6.50*10 ⁻⁵	6.75*10 ⁻⁴
m	kg/s	0.002778	0.01724
a _a	m ²	4.62137*10 ⁻⁵	4.83109*10 ⁻⁵
H _w	J/kg	304686.59	167978.19
H _b	J/kg	146528.6661	180899.59

		Tubo interno CO ₂	Anulo Agua
h_i	W/m ² K	439.0135285	---
h_{io}	W/m ² K	245.5223808	---
h_o	W/m ² K	---	3479.527685
t_{wi}	K	314.6613326	314.6613326
Δt_w	K	1.51133256	1.51133256
N_{Re}		7093.953605	2370.9158
q	J/s	360.85	360.85
$1/U$	(W/m ² K) ⁻¹	0.002710641	---
U	W/m ² K	368.9164698	---
$\Delta T_{Ml.}$	K	14.95	---
A_{TC}	m ²	0.06542707	---
L	m	2.714981912	---

Tabla No. 26: Resultados obtenidos en la segunda iteración para el intercambiador de calor con $\Delta T_{Ml.}=14.95$ K, para t_w propuesta de 315.15K

		Tubo interno CO ₂	Anulo Agua
D_{eq}	m	---	0.04484642
D_i	m	0.0076708	0.0158
D_E	m	0.013716	0.021336
ρ_b	kg/m ³	586	991.237
ρ_w	kg/m ³	191	991.436
$C_{p,b}$	J/kg K	3000	4179
C_p	J/kg K	11549.05682	19.18
k	W/m K	$7.90 \cdot 10^{-2}$	$6.34 \cdot 10^{-1}$
G_a	kg/m ² s	60.11198106	356.8553103
μ	Ns/m ²	$6.50 \cdot 10^{-5}$	$6.75 \cdot 10^{-4}$
m	kg/s	0.002778	0.01724
a_a	m ²	$4.62137 \cdot 10^{-5}$	$4.83109 \cdot 10^{-5}$
H_w	J/kg	313989.99	180890
H_b	J/kg	146528.6661	180899.59
h_i	W/m ² K	416.7808004	---
h_{io}	W/m ² K	233.0885217	---
h_o	W/m ² K	---	370.8013962
t_{wi}	K	309.8603226	309.8603226
Δt_w	K	-5.289677426	-5.289677426
N_{Re}		7093.953605	2370.9158
q	J/s	360.85	360.85
$1/U$	(W/m ² K) ⁻¹	0.00400193	---
U	W/m ² K	249.879439	---
$\Delta T_{Ml.}$	K	14.95	---
A_{TC}	m ²	0.096595077	---
L	m	4.008339168	---

Tabla No. 27: Resultados obtenidos en la tercera iteración para el intercambiador de calor con $\Delta T_{ML}=14.95$ K, para t_w propuesta de 314.65K

		Tubo interno CO ₂	Anulo Agua
D _{eq}	m	---	0.04484642
D _i	m	0.0076708	0.0158
D _E	m	0.013716	0.021336
ρ_b	kg/m ³	586	991.237
ρ_w	kg/m ³	193	992.023
C _{p,b}	J/kg K	3000	4179
C _p	J/kg K	11676.53242	4366.914
k	W/m K	7.90*10 ⁻²	6.34*10 ⁻¹
G _a	kg/m ² s	60.11198106	356.8553103
μ	Ns/m ²	6.50*10 ⁻⁵	6.75*10 ⁻⁴
m	kg/s	0.002778	0.01724
a _a	m ²	4.62137*10 ⁻⁵	4.83109*10 ⁻⁵
H _w	J/kg	310000.12	176532.676
H _b	J/kg	146528.6661	180899.59
h _i	W/m ² K	420.8008649	---
h _{io}	W/m ² K	235.33678	---
h _o	W/m ² K	---	3252.372675
t _{wi}	K	314.6378596	314.6378596
Δt_w	K	-0.012140416	-0.012140416
N _{Re}		7093.953605	2370.9158
q	J/s	360.85	360.85
1/U	(W/m ² K) ⁻¹	0.002818973	---
U	W/m ² K	354.7391672	---
ΔT_{ML}	K	14.95	---
A _{TC}	m ²	0.068041891	---
L	m	2.8235	---
ΔP	bar	3.95*10 ⁻⁴	6.088*10 ⁻³

Tabla No. 28: Resultados obtenidos en la primera iteración para el intercambiador de calor con $\Delta T_{ML}=23.1682$ K, para t_w propuesta de 316.15K

		Tubo interno CO ₂	Anulo Agua
D _{eq}	m	---	0.04484642
D _i	m	0.0076708	0.0158
D _E	m	0.013716	0.021336
ρ_b	kg/m ³	410	997.656
ρ_w	kg/m ³	564.57	989.792
C _{p,b}	J/kg K	4000	4179
C _p	J/kg K	4139.57867	4141.673061
k	W/m K	3.5*10 ⁻²	6.07*10 ⁻⁵
G _a	kg/m ² s	60.1119811	461.786089
μ	Ns/m ²	2.75*10 ⁻⁵	1*10 ⁻³
m	kg/s	0.002778	0.0223
a _a	m ²	4.6214*10 ⁻⁵	4.83109*10 ⁻⁵
H _w	J/kg	220955.925	206742.39
H _b	J/kg	237236.888	105271.4

		Tubo interno CO ₂	Ánulo Agua
h_i	W/m ² K	512.661625	---
h_{io}	W/m ² K	286.710761	---
h_o	W/m ² K	---	3176.98147
t_{wi}	K	318.0605328	318.0605328
Δt_w	K	1.910532774	1.910532774
N_{Re}		16767.5267	1781.84843
q	J/s	401.8315	401.8315
$1/U$	(W/m ² K) ⁻¹	0.0023967	---
U	W/m ² K	417.240661	---
ΔT_{ML}	K	23.1682	---
A_{TC}	m ²	0.04156857	---
L	m	1.724942	---

Tabla No. 29: Resultados obtenidos en la segunda iteración para el intercambiador de calor con $\Delta T_{ML}=23.1682$ K, para t_w propuesta de 317.15K

		Tubo interno CO ₂	Ánulo Agua
D_{eq}	m	---	0.04484642
D_i	m	0.0076708	0.0158
D_E	m	0.013716	0.021336
ρ_b	kg/m ³	410	997.656
ρ_w	kg/m ³	470	990.628
$C_{p,b}$	J/kg K	4000	4179
C_p	J/kg K	4757.96386	4729.19674
k	W/m K	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$6.07 \cdot 10^{-5}$
G_a	kg/m ² s	60.1119811	461.786089
μ	Ns/m ²	$2.75 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$
m	kg/s	0.002778	0.0223
a_p	m ²	$4.6214 \cdot 10^{-5}$	$4.83109 \cdot 10^{-5}$
H_w	J/kg	223281.78	206949.13
H_b	J/kg	237236.888	105271.4
h_i	W/m ² K	494.5461669	---
h_{io}	W/m ² K	276.579523	---
h_o	W/m ² K	---	3151.926013
t_{wi}	K	318.111976	318.111976
Δt_w	K	0.96197577	0.96197577
N_{Re}		16767.5267	1781.84843
q	J/s	401.8315	401.8315
$1/U$	(W/m ² K) ⁻¹	0.00246936	---
U	W/m ² K	404.962464	---
ΔT_{ML}	K	23.1682	---
A_{TC}	m ²	0.0428289	---
L	m	1.77724124	---

Tabla No. 30: Resultados obtenidos en la tercera iteración para el intercambiador de calor con $\Delta T_{ML}=23.1682$ K. para t_w propuesta de 318.15K

		Tubo interno CO ₂	Anulo Agua
D_{eq}	m	---	0.04484642
D_i	m	0.0076708	0.0158
D_E	m	0.013716	0.021336
ρ_b	kg/m ³	410	997.656
ρ_w	kg/m ³	457	990.213
$C_{p,b}$	J/kg K	4000	4179
C_p	J/kg K	3609.70409	4705.07867
k	W/m K	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$6.07 \cdot 10^{-5}$
G_a	kg/m ² s	60.1119811	461.786089
μ	Ns/m ²	$2.75 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$
m	kg/s	0.002778	0.0223
a_a	m ²	$4.6214 \cdot 10^{-5}$	$4.83109 \cdot 10^{-5}$
H_w	J/kg	230259.33	211135.67
H_b	J/kg	237236.888	105271.4
h_i	W/m ² K	436.6527465	---
h_{io}	W/m ² K	244.2020916	---
h_o	W/m ² K	---	3144.180094
t_{wi}	K	318.3221037	318.3221037
Δt_w	K	0.172103685	0.172103685
N_{Re}		16767.5267	1781.84843
q	J/s	401.8315	401.8315
1/U	(W/m ² K) ⁻¹	0.00273784	---
U	W/m ² K	365.251764	---
ΔT_{ML}	K	23.1682	---
A_{TC}	m ²	0.04748532	---
L	m	1.97046548	---

Tabla No. 31: Resultados obtenidos en la cuarta iteración para el intercambiador de calor con $\Delta T_{ML}=23.1682$ K. para t_w propuesta de 318.65K

		Tubo interno CO ₂	Anulo Agua
D_{eq}	m	---	0.04484642
D_i	m	0.0076708	0.0158
D_E	m	0.013716	0.021336
ρ_b	kg/m ³	410	997.656
ρ_w	kg/m ³	440	990.003
$C_{p,b}$	J/kg K	4000	4179
C_p	J/kg K	3651.89575	4693.80558
k	W/m K	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$6.07 \cdot 10^{-5}$
G_a	kg/m ² s	60.1119811	461.786089
μ	Ns/m ²	$2.75 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$
m	kg/s	0.002778	0.0223
a_a	m ²	$4.6214 \cdot 10^{-5}$	$4.83109 \cdot 10^{-5}$
H_w	J/kg	232003.721	213228.928
H_b	J/kg	237236.888	105271.4
h_i	W/m ² K	430.4504263	---

		Tubo interno CO ₂	Anulo Agua
h_{i0}	W/m ² K	240.7333865	---
h_o	W/m ² K	---	3140.83152
t_{wi}	K	318.3436163	318.3436163
Δt_w	K	-0.306383687	-0.306383687
N_{Re}		16767.5267	1781.84843
q	J/s	401.8315	401.8315
$1/U$	(W/m ² K) ⁻¹	0.002771	---
U	W/m ² K	360.880453	---
ΔT_{ML}	K	23.1682	---
A_{TC}	m ²	0.0480605	---
L	m	1.99433354	---

Tabla No. 32: Resultados obtenidos en la quinta iteración para el intercambiador de calor con $\Delta T_{ML}=23.1682$ K, para t_w propuesta de 318.35K

		Tubo interno CO ₂	Anulo Agua
D_{eq}	m	---	0.04484642
D_i	m	0.0076708	0.0158
D_E	m	0.013716	0.021336
ρ_b	kg/m ³	410	997.656
ρ_w	kg/m ³	450	990.003
$C_{p,b}$	J/kg K	4000	4179
C_p	J/kg K	3019.7153	4755.83826
k	W/m K	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$6.07 \cdot 10^{-5}$
G_a	kg/m ² s	60.1119811	461.786089
μ	Ns/m ²	$2.75 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$
m	kg/s	0.002778	0.0223
a_a	m ²	$4.6214 \cdot 10^{-5}$	$4.83109 \cdot 10^{-5}$
H_w	J/kg	2320003.721	213228.928
H_b	J/kg	237236.888	105271.4
h_i	W/m ² K	406.5687131	---
h_{i0}	W/m ² K	227.3773173	---
h_o	W/m ² K	---	3157.369665
t_{wi}	K	318.4416631	318.4416631
Δt_w	K	0.091663137	0.091663137
N_{Re}		16767.5267	1781.84843
q	J/s	401.8315	401.8315
$1/U$	(W/m ² K) ⁻¹	0.00290665	---
U	W/m ² K	344.03843	---
ΔT_{ML}	K	23.1682	---
A_{TC}	m ²	0.05041325	---
L	m	2.092	---
ΔP	bar	$1.67 \cdot 10^{-4}$	$9.73 \cdot 10^{-3}$

Tabla No. 33: Resultados obtenidos en las distintas iteraciones para la determinación de la temperatura de salida de compresión isentrópica realizadas en el diseño del compresor

T_2' propuesta K	$\langle Cp \rangle_H$ J/mol K	$\langle Cp \rangle_S$ J/mol K	S_R J/mol K	H_R J/mol	T_2' K	$\Delta T_2'$ K
330.7	38.58160	38.56933	-12.32300	-5263.8973	330.92000	0.22
330.75	38.58326	38.57095	-12.30834	-52590402	330.79107	0.04107
330.77	38.58392	38.57160	-12.30250	-5257.1017	330.74053	-0.02947
330.76	38.58359	38.57127	-12.30540	-5258.0710	330.76563	0.00563

Tabla No. 34: Resultados obtenidos en las distintas iteraciones para la determinación de la temperatura de salida real, calculadas en el diseño del compresor

$T_{2\text{propuesta}}$ K	$\langle Cp \rangle_H$ J/mol K	S_R J/mol K	H_R J/mol	T_2 K	ΔT_2 K
330.76	38.584	-12.30540	-5258.0710	335.029	4.269
331.15	38.5965	-12.1925	-5220.7311	334.0651	2.9151
332.15	38.6296	-11.9156	-5128.9873	331.66495	-0.48505
331.65	38.6131	-12.05185	-5174.1643	332.8465	1.1965
331.85	38.66197	-11.99684	-5155.9312	332.3695	0.5195
332.00	38.6246	-11.95604	-5142.3992	332.016	0.016

Tabla No. 35: Resultados obtenidos en las distintas iteraciones para la determinación de la temperatura de salida en el proceso de estrangulamiento.

Iteración	$T_{2\text{propuesta}}$ K	$\langle Cp \rangle_H$ J/mol K	H_{R1} J/mol	H_{R2} J/mol	T_2 K	ΔT_2 K
1	295.15	37.4139	-10595.97	-10437.68	290.6642	4.4858
2	296.15	37.45392	-10595.97	-10248.635	299.2725	3.1214
3	296.65	37.4739	-10595.97	-10159.880	296.5134	-0.1366
4	296.61	37.4723	-10595.97	-10167.15	296.7069	0.09686
5	296.62	37.4727	-10595.97	-10165.332	296.6585	0.03847

Tabla No. 36: Propiedades críticas y otras constantes determinadas para la determinación del coeficiente de fugacidad a dilución infinita para el cálculo de la solubilidad del aceite esencial de cardamomo en dióxido de carbono supercrítico a 100 bar y 35°C

Compuesto	P_c bar	T_c K	ω	V^{sat} m ³ /mol	$P^{\text{sat}}_{35^\circ\text{C}}$ bar
l Terpinen 4-ol	28.0162	645.4326	0.4223	95.775	$6.068 \cdot 10^{-5}$
CO ₂	73.83	304.2	0.224	---	---

(Smith & Van Ness, 1997), (Hiroka, 2000)

Tabla No. 37: Datos obtenidos durante el cálculo de la solubilidad del aceite esencial de cardamomo en dióxido de carbono supercrítico

	CO ₂	Aceite esencial cardamomo
a bar cm ⁶ /mol ²	3.6635822*10 ⁷	7.936996942*10 ⁷
b cm ³ /mol	29.6794	165.95
ϕ_1^∞	---	5.33765*10 ⁻⁵
F	---	27227.29
y	---	0.017

Tabla No 38: Características de los diferentes tanques diseñados

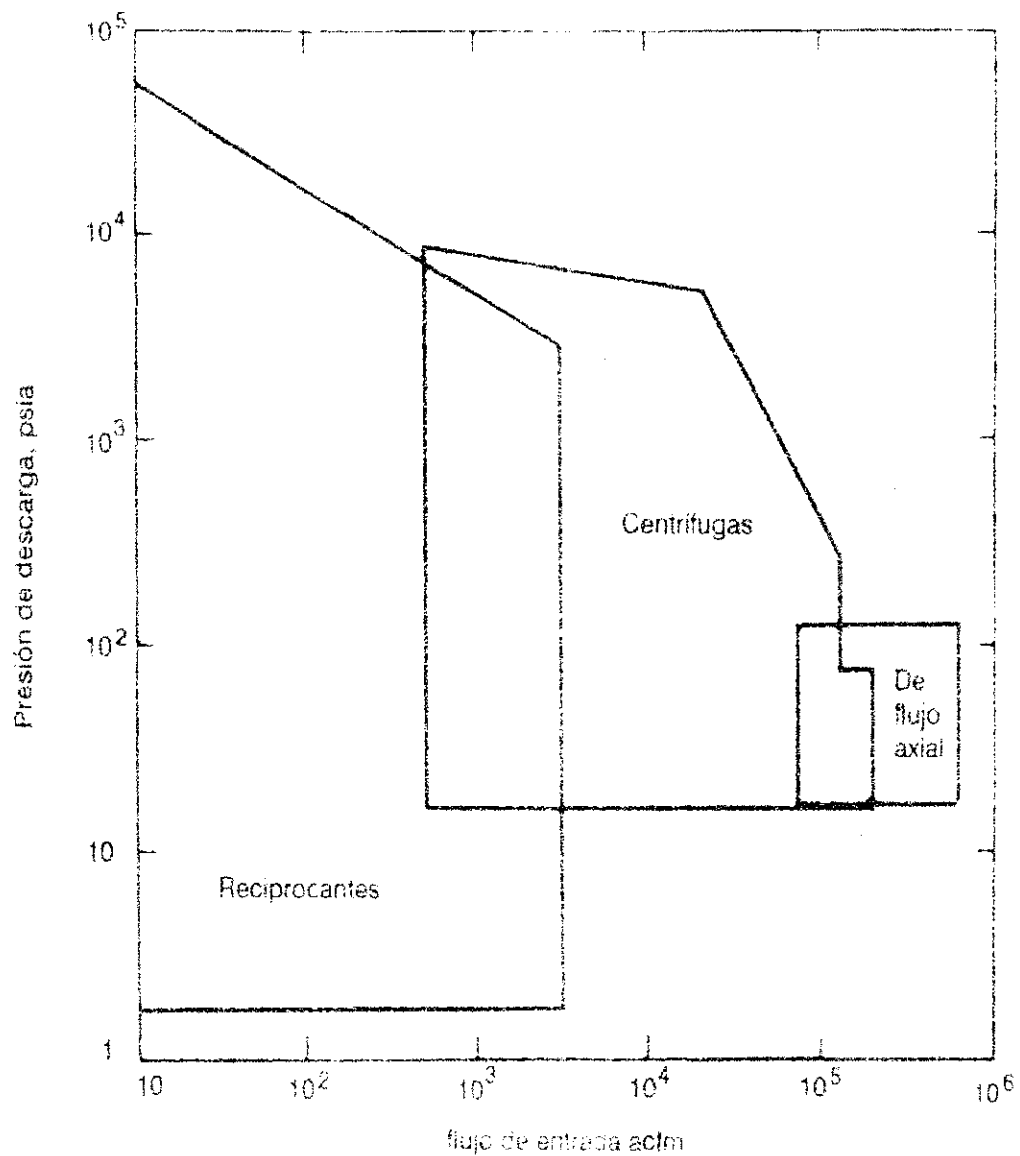
	Tanque aceite esencial	Tanque CO ₂ fresco	Tanque extractor	Tanque separador
V _{total} m ³	4.5*10 ⁻³	4.57*10 ⁻²	10.69*10 ⁻³	4.5*10 ⁻³
V _{cilindro} m ³	3.616*10 ⁻³	2.8911*10 ⁻²	8.598*10 ⁻³	3.616*10 ⁻³
V _{tapas} m ³	8.84*10 ⁻⁴	1.6755*10 ⁻²	2.094*10 ⁻³	8.84*10 ⁻⁴
L _{cilindro} m	0.205	0.230	0.280	0.205
D m	0.075	0.20	0.20	0.075

C. Análisis de error

1. **Propagación de error.** Dado que para el desarrollo de los cálculos involucrados en el diseño de este equipo no intervinieron datos experimentales, y ya que en su totalidad los valores empleados fueron extraídos de tablas o gráficos provenientes de las distintas bibliografías utilizadas, no procede realizar una cuantificación de la propagación del error a través de los cálculos ya que dichas fuentes por ser teóricas se considera para fines de cálculo, que no poseen incertidumbre asociada.

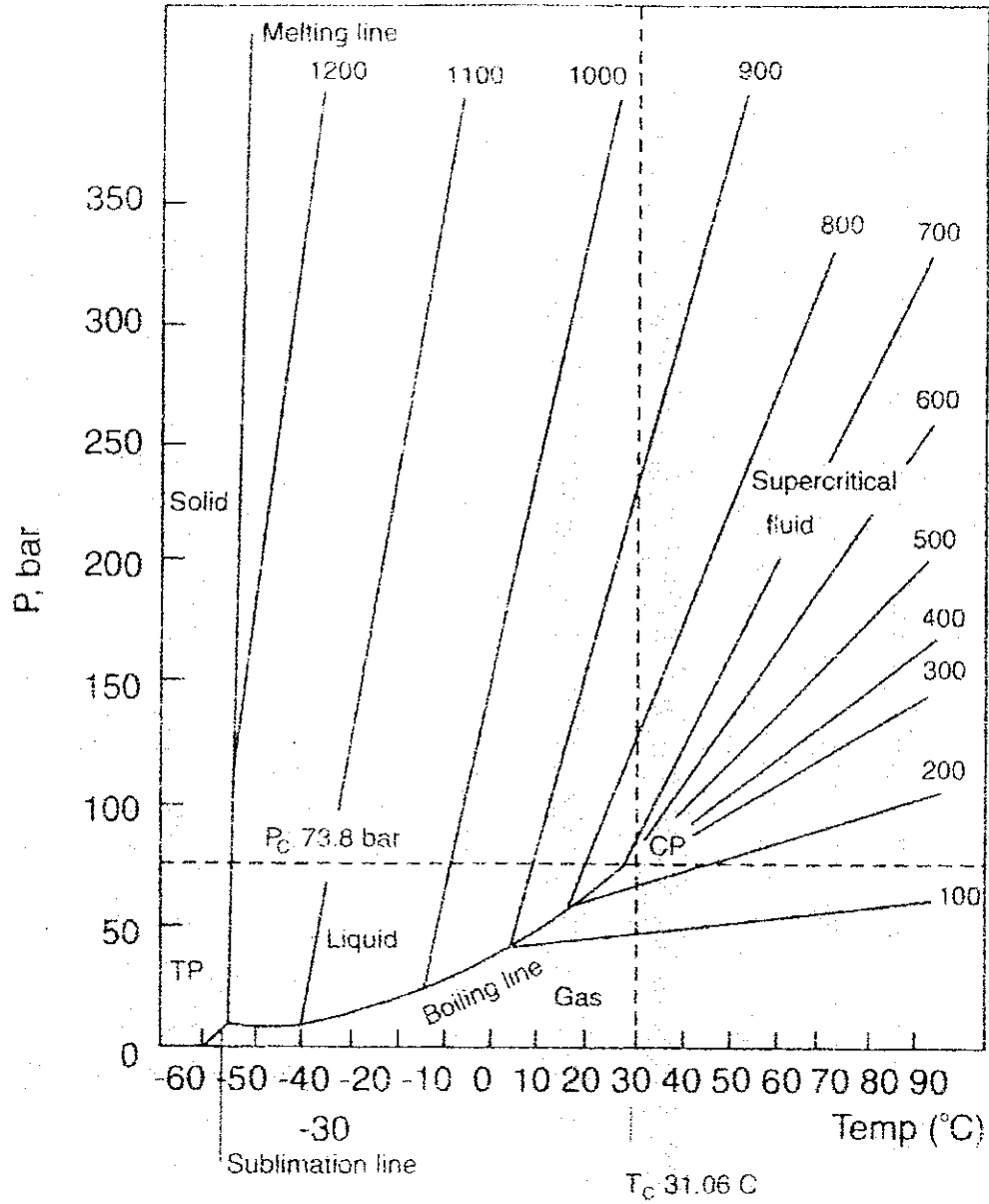
2. **Análisis estadístico.** El único análisis estadístico utilizado consiste en la interpolación realizada para la determinación del diámetro de orificio para lograr el estrangulamiento requerido para la etapa de separación del aceite esencial de cardamomo. Dicha interpolación se realizó con la ayuda del paquete Analysis Tool Pack de la Hoja Electrónica Excel 97.

D. Tablas y gráficos utilizados



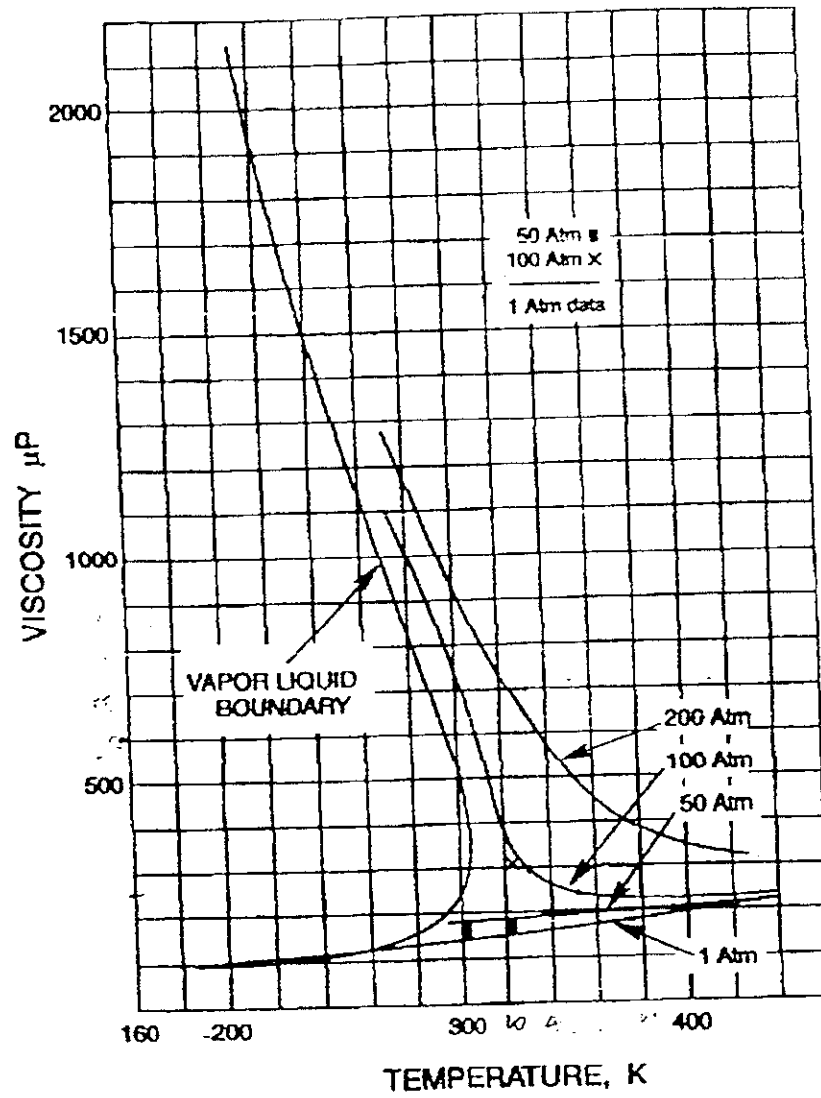
(Branan, 2000)

Figura No. 17: Rangos aproximados de aplicación para compresores reciprocantes, centrífugos y de flujo axial

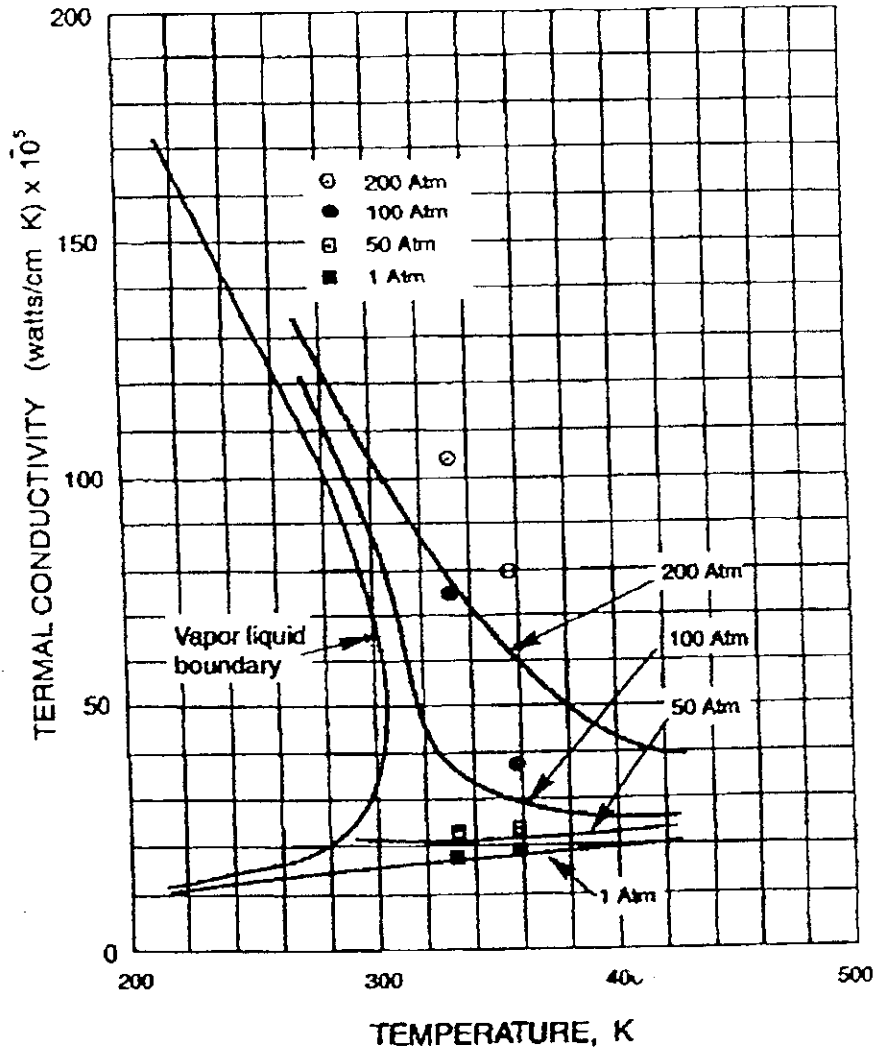


(Mukhopadhyay, 2000).

Figura No. 18: Diagrama de presión y temperatura del dióxido de carbono, para densidades de 100 a 1200 g/L



Viscosity of carbon dioxide



Thermal Conductivity of carbon dioxide

DENSITIES OF PURE SUBSTANCES

UNITS CONVERSIONS

For this subsection, the following units conversions are applicable:
 $^{\circ}\text{F} = \% \text{ } ^{\circ}\text{C} + 32.$

To convert kilograms per cubic meter to pounds per cubic foot, multiply by 0.06243.

TABLE 2-28 Density (kg/m³) of Water from 0 to 100°C*

t, °C	ρ, kg/m ³									
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	999.839	999.846	999.852	999.859	999.865	999.871	999.877	999.882	999.888	999.893
1	999.838	999.843	999.848	999.853	999.858	999.863	999.868	999.873	999.878	999.883
2	999.837	999.841	999.845	999.849	999.853	999.857	999.861	999.865	999.869	999.873
3	999.836	999.839	999.842	999.845	999.848	999.851	999.854	999.857	999.860	999.863
4	999.835	999.837	999.839	999.841	999.843	999.845	999.847	999.849	999.851	999.853
5	999.834	999.835	999.836	999.837	999.838	999.839	999.840	999.841	999.842	999.843
6	999.833	999.833	999.833	999.833	999.833	999.833	999.833	999.833	999.833	999.833
7	999.832	999.831	999.830	999.829	999.828	999.827	999.826	999.825	999.824	999.823
8	999.831	999.829	999.827	999.825	999.823	999.821	999.819	999.817	999.815	999.813
9	999.830	999.827	999.824	999.821	999.818	999.815	999.812	999.809	999.806	999.803
10	999.829	999.825	999.821	999.817	999.813	999.809	999.804	999.800	999.795	999.791
11	999.828	999.823	999.818	999.813	999.808	999.803	999.798	999.792	999.787	999.782
12	999.827	999.821	999.815	999.809	999.803	999.797	999.791	999.785	999.779	999.773
13	999.826	999.819	999.812	999.805	999.798	999.791	999.784	999.777	999.770	999.763
14	999.825	999.817	999.809	999.801	999.793	999.785	999.777	999.769	999.761	999.753
15	999.824	999.815	999.806	999.797	999.788	999.779	999.770	999.761	999.752	999.743
16	999.823	999.813	999.803	999.793	999.783	999.773	999.763	999.753	999.743	999.733
17	999.822	999.811	999.800	999.789	999.778	999.767	999.756	999.745	999.734	999.723
18	999.821	999.809	999.797	999.785	999.773	999.761	999.749	999.737	999.725	999.713
19	999.820	999.807	999.794	999.781	999.768	999.755	999.742	999.729	999.716	999.703
20	999.819	999.805	999.791	999.777	999.763	999.749	999.734	999.719	999.704	999.689
21	999.818	999.803	999.788	999.773	999.758	999.742	999.726	999.710	999.694	999.678
22	999.817	999.801	999.785	999.769	999.752	999.735	999.718	999.701	999.684	999.667
23	999.816	999.799	999.782	999.765	999.747	999.729	999.711	999.693	999.675	999.657
24	999.815	999.797	999.779	999.761	999.742	999.723	999.704	999.685	999.666	999.647
25	999.814	999.795	999.776	999.756	999.736	999.716	999.695	999.675	999.655	999.635
26	999.813	999.793	999.773	999.752	999.731	999.710	999.689	999.668	999.647	999.626
27	999.812	999.791	999.770	999.749	999.727	999.705	999.683	999.661	999.639	999.617
28	999.811	999.789	999.767	999.745	999.722	999.699	999.676	999.653	999.630	999.607
29	999.810	999.787	999.764	999.741	999.718	999.694	999.670	999.646	999.622	999.598
30	999.809	999.785	999.761	999.737	999.713	999.688	999.663	999.638	999.613	999.588
31	999.808	999.783	999.758	999.733	999.708	999.682	999.656	999.630	999.604	999.578
32	999.807	999.781	999.755	999.729	999.702	999.675	999.648	999.621	999.594	999.567
33	999.806	999.779	999.752	999.725	999.697	999.669	999.641	999.613	999.585	999.557
34	999.805	999.777	999.749	999.721	999.692	999.663	999.634	999.605	999.576	999.547
35	999.804	999.775	999.746	999.717	999.687	999.657	999.627	999.597	999.567	999.537
36	999.803	999.774	999.744	999.714	999.684	999.653	999.622	999.591	999.560	999.529
37	999.802	999.772	999.741	999.711	999.680	999.649	999.617	999.585	999.553	999.521
38	999.801	999.770	999.739	999.708	999.676	999.644	999.611	999.578	999.545	999.512
39	999.800	999.768	999.736	999.704	999.672	999.639	999.605	999.571	999.537	999.503
40	999.799	999.766	999.733	999.699	999.666	999.632	999.597	999.562	999.527	999.492
41	999.798	999.764	999.730	999.695	999.661	999.626	999.590	999.554	999.518	999.482
42	999.797	999.762	999.727	999.691	999.656	999.620	999.583	999.546	999.509	999.472
43	999.796	999.760	999.724	999.687	999.650	999.613	999.575	999.537	999.499	999.461
44	999.795	999.758	999.721	999.683	999.645	999.607	999.568	999.529	999.490	999.451
45	999.794	999.756	999.718	999.679	999.640	999.601	999.561	999.521	999.481	999.441
46	999.793	999.754	999.715	999.675	999.635	999.595	999.554	999.513	999.472	999.431
47	999.792	999.752	999.712	999.672	999.631	999.590	999.549	999.507	999.466	999.424
48	999.791	999.751	999.710	999.669	999.628	999.586	999.544	999.502	999.460	999.418
49	999.790	999.750	999.708	999.667	999.625	999.583	999.540	999.497	999.454	999.411

*From "Water: Density at Atmospheric Pressure and Temperatures from 0 to 100°C," *Tables of Standard Handbook Data*, Standartov, Moscow, 1978. To conserve space, only a few tables of density values are given. The reader is reminded that density values may be found as the reciprocal of the specific volume values tabulated in the "Thermodynamic Properties: Tables" subsection.

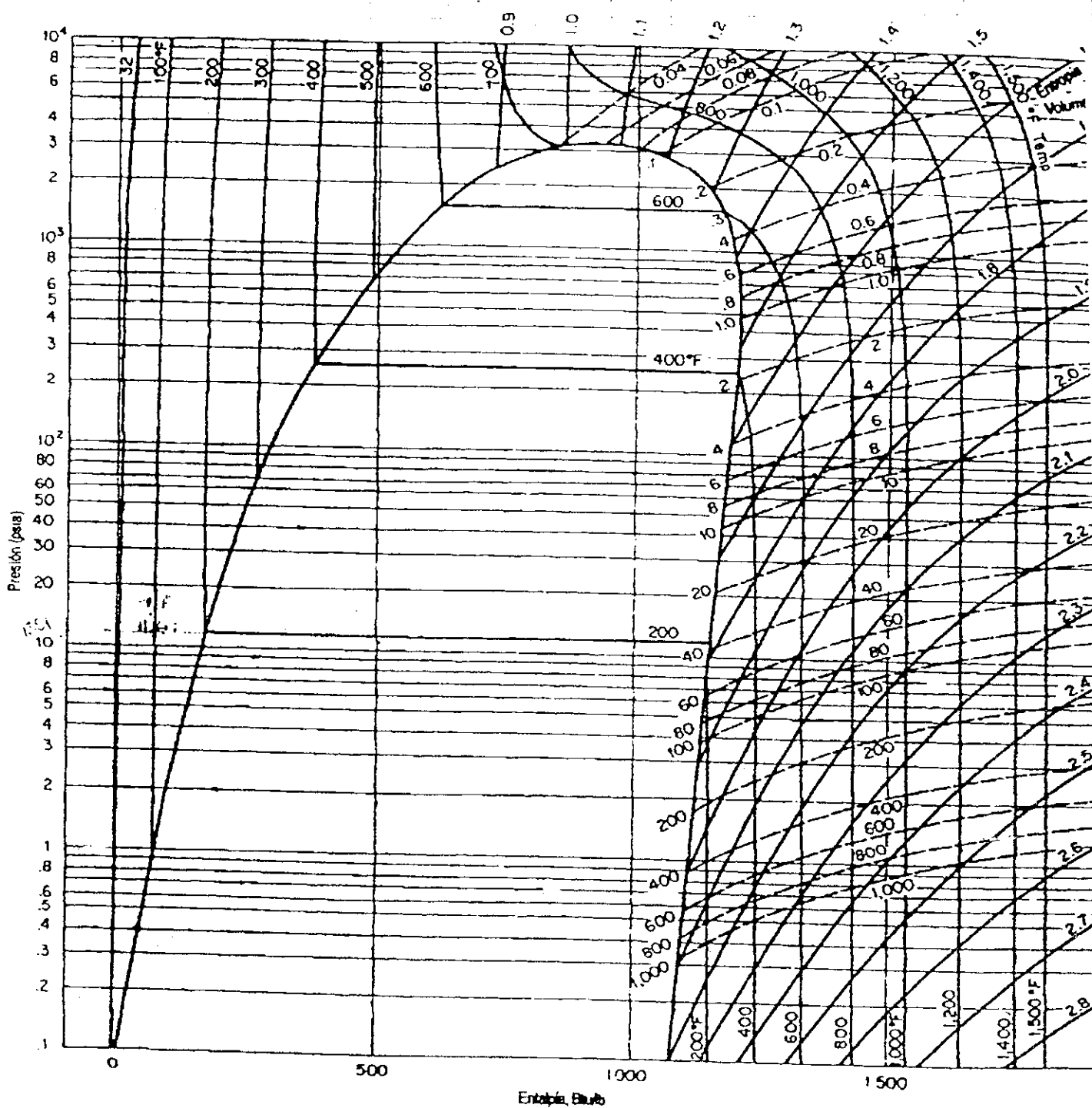


FIG. 3-40 Diagrama de entalpía-log presión para el agua y el vapor. Volumen, ft³/lb; entalpía, Btu/(lb · °R). (Tomado de Steam Tables 1967 de la A.S.M.E. Copyright 1967 por American Society of Mechanical Engineers. Reproducido con autorización.)

Viscosities of Liquids: Coordinates for Use with Fig. 2-33

Liquid	X	Y	Liquid	X	Y
Acetaldehyde	15.2	4.8	Freon-113	12.5	11.4
Acetic acid, 100%	12.1	14.2	Glycerol, 100%	2.0	30.0
Acetic acid, 70%	9.5	17.0	Glycerol, 50%	6.9	19.6
Acetic anhydride	12.7	12.6	Heptane	14.1	8.4
Acetone, 100%	14.5	7.2	Hexane	14.7	7.0
Acetone, 35%	7.9	15.0	Hydrochloric acid, 31.5%	13.0	16.6
Acetonitrile	14.4	7.4	Iodobenzene	12.8	15.9
Acrylic acid	12.3	13.9	Isobutyl alcohol	7.1	18.0
Allyl alcohol	10.2	14.3	Isobutyric acid	12.2	14.4
Allyl bromide	14.4	9.6	Isopropyl alcohol	8.2	16.0
Allyl iodide	14.0	11.7	Isopropyl bromide	14.1	9.2
Ammonia, 100%	12.6	2.0	Isopropyl chloride	13.9	7.1
Ammonia, 26%	10.1	13.9	Isopropyl iodide	13.7	11.2
Aniline	11.8	12.5	Kerosene	10.2	16.9
Anisole	7.5	18.4	Linseed oil, raw	7.5	27.2
Arsenic trichloride	8.1	18.7	Mercury	18.4	16.4
Benzene	12.3	13.5	Methanol, 100%	12.4	10.5
Brine, CaCl ₂ , 25%	13.9	14.5	Methanol, 90%	12.3	11.8
Brine, NaCl, 25%	12.5	10.9	Methanol, 40%	7.8	15.5
Bromine	6.6	15.9	Methyl acetate	14.2	8.2
Bromotoluene	10.2	16.6	Methyl acrylate	13.0	9.5
Bromotoluene	14.2	13.2	Methyl i-butylate	12.3	9.7
Bromotoluene	20.0	15.9	Methyl n-butylate	13.2	10.3
Butyl acetate	12.3	11.0	Methyl n-butylate	15.0	3.8
Butyl acrylate	11.5	12.6	Methyl chloride	13.9	8.6
Butyl alcohol	8.6	17.2	Methyl ethyl ketone	14.2	7.5
Butyl alcohol	12.1	15.3	Methyl formate	14.3	9.3
Butyric acid	11.6	0.3	Methyl iodide	13.5	9.0
Carbon dioxide	16.1	7.5	Methyl propionate	14.3	9.5
Carbon disulfide	12.7	13.1	Methyl propyl ketone	15.3	6.4
Carbon tetrachloride	12.3	12.4	Methyl sulfide	7.9	18.1
Chlorobenzene	14.4	10.2	Naphthalene	12.6	13.8
Chloroform	11.2	18.1	Nitric acid, 95%	10.8	17.0
Chlorosulfonic acid	13.0	13.3	Nitric acid, 60%	10.6	16.2
Chlorotoluene, ortho	13.3	12.5	Nitrobenzene	12.9	8.6
Chlorotoluene, meta	13.3	12.5	Nitrogen dioxide	11.0	17.0
Chlorotoluene, para	2.5	20.5	Nitrotoluene	13.7	10.0
Cresol, meta	2.9	24.3	Octane	6.6	21.1
Cyclohexanol	9.6	12.9	Octyl alcohol	10.9	17.3
Cyclohexane	12.7	15.8	Pentachloroethane	14.9	5.2
Dibromomethane	13.2	12.2	Pentane	6.9	20.8
Dichloroethane	14.6	6.9	Phenol	13.8	16.7
Dichloromethane	13.5	9.2	Phosphorus tribromide	16.2	10.9
Diethyl ketone	11.0	16.4	Phosphorus trichloride	12.8	13.8
Diethyl oxalate	5.0	24.7	Propionic acid	13.1	10.3
Diethylene glycol	12.0	15.3	Propyl acetate	9.1	16.5
Diphenyl	13.2	8.6	Propyl alcohol	14.5	9.6
Dipropyl ether	10.3	17.7	Propyl bromide	14.4	7.5
Dipropyl oxalate	13.7	9.1	Propyl chloride	13.1	9.7
Ethyl acetate	12.7	10.4	Propyl formate	14.1	11.6
Ethyl acrylate	10.5	13.8	Propyl iodide	16.4	13.9
Ethyl alcohol, 100%	9.6	14.3	Sodium	3.2	25.8
Ethyl alcohol, 95%	6.5	16.6	Sodium hydroxide, 50%	13.5	12.8
Ethyl alcohol, 40%	13.2	11.5	Stannic chloride	10.1	20.8
Ethyl benzene	14.5	8.1	Succinonitrile	15.2	7.1
Ethyl bromide	11.2	14.0	Sulfur dioxide	7.2	27.4
2-Ethyl butyl acrylate	14.8	6.0	Sulfuric acid, 110%	8.0	25.1
Ethyl chloride	14.5	5.3	Sulfuric acid, 100%	7.0	24.8
Ethyl ether	14.2	6.4	Sulfuric acid, 98%	10.2	21.3
Ethyl formate	9.0	15.0	Sulfuric acid, 60%	15.2	12.4
2-Ethyl hexyl acrylate	14.7	10.3	Sulfuric chloride	11.9	15.7
Ethyl iodide	13.2	9.9	Tetrachloroethane	13.2	11.0
Ethyl propionate	14.0	7.0	Thiophene	14.4	12.3
Ethyl propyl ether	13.8	8.9	Titanium tetrachloride	13.7	10.4
Ethyl sulfide	11.9	15.7	Toluene	14.8	10.5
Ethylene bromide	12.7	12.2	Trichloroethylene	4.7	24.8
Ethylene chloride	6.0	23.6	Triethylene glycol	11.5	14.9
Ethylene glycol	14.1	8.7	Turpentine	14.0	8.8
Ethylidene chloride	13.7	10.4	Vinyl acetate	13.4	12.0
Fluorobenzene	10.7	15.8	Vinyl toluene	10.2	13.0
Formic acid	14.4	9.0	Water	13.5	12.1
Freon-11	16.8	5.6	Xylene, ortho	13.9	10.6
Freon-12	15.7	7.5	Xylene, meta	13.9	10.9
Freon-21	17.2	4.7	Xylene, para		

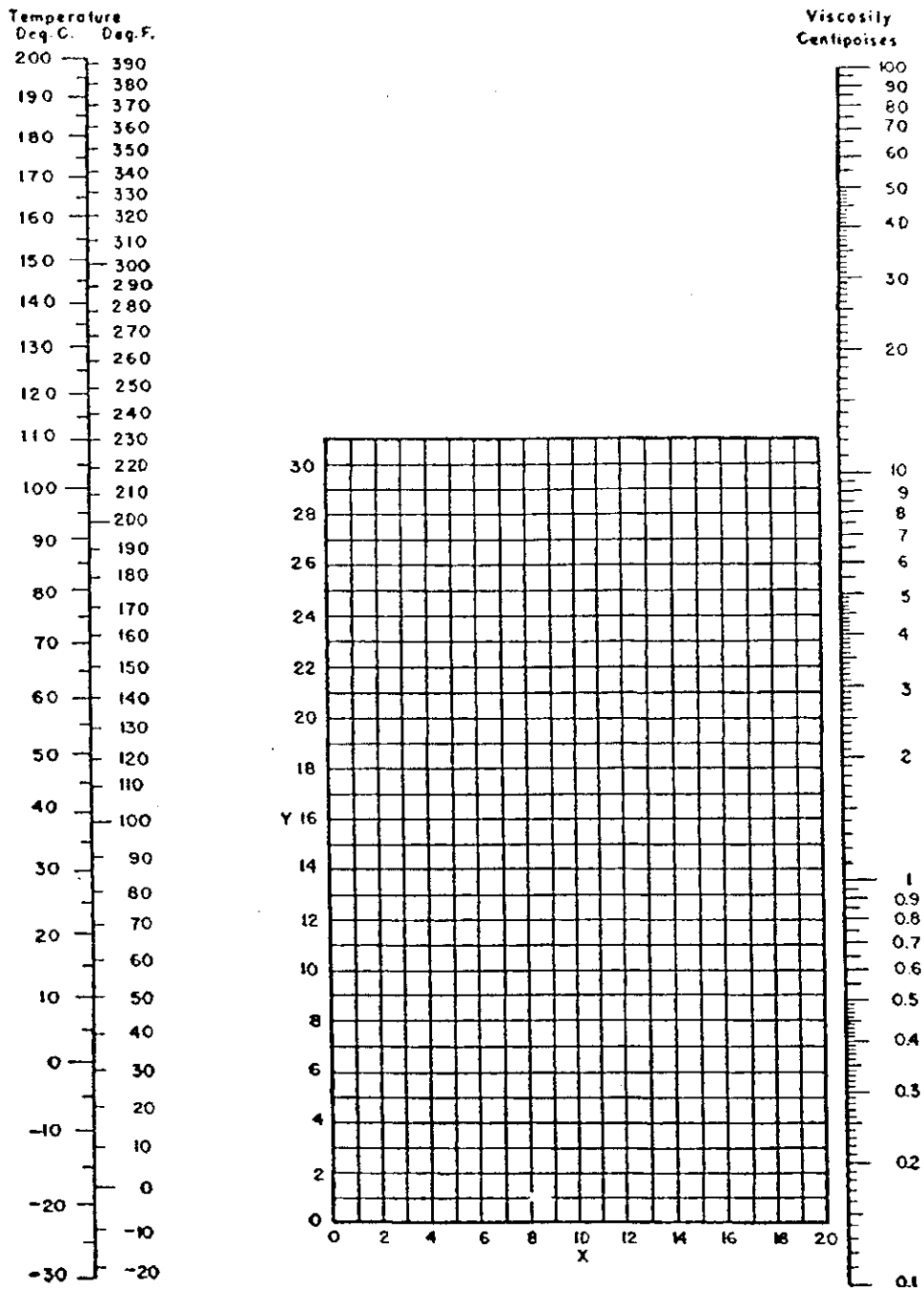


FIG. 2-33 Nomograph for viscosities of liquids at 1 atm. For coordinates see Table 2-365. To convert centipoises to pascal-seconds, multiply by 0.001.

Apéndice A ■ Propiedades termofísicas de la materia

TABLA A.6 Propiedades termofísicas de agua saturada^a

Temperatura, T (K)	Presión P (bars) ^b	Volumen específico (m ³ /kg)		Entalpía de vaporización h_{fg} (kJ/kg)	Calor específico (kJ/kg · K)		Viscosidad (N · s/m ²) $\mu_f \cdot 10^6$	Conductividad térmica (W/m · K) $k_f \cdot 10^3$		Número de Prandtl		Tensión superficial $\sigma_f \cdot 10^3$ (N/m)	Coeficiente de expansión $\beta_f \cdot 10^6$ (K ⁻¹)	Temperatura T (K)	
		$v_f \cdot 10^3$	v_g		$c_{p,f}$	$c_{p,g}$		$k_x \cdot 10^3$	$k_y \cdot 10^3$	Pr_f	Pr_g				
273.15	0.00611	1.000	206.3	2502	4.217	1.854	1750	8.02	569	18.2	12.99	0.815	75.5	-68.05	273.15
275	0.00697	1.000	181.7	2497	4.211	1.855	1652	8.09	574	18.3	12.22	0.817	75.3	-32.74	275
280	0.00990	1.000	130.4	2485	4.198	1.858	1422	8.29	582	18.6	10.26	0.825	74.8	46.04	280
285	0.01387	1.000	99.4	2473	4.189	1.861	1225	8.49	590	18.9	8.81	0.833	74.3	114.1	285
290	0.01917	1.001	69.7	2461	4.184	1.864	1080	8.69	598	19.3	7.56	0.841	73.7	174.0	290
295	0.02617	1.002	51.94	2449	4.181	1.868	959	8.89	606	19.5	6.62	0.849	72.7	227.5	295
300	0.03531	1.003	39.13	2438	4.179	1.872	855	9.09	613	19.6	5.83	0.857	71.7	276.1	300
305	0.04712	1.005	29.74	2426	4.178	1.877	769	9.29	620	20.1	5.20	0.865	70.9	320.6	305
310	0.06221	1.007	22.93	2414	4.178	1.882	695	9.49	628	20.4	4.62	0.873	70.0	361.9	310
315	0.08132	1.009	17.82	2402	4.179	1.888	631	9.69	634	20.7	4.16	0.883	69.2	400.4	315
320	0.1053	1.011	13.98	2390	4.180	1.895	577	9.89	640	21.0	3.77	0.894	68.3	436.7	320
325	0.1351	1.013	11.06	2378	4.182	1.903	528	10.09	645	21.3	3.42	0.901	67.5	471.2	325
330	0.1719	1.016	8.82	2366	4.184	1.911	489	10.29	650	21.7	3.15	0.908	66.6	504.0	330
335	0.2167	1.018	7.09	2354	4.186	1.920	453	10.49	656	22.0	2.88	0.916	65.8	535.5	335
340	0.2713	1.021	5.74	2342	4.188	1.930	420	10.69	660	22.3	2.66	0.925	64.9	566.0	340
345	0.3372	1.024	4.683	2329	4.191	1.941	389	10.89	668	22.6	2.45	0.933	64.1	595.4	345
350	0.4163	1.027	3.846	2317	4.195	1.954	365	11.09	668	23.0	2.29	0.942	63.2	624.2	350
355	0.5100	1.030	3.180	2304	4.199	1.968	343	11.29	671	23.3	2.14	0.951	62.3	652.3	355
360	0.6209	1.034	2.645	2291	4.203	1.983	324	11.49	674	23.7	2.02	0.960	61.4	697.9	360
365	0.7514	1.038	2.212	2278	4.209	1.999	306	11.69	677	24.1	1.91	0.969	60.5	707.1	365
370	0.9040	1.041	1.861	2265	4.214	2.017	289	11.89	679	24.5	1.80	0.978	59.5	728.7	370
373.15	1.0133	1.044	1.679	2257	4.217	2.029	279	12.02	680	24.8	1.76	0.984	58.9	750.1	373.15
375	1.0815	1.045	1.574	2252	4.220	2.036	274	12.09	681	24.9	1.70	0.987	58.6	761	375
380	1.2869	1.049	1.337	2239	4.226	2.057	260	12.29	683	25.4	1.61	0.999	57.6	788	380
385	1.5233	1.053	1.142	2225	4.232	2.080	248	12.49	685	25.8	1.53	1.004	56.6	814	385

PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR

A la derecha de la región de transición en el flujo turbulento hay dos líneas, una para tubo comercial y otra para otra clase de tubos. Los tubos aislados tienen superficies más lisas que las tuberías y dan por lo mismo menores caídas de presión cuando todos los demás factores permanecen constantes. Esto no sucede en el flujo laminar donde se supone que el flujo en la pared del tubo o tubería es estacionario o muy cerca de él, de manera que la caída de presión no es influida por la rugosidad. La ecuación de f en Ec. (3.44) para fluidos dentro de tubos a régimen turbulento, es dada por Drew, Koo, y McAdams,⁹ con más o menos 5% como

$$f = 0.00140 + \frac{0.125}{(DG/\mu)^{0.32}} \quad (3.47a)$$

Para tubos de hierro y acero comerciales Wilson, McAdams y Selt-

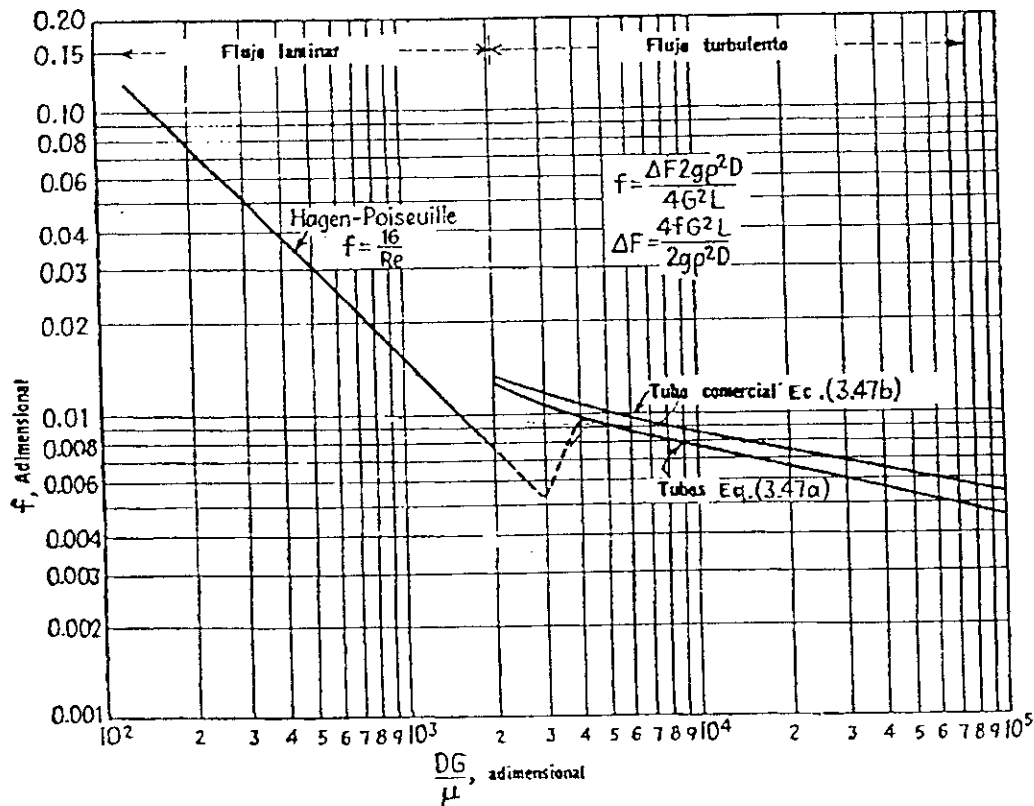


FIG. 3.11. Factores de fricción para flujos en tuberías y tubos

zer,¹⁰ dan la siguiente ecuación con más o menos 10%

$$f = 0.0035 + \frac{0.264}{(DG/\mu)^{0.42}} \quad (3.47b)$$

⁹ Drew, T. B., E. C. Koo, y W. H. McAdams, *Trans AICHE*, 28, 56-72 (1932).

¹⁰ Wilson, R. E., W. H. McAdams y M. Seltzer, *Ind. Eng. Chem.*, 14, 105-119 (1922).

Apéndice A ■ Propiedades termofísicas de la materia

TABLA A.1 Propiedades termofísicas de sólidos metálicos seleccionados*

Composición	Punto de fusión (K)	Propiedades a 100 K					Propiedades a varias temperaturas (K)									
		ρ (kg/m ³)	c_p (J/kg · K)	k (W/m · K)	$\alpha \cdot 10^6$ (m ² /s)	α (W/m · K)	100	200	400	600	800	1000	1200	1500	2000	2500
Acero puro	1810	7870	447	80.2	23.1	134	94.0	69.5	54.7	43.3	32.8	28.3	32.1			
Aceros al carbón ordinario (Mn \leq 1%, Si \leq 0.1%)		7854	434	60.5	17.7	216	384	490	574	680	975	609	654			
AISI 1010		7832	434	63.9	18.8			487	559	685	1169					
Carbón-silicio (Mn \leq 1%, 0.1% $<$ Si \leq 0.6%)		7817	446	51.9	14.9			58.7	48.8	39.2	31.3					
Carbón-manganeso-silicio (1% $<$ Mn \leq 1.65%, 0.1% $<$ Si \leq 0.6%)		8131	434	41.0	11.6			487	559	685	1090					
Aceros con cromo (bajo Cr-Mo-Si (0.18% C, 0.65% Cr, 0.23% Mo, 0.6% Si))		7822	444	37.7	10.9			38.2	36.7	33.3	26.9					
1 Cr-Mn (0.16% C, 1% Cr, 0.54% Mo, 0.39% Si)		7858	442	42.3	12.2			492	575	688	969					
1 Cr-V (0.2% C, 1.02% Cr, 0.15% V)		7836	443	48.9	14.1			492	575	688	969					
Aceros inoxidables																
AISI 302		8055	480	15.1	3.91			17.3	20.0	22.8	25.4					
AISI 304	1670	7900	477	14.9	3.95	9.2	12.6	512	559	585	606	28.0	31.7			
AISI 316		8238	468	13.4	3.48	272	402	515	557	582	611	640	682			
AISI 347		7978	480	14.2	3.71			504	550	576	602					

Capacidades caloríficas de gases en estado de gas ideal[†]

Constantes en la ecuación $C_p^*/R = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$ T (kelvins) de 298 a $T_{m\acute{a}x}$

Especie química		$T_{m\acute{a}x}$	A	$10^3 B$	$10^6 C$	$10^{15} D$
Parafinas:						
Metano	CH ₄	1500	1.702	9.081	-2.164	
Etano	C ₂ H ₆	1500	1.131	19.225	-5.561	
Propano	C ₃ H ₈	1500	1.213	28.785	-8.824	
n-Butano	C ₄ H ₁₀	1500	1.935	36.915	-11.402	
iso-Butano	C ₄ H ₁₀	1500	1.677	37.853	-11.945	
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	1500	2.464	45.351	-14.111	
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	1500	3.025	53.722	-16.791	
n-Heptano	C ₇ H ₁₆	1500	3.570	62.127	-19.486	
n-Octano	C ₈ H ₁₈	1500	8.163	70.567	-22.208	
1-Alquenos:						
Etileno	C ₂ H ₄	1500	1.424	14.394	-4.392	
Propileno	C ₃ H ₆	1500	1.637	22.706	-6.915	
1-Buteno	C ₄ H ₈	1500	1.967	31.630	-9.873	
1-Penteno	C ₅ H ₁₀	1500	2.691	39.753	-12.447	
1-Hexeno	C ₆ H ₁₂	1500	3.220	48.189	-15.157	
1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	1500	3.768	56.588	-17.847	
1-Octeno	C ₈ H ₁₆	1500	4.324	64.960	-20.521	
Sustancias orgánicas misceláneas:						
Acetaldehído	C ₂ H ₄ O	1000	1.693	17.978	-6.158	
Acetileno	C ₂ H ₂	1500	6.132	1.952	-1.299
Benceno	C ₆ H ₆	1500	-0.206	39.064	-13.301	
1,3-Butadieno	C ₄ H ₆	1500	2.734	26.786	-8.882	
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	1500	-3.876	63.249	-20.928	
Etanol	C ₂ H ₆ O	1500	3.518	20.001	-6.002	
Etilbenceno	C ₈ H ₁₀	1500	1.124	55.380	-18.476	
Óxido de etileno	C ₂ H ₄ O	1000	-0.385	23.463	-9.296	
Formaldehído	CH ₂ O	1500	2.264	7.022	-1.877	
Metanol	CH ₄ O	1500	2.211	12.216	-3.450	
Tolueno	C ₇ H ₈	1500	0.290	47.052	-15.716	
Estireno	C ₈ H ₈	1500	2.050	50.192	-16.662	
Sustancias inorgánicas misceláneas:						
Aire		2000	3.355	0.575	-0.016
Amoníaco	NH ₃	1800	3.578	3.020	-0.186
Bromo	Br ₂	3000	4.493	0.056	-0.154
Monóxido de carbono	CO	2500	3.376	0.557	-0.031
Dióxido de carbono	CO ₂	2000	5.457	1.045	-1.157
Disulfuro de carbono	CS ₂	1800	6.311	0.805	-0.906
Cloro	Cl ₂	3000	4.442	0.089	-0.344
Hidrógeno	H ₂	3000	3.249	0.422	0.083
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	2300	3.931	1.490	-0.232
Cloruro de hidrógeno	HCl	2000	3.156	0.623	0.151
Cianuro de hidrógeno	HCN	2500	4.736	1.359	-0.725
Nitrógeno	N ₂	2000	3.280	0.593	0.040
Óxido nitroso	N ₂ O	2000	5.328	1.214	-0.928
Óxido nítrico	NO	2000	3.387	0.625	0.014
Dióxido de nitrógeno	NO ₂	2000	4.982	1.195	-0.792
Tetróxido de dinitrógeno	N ₂ O ₄	2000	11.660	2.257	-2.787
Oxígeno	O ₂	2000	3.639	0.506	-0.227
Dióxido de azufre	SO ₂	2000	5.699	0.801	-1.015
Trióxido de azufre	SO ₃	2000	8.060	1.056	-2.028
Agua	H ₂ O	2000	3.470	1.450	0.121

[†]Seleccionado de H. M. Spencer, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, pp. 2152-2154, 1948; K. K. Kelley, *U.S. Bur. Mines Bull.* 584, 1960; L. B. Pankratz, *U.S. Bur. Mines Bull.* 672, 1982.

