

Título de la Tesis: “Extracción supercrítica de órgano-oxigenados equilibrio entre fases y síntesis”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Gros, Hernán

Director: Dr. Esteban Brígnole

Resumen

La aplicación de la extracción supercrítica a diversos problemas de separación ha atraído fuertemente la atención de investigadores e industriales durante los últimos años. El principal factor que justifica el interés en este campo es el movimiento hacia tecnologías de separación “limpias” desde el punto de vista ambiental, y de bajo consumo energético. En esta Tesis se estudió la extracción y deshidratación de alcoholes a partir de soluciones acuosas utilizando gases supercríticos como solventes. El trabajo se dividió en tres etapas:

1. medición del equilibrio entre fases,
2. modelado del equilibrio entre fases,
3. síntesis del proceso.

El **Capítulo 1** introduce en los aspectos generales de la tecnología supercrítica y sus aplicaciones actuales. Asimismo, describe los trabajos previos referidos a la aplicación de gases supercríticos para separar mezclas alcohol-agua.

La obtención de alcoholes deshidratados utilizando gases en condiciones supercríticas como agentes de extracción, requiere la no formación de azeótropos entre el gas y el compuesto a recuperar. A los efectos de confirmar la aplicabilidad de ciertos hidrocarburos livianos como potenciales solventes supercríticos, se midió experimentalmente el equilibrio líquido-vapor a alta presión para diversos sistemas binarios alcohol-hidrocarburo liviano. El equipo experimental utilizado y los resultados obtenidos se presentan en el **Capítulo 2**.

Una decisión de fundamental importancia en el desarrollo de procesos de separación es la selección del modelo termodinámico a utilizar para representar el equilibrio entre fases. El proceso bajo estudio involucra el tratamiento de mezclas altamente no ideales, constituidas por compuestos polares capaces de formar enlaces tipo puente hidrógeno (agua, alcoholes) y no polares (hidrocarburos livianos), en un amplio rango de presión y temperatura. En el **Capítulo 3** se discuten aspectos del modelado termodinámico del equilibrio entre fases a alta presión en mezclas altamente no ideales, se presentan las diferentes metodologías propuestas para su tratamiento y se detallan aquellos modelos utilizados en el análisis del proceso de interés.

En el **Capítulo 4**, las predicciones de las propiedades claves de separación del proceso se comparan con datos experimentales recientes. A partir del análisis desarrollado se detectan ciertas

Título de la Tesis: “Extracción supercrítica de órgano-oxigenados equilibrio entre fases y síntesis”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Gros, Hernán

Director: Dr. Esteban Brígnole

limitaciones para los modelos ya existentes. A los efectos de mejorar la capacidad predictiva, se propone un nuevo método: *la ecuación de estado asociativa a contribución grupal GCA-EOS*. La performance de la GCA-EOS se compara con la de los modelos existentes. En base a una extensa verificación, se concluye que el modelo desarrollado es un método confiable para describir el equilibrio entre fases en las condiciones del proceso bajo estudio. Asimismo, en este Capítulo se presentan la metodología de parametrización de la GCA-EOS y una extensa tabla de parámetros.

La nueva ecuación de estado GCA-EOS se incorpora como soporte predictivo de un robusto simulador/optimizador desarrollado a los efectos de realizar síntesis del proceso bajo estudio. A partir de un ciclo simple de extracción, se generan diferentes esquemas alternativos en base al análisis de las restricciones físicas que limitan la factibilidad del proceso, bajo condiciones “óptimas” de operación. En el Capítulo 5, la metodología de optimización/síntesis propuesta es ilustrada para la recuperación de etanol deshidratado utilizando propano supercrítico como solvente. Para el problema analizado, se presentan los esquemas y condiciones óptimas resultantes.

Título de la Tesis: “Extracción supercrítica de órgano-oxigenados equilibrio entre fases y síntesis”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Gros, Hernán

Director: Dr. Esteban Brígnole

SUMMARY

The supercritical extraction process has received considerable attention during the last years. The main factor that justified the interest in this field is the movement towards “clean” and low energy consumption technologies. In this Thesis, the recovery of dehydrated alcohols using supercritical gases as solvents is studied. The work is divided into three main parts:

1. phase equilibrium measurement,
2. phase equilibrium modeling,
3. process synthesis.

Chapter 1 introduces to the general aspects of supercritical technology and actual applications. Likewise, it describes previous work concerning the use of supercritical gases to separate alcohol-water mixtures.

The recovery of dehydrated alcohols using supercritical gases as solvents, requires no azeotrope formation between the gas and the compound to be extracted. In order to confirm the applicability of light hydrocarbons for this separation problem, high pressure vapor-liquid equilibrium is measured for several alcohol-light hydrocarbon binary systems. The experimental equipment and the results obtained are presented in Chapter 2.

The process development requires an adequate thermodynamic model to represent the phase equilibrium features. The process under consideration involves highly non-ideal mixtures of polar associating compounds (water and alcohols), and non-polar ones (light hydrocarbons), under a wide temperature, pressure and phase equilibrium range. Chapter 3 presents the actual methodologies for the treatment of non-ideal mixtures at high pressure. Those models used to analyze the process under consideration are described in more detail.

Model predictions of the process key separation properties are compared with recent experimental information in Chapter 4. The actual models show some drawbacks for correlating the process phase equilibrium features. In order to improve the predictions, a new method is proposed: the *group contribution associating equation of state GCA-EOS*. The GCA performance is compared with other models. Based on extensive testing, it is concluded that the GCA is a reliable method for modelling the supercritical extraction of alcohols from aqueous solutions. In this Chapter, the GCA parametrization methodology and the corresponding parameter tables are presented.

Título de la Tesis: “Extracción supercrítica de órgano-oxigenados equilibrio entre fases y síntesis”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Gros, Hernán

Director: Dr. Esteban Brígnole

The new model supports a process simulator/optimizer developed to make process synthesis. From a simple extraction cycle, alternative process schemes are generated by means of physical constraints analysis at optimal operating conditions. The process optimization/synthesis methodology is illustrated for the recovery of dehydrated ethanol using supercritical propane as solvent (Chapter 5). For the problem under consideration, optimum schemes and conditions are presented.