



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**DIMENSIONADO DE UNA PLANTA PARA LA
EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN DE ÁCIDO
CLOGÉNICO.**

Autor:

Gómez Diente, Estefanía

Tutor:

**Alonso Sánchez, Gloria Esther
Ingeniería Química**

Valladolid, julio de 2020

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a todos los profesores que me han acompañado a lo largo de mi formación. Por inculcarme motivación, ilusión y amor por esta carrera. Por demostrar que merece la pena esforzarse.

En especial a Esther Alonso, por su paciencia, la ayuda inestimable en cada bache y por ser un ejemplo de buen trabajo y constancia.

A mi familia, por estar conmigo en mis triunfos, por no soltarme en los momentos duros y darme la mano en cada caída y cada frustración. Gracias, porque os lo debo todo.

A mis amigas por ser un apoyo aún en la distancia. Por las celebraciones y lamentos. Porque ver vuestro esfuerzo ha sido para mí inspiración para no rendirme. Gracias por animarme a seguir.

A mis compañeros, amigos, gracias por hacer de las comidas en el aulario un lujo. Por todos los cafés que endulzaron el camino. Gracias por hacer las horas de biblioteca menos eternas. Por las risas y las lágrimas. Por vivirlo conmigo.

En especial a mis ingenieras Iria, Itziar, Isabel, Raquel, Bea y Cristina. Gracias por compartir conmigo tantos momentos agridulces. Estoy deseando ver qué nos depara el futuro a partir de ahora, deseando seguir creciendo con vosotras.

Gracias a mi abuelo Mariano, por ser la fuente de inspiración más grande y sincera. Por demostrarme lo importante que es amar tu profesión y poner el corazón en cada esfuerzo, en cada tarea. Gracias por llevar la paciencia por bandera y enseñarme tanto. Espero llevar mis metas con tanto orgullo como las llevas tú.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	3
ÍNDICE.....	5
ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS	1
ÍNDICE DE TABLAS.....	1
ÍNDICE DE FIGURAS.....	2
ABREVIATURAS	1
RESUMEN Y PALABRAS CLAVE.....	3
ABSTRACT AND KEY WORDS	4
1 INTRODUCCIÓN.....	5
1.1 Ácido clorogénico.....	5
1.1.1 Estructura química.....	5
1.1.2 Propiedades físicas y químicas.....	6
1.1.3 Fuentes de obtención	7
1.1.4 Usos y aplicaciones.....	8
1.2 Métodos de extracción y purificación	10
1.2.1 Métodos de extracción:	10
1.2.2 Métodos de aislamiento y purificación:.....	14
1.2.3 Zeolitas	16
1.3 Pervaporación para la separación de mezclas etanol/agua.....	18
2 OBEJTIVOS.....	21
3 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA ADSORCIÓN DE ÁCIDO CLOROGÉNICO EN ZEOLITAS COMERCIALES	23
3.1 Materiales y métodos.....	23
3.2 Equipos.....	23
3.3 Reactivos.....	23
3.3.1 Adsorbentes.....	23
3.4 Técnicas analíticas	25
3.5 Procedimiento experimental.....	25
3.5.1 Cribado inicial con diferentes zeolitas.....	25
3.6 Resultados experimentales del cribado de adsorbentes	26
Cálculo de la constante de adsorción.	28
4 CÁLCULO Y DIMENSIONADO DE UNA PLANTA DE EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN.....	31
4.1 Diseño de la planta	31

4.1.1.1	Capacidad de Producción.....	31
4.1.1.2	Especificaciones de la materia prima	31
4.2	Límites de batería del proceso.....	32
4.3	Localización.....	32
4.4	Diseño de equipos	39
4.4.1	Diseño del intercambiador de calor E-104.....	39
4.4.2	Diseño de la bomba B-102	42
4.4.3	Diseño de los extractores T-101 A/B	44
4.4.4	Diseño de los adsorbedores A-101 A/B.....	45
5	ESTUDIO DE LA VIABILIDAD ECONÓMICA DEL PROYECTO	47
5.1	Coste total de la planta	47
5.2	Análisis de la viabilidad económica de la planta.....	48
5.3	Análisis de sensibilidad.	51
6	CONCLUSIONES Y LINEAS FUTURAS.....	55
7	BIBLIOGRAFÍA	57
8	ANEXOS	63
	ANEXO 1: PLANOS.....	63
	ANEXO 2: CÁLCULOS.....	67
	ANEXO 3: TABLA DE CORRIENTES	87



ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1: Propiedades físicas y químicas del ácido clorogénico	6
Tabla 2: Características de las zeolitas empleadas según los datos suministrados por el fabricante	24
Tabla 3: Comparación de los porcentajes de adsorción en distintas zeolitas . Experiencia realizadas con disoluciones de CGA de 200 ppm durante 24 horas, a una temperatura de 30°C	27
Tabla 4: Propiedades texturales y acidez de las zeolitas determinada por la técnica de TPD-NH ₃	27
Tabla 5: Propiedades físicas del disolvente compuesto por una mezcla de agua y etanol en la proporción 70/30 wt. a la temperatura media de 47.5 °C	39
Tabla 6: Propiedades físicas del vapor de agua a una temperatura de 100°C y 1 atmósfera de presión.	40
Tabla 7: Características del intercambiador.	41
Tabla 8: Coeficientes de intercambio correspondientes al intercambiador.	41
Tabla 9: Características de la tubería correspondiente a la línea 8.	42
Tabla 10: Dimensiones de la torre de extracción	44
Tabla 11: Dimensiones de los adsorbedores	45
Tabla 12: Dimensiones de las torres de adsorción.	45
Tabla 13: Resumen del coste total de los equipos de la planta.	48
Tabla 14: Costes correspondientes a los servicios auxiliares	48
Tabla 15: Costes correspondientes a la Materia Prima	49
Tabla 16: VAN y TIR correspondientes a un precio de venta del producto de 534 €/kg	51
Tabla 17: VAN y TIR correspondientes a un precio de venta del producto de 623 €/kg	52
Tabla 18: Características de la tubería correspondiente a la línea 8.	77
Tabla 19: Dimensiones de los adsorbedores	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estructura química del ácido 5—O-cafeoilquínico.	5
Figura 2: formación del ácido 5-CQA a partir de ácido quínico y ácido caféico	6
Figura 3: aspecto del ácido clorogénico. Fotografía de elaboración propia.	6
Figura 4: Tamaño estimado de la molécula de ácido clorogénico.	7
Figura 5: Estructura química de las zeolitas A) Tipo ZSM-5 B) Tipo Y C) Tipo beta	16
Figura 6: Aspecto de la zeolita tipo Beta empleada	18
Figura 7: Aspecto bajo el microscopio de las zeolitas A)ZSM-11 B)Y C)BETA	18
Figura 8: Envase del ácido clorogénico. Fotografía de elaboración propia.	23
Figura 9: Crisoles empleados para calcinar las zeolitas	24
Figura 10: Recta de calibrado que relaciona distintas concentraciones de ácido clorogénico en un rango en 0 y 20 ppm y la adsorbancia registrada en el espectro.	25
Figura 11: Imágenes de tres fracciones de tamizado de la materia prima	32
Figura 12: Vista satélite de Medina del Campo	33
Figura 13: Vista satélite de la parcela seleccionada para localizar la planta.	33
Figura 14: Diagramas que muestran la evolución de la temperatura y las precipitaciones en Medina del Campo a lo largo de un año siendo: la figura A la representación de las precipitaciones a lo largo de un año, mostrando en el eje de ordenadas la cantidad de agua en mm (azul) en comparación con la temperatura en °C (rojo) y en el eje de abscisas los meses. LA figura B representa la evolución de la temperatura (°C) en el eje de ordenadas y los meses en el eje de abscisas.	34
Figura 15: Representación gráfica de las variaciones de la velocidad del viento en Medina del Campo.	35
Figura 16: Diagrama de temperaturas en el intercambiador de calor. La línea naranja representa el fluido calefactor, la línea azul el flujo de disolvente etanol/agua en una proporción 30/70	40
Figura 17: Curva que representa el NPSHr de la bomba frente al caudal. Proporcionada por el fabricante ⁴⁹ .	42
Figura 18: Curva característica de la bomba.	43
Figura 19: Diagrama de flujo de caja	49
Figura 20: Comparación de la evolución temporal de los flujos de caja y los flujos de caja acumulados	50
Figura 21: VAN y TIR del proyecto.	51
Figura 22 Gráfica para el cálculo del diámetro de carcasa a partir del tipo de intercambiador de calor y del diámetro de la bancada	72
Figura 23: Gráfico para calcular el factor de corrección del coeficiente individual por el exterior de los tubos obtenido a partir del método de Kern	74
Figura 24: Diagrama de moody	78
Figura 25: Curva que representa el NPSHr de la bomba frente al caudal. Proporcionada por el fabricante ⁴⁹ .	78
Figura 26: Recorrido de las líneas 8 y 9.	79



Figura 27: Curva característica de la bomba.

80



ABREVIATURAS

- CGA: ácido clorogénico.
- TOC: trastorno obsesivo compulsivo.
- ELA: esclerosis lateral amiotrófica.
- EAU: Extracción asistida por ultrasonidos.
- EAM: extracción asistida por microondas.
- EFSC: extracción por fluidos supercríticos.
- NPSH: carga neta positiva en aspiración.



RESUMEN Y PALABRAS CLAVE

Palabras clave

Ácido clorogénico, extracción, purificación, diseño, harina de girasol, zeolita.

Resumen

En este trabajo se ha realizado el diseño de una planta de adsorción y purificación de ácido clorogénico a partir de harina de girasol.

La planta consta de tres etapas principales. Una primera etapa de extracción sólido-líquido de ácido clorogénico de la harina de girasol empleando una disolución de etanol en agua en un 70% en peso. Una segunda etapa de adsorción del ácido clorogénico en zeolitas de tipo Beta, y una posterior desorción, de nuevo con una mezcla de etanol y agua, para recuperar el ácido clorogénico. Y, por último, una etapa final de obtención del ácido clorogénico puro en forma de sólido utilizando un secadero en spray. La planta cuenta también con una etapa de pervaporación previa al spray para recuperar el etanol y recircularlo. La cantidad de ácido clorogénico obtenida es 3679200 kilogramos de CGA al año. En el transcurso del trabajo se han realizado los balances de materia y energía y el dimensionado de varios equipos de proceso: un intercambiador de calor, una bomba centrífuga, un extractor y una adsorbedor.

Se ha realizado un estudio de la viabilidad económica y un análisis de sensibilidad ante la variación del precio de venta.

Para la selección de la zeolita se llevó a cabo previamente un trabajo experimental en el laboratorio.



ABSTRACT AND KEY WORDS

Key words

Chlorogenic acid, extraction, purification, design, sunflower flour, zeolite

Abstract

This Final Project has developed the design of a plant for the extraction and purification of chlorogenic acid from sunflower's flour.

The plant can be divided in three main sections. The first section is based in the extraction with a solvent composed by a mixture of ethanol and water 70/30 in mass. In a second section, the chlorogenic acid is separated and concentrated by adsorption on Beta-zeolite. The chlorogenic acid is desorbed also using a mixture ethanol/water. In the third section, chlorogenic acid is dried and precipitated in a spray drier, where the final product, pure solid chlorogenic acid is obtained. The amount of chlorogenic acid obtained is 3679200 kilograms per year. Some equipments from the plant have also been designed in this Project: A heat exchanger, a centrifugal pump, an extraction tower and an adsorption tower.

Previous to the Spray, a pervaporation step is used to separate the ethanol and recirculate to the extraction step.

A study of the economic viability of the Project and an analysis of the sensibility of the plant when the selling price varies has been also made.

An experimental work in the lab has been performed in the frame of this Final Project, for the zeolite selection.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Ácido clorogénico

El ácido clorogénico es uno de los ácidos fenólicos más abundantes en los alimentos consumidos en la dieta diaria. En 1837 Robiquet y Burton lo detectaron por primera vez en cantidades abundantes en la composición química de los granos de café.¹ Sus propiedades beneficiosas para la salud han sido avaladas por numerosos estudios tanto alimenticios como dentro del campo de la medicina². Es además un intermediario en la biosíntesis de la lignina.

1.1.1 Estructura química

Se conoce como ácidos clorogénicos a la familia de ésteres formados por la unión de un ácido hidroxicinámico y un ácido quínico, siendo el más conocido el llamado ácido 5-O-cafeoilquínico o 5-CQA de acuerdo con la nomenclatura establecida por la IUPAC, aunque algunos autores lo nombran como 3-CQA². Su estructura química se muestra en la figura 1².

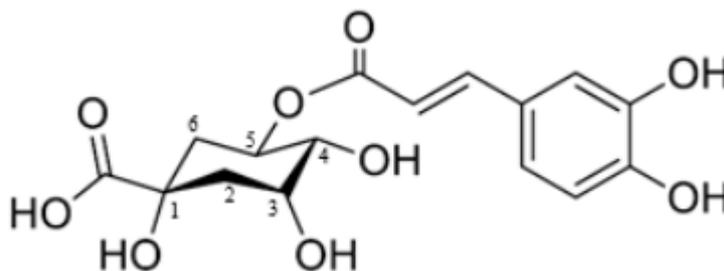


FIGURA 1: ESTRUCTURA QUÍMICA DEL ÁCIDO 5—O-CAFEOILQUÍNICO.

El ácido 5-CQA es un compuesto formado por la unión de una molécula de ácido quínico y ácido caféico, como se muestra en la figura 2. Esta reacción tiene lugar de forma natural cuando ambos reactivos se encuentran en altas concentraciones.

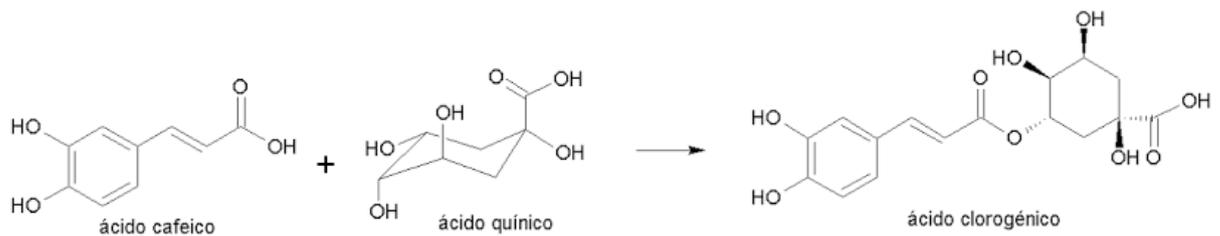


FIGURA 2: FORMACIÓN DEL ÁCIDO 5-CQA A PARTIR DE ÁCIDO QUÍNICO Y ÁCIDO CAFÉICO

1.1.2 Propiedades físicas y químicas

Su aspecto físico en condiciones ambientales es el de un polvo blanco ligeramente amarillento, como se aprecia en la figura 3.



FIGURA 3: ASPECTO DEL ÁCIDO CLOROGÉNICO. FOTOGRAFÍA DE ELABORACIÓN PROPIA.

En presencia del ion amonio, el ácido clorogénico en forma acuosa se torna de un color amarillo intenso.

Sus principales propiedades se han recogido en la tabla 1.

TABLA 1: PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL ÁCIDO CLOROGÉNICO

Peso molecular	354.31 g/mol
Punto de fusión	206-210 °C
Densidad	1,28 g/cm³
Solubilidad en agua	40 g/l a 25 °C
Otras solubilidades	Soluble en alcohol y acetona

El tamaño de la molécula de ácido clorogénico es aproximadamente 1,34 nanómetros³, como se aprecia en la figura 4.

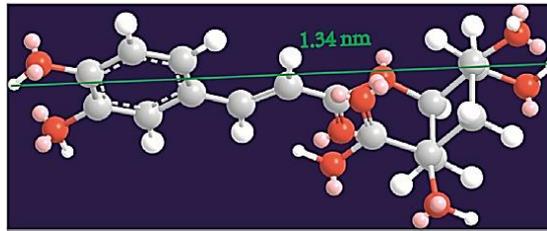


FIGURA 4: TAMAÑO ESTIMADO DE LA MOLÉCULA DE ÁCIDO CLOROGÉNICO.

Es una molécula poco soluble en agua debido a su tamaño. Es químicamente inestable y puede formar o degradarse en ácidos monoclorogénicos, los cuales posteriormente darán lugar al ácido quínico y caféico de nuevo⁴.

Es un antioxidante natural debido a la presencia en su estructura química de grupos hidroxilo, y debido a efectos de conjugación y resonancia. Esta propiedad hace que el ácido clorogénico ayude a que el cuerpo humano prevenga reacciones oxidativas, ayudando así a retrasar el envejecimiento celular⁴.

1.1.3 Fuentes de obtención

El ácido clorogénico está presente mayoritariamente en el reino vegetal.

Se puede encontrar ácido clorogénico en frutas consumidas en la dieta diaria tales como fresas, naranjas, melocotones, tomate, mandarina, sandía, arándanos, etcétera.

La cantidad de CGA encontrado en estas frutas comprende valores entre 0,19 y 522 miligramos por cada kilogramo de fruta en base húmeda, siendo de las mencionadas anteriormente el arándano el que presenta una cantidad mayor de este compuesto⁵.

Verduras como la berenjena presentan, a su vez, una gran cantidad de ácido clorogénico, aproximadamente 297 miligramos por cada kilogramo de berenjena⁶.

Las hojas de alcachofa, a menudo consideradas como deshecho en la industria alimentaria, contienen hasta un 2% de ácidos fenólicos, siendo el de mayor proporción el ácido clorogénico⁷, permitiendo aprovechar así los desperdicios del cultivo de este vegetal y reduciendo los residuos producidos.

Puede encontrarse CGA en especias como orégano, lavanda y melisa⁸.

Otra fuente de obtención del ácido clorogénico es en verduras como rábano verde, lombarda, lechuga, cilantro, col china, ajo, rábano blanco, cebolla,

cebolla tierna, jengibre, espinacas, coliflor, brócoli, fríjol, zanahoria, pepino, pimiento verde, rojo, chile⁹.

El ácido clorogénico se encuentra en las hojas de numerosas especies, muchas de ellas consumidas en forma de infusión y presentes en la dieta diaria, como el jengibre, eucalipto, cola de caballo, gardenia, clavo, pimiento de agua, granada, albahaca, menta poleo, romero, té negro, alfalfa, menta, hojas de aguacate, diente de león, caléndula, yerba mate, valeriana, manzanilla, árnica, hojas de alcachofa, té verde y té blanco entre otras¹⁰.

También se puede encontrar ácido clorogénico, aunque en bajas concentraciones, en bebidas alcohólicas, como vino blanco (menos de 5 mg/L)¹¹, cerveza¹², cerveza con aderezo de membrillo¹³, etc.

El alimento de consumo habitual que presenta una mayor cantidad de ácido clorogénico es el café. La cantidad habitual de ácido clorogénico consumida está entre 0,5 y 1 g para consumidores habituales de café.¹⁴ Una taza habitualmente contiene entre 50 y 150 mg de ácido clorogénico por cada 200 mL¹⁵.

La materia prima en la que se basa este trabajo es semillas de girasol.

Las semillas de girasol contienen entre un 1,42 y un 2,69 mg de CGA por cada gramo de semilla en su composición, dependiendo de la especie de girasol¹⁶.

1.1.4 Usos y aplicaciones

Se le considera potencialmente beneficioso para el ser humano por sus propiedades antioxidantes, hipoglucemiantes, antivirales, hepatoprotectoras o nutracéuticas entre otras¹⁷.

Aplicaciones nutracéuticas

Entre los beneficios asociados al consumo de CGA destacan:

- Regulación de la glucosa en humanos. Tendría un efecto sobre la diabetes tipo II¹⁸. Demostró un efecto positivo en la experimentación sobre ratas, mejorando sus niveles de insulina. Como consecuencia puede tener efectos preventivos a la aparición de cataratas debidas al padecimiento de dicha enfermedad.
- Mejora la vasorreactividad humana y disminuye el riesgo de enfermedades cardiovasculares¹⁹
- Reduce el riesgo de producción de cálculos biliares.
- Disminuye la incidencia del Alzheimer²⁰
- Tiene una potencial actividad antibacteriana.²¹
- El CGA ha demostrado poseer un efecto antioxidante en ensayos de laboratorio, lo que supondría su eficacia ante el daño celular.²²

- Se han reportado leves mejorías en el metabolismo de la glucosa, el control de peso, la salud cardiaca y mental al aumentar la dosis de CGA consumido.²³

Actualmente, se consume ácido clorogénico como complemento alimenticio en dietas de reducción de peso, puesto que en los alimentos que se consumen en la dieta diaria no está presente en una cantidad suficiente para lograr este objetivo. Aunque no existe una dosis óptima de consumo de ácido clorogénico, se recomienda tomar entre 120 y 300 miligramos de ácido clorogénico diarios con este objetivo. Superar esta dosis puede ser perjudicial para la salud²⁴.

Aplicaciones antioxidantes

El ácido clorogénico, junto con los demás polifenoles, es un antioxidante natural. Previene el daño oxidativo en el cuerpo humano, aumentando así la calidad de vida de las personas y retrasando el envejecimiento y la aparición de enfermedades degenerativas.

Actúa bloqueando la producción de radicales libres mediante mecanismos de oxidación-reducción²⁵.

Actualmente se han desarrollado cafés que mezclan café tostado con pequeñas cantidades de café verde, puesto que el café tostado, debido al proceso de tueste, pierde gran parte de los ácidos clorogénicos libres, perdiendo por tanto, propiedades antioxidantes²⁶.

Propiedades antimicrobianas

El ácido clorogénico presenta actividad antimicrobiana contra microorganismos como *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* y *Escherichia coli*, siendo especialmente efectivo contra bacterias Gram positivas.

Este beneficio asociado al ácido clorogénico ha sido descubierto de forma reciente por Lou et al. (2011), que demostraron que dicha capacidad deriva de la capacidad del compuesto para modificar de forma irreversible la permeabilidad de la membrana celular, lo que causa la muerte del microorganismo.

Los ácidos clorogénicos también funcionan contra hongos como *Aspergillus*, reduciendo incluso la capacidad de producción de toxinas de este microorganismo.

Otro efecto reportado es la capacidad de, mediante la modificación de ácidos clorogénicos, obtener sustancias inhibitoras que actúan frenando la actividad de la enzima integrasa del virus VIH, además los CGA son capaces de inhibir la reproducción del virus de la Hepatitis B²⁵.



Otras aplicaciones del ácido clorogénico.

Gracias a sus propiedades, surge una fuente de investigación para la aplicación de ácido clorogénico en cosmética contra el envejecimiento²⁷, como cosmético reafirmante y para la pérdida de peso²⁸

1.2 Métodos de extracción y purificación

Existen diversos métodos de extracción del ácido clorogénico en función de la fuente de la que se quiera obtener.

La fuente de obtención más común de ácido clorogénico son los granos de café verde.

1.2.1 Métodos de extracción:

Extracción con disolventes

Actualmente, el método de extracción empleado es a extracción sólido-líquido tradicional.

Está basada en la capacidad de extracción de diversos disolventes, así como la aplicación de calor o de mezcla.

A continuación, se describe un método en el que se usaron tres condiciones distintas de aplicación de este método²⁹:

Experimento 1

Los granos de café son congelados previamente mediante la aplicación de nitrógeno líquido, consiguiendo así que la degradación del ácido clorogénico disminuya.

Una vez liofilizados los granos, se mezclan con agua destilada. Se agita la mezcla magnéticamente durante un tiempo corto, de aproximadamente media hora a temperatura suficientemente alta, 80°C en ausencia de luz, y se filtra la mezcla al vacío.



Experimento 2

Partiendo de granos de café liofilizados previamente, se mezclan con una disolución acuosa de metanol al 70% (v/v). La mezcla se agita magnéticamente durante un tiempo de 24 horas a temperatura ambiente en ausencia de luz. La mezcla se filtra al vacío y los restos de metanol son evaporados en un evaporador al vacío.

Experimento 3

Se emplea un disolvente orgánico, de forma análoga al método anterior, esta vez una disolución acuosa de metanol al 60% (v/v). De nuevo, se agita la mezcla magnéticamente durante 48 horas a temperatura ambiente en ausencia de luz.

Se filtra y se evapora como se ha mencionado en el método anteriormente descrito.

En todas estas condiciones, el método se llevó a cabo en ausencia de luz. El motivo de trabajar en ausencia de luz es evitar la degradación del ácido clorogénico, puesto que los compuestos fenólicos se degradan en presencia de luz en el espectro visible³⁰.

Sin embargo, esta técnica convencional tiene numerosas desventajas, necesitas mucho tiempo para llevarse a cabo, consumen una gran cantidad de disolventes, etc.

Con el fin de hacer el proceso más respetuoso con el medio ambiente, así como mejorar el proceso de extracción, se han desarrollado técnicas novedosas que se describirán a continuación.

Extracción mediante ultrasonidos (UASE)

Este método se basa en la implosión de las burbujas causadas por cavitación, lo que genera macro-turbulencias, colisiones inter-particulares a gran velocidad y perturbaciones en materiales microporosos naturales que aceleran la difusión, ayudando así al transporte de materia.

Permite trabajar a una menor temperatura, reduciendo así el riesgo de que los productos de la extracción se degraden.

El coste de este método es muy bajo, ya que puede tener lugar en un simple baño de ultrasonidos, presente en la mayoría de los laboratorios.

El método UASE permite añadir mejoras, como por ejemplo el uso de un desintegrador de ultrasonidos (método FUASE).

El uso de este método, sin embargo, puede provocar la aparición de especies oxidantes por la descomposición del agua. Esta desventaja puede minimizarse empleando una mezcla de alcohol/agua, ya que el alcohol es más estable.

Extracción mediante microondas (MASE)

Es un método novedoso y alternativo.

Al contrario de los métodos que involucran un calentamiento convencional, el calentamiento mediante la aplicación de microondas permite la absorción de la energía de las microondas y su conversión a energía térmica cuando las microondas pasan a través de un medio.

Dicha conversión tiene lugar mediante dos fenómenos que ocurren de forma simultánea: rotación dipolar y conducción iónica.

La energía térmica generada se distribuye inmediatamente en el medio de forma homogénea.

Es importante hacer una buena selección del disolvente que se va a emplear, puesto que es esencial no solo la solubilidad de los componentes como la absorción de la energía de las microondas.

Cuanto mayor sea la constante dieléctrica, mayor será la capacidad de absorción.

Extracción con líquidos presurizados (PLE)

Destaca por su menor consumo de disolventes.

En este método, el compuesto se extrae en un tanque de acero inoxidable con un disolvente a alta presión y una temperatura superior a la de ebullición por debajo de la presión atmosférica.

Por el aumento de la solubilidad y la transferencia de materia, y la disminución del punto de la viscosidad y la tensión superficial, se obtienen mejores resultados que con la extracción líquida convencional.

Extracción con fluidos supercríticos (SFE)

Los productos obtenidos mediante este método están libres de compuestos inorgánicos.

El proceso tiene lugar a una temperatura relativamente baja, por lo que se evita la degradación de los compuestos sensibles a la temperatura.

El ácido clorogénico es una sustancia térmicamente inestable, por lo que, al no estar influenciado por la temperatura, si no por el solvente y la presión, este método constituye una buena alternativa a las formas de extracción convencionales.

Además, puesto que el proceso es anaerobio se evita la aparición de reacciones oxidativas.

Extracción enzimática.

Es un método ecológico y el extracto obtenido es de una gran calidad.

Las enzimas hidrolizan las células de la planta, liberando los componentes.

Este proceso depende completamente de la temperatura y el pH de operación, los cuales deberán ser monitorizados para asegurar la correcta extracción.

Extracción por dispersión de matriz en fase sólida.

Consiste en mezclar directamente la muestra con el material sólido, generalmente sílice octadecil modificada o arena, que ayuda a romper las células.

Tras homogeneizar la mezcla, se transvasa a un tubo SPE y los constituyentes son eluidos con el eluyente apropiado.

Este proceso no degrada ni modifica los compuestos que se obtienen de la extracción, por lo que es un buen método.

Extracción por fermentación en fase sólida

Una forma de extracción en desarrollo actualmente es la extracción mediante fermentación en fase sólida.

Como microorganismo encargado de la fermentación se emplea la levadura *Saccharomyces cerevisiae*.

Es importante que la pulpa sea homogénea durante la fermentación, por lo que se mezcla cuidadosamente. Además, debe estar ligeramente húmeda, para que el medio de crecimiento del microorganismo sea óptimo.

Antes de ser inoculada a la pulpa, la cual se mantiene a 28°C, la levadura se trata con agua desionizada a 35°C para asegurar su crecimiento.

Tras la fermentación, el residuo sólido se elimina bien mediante centrifugación, dando lugar a un producto en fase líquida rico en ácido clorogénico o empleando una prensa hidráulica. Además de ácido clorogénico, el extracto obtenido contiene otras sustancias que deben ser eliminadas³¹.

1.2.2 Métodos de aislamiento y purificación:

Tras obtener el ácido clorogénico, este se encuentra a menudo junto con otros compuestos, por ello, es necesario aislar el CGA:

➤ **Método 1: Precipitación de proteínas²⁹.**

Los extractos acuosos extraídos de los tres métodos anteriores se ponen en contacto con sulfato de amonio para incrementar la fuerza iónica, lo que provoca que las proteínas precipiten.

Para eliminar la cafeína, se emplea diclorometano como disolvente.

El ácido clorogénico se extrae en 4 etapas empleando acetato de etilo. Para separarlo del mismo, las fases obtenidas de estas etapas se juntan, se secan con sulfato de sodio y se evaporan en un evaporador rotatorio.

➤ **Método 2: Desorción con etanol²⁹.**

Se ajusta el pH de los extractos a un valor de 3 empleando ácido fosfórico, se añade ácido clorhídrico y se mantiene en agitación a 60 °C en ausencia de luz durante media hora. La mezcla se filtra al vacío tras enfriarse.

El ácido clorogénico se desorbe empleando etanol al 96%.

El producto obtenido se seca y evapora empleando un método análogo al explicado en el método de aislamiento anterior.

➤ **Método 3: Cromatografía de capa fina.**

Se usan platos de silicato de aluminio gel 60 F₂₅₄.

Como fase móvil se emplea una mezcla de butanol, agua y ácido acético en una proporción 6/2/2 en volumen a temperatura ambiente.

Una vez la fase móvil abandona cada plato, estos se secan con aire caliente y se revelan empleando yodo²⁹.

➤ **Método 4: Cromatografía de gradientes de polaridad**

La cromatografía basada en los gradientes de polaridad es también un método efectivo para la extracción de ácido clorogénico de los otros

compuestos presentes en los extractos obtenidos. Especialmente, se demostró para extractos procedentes de granos de café verde. En este caso, como fase estacionaria se empleó una mezcla entre acetato de etilo y hexano y como fase móvil, un gradiente iónico de LiCl³².

➤ **Método 5: Adsorción de extractos acuosos ricos en ácido clorogénico**

La adsorción es una técnica empleada en el aislamiento y purificación de compuestos cuando se encuentran disueltos en fase líquida.

Se debe cumplir que el tamaño de poro del adsorbente debe ser mayor que el tamaño de la molécula de ácido clorogénico.

Uno de los métodos de adsorción más comunes es el uso de resinas micro porosas de tamaño de poro de aproximadamente 1,88nm³.

El uso de resinas tiene numerosas ventajas, entre las que destacan el bajo coste de operación, la facilidad de uso que presentan, su gran capacidad de adsorción, su capacidad de regeneración, etc.

El disolvente suele ser de carácter orgánico, como es el acetato de etilo³³. En este tipo de resinas se puede seleccionar el tamaño de poro, la carga iónica, etc. en función del compuesto que queremos adsorber.

También se pueden encontrar resinas de intercambio iónico para estos fines.

Destaca el uso de resinas poliméricas derivadas de amberlita, como la llamada XAD-16. Esta resina en particular tiene una gran área superficial de contacto, 800 m²/g, poros de un tamaño en la región de mesoporos, 100 Å o mayor, y permite trabajar en todos los rangos de pH, lo que le hace ideal para la extracción de ácido clorogénico³⁴

El carbón presenta un tamaño de poro de 1.88nm, que es un valor muy próximo al tamaño de una molécula de ácido clorogénico y su superficie de contacto es de 660.9 m²/g.

Existen derivados mesoporosos del carbón sintetizados a partir de carbono y nanopartículas de sílice que presentan superficies de contacto mayores que las del carbón activo. Esto hace que sean más eficaces, ya que cuanto mayor y más similar sea el área superficial de la partícula al de la molécula, mejor comportamiento como adsorbentes presenten³³.

Las nanopartículas magnéticas hidrofílicas impresas molecularmente se emplean para la extracción de ácido clorogénico en zumos de frutas. Fueron creadas empleando nanopartículas aminofuncionales y empleando como molécula de plantilla el ácido clorogénico ³⁵.

Modificando partículas de sílice con compuestos como 1.3.5-Me₃C₆H₃ y NH₄F se obtienen partículas mesoporosas con las cuales se obtiene una capacidad de adsorción máxima de ácido clorogénico de 250 mg de CGA/g sílice³⁶.

1.2.3 Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos que pueden encontrarse de forma natural o ser sintetizadas en el laboratorio.

Su estructura cristalina está formada por combinaciones de tetraedros de AlO_4 y SiO_4 . El tipo de zeolita viene determinado en función de cómo se combinen dichos tetraedros como se aprecia en la figura 5³⁷.

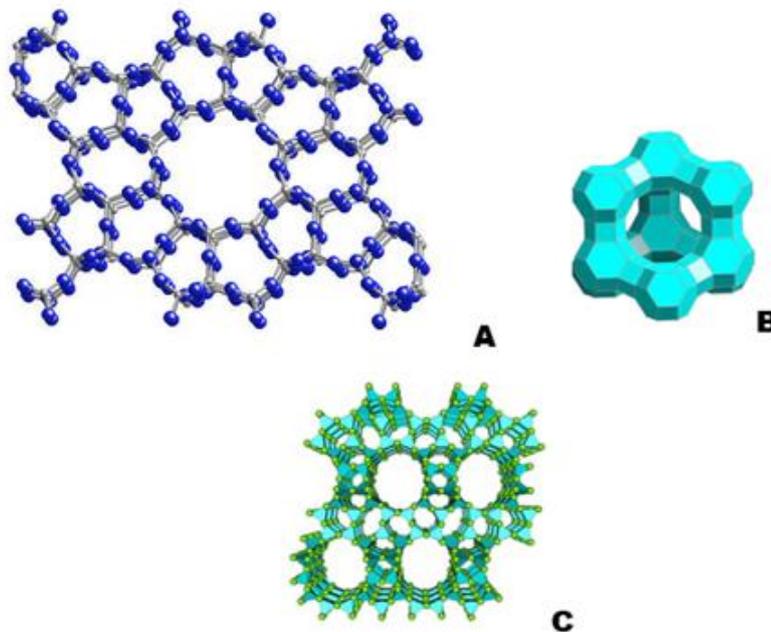


FIGURA 5: ESTRUCTURA QUÍMICA DE LAS ZEOLITAS A) TIPO ZSM-5 B) TIPO Y C) TIPO BETA

La presencia de alúmina hace que las zeolitas presenten una carga negativa, que se contrapone con la presencia de cationes positivos. Como resultado, en su superficie interna presentan un fuerte campo electrostático³⁸.

La variedad de propiedades de las zeolitas son el resultado de la comercialización de diversos tipos de estos minerales en función del objetivo que presenten, desde control de la polución, separación de hidrocarburos, catálisis en procesos de refinerías y, como es el caso de este trabajo, adsorción molecular selectiva³⁹.

Existen más de 206 tipos de zeolitas, de las cuales más de 40 tipos pueden encontrarse de forma natural en rocas sedimentarias, como volcánicas y metamórficas, etc.

Las zeolitas presentan propiedades que las hacen esenciales para su aplicación en diversos procesos industriales:

- Presentan una distribución de sus poros uniforme, por lo que actúan separando las moléculas en función de su tamaño de forma similar a como lo haría un tamiz.
- Según la proporción de aluminio/silicio que presentan, presentan mejor actividad adsorbiendo unos compuestos u otros.
De este modo, las zeolitas con una proporción Si/Al alta adsorberán mejor compuestos apolares y las que tengan una relación (Si/Al) baja presentarán mayor afinidad por los compuestos polares.
- Presentan buen rendimiento incluso en condiciones desfavorables de temperatura y bajas concentraciones de adsorbato

Las principales aplicaciones de las zeolitas son las siguientes:

➤ **Adsorción:**

Al calentarse al vacío en una corriente de gas las zeolitas pierden agua de hidratación sin modificar su estructura. Cuando alcanzan el estado de deshidratación las zeolitas presentan una gran capacidad para la adsorción selectiva de las moléculas que pueden penetrar en sus cavidades.

➤ **Intercambio iónico:**

La mayor o menor capacidad de intercambio iónico se ve afectada por la proporción de aluminio en su estructura. Esta capacidad las hace adecuadas para operaciones de separación de cationes por intercambio iónico.

➤ **Capacidad catalítica:**

Son los catalizadores más usados a escala mundial. Destaca su presencia en refinerías en procesos de alquilación, craqueo, reformado, así como en la industria química para la obtención de intermedios y productos de elevado poder añadido³⁷.

Las zeolitas tienen aspecto de polvo blanco como se muestra en la figura 6, pero empleando el microscopio electrónico se puede distinguir el aspecto de sus cavidades en función del tipo de zeolita, como se aprecia en la figura 7⁴⁰.



FIGURA 6: ASPECTO DE LA ZEOLITA TIPO BETA EMPLEADA

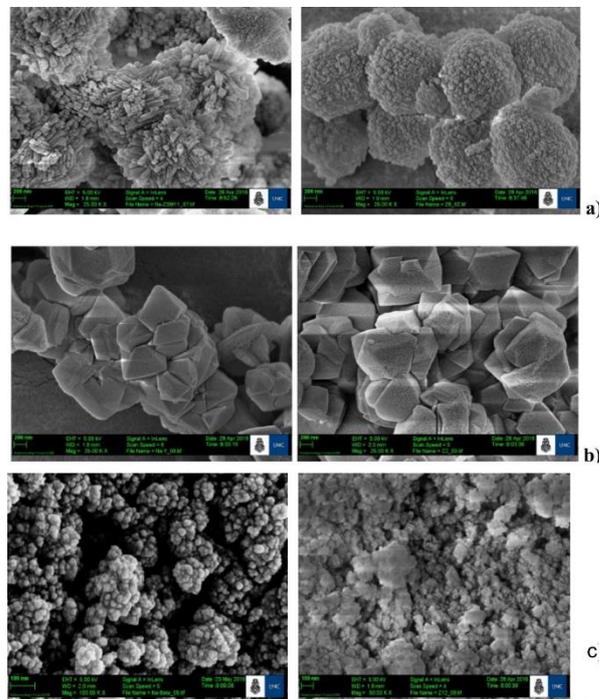


FIGURA 7: ASPECTO BAJO EL MICROSCOPIO DE LAS ZEOLITAS A)ZSM-11 B)Y C)BETA

1.3 Pervaporación para la separación de mezclas etanol/agua.

El proceso de pervaporación consiste en el empleo de una membrana para separar disolventes en una mezcla de manera selectiva. Para ello, la presión de vapor sobre el lado de filtrado de la membrana se reduce.

El proceso de separación consiste en dos etapas: permeación y evaporación.

La corriente atraviesa la membrana, donde los componentes se disuelven, dispersándose a continuación a través de la membrana.



La evaporación tiene lugar en el lado posterior de la membrana, favorecida por el vacío.

El filtrado es eliminado como vapor y recuperado por condensación⁴¹.

El material retenido por la membrana permanece en fase líquida, disminuyendo su temperatura a medida que circula sobre la membrana⁴².

Tiene numerosas aplicaciones, entre las que destaca la separación de mezclas azeotrópicas, motivo por el cual se va a aplicar en este proyecto, ya que se trabaja con una mezcla azeotrópica de etanol y agua⁴¹.

La membrana recomendada es de tipo organofílica, del tipo SULZER 1060, fabricada por la compañía Sulzer, y la temperatura óptima de trabajo es de 70°C. Estos datos se han extraído de experimentos realizados con anterioridad⁴¹.





2 OBEJTIVOS

Este TFG tiene dos objetivos generales:

- 1) Estudio experimental de la adsorción del ácido clorogénico en diferentes zeolitas comerciales para seleccionar una zeolita en base a su mayor capacidad de adsorción, así como las condiciones de adsorción.
- 2) Cálculo y dimensionado de una instalación de extracción y purificación de ácido clorogénico de harina de girasol.

Los objetivos específicos correspondientes a cada uno de estos objetivos son:

- Estudiar experimentalmente la adsorción del ácido clorogénico en diferentes zeolitas comerciales.
- Seleccionar la zeolita comercial, en estado ácido o amónico que proporcione el mejor porcentaje de adsorción.
- Determinación de las condiciones óptimas (tiempo de contacto y temperatura) para maximizar la cantidad de ácido clorogénico adsorbida.
- Cálculo y dimensionado de una instalación de extracción y purificación de ácido clorogénico de harina de girasol. Realizar los balances de materia y energía de una planta de extracción y purificación de ácido clorogénico con una capacidad de 2016 Tm/año de harina de girasol
- Dimensionar los equipos principales del proceso
- Estudiar la viabilidad económica del proceso

3 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA ADSORCIÓN DE ÁCIDO CLOROGÉNICO EN ZEOLITAS COMERCIALES

3.1 Materiales y métodos

3.2 Equipos

- Mufla
- Baño de agua a temperatura constante con agitación.
- Espectro UV.
- PH metro.
- Centrífuga

3.3 Reactivos

- Ácido clorogénico de la marca Carbo synth.



FIGURA 8: ENVASE DEL ÁCIDO CLOROGÉNICO. FOTOGRAFÍA DE ELABORACIÓN PROPIA.

- Agua ultra pura Milli Q.

3.3.1 Adsorbentes

- Zeolitas comerciales

Las zeolitas se emplearon tanto en su forma amónica como protónica.

Para pasar de forma amónica a protónica se sometieron a un tratamiento térmico aumentando la temperatura gradualmente desde 5°C hasta alcanzar 550°C aplicando una rampa de calentamiento en la mufla.

Alcanzada dicha temperatura se mantuvo durante 6 horas y se enfrió aplicando misma rampa de enfriamiento.

Este proceso de calcinación se lleva a cabo en crisoles, como los que se muestran en la figura 13, los cuales fueron rellenos hasta alcanzar un espesor aproximado de 3 centímetros.

El mecanismo de este procedimiento consiste en romper las moléculas de NH_4 liberando NH_3 en el proceso y dejando, como resultado, un hidrógeno en cada molécula.



FIGURA 9: CRISOLES EMPLEADOS PARA CALCINAR LAS ZEOLITAS

Los datos de las zeolitas empleadas se recogen en la siguiente tabla:

TABLA 2: CARACTERÍSTICAS DE LAS ZEOLITAS EMPLEADAS SEGÚN LOS DATOS SUMINISTRADOS POR EL FABRICANTE

Nombre	Relación Si/Al	Tamaño de poro	Fabricante/Suministrador
<i>NH4-ZSM-5</i>	23	38.948 Å	Zeolyst International
<i>NH4-ZSM-5</i>	80	36.571 Å	Zeolyst International
<i>NH4-Y</i>	12	59.075 Å	Zeolyst International
<i>NH4-BETA</i>	38	36.790 Å	Alfa Aesar

3.4 Técnicas analíticas

El seguimiento de la adsorción de ácido clorogénico se realizó determinando la concentración de ácido clorogénico en el líquido mediante espectrofotometría UV-VIS

Se realiza un barrido para las longitudes de onda en el intervalo de longitudes de onda correspondiente al ultravioleta, entre 250 y 400 nm, puesto que este es el intervalo en el que el ácido clorogénico presenta un máximo de absorción.

Antes de medir en el espectro, se preparan disoluciones patrón a las concentraciones de 5, 10, 15 y 20 ppm con el fin de obtener la recta de calibrado que se empleará para calcular la concentración a partir de la adsorbancia medida en el espectro. La recta de calibrado se muestra en la figura 10.

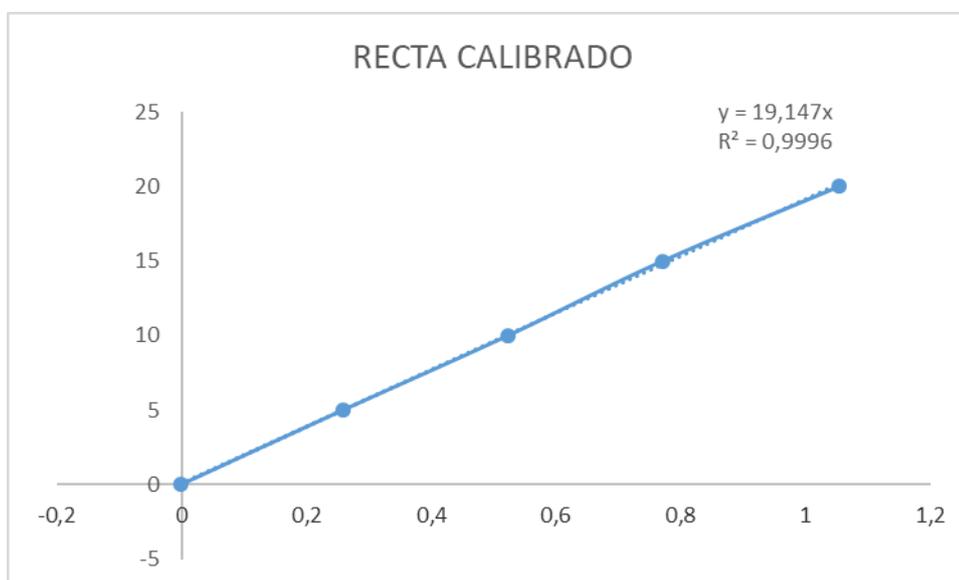


FIGURA 10: RECTA DE CALIBRADO QUE RELACIONA DISTINTAS CONCENTRACIONES DE ÁCIDO CLOROGÉNICO EN UN RANGO EN 0 Y 20 PPM Y LA ADSORBANCIA REGISTRADA EN EL ESPECTRO.

Para realizar el análisis se emplean microcubetas de cuarzo, y como blanco se usará agua ultra pura de tipo I Milli-Q.

3.5 Procedimiento experimental.

3.5.1 Cribado inicial con diferentes zeolitas

En esta primera parte del trabajo experimental se estudió la capacidad de adsorción del ácido clorogénico en distintas zeolitas comerciales para realizar un cribado y seleccionar la que mejores resultados obtuvo.



Para ello, se prepararon 50 mg de cada zeolita, en su forma amónica y ácida y se pusieron en contacto con 25 mL de disolución de ácido clorogénico con una concentración de 200 ppm en agitación manteniendo una temperatura de 30°C con ayuda del baño de agua caliente con agitación magnética (fig. X).

Se mantuvieron en agitación durante 24 horas para asegurar que las zeolitas estudiadas alcancen el equilibrio de adsorción.

Tras esto, se filtraron las muestras empleando para ello filtros de jeringa de celulosa regenerada de 0,2 µm.

Inicialmente, se probó con filtros de nylon, pero el ácido clorogénico presenta interacción con este material, adquiriendo una tonalidad amarillenta que imposibilita su posterior análisis con el método de espectroscopía UV-VIS, puesto que, al tener color, la gráfica obtenida en el análisis mostraba un compuesto totalmente distinto al del ácido clorogénico.

Para que las muestras puedan ser medidas en el espectro UV-VIS, las absorbancias deben ser inferiores a 1.

Para ello, debemos diluir las muestras antes de medirlas. Se ha comprobado que la concentración máxima que permite esta condición es de 20 partes por millón.

Esta experiencia se repitió hasta por 3 veces para asegurar que la zeolita llegó a saturación.

3.6 Resultados experimentales del cribado de adsorbentes

Se mantienen las distintas zeolitas durante un tiempo de 24 horas a 30°C en agitación en contacto con una disolución de 200ppm de ácido clorogénico, para seleccionar la zeolita que mejores resultados proporciona. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 3:

TABLA 3: COMPARACIÓN DE LOS PORCENTAJES DE ADSORCIÓN EN DISTINTAS ZEOLITAS . EXPERIENCIA REALIZADAS CON DISOLUCIONES DE CGA DE 200 PPM DURANTE 24 HORAS, A UNA TEMPERATURA DE 30°C

24 horas, 30°C		
Tipo de zeolita	% adsorbido	mg CGA ads/g zeolita
ZSM-5 (80)	14,90	2,86
HZSM-5 (80)	21,01 ± 0.71	4,10
ZSM-5 (23)	11,95	2,13
HZSM-5 (23)	22,9 ± 0.5	4,48
BETA	41,94	7,91
HBETA	98,1 ± 0.3	18,75
Y	58,54	11,02
HY	97,6 ± 0.1	18,91

Todas las zeolitas presentaron porcentajes de adsorción superiores en su forma protónica que en la amónica del orden del doble en términos de porcentaje de adsorción. Esto es debido a que la acidez de las zeolitas en su forma protónica es mucho mayor que en su forma amónica como se recoge en la tabla 4.

TABLA 4: PROPIEDADES TEXTURALES Y ACIDEZ DE LAS ZEOLITAS DETERMINADA POR LA TÉCNICA DE TPD-NH₃

	Textural properties			Acid Sites ^(d) (mEq.g ⁻¹)		
	BET Area ^(a) (m ² .g ⁻¹)	V _{poro} ^(b) (cm ³ .g ⁻¹)	d _{poro} ^(c) (nm)	Total	Weak ^(e)	Strong ^(f)
HY (12)	652	0,37	0,73	5.237	3.211	2.025
HB (38)	506	0,24	0,69	4.317	1.425	2.892
HZ (80)	408	0,19	0,58	2.990	1.063	1.927
HZ (23)	406	0,16	0,52	6.269	1.781	4.487

(a) Calculated from N₂ isotherms at -196 °C, (b) Micropore volume and (c)

diameter calculated by MP method, (d) calculated from the TPD-NH₃ profile, (e)

at temperature lower and (f) higher than 280°C.

Estos resultados muestran que es necesaria la etapa de calcinación/activación de la zeolita antes de la adsorción.

Las zeolitas que presentaron mejores resultados fueron las zeolitas Beta e Y.

Sin embargo, tras el periodo de agitación, la mezcla de la disolución de ácido clorogénico con la zeolita tipo Y mostró un color amarillento que hacía imposible su análisis empleando espectroscopía UV, por lo que se descartó esta zeolita. Estos resultados muestran que el ácido clorogénico sufre una degradación en contacto con la zeolita Y.

Por tanto, la zeolita seleccionada para la adsorción es la HBeta en su forma protónica.

Cálculo de la constante de adsorción.

En el proceso de adsorción del ácido clorogénico, interviene el fenómeno de transferencia de materia por el interior de las partículas porosas de zeolitas.

La transferencia de materia por el interior de partículas porosas es difícil de definir, puesto que no se puede saber la forma exacta que presentarán los canales porosos en el interior de la partícula.

Tomando el concepto de la transmisión en película fina se puede asumir el balance de transferencia de materia como:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{k' \cdot A \cdot (c_s - c)}{b} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde:

- A: área de la interfase sólido-líquido
- b: espesor de la película líquida que rodea las partículas.
- c: concentración del soluto en la disolución en el tiempo t, en este caso, referido al ácido clorogénico.
- c_s: concentración de saturación de las partículas de ácido clorogénico
- M: masa transferida de soluto
- k': coeficiente de difusión.

Puesto que en el laboratorio los experimentos se llevan a cabo en proceso batch a volumen constante, se puede asumir:

$$dM = V \cdot dc \quad (\text{Ec. 2})$$

y la variación de la concentración con el tiempo puede expresarse según la Ec. 3:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k' \cdot A \cdot (c_s - c)}{b \cdot V} \quad (\text{Ec. 3})$$

Integrando y desarrollando la expresión, puede obtenerse la variación de la concentración con el tiempo (Ec. 4):

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{cs - c} = \int_{t_0}^t \frac{k' \cdot A}{V \cdot b} \cdot dt$$
$$\ln \frac{cs - c_0}{cs - c} = \frac{k' \cdot A}{V \cdot b} \cdot t$$
$$c = cs \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{k' \cdot A}{b \cdot V}\right) \cdot t} \right) \quad (\text{Ec. 4})$$

Esta expresión es la que permite despejar el valor de la constante de adsorción, puesto que el área de la interfase (A) y el espesor de la película fina (b) se pueden asumir constantes.

$$\frac{k' \cdot A}{b} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right] \quad (\text{Ec. 5})$$

Los valores obtenidos experimentalmente, a una temperatura de 30 °C son:

$$cs = 1000 \text{ g/m}^3$$

$$c = 96 \text{ g/m}^3$$

$$V = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$t = 2400 \text{ s}$$

El valor obtenido de la constante de adsorción es $8,41 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$.





4 CÁLCULO Y DIMENSIONADO DE UNA PLANTA DE EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN

4.1 Diseño de la planta

4.1.1 Bases de diseño del proceso

4.1.1.1 Capacidad de Producción

La planta de extracción de ácido clorogénico descrita en este proyecto opera 24 horas al día los 365 días del año.

Operando en estas condiciones, al 100% de su capacidad se producen 3679200 kilogramos de CGA al año.

En el caso de una sobreproducción del 20%, la planta obtendría 4415040 kilogramos de ácido clorogénico al año, mientras que en el caso de una producción al 75% de la capacidad total, el producto obtenido serían 2759400 kilogramos de CGA al año.

4.1.1.2 Especificaciones de la materia prima

La materia prima de la que se obtendrá el ácido clorogénico en esta planta será la semilla de girasol.

Es necesario tener en cuenta la variedad de girasol de la que se obtendrá la biomasa. La cantidad de CGA obtenida puede variar en función del tipo de girasol plantado, y dependerá de la época del año, puesto que cada variedad tiene un momento del año óptimo para ser plantada.

Cada semilla de girasol contiene, aproximadamente un 3,5% de ácido clorogénico junto a otros elementos, siendo el más abundante las proteínas (31%).

Actualmente en España los cultivos de girasol son transgénicos, ya que permite la obtención de semillas con un rendimiento mejor que con el cultivo no modificado genéticamente, así como mejorar su resistencia ante depredadores, el frío y el encharcamiento⁴³.

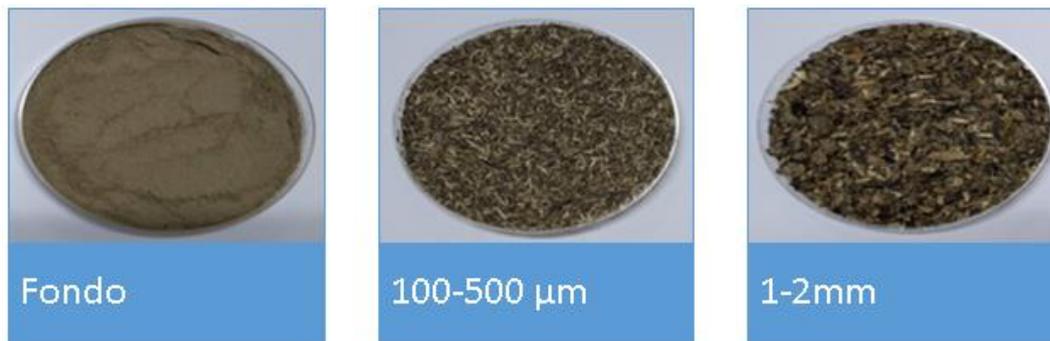


FIGURA 11: IMÁGENES DE TRES FRACCIONES DE TAMIZADO DE LA MATERIA PRIMA

4.2 Límites de batería del proceso

El proceso se divide en dos secciones principales. La sección 100 comprende la llegada de la materia prima, su almacenamiento y el proceso de adsorción. La sección 200 está formada por las operaciones de desorción y pervaporación.

Todo el proceso tiene lugar a cubierto a excepción del almacenamiento de la materia prima, que estará en un silo situado en el exterior de la nave con el fin de mantener las condiciones óptimas de humedad.

4.3 Localización

La planta está situada en Medina del Campo, en la provincia de Valladolid, a 65 km aproximadamente de la localidad de Valladolid.

Se situará en el polígono industrial del escaparate, carretera Pozaldez S/N con código postal 47400, con coordenadas (41.316209, -4.908152).

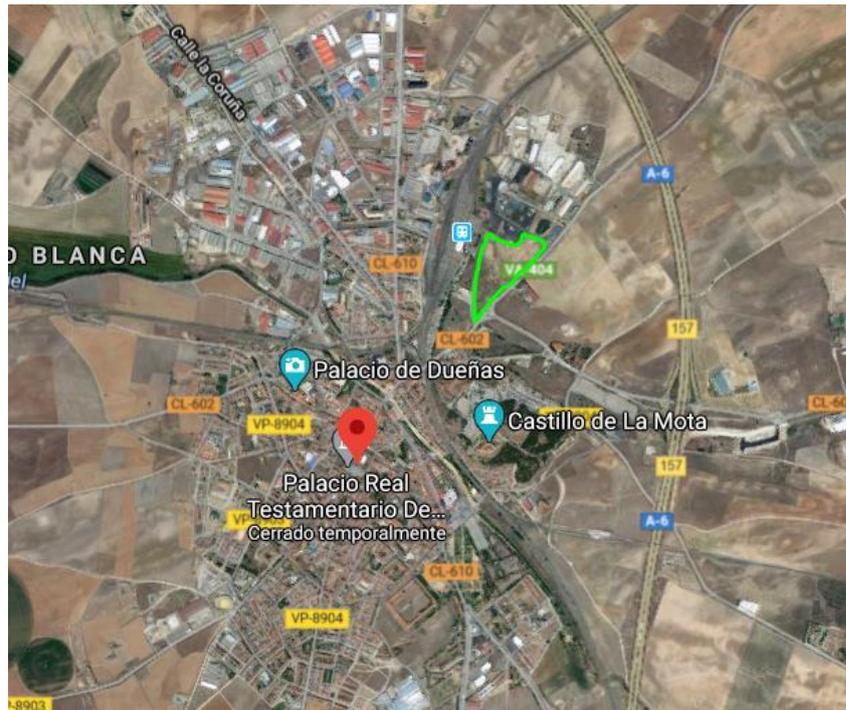


FIGURA 12: VISTA SATÉLITE DE MEDINA DEL CAMPO



FIGURA 13: VISTA SATÉLITE DE LA PARCELA SELECCIONADA PARA LOCALIZAR LA PLANTA.

El motivo de la elección de esta localización es la presencia de empresas dedicadas al cultivo y la cosecha del girasol, así como plantaciones del mismo. Esto sitúa la planta muy cerca de la materia prima que necesita.

Además, esta localización sitúa la planta cerca de los servicios auxiliares necesarios tales como acceso a la red municipal de agua potable, redes de saneamiento y abastecimiento energético, y cuenta con grandes facilidades para el posterior transporte del producto obtenido, como la red ferroviaria y de carreteras.

Climatológicamente, Medina del Campo presenta condiciones óptimas para el proceso, la temperatura media anual es de 12,4°C, y las precipitaciones de 380 mm al año, siendo la más baja en agosto con un promedio de 12 mm y la más alta en mayo, promediando 45 mm.

El mes más caluroso en esta localidad es julio, llegando a una temperatura máxima de 29,5 °C, y el menor enero, alcanzando valores de 3,9 °C⁴³.

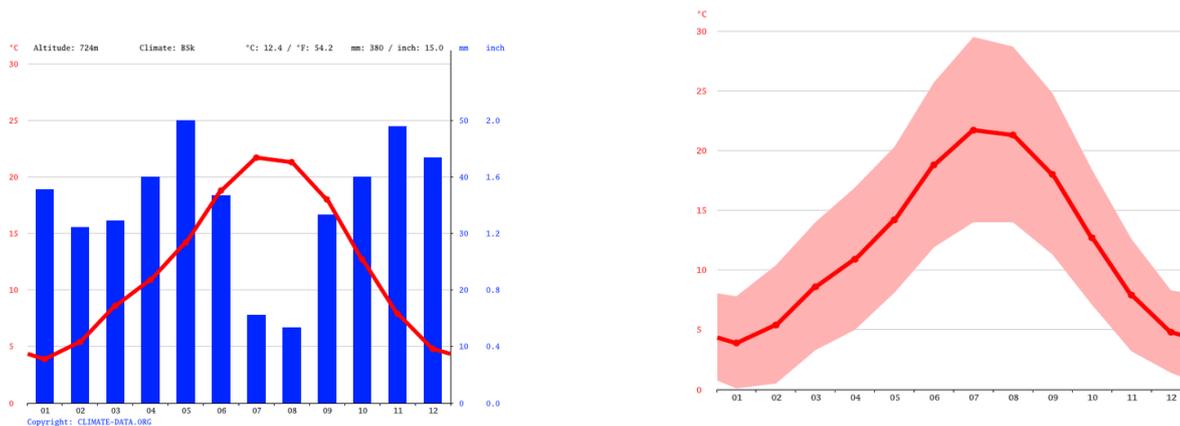


FIGURA 14: DIAGRAMAS QUE MUESTRAN LA EVOLUCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LAS PRECIPITACIONES EN MEDINA DEL CAMPO A LO LARGO DE UN AÑO SIENDO: LA FIGURA A LA REPRESENTACIÓN DE LAS PRECIPITACIONES A LO LARGO DE UN AÑO, MOSTRANDO EN EL EJE DE ORDENADAS LA CANTIDAD DE AGUA EN MM (AZUL) EN COMPARACIÓN CON LA TEMPERATURA EN °C (ROJO) Y EN EL EJE DE ABSCISAS LOS MESES. LA FIGURA B REPRESENTA LA EVOLUCIÓN DE LA TEMPERATURA (°C) EN EL EJE DE ORDENADAS Y LOS MESES EN EL EJE DE ABSCISAS.

La velocidad del viento presenta variaciones estacionales leves en esta localidad.

Presenta una velocidad promedio de 14 km/h en la temporada más ventosa, cuya duración comprende del 8 de octubre al 6 de mayo, y de 12,3 km/h en el día más calmado del año, el 25 de agosto⁴⁴.

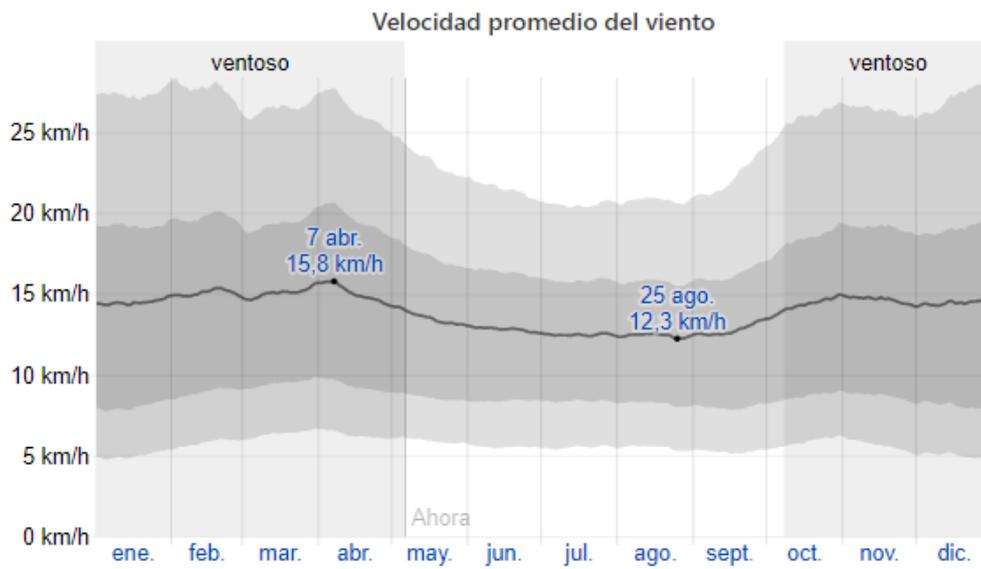


FIGURA 15: REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LAS VARIACIONES DE LA VELOCIDAD DEL VIENTO EN MEDINA DEL CAMPO.

4.3.1 Descripción del proceso

Se realizó el diseño de una planta piloto de extracción de ácido clorogénico partiendo de harina de semillas de girasol como materia prima cuya composición es de 3,8 mg de CGA por cada gramo de harina.

El proceso consiste en una extracción de la biomasa, que tiene lugar en el extractor T-101, se emplea una mezcla de etanol/agua en una proporción de 70/30 a la temperatura de 70°C como disolvente. De esta etapa se obtiene una corriente líquida compuesta, entre otras cosas, de hemicelulosas y ácido clorogénico diluidos, que será tratada posteriormente, y una corriente de residuo sólido, que será almacenada en el tanque T-104.

La corriente líquida procedente del extractor será tratada en una torre de relleno (A-101) con zeolita tipo H-Beta en su interior en las que se separarán las hemicelulosas en una corriente líquida, quedando adsorbido el ácido clorogénico en las zeolitas.

Para la desorción del ácido clorogénico de las zeolitas, se usa una corriente de etanol 70°C que pasa a través de la torre de relleno D-201.

Las torres de relleno, tanto las destinadas a la adsorción como a la desorción, están duplicadas y funcionan de forma alterna, de modo que mientras que en una torre tiene lugar el proceso de adsorción de CGA en la otra tiene lugar la regeneración de las zeolitas y el proceso de desorción del ácido clorogénico, logrando así que la planta opere de forma continua.

Así, de esta parte del proceso se obtendrán dos corrientes líquidas, una corriente de producto, compuesta mayoritariamente de ácido clorogénico, agua y etanol, y una corriente de residuo compuesta por hemicelulosas y agua principalmente.

La corriente que contiene el ácido clorogénico se hace pasar por una membrana (M-201), que separa la corriente inicial en dos, una formada por agua y CGA, y otra de etanol.

La corriente de etanol se recircula para ser incorporada a la etapa de desorción.

La corriente formada por agua y CGA pasa por un secadero tipo Spray que, mediante la aplicación de aire a alta temperatura, evapora el agua, produciendo una corriente sólida de ácido clorogénico, que será el producto final de la planta.

El diagrama de flujo del proceso se muestra en el anexo 1

La planta constará de los siguientes elementos:

- Extractor (T-101): para realizar la lixiviación.
- Membranas (M-201): para separar el CGA del agua y el etano.
- Bomba de vacío (BV-201)



- Secador tipo spray (S-201): para secar el CGA
- Torres de relleno (A-101, D-201): para realizar la adsorción y la desorción.
- Tanques de almacenamiento auxiliares (T-100, T-102, T-103, T-201, T-104): para asegurar el correcto funcionamiento de la planta.
- Tornillo sinfín (W-101): para transportar la materia prima hasta los extractores
- Bombas centrífugas (B-101, B-102, B-201): para desplazar los fluidos por la planta
- Intercambiadores de calor (E-101, E-102, E-104, E-201, E-203)

4.4 Diseño de equipos

Los equipos que se van a diseñar son el intercambiador de calor E-104, uno de los extractores T-101 y la bomba centrífuga B-102.

Los cálculos pertinentes para el diseño de los equipos se muestran desarrollados en el ANEXO 2: CÁLCULOS.

4.4.1 Diseño del intercambiador de calor E-104.

El equipo E-104 se trata de un intercambiador de calor del tipo carcasa y tubos, de cabezal flotante. La función de este equipo es elevar la temperatura del disolvente, una mezcla 70/30 wt. de agua y etanol, desde una temperatura inicial de 25 °C hasta la temperatura de operación de 70°C.

El flujo de disolvente que se requiere es de 200 m³/h, es decir, 187340 Kg/h de fluido.

Para el cálculo de las propiedades físicas de la mezcla, se recurre a las siguientes correlaciones:

- La viscosidad, puesto que el rango de temperatura empleado está en torno a los 70°C, se emplea la regla desarrollada por Kendall y Monroe⁴⁵.
- La capacidad calorífica de la mezcla, con la correlación para valores entre 0 y 100°C, con la correlación obtenida en la bibliografía⁴⁶.

Las propiedades físicas de los compuestos puros se obtuvieron a partir de la página web del NIST⁴⁷, y de la base de datos proporcionada por la universidad⁴⁸.

Las propiedades físicas de la mezcla etanol/agua se recogen en la tabla siguiente:

TABLA 5: PROPIEDADES FÍSICAS DEL DISOLVENTE COMPUESTO POR UNA MEZCLA DE AGUA Y ETANOL EN LA PROPORCIÓN 70/30 WT. A LA TEMPERATURA MEDIA DE 47.5 °C

PROPIEDADES DE LA MEZCLA	
densidad (kg/m ³)	929,1
viscosidad (Pa·s)	0,0013
K	0,52
Cp kJ/kg k	4,21
Pr	0,011

El calor requerido para calentar la mezcla es de 8,6 MW W.

El fluido calefactor empleado es vapor de agua a 100°C, que se condensará para aportarle el calor necesario al disolvente.

Las propiedades físicas del vapor son:

TABLA 6: PROPIEDADES FÍSICAS DEL VAPOR DE AGUA A UNA TEMPERATURA DE 100°C Y 1 ATMÓSFERA DE PRESIÓN.

PROPIEDADES DEL VAPOR	
Densidad (kg/m ³)	0,60
Viscosidad (Pa·s)	0,000012
K (W/m·K)	0,025
Cp kJ/kg·k	1,56
Pr	0,0008
Entalpia vapor (kJ/kg)	2264,3

La cantidad de agua caliente que será necesaria es de 13,71 kg/h.

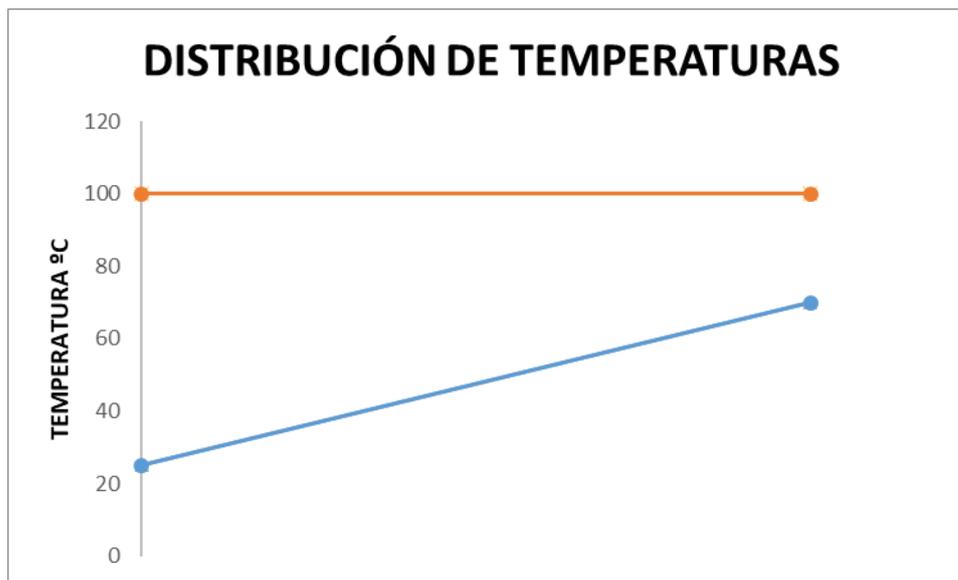


FIGURA 16: DIAGRAMA DE TEMPERATURAS EN EL INTERCAMBIADOR DE CALOR. LA LÍNEA NARANJA REPRESENTA EL FLUIDO CALEFACTOR, LA LÍNEA AZUL EL FLUJO DE DISOLVENTE ETANOL/AGUA EN UNA PROPORCIÓN 30/70

La temperatura media logarítmica en el intercambiador es 49,11°C

Los valores típicos del coeficiente global cuando los fluidos frío y caliente son agua son de entre 500 a 1000 W/m²·°C, se estimará el valor de 500 W/m²·°C.

El área de intercambio calculada para esa estimación de U es 350,6 m².

Las características del intercambiador de calor son:

TABLA 7: CARACTERÍSTICAS DEL INTERCAMBIADOR.

CARACTERÍSTICAS NTERCAMBIADOR	
Diámetro interior (m)	0,026
Diámetro exterior (m)	0,03
Longitud (m)	7,32
Nº tubos	509
D bancada (m)	1,03
D carcasa (m)	1,97

El intercambiador está fabricado en acero inoxidable, con una conductividad térmica de 16 W/m°C.

Los coeficientes obtenidos son:

TABLA 8: COEFICIENTES DE INTERCAMBIO CORRESPONDIENTES AL INTERCAMBIADOR.

Coeficientes de intercambio (W/m ² K)	
Interior de los tubos	4644
Exterior de los tubos	2236
Coeficiente global	665

4.4.2 Diseño de la bomba B-102

La bomba se encarga de mover un flujo de 56202 kg/h de etanol desde el tanque T-103 hasta el intercambiador de calor E-104. La bomba se encuentra situada en la línea 8 del proceso. El caudal que circula por dicha línea es 0,046 m³/s, con una velocidad de 3 m/s.

Las características de la tubería a la que está acoplada la bomba se recogen en la tabla 9:

TABLA 9: CARACTERÍSTICAS DE LA TUBERÍA CORRESPONDIENTE A LA LÍNEA 8.

O.D (mm)	140
t (mm)	2,77
Shedule (nº)	5

Tras hacer un estudio comparando el NPSH disponible de la bomba con los NPSH requeridos por el fabricante y eligiendo el catálogo de bombas centrífugas normalizadas de la marca VOGT⁴⁹, la bomba seleccionada es el modelo 645 de la serie N de la marca VOGT.

Se obtiene una NPSH disponible de 7,95m.

En dicho catálogo se proporciona la curva correspondiente a la relación entre el NPSH requerido y el caudal, lo que nos permite seleccionar la bomba más adecuada para esta instalación.

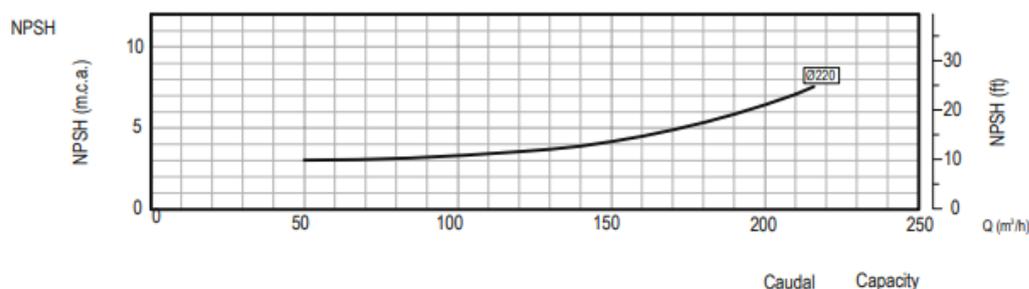
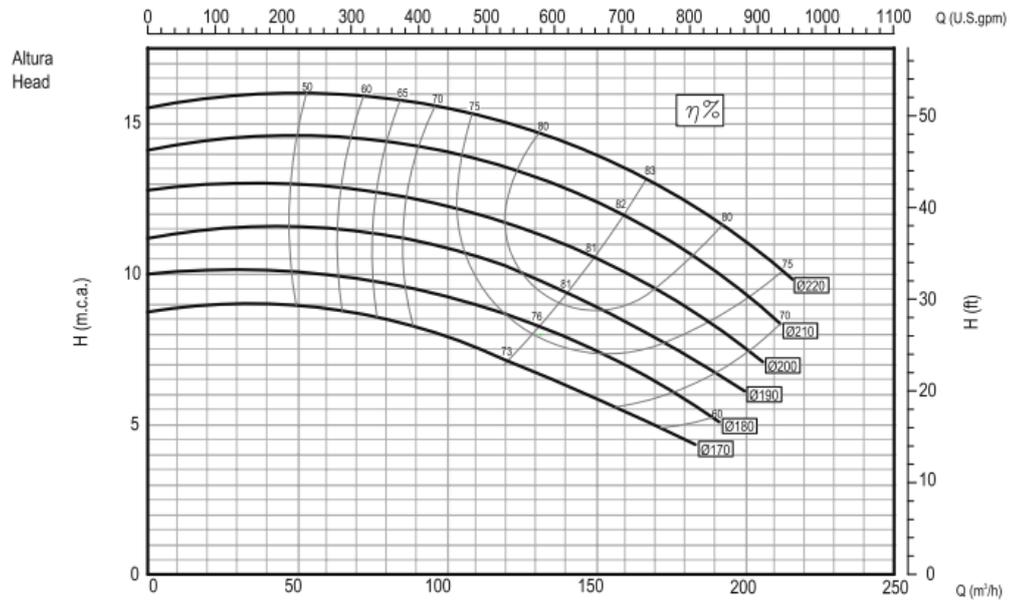


FIGURA 17: CURVA QUE REPRESENTA EL NPSHR DE LA BOMBA FRENTE AL CAUDAL. PROPORCIONADA POR EL FABRICANTE⁴⁹.

La potencia del motor, que se proporciona también por el fabricante, es de 5,6 kW.

Para que la bomba seleccionada sea adecuada, la altura manométrica que proporcione debe ser suficiente para la altura que requiere la instalación. La bomba debería proporcionar una altura mayor que 1,59 m.

La altura manométrica máxima que se extrae de la curva característica de la bomba son 12 metros. Por tanto, la bomba seleccionada es adecuada para la instalación.



1. FIGURA 18: CURVA CARACTERÍSTICA DE LA BOMBA.

4.4.3 Diseño de los extractores T-101 A/B

- **Dimensionado**

Los extractores son dos torres de relleno de lecho fijo iguales que tienen un volumen de 20 m³. Por el interior circula un caudal de 200 m³/h, 0,055 m³/s.

El flujo de disolvente se introduce a las torres por la parte superior, con una velocidad de 0,024 m/s.

Las torres contienen la materia prima, 12000 kg de harina de semilla de girasol.

Las dimensiones de ambas son 8,6m de altura y 1,72m de diámetro.

- **Material**

El material seleccionado para la fabricación de la torre de adsorción, puesto que el fluido empleado no es corrosivo es acero al carbono con especificación A.S.M.E n° SA515, de grado 55 con composición nominal C-Si.

- **Cálculo mecánico del equipo**

Los espesores de la carcasa y los cabezales de este equipo han sido calculados de acuerdo con las especificaciones del código ASME sección VIII DIV.1.

Las dimensiones finales de los extractores tras el cálculo mecánico son:

TABLA 10: DIMENSIONES DE LA TORRE DE EXTRACCIÓN

Dimensiones de las torres de extracción	
Espesor de la carcasa (mm)	1,09
Diámetro final de la carcasa (m)	1,7211
Espesor de los cabezales (mm)	2,2
Diámetro final de los cabezales (m)	1,7244
Altura (m)	8,6

4.4.4 Diseño de los adsorbedores A-101 A/B

- Dimensionado

Los adsorbedores A-101 A/B tienen a su vez la función de adsorbedores y desorbedores, puesto que ambas operaciones se realizan en continuo de forma que mientras en una de las torres se produce la adsorción hasta la saturación de las zeolitas, en la otra torre, rellena de las zeolitas saturadas de ácido clorogénico, se produce la desorción, recuperándose así las zeolitas para la siguiente etapa de adsorción.

Las torres tienen un volumen de 20 m^3 y por cada una de ellas pasa un caudal de $200 \text{ m}^3/\text{h}$.

Los adsorbedores operan con una velocidad superficial equivalente al 70% de la velocidad mínima de fluidización

La velocidad superficial por el interior del extractor es por tanto $0,0053 \text{ m/s}$.

Partiendo de este dato, se calculan las dimensiones de la torre.

D (m)	3,67
H (m)	1,89

TABLA 11: DIMENSIONES DE LOS ADSORBEDORES

- Cálculo mecánico del equipo

Los espesores de carcasa y cabezales se calcularán de forma análoga a los de los extractores, se utiliza código ASME sección VIII DIV.1

TABLA 12: DIMENSIONES DE LAS TORRES DE ADSORCIÓN.

Dimensiones de las torres de adsorción

Espesor de la carcasa (mm)	1,93
Diámetro final de la carcasa (m)	3,67
Espesor de los cabezales (mm)	1,8
Diámetro final de los cabezales (m)	3,67
Altura (m)	1,89



5 ESTUDIO DE LA VIABILIDAD ECONÓMICA DEL PROYECTO

Se ha realizado un estudio de la viabilidad económica del proyecto haciendo un análisis del coste inicial consistente en la compra de los equipos de la planta, así como de las materias primas y de los servicios auxiliares.

Se ha realizado además un estudio de la sensibilidad de la inversión con las fluctuaciones en el precio de venta del producto.

La cantidad de producto obtenido en esta planta es 420 kg/h de ácido clorogénico con una alta pureza. 3679200 kilogramos de CGA al año.

5.1 Coste total de la planta

Para estimar el coste total de la planta se emplea el método de Lang, mediante el cual el coste de la planta se obtiene como el coste de todo el equipo base multiplicado por un factor. Puesto que se trata de una planta mista, es decir, una planta en la que se trabaja con sólidos y líquidos, el factor es 4,74.

$$C = F \cdot \Sigma E \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde:

- C corresponde al coste de la planta
- F corresponde al factor de Lang
- E corresponde al coste de equipos.

Para estimar el coste de los equipos se ha empleado el programa CAPCOST (Tabla 9).

Este programa nos proporciona una estimación de los costes en dólares. Actualmente, la conversión entre euros y dólares es 1 \$=0,89 €.

TABLA 13: RESUMEN DEL COSTE TOTAL DE LOS EQUIPOS DE LA PLANTA.

	Purchased Equipment Cost
Totals	4830700
Total Module Cost	10010000
Total Grass Roots Cost	13460000
Total Equipment Cost	4830700
Lang Factor	4,74
Lang Factor Cost	22900000

Por lo tanto, el coste de la planta según el método de Lang es de 22.900.000 \$, que equivale a 20.381.000 €.

5.2 Análisis de la viabilidad económica de la planta

Se comenzará el análisis a partir del cálculo del coste de la planta realizado en el apartado anterior.

De forma análoga se suman los costes correspondientes a los servicios auxiliares en la tabla 10

TABLA 14: COSTES CORRESPONDIENTES A LOS SERVICIOS AUXILIARES

Utility	Usage	Cost (\$)
Steam	186000 MJ/h	3144000
Electricity	17,43 kW	9780
TOTAL		3153780

En total, los costes de los servicios auxiliares ascienden a 3.153.780 \$, que equivale a 2.806.864,2 €.

Así como con las materias primas en la tabla 11.

TABLA 15: COSTES CORRESPONDIENTES A LA MATERIA PRIMA

Material Name	Price (\$/kg)	Flowrate (kg/h)	Annual Cost
Sunflower meal	0,33	12000	32955120
Ethanol	1,71	112404	1599578610
Water	0,0017	524552	7421046,96

El coste total de la materia prima para la planta es 1.639.954.777 \$, 1.459.559.751 €.

El precio de venta estimado para el ácido clorogénico es de 610 \$/kg, que equivale a 578,5 €/kg con lo que el beneficio anual obtenido es de 2.021.996.340 €.

El precio al que se vende este producto actualmente está en torno a 884 €/kg, según la página oficial de Sigma-Aldrich⁵⁰.

Realizando un análisis de flujo de caja, con un tiempo de depreciación de 3 años (figura 19), se observa que durante los primeros 3 años el proyecto no presenta beneficios, sin embargo, a partir del tercer año, la tendencia es positiva.

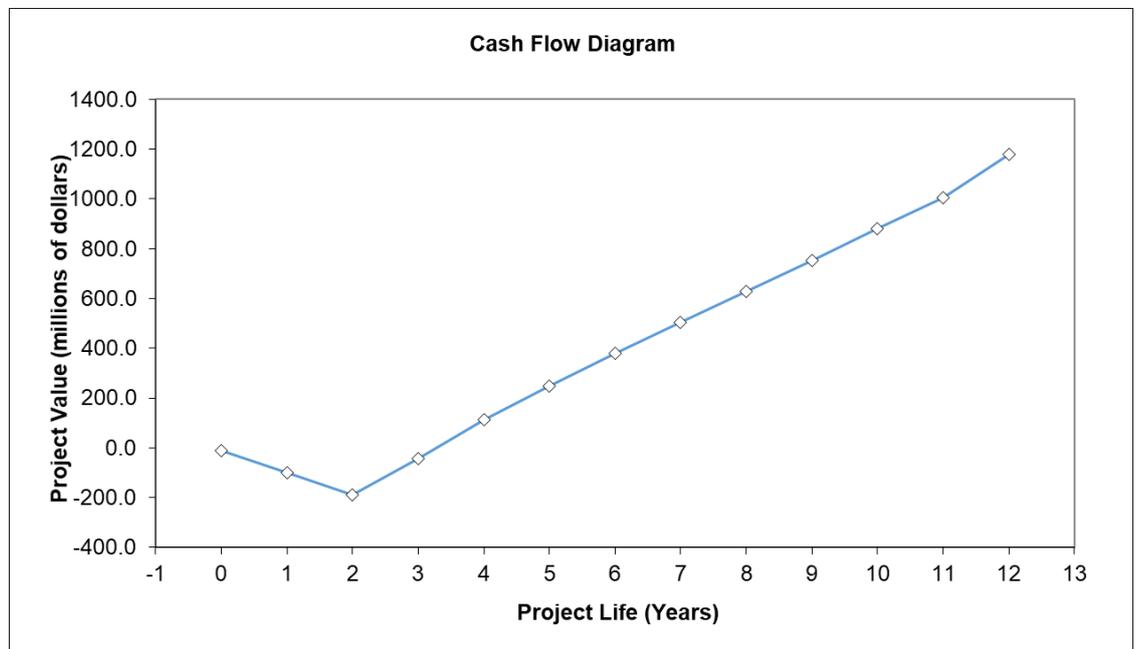


FIGURA 19: DIAGRAMA DE FLUJO DE CAJA

Representando la evolución de los flujos de caja en contraste con la evolución de los flujos de caja acumulados (figura 18), se aprecia que a partir del año 4 la inversión inicial se recupera.

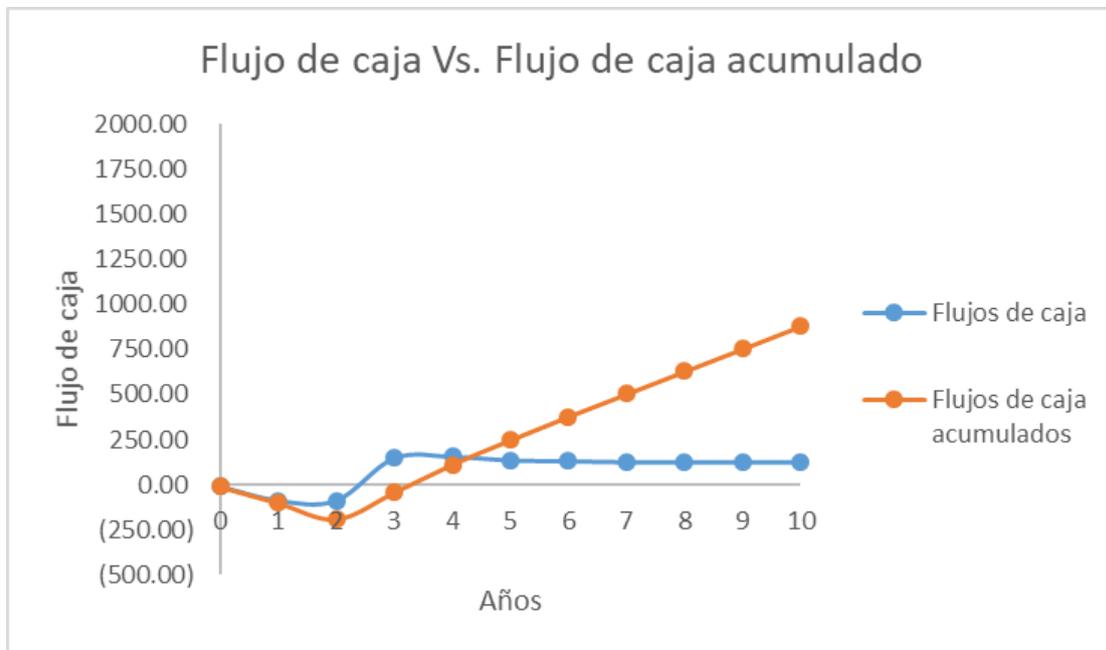


FIGURA 20: COMPARACIÓN DE LA EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LOS FLUJOS DE CAJA Y LOS FLUJOS DE CAJA ACUMULADOS

Atendiendo al análisis de los flujos de caja del proyecto, podemos asumir que, económicamente, el proyecto es rentable.

5.3 Análisis de sensibilidad.

Para el análisis de la sensibilidad de la planta, se deben calcular el VAN (valor actual neto), que indica la rentabilidad del proyecto a partir del análisis de los flujos de caja, y el TIR (tasa interna de retorno), que nos indica el porcentaje cuando el VAN vale cero.

Calculando el VAN con una tasa del 8%, y el TIR con una estimación del 10%, los valores obtenidos se reflejan en la tabla 12.

VAN	537,32 K \$
TIR	55 %

FIGURA 21: VAN Y TIR DEL PROYECTO.

El VAN obtenido es un valor positivo y alto, y el TIR es un porcentaje superior al porcentaje estimado, por tanto, el proyecto es rentable.

A continuación, para asegurar la viabilidad ante cambios en el precio de venta del producto, se calcula el VAN y el TIR para varios valores de precio de venta.

- Para un precio de venta inferior al estimado, 534 €/kg.

Para una disminución del precio del producto muy alta, el VAN sigue presentando un valor positivo, sin embargo, se ve reducido de forma significativa.

El valor del TIR sigue estando por encima del valor estimado, por lo que el proyecto seguiría siendo rentable.

VAN	58.62 K€
TIR	15 %

TABLA 16: VAN Y TIR CORRESPONDIENTES A UN PRECIO DE VENTA DEL PRODUCTO DE 534 €/KG



- Para un precio de venta superior al estimado, 623 €/kg.

Si el precio de venta del producto aumenta significativamente, el valor del Van es positivo y bastante alto. El valor del TIR es muy alto, por lo que el proyecto resultaría muy rentable.

VAN	1085,31 K€
TIR	83 %

TABLA 17: VAN Y TIR CORRESPONDIENTES A UN PRECIO DE VENTA DEL PRODUCTO DE 62





CONCLUSIONES Y LINEAS FUTURAS

En este trabajo se ha realizado el diseño de una planta de extracción de ácido clorogénico en la que se emplea como materia prima principal harina de girasol.

El proceso consta de tres etapas principales.

Una primera etapa consistente en la extracción del ácido clorogénico junto con otros compuestos de la harina de girasol empleando como disolvente una disolución de etanol en agua al 70% en peso.

Una segunda etapa de adsorción del ácido clorogénico de la corriente obtenida del proceso de extracción que tiene lugar en dos torres de adsorción rellenas de zeolita, en concreto zeolita Beta en forma protónica, que una vez saturadas serán recuperadas en un proceso de desorción empleando también una mezcla de etanol y agua, extrayendo así el ácido clorogénico de las zeolitas. De esta etapa se obtiene una mezcla de etanol, agua y ácido clorogénico

Tras esta etapa, se realiza un proceso de pervaporación para recuperar el etanol y recircularlo a cabezas.

Por último, el ácido clorogénico puro como producto final se obtiene en forma sólida en una etapa de secado spray en la que se emplea aire caliente.

De esta planta se obtiene un total de 3679200 kilogramos de ácido clorogénico al año, que fijando su precio de venta en 534 €/kg, se obtienen unos beneficios de 2.177.534.520 € anuales. Del estudio de la viabilidad económica de la planta y el análisis de sensibilidad de este ante posibles variaciones del precio de venta del producto se concluye que la planta es rentable económicamente.

El ácido clorogénico presenta numerosas ventajas para la salud humana por sus propiedades antioxidantes, nutracéuticas y antibacterianas. Actualmente, la demanda de productos con unas características está, ya que, en la sociedad actual, cada vez se invierte más en salud, por lo que la comercialización del ácido clorogénico, en vistas al futuro, promete seguir creciendo en los próximos años.

El TFG incluye también una parte experimental desarrollada en el laboratorio, dentro del Grupo de Investigación de Ingeniería de Procesos a Presión, de estudio de la adsorción de disoluciones acuosas de ácido clorogénico en zeolitas comerciales, obteniéndose los mejores resultados de adsorción con la zeolita Beta en su forma protónica.

6 BIBLIOGRAFÍA

1. Laura D, Luis G. LICENCIATURA QUÍMICA AREA : ELECTROQUÍMICA PROYECTO TERMINAL : ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL ÁCIDO CLOROGÉNICO ALUMNO : ELVIS ORTIZ SANTOS MATRICULA : ASESORA : Páginas.
2. Santana-Gálvez J, Cisneros-Zevallos L, Jacobo-Velázquez DA. Chlorogenic Acid: Recent advances on its dual role as a food additive and a nutraceutical against metabolic syndrome. *Molecules*. 2017;22(3):7-9. doi:10.3390/molecules22030358
3. Qin G, Ma J, Wei W, Li J, Yue F. The enrichment of chlorogenic acid from *Eucommia ulmoides* leaves extract by mesoporous carbons. *J Chromatogr B Anal Technol Biomed Life Sci*. 2018;1087-1088(April):6-13. doi:10.1016/j.jchromb.2018.04.036
4. Wianowska D, Gil M. Recent advances in extraction and analysis procedures of natural chlorogenic acids. *Phytochem Rev*. 2019;18(1):273-302. doi:10.1007/s11101-018-9592-y
5. Meinhart AD, Damin FM, Caldeirão L, et al. Chlorogenic and caffeic acids in 64 fruits consumed in Brazil. *Food Chem*. 2019;286(January):51-63. doi:10.1016/j.foodchem.2019.02.004
6. Niño-Medina G, Urías-Orona V, Muy-Rangel MD, Heredia JB. Structure and content of phenolics in eggplant (*Solanum melongena*) - a review. *South African J Bot*. 2017;111:161-169. doi:10.1016/j.sajb.2017.03.016
7. Saleh IA, Vinatoru M, Mason TJ, Abdel-Azim NS, Aboutabl EA, Hammouda FM. A possible general mechanism for ultrasound-assisted extraction (UAE) suggested from the results of UAE of chlorogenic acid from *Cynara scolymus* L. (artichoke) leaves. *Ultrason Sonochem*. 2016;31:330-336. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.01.002
8. Anghel N, Spiridon I, Bodirlau R, Armatu A, Teaca CA, Colceru S. Antioxidant capacity and total phenolic contents of oregano (*Origanum vulgare*), lavender (*Lavandula angustifolia*) and lemon balm (*Melissa officinalis*) from Romania. *Nat Prod Res*. 2011;25(17):1657-1661. doi:10.1080/14786419.2010.521502
9. Zhang L, Li Y, Liang Y, et al. Determination of phenolic acid profiles by HPLC-MS in vegetables commonly consumed in China. *Food Chem*. 2019;276(May 2018):538-546. doi:10.1016/j.foodchem.2018.10.074
10. Meinhart AD, Caldeirão L, Damin FM, Filho JT, Godoy HT. Analysis of chlorogenic acids isomers and caffeic acid in 89 herbal infusions (tea). *J Food Compos Anal*. 2018;73(August):76-82. doi:10.1016/j.jfca.2018.08.001

11. Lukić K, Vukušić T, Tomašević M, Ćurko N, Gracin L, Kovačević Ganić K. The impact of high voltage electrical discharge plasma on the chromatic characteristics and phenolic composition of red and white wines. *Innov Food Sci Emerg Technol*. 2019;53(November 2017):70-77. doi:10.1016/j.ifset.2017.11.004
12. Ducruet J, Rébénague P, Diserens S, Kosińska-Cagnazzo A, Héritier I, Andlauer W. Amber ale beer enriched with goji berries – The effect on bioactive compound content and sensorial properties. *Food Chem*. 2017;226:109-118. doi:10.1016/j.foodchem.2017.01.047
13. Zapata PJ, Martínez-Esplá A, Gironés-Vilaplana A, Santos-Lax D, Noguera-Artiaga L, Carbonell-Barrachina ÁA. Phenolic, volatile, and sensory profiles of beer enriched by macerating quince fruits. *Lwt*. 2019;103(January):139-146. doi:10.1016/j.lwt.2019.01.002
14. Thom E. The Effect of chlorogenic acid (Svetol™) and chlorogenic enriched coffee (CoffeeSLENDER®) on the glucose profile and bodyweight in healthy volunteers. 2007:900-908.
15. N CM. Chlorogenic acids and other cinnamates – nature, occurrence and dietary burden. *J Sci Food Agric*. 1999;79(3):362-372. doi:10.1002/(SICI)1097-0010(19990301)79:3<362::AID-JSFA256>3.0.CO;2-D
16. Dorrell DG. Chlorogenic Acid Content of Meal from Cultivated and Wild Sunflowers1. *Crop Sci*. 2010;16(3):422. doi:10.2135/cropsci1976.0011183x001600030028x
17. Tajik N, Tajik M, Mack I, Enck P. The potential effects of chlorogenic acid, the main phenolic components in coffee, on health: a comprehensive review of the literature. *Eur J Nutr*. 2017;56(7):2215-2244. doi:10.1007/s00394-017-1379-1
18. Hemmerle H, Burger HJ, Below P, et al. Chlorogenic acid and synthetic chlorogenic acid derivatives: Novel inhibitors of hepatic glucose-6-phosphate translocase. *J Med Chem*. 1997;40(2):137-145. doi:10.1021/jm9607360
19. OCHIAI R, JOKURA H, SUZUKI A, et al. Green Coffee Bean Extract Improves Human Vasoreactivity. *Hypertens Res*. 2005;27(10):731-737. doi:10.1291/hypres.27.731
20. Oboh G, Agunloye OM, Akinyemi AJ, Ademiluyi AO, Adefegha SA. Comparative study on the inhibitory effect of caffeic and chlorogenic acids on key enzymes linked to Alzheimer's disease and some pro-oxidant induced oxidative stress in rats' brain-in vitro. *Neurochem Res*. 2013;38(2):413-419. doi:10.1007/s11064-012-0935-6
21. Karunanidhi A, Thomas R, Van Belkum A, Neela V. In vitro antibacterial and antibiofilm activities of chlorogenic acid against clinical isolates of *Stenotrophomonas maltophilia* including the trimethoprim/sulfamethoxazole resistant strain. *Biomed Res Int*.

- 2013;2013. doi:10.1155/2013/392058
22. Aqeel Z, Truong D, Preston J, Lazzaro ChromaDex S, Baugh S. Chlorogenic Acids from Green Coffee by HPLC Method Status: Scientifically Valid per cGMPs for Dietary Supplements. :1-4.
 23. Bhandarkar NS, Brown L, Panchal SK. Chlorogenic acid attenuates high-carbohydrate, high-fat diet-induced cardiovascular, liver, and metabolic changes in rats. *Nutr Res.* 2019;62:78-88. doi:10.1016/j.nutres.2018.11.002
 24. Revista online AEDN. Ácido Clorogénico Para Adelgazar, ¿Realmente Funciona? - AEDN. <https://www.aedn.es/acido-clorogenico/#beneficios-del-acido-clorogenico-para-la-salud>. Accedido junio 20, 2019.
 25. Chaves-Ulate EC, Esquivel-Rodríguez P. Ácidos Clorogénicos Presentes En El Café: Capacidad Antimicrobiana Y Antioxidante. *Agron Mesoam.* 2019;30(1):299-311. doi:10.15517/am.v30i1.32974
 26. Maite zudaire. El café, una discutida fuente de antioxidantes | EROSKI CONSUMER. <http://www.consumer.es/web/es/alimentacion/tendencias/2010/03/25/191950.php>. Published 2010. Accedido junio 20, 2019.
 27. Murthy PS, Naidu MM. Recovery of Phenolic Antioxidants and Functional Compounds from Coffee Industry By-Products. *Food Bioprocess Technol.* 2012;5(3):897-903. doi:10.1007/s11947-010-0363-z
 28. Gema Cabañero clínica de estética abanzada. Cosmética natural contra la celulitis | Gema Cabañero. <https://www.gemacabanero.com/blog/cosmetica-natural-cafe-verde-contra-la-celulitis/>. Accedido junio 20, 2019.
 29. Suárez-Quiroz ML, Alonso Campos A, Valerio Alfaro G, González-Ríos O, Villeneuve P, Figueroa-Espinoza MC. Isolation of green coffee chlorogenic acids using activated carbon. *J Food Compos Anal.* 2014;33(1):55-58. doi:10.1016/j.jfca.2013.10.005
 30. Vinu R, Poliseti S, Madras G. Dye sensitized visible light degradation of phenolic compounds. *Chem Eng J.* 2010;165(3):784-797. doi:10.1016/j.cej.2010.10.018
 31. Santos da Silveira J, Durand N, Lacour S, et al. Solid-state fermentation as a sustainable method for coffee pulp treatment and production of an extract rich in chlorogenic acids. *Food Bioprod Process.* 2019;115:175-184. doi:10.1016/j.fbp.2019.04.001
 32. Iztapalapa U, Para T, El O. El doctorado en Biotecnología de la Universidad Autónoma Metropolitana está incluido en el Programa Nacional de Posgrado de Calidad (PNPC) del CONACyT la referencia 001466. 2016.
 33. Zhang X, Zeng L, Sun T, et al. Purification of chlorogenic acid from Heijingang potatoes and evaluation of its binding properties to

- recombinant human serum albumin. *J Chromatogr B Anal Technol Biomed Life Sci.* 2019;1110-1111(February):87-93.
doi:10.1016/j.jchromb.2019.02.010
34. Kammerer J, Kammerer DR, Jensen U, Carle R. Interaction of apple polyphenols in a multi-compound system upon adsorption onto a food-grade resin. *J Food Eng.* 2010;96(4):544-554.
doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.08.038
 35. Hao Y, Gao R, Liu D, He G, Tang Y, Guo Z. Selective extraction and determination of chlorogenic acid in fruit juices using hydrophilic magnetic imprinted nanoparticles. *Food Chem.* 2016;200:215-222.
doi:10.1016/j.foodchem.2016.01.004
 36. M M, M G-M. Use of modified SBA-15 and MCF mesoporous silicas as adsorbents for chlorogenic acid. A comparative study. *Przem Chem.* 2015;94(11):1986-1989.
 37. Gomez Martin JMM. *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas.*; 2001.
 38. W. R. Grace. Zeolite Structure.
<https://web.archive.org/web/20090215184310/http://www.grace.com/EngineeredMaterials/MaterialSciences/Zeolites/ZeoliteStructure.aspx>. Published 2006. Accedido junio 24, 2019.
 39. The Editors of Encyclopaedia Britannica. Zeolite.
<https://www.britannica.com/science/zeolite>. Published 2018. Accedido junio 24, 2019.
 40. Diguilio E, Córdoba A, Marchena CL, Renzini MS, Pierella L. Generación de mesoporosidad en zeolitas ZSM-11, BETA e Y por tratamiento alcalino. *Rev Mater.* 2018;23(2). doi:10.1590/S1517-707620180002.0464
 41. Meszaros P, Vata G, Bekassy-molnar E. Eliminación del etanol de solución modelo y del agua residual farmacéutica por pervaporación. *16(506):31-37.*
 42. Pervaporación M. Departamento de Ingeniería Química Mario Andrés Noriega Valencia Co-Director. 2015;(May 2010).
 43. LG. GIRASOL. De la siembra a la cosecha.
 44. weatherspark. El clima promedio en Medina del Campo.
<https://es.weatherspark.com/y/35647/Clima-promedio-en-Medina-del-Campo-España-durante-todo-el-año#Sections-Temperature>. Published 2016.
 45. Zumalacarregui L. Evaluación de propiedades físicas de mezclas etanol-agua (II) Evaluation of physical properties of ethanol- water mixtures (II). 2010;(April 2015).
 46. Ones OP, Rodríguez JD, Zumalacárregui L. Evaluación de propiedades



- termodinámicas de mezclas etanol-agua (I) Evaluation of thermodynamics properties of ethanol-water mixtures (I). 2010;(I):47-61.
47. NIST institute. Thermodynamic data base. Junio 2020.
 48. Material docente de la asignatura Operaciones Unitarias. Base de datos. Introducción a la ingeniería química. Curso 2019/2020.
 49. Centr HZB. Catálogo comercial serie 50. Bombas centrífugas. VOGT. Junio 2020.
 50. SIGMA-ALDRICH. No Title.
[https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=Chlorogenic+acid&interface=Product Name&N=0+&mode=mode matchpartialmax&lang=es®ion=ES&focus=productN=0 220003048 219853286 219853223](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=Chlorogenic+acid&interface=Product+Name&N=0+&mode=mode+match+partial+max&lang=es®ion=ES&focus=product+N=0+220003048+219853286+219853223). Accedido junio 27, 2020.
 51. Chhabra R., Shankar V. *Coulson and Richardson's chemical engineering Vol.12.*; 2017.



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES



8 ANEXOS

ANEXO 1: PLANOS



ANEXO 2: CÁLCULOS

Cálculos para el diseño del intercambiador de calor⁵¹.

El objetivo del intercambiador es calentar un flujo de Kg/h de disolvente formado por etanol y agua en una proporción 70/30.

El flujo de mezcla se calentará de 25 a 70 °C, por lo que la temperatura media en el intercambiador es de 47,5 °C.

Los datos recopilados para cada uno de los compuestos que forman el intercambiador para dicha temperatura siguiente se detallan a continuación.

- Para la obtención de los datos correspondientes al agua se empleó la base de datos del NIST.

AGUA

densidad (kg/m³)	989,14
viscosidad (Pa·s)	0,00057059
K (W/mK)	0,64056
Cp (kJ/kg k)	4,1807
Pr	0,00372403

- Para el etanol:

Para obtener los cálculos correspondientes al etanol, fue necesario recurrir a las siguientes correlaciones:

- Cálculo de la viscosidad del etanol:

$$\log_{10} \mu = A * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{B} \right) \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde:

$$A = 686.64$$

$$B = 300.88$$

- Cálculo de la capacidad calorífica del etanol

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde:

$$A = 9.014$$

$$B = 2.14 \cdot 10^{-1}$$

$$C = -8.39 \cdot 10^{-5}$$

$$D = 1.373 \cdot 10^{-9}$$

De esta forma, las propiedades físicas del etanol son:

ETANOL

densidad (kg/m ³)	789
viscosidad (Pa·s)	0,0072
K	0,17
Cp (kJ/kg k)	1,50
Pr	2,94

- Para la mezcla:
 - Para el cálculo de la viscosidad de la mezcla se empleó la correlación de Kendall y Monroe

$$\mu_{mezcla} = \left[x_1 * \mu_1^{\frac{1}{3}} + (1 - x_1) * \mu_2^{\frac{1}{3}} \right]^3$$

(Ec. 2)

Donde X1 corresponde a la proporción de etanol en la mezcla

- Para el cálculo del calor específico de la mezcla se empleó la siguiente correlación:

$$Cp_{mezcla} = 5,16765 - 0,0026108 \cdot T - 3,80691 \cdot x_1 - 0,00469903 \cdot x_1^3 \cdot T + 35,1179 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \cdot x_1$$

(Ec. 3)

Donde X1 corresponde a la proporción de etanol en la mezcla, y la temperatura se toma en Kelvin.

- Para el cálculo de la capacidad calorífica de la mezcla se emplea la siguiente correlación:

$$k_{mezcla} = 0,5940 + 0,0011 \cdot T - 0,5012 \cdot x_1 + 0,0326 \cdot x_1^2$$

(Ec. 4)

Donde X_1 es la proporción de etanol en la mezcla y la temperatura está medida en Kelvin.

Las propiedades físicas de la mezcla son las siguientes:

PROPIEDADES DE LA MEZCLA

Densidad (kg/m ³)	849,04
Viscosidad (Pa·s)	0,0041
K (W/mK)	0,34
Cp (kJ/kg·k)	3,68
Pr	0,045

Para el diseño, primero es necesario calcular el calor que el intercambiador debe aportar al disolvente.

$$q = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (\text{Ec. 5})$$

$$q = 8609056,52 \text{ W}$$

El fluido calefactor que se va a emplear es vapor saturado a una temperatura de 100°C.

Las propiedades físicas del vapor de agua a 100°C es de:

PROPIEDADES DEL VAPOR

Densidad (kg/m ³)	0,60
Viscosidad (Pa·s)	0,000012
K (W/mK)	0,025
Cp kJ/kg k	1,56
Pr	0,0008
Entalpia vapor (kJ/kg)	2264,3

De modo que, empleando la ecuación del calor, la cantidad de vapor de agua que será necesaria será de 13429,27 kg/h.

Para calcular la temperatura media logarítmica en el intercambiador, se aplica la siguiente fórmula

$$\Delta T_{ml} = \frac{(T_{ce} - T_{fs}) - (T_{cs} - T_{fe})}{\ln\left(\frac{(T_{ce} - T_{fs})}{(T_{cs} - T_{fe})}\right)} \quad (\text{Ec. 6})$$

Se obtiene un valor de 49,11°C.

Lo siguiente que se calculará será el área de intercambio del intercambiador de calor.

Para intercambiadores de calor cuyo fluido calefactor es un vapor, y el fluido frío un disolvente orgánico, el rango de valores de coeficiente global típico está entre 500 y 1000 W/m²·°C. Tomamos un valor de 500.

$$q = U \cdot A \cdot \Delta T_m \quad (\text{Ec. 7})$$

De modo que el área de intercambio es de 350,6 m²

Antes de elegir la distribución del intercambiador, es necesario fijar las características del mismo.

Di (m)	0,026
Do (m)	0,030
L (m)	7,32

A partir de estas características se puede obtener el número de tubos:

$$N_t = \frac{A}{\pi \cdot d_0 \cdot L} = 508,20 \cong 509 \text{ tubos} \quad (\text{Ec. 8})$$

El número de pasos por tubo supuesto es de 4.



El valor del paso por tubos se obtiene con la fórmula:

$$Pt = 1.25 \cdot d0 = 0.0375 \quad (\text{Ec. 9})$$

El intercambiador de calor tiene una distribución al tresbolillo con el fin de mejorar el intercambio de calor.

Para el cálculo del diámetro de la bancada de tubos se aplica la siguiente fórmula:

$$Db = d0 \cdot \left(\frac{Nt}{k1} \right)^{\frac{1}{n1}} \quad (\text{Ec. 10})$$

Siendo los valores:

K1	0,0743
n1	2,499

Se obtiene un valor de Db de 1,03 m

Para calcular el diámetro de la carcasa se emplea una gráfica que relaciona el tipo de intercambiador y el diámetro de la bancada:

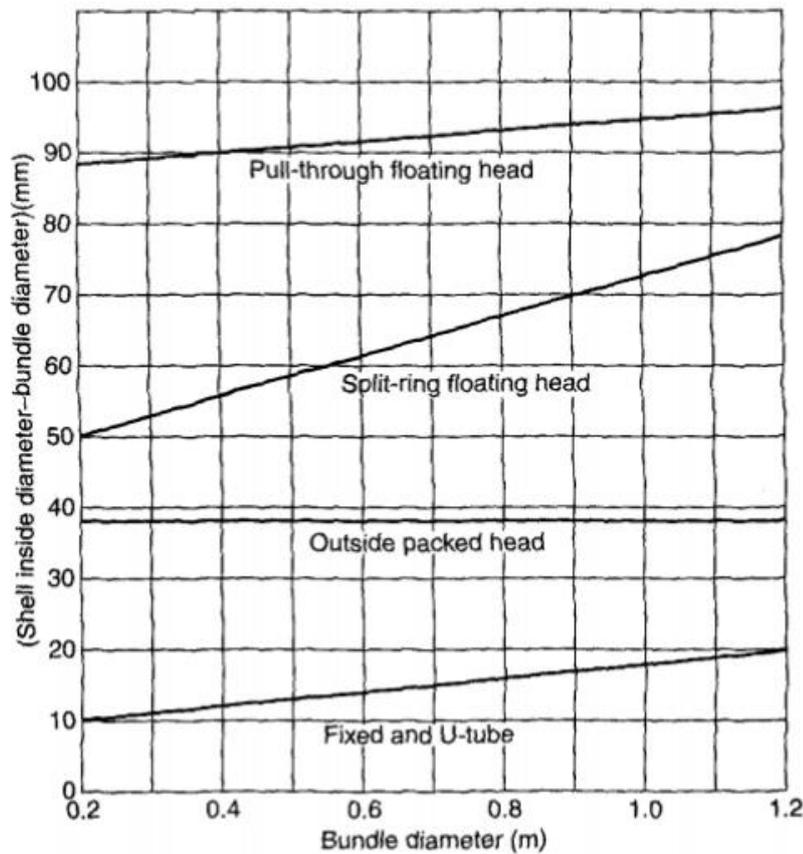


FIGURA 22 GRÁFICA PARA EL CÁLCULO DEL DIÁMETRO DE CARCASA A PARTIR DEL TIPO DE INTERCAMBIADOR DE CALOR Y DEL DIÁMETRO DE LA BANCADA

El valor del diámetro de la carcasa es de 1,97 m.

Una vez obtenidos estos datos, se deben calcular los valores de los coeficientes individuales del intercambiador.

- Cálculo del coeficiente por el interior

En el interior de los tubos, el mecanismo de transmisión de calor presente es la condensación del vapor de agua.

Suponiendo que la distribución de la bancada de tubos está situada en disposición vertical, la correlación para obtener el coeficiente será la de Nusselt:

$$h = 0.927 \cdot kl \cdot \left(\frac{\rho l \cdot (\rho l - \rho v) \cdot g}{\mu l \cdot Mv} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Ec. 11})$$

Donde:

- K_l es la conductividad del fluido en estado líquido (condensado),
- ρ_l es la densidad del fluido líquido
- ρ_v es la densidad del vapor
- μ_v es la viscosidad del vapor
- M_v es el flujo de condensado

$$M_v = \frac{G_c}{N_t \cdot \pi \cdot d_o} = 0.079 \frac{kg}{m \cdot s}$$

El valor del coeficiente por el interior de los tubos es 4644,22 W/m²·°C.

- Coeficiente por el exterior de los tubos.

Para obtener el coeficiente por el interior de la carcasa se empleará el método de Kern.

Primero, se debe calcular el área para el flujo perpendicular, para lo cual, se empleará la siguiente fórmula:

$$A_s = \frac{d_s \cdot l_b \cdot (P_t - d_o)}{P_t} = 0.31 \text{ m.}$$

(Ec. 12)

La densidad del flujo másico por la carcasa:

$$G'_s = \frac{G}{A_s} = 166,25 \frac{kg}{m^2 \cdot s}$$

(Ec. 13)

El diámetro equivalente de carcasa:

$$d_e = \frac{1,10}{d_o} \cdot (P_t^2 - 0,917 \cdot d_o^2) = 0,021$$

(Ec. 14)

La fórmula de la correlación de Kern es:

$$\frac{h_o \cdot d_e}{k} = jh \cdot \left(\frac{d_e \cdot G' s}{\mu} \right) \cdot \left(\frac{C_p \cdot \mu}{k} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Ec. 15})$$

El coeficiente jh se calcula con la gráfica siguiente, a partir del número de Reynolds por la carcasa.

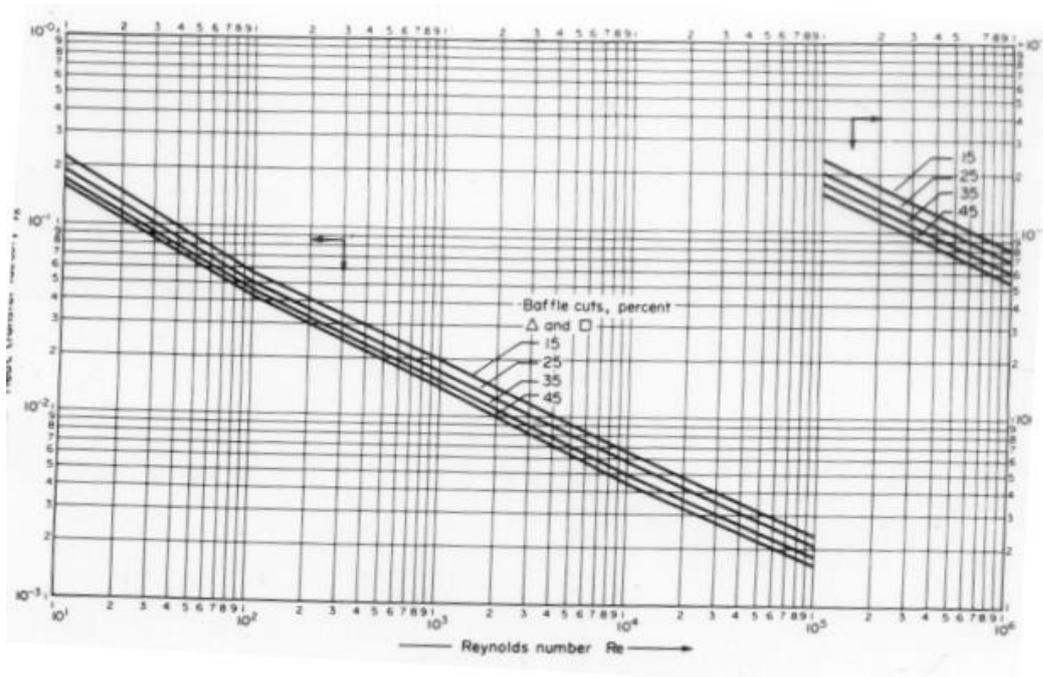


FIGURA 23: GRÁFICO PARA CALCULAR EL FACTOR DE CORRECCIÓN DEL COEFICIENTE INDIVIDUAL POR EL EXTERIOR DE LOS TUBOS OBTENIDO A PARTIR DEL MÉTODO DE KERN

Se obtiene un valor de jh de 0,21

El coeficiente de transferencia de calor por el interior de la carcasa es de $h_o = 2235,65 \text{ W/m}^2 \cdot \text{°C}$.

El material elegido para la construcción del intercambiador es acero inoxidable.

Este material tiene una conductividad térmica de $16 \text{ W/m} \cdot \text{°C}$



Para el cálculo del coeficiente global U se aplica la siguiente fórmula:

$$\frac{1}{U} = \frac{d_o}{d_i \cdot h_i} + \frac{d_o \cdot \ln\left(\frac{d_o}{d_i}\right)}{2 \cdot k_w} + \frac{1}{h_o} + \frac{d_o}{d_i \cdot h_{id}} + \frac{1}{h_{od}}$$

(Ec. 16)

El valor del coeficiente global obtenido es 665 W/m²K.

Como el valor obtenido es superior al valor supuesto, se puede aceptar este valor por válido.

Cálculos para el diseño de la bomba B-102

La bomba se encarga de mover un flujo de 56202 kg/h de etanol desde el tanque T-103 hasta el intercambiador de calor E-104.

Las propiedades del fluido transportado son las que se muestran a continuación:

ETANOL	
Densidad (kg/m ³)	789
Viscosidad (Pa·s)	0,0078
K (W/mK)	0,17
Cp (kJ/kg k)	1,48
Pr	3,14

Antes de seleccionar la bomba centrífuga, es necesario hacer un estudio de la tubería.

El caudal que circula por el interior de la tubería es 0,046 m³/s, con una velocidad de 3 m/s.

El diámetro interno de la tubería se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot u}} = 0,14 \text{ m} \quad (\text{Ec. 17})$$

Se estima un espesor mínimo de tubería (t) para una P de diseño de 7 bar.

$$t = \left(\frac{P \cdot D_o}{2 \cdot S \cdot E} + C \right) \cdot M \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde:

- **t**: espesor mínimo del tubo, in
- **P**: P interna de diseño, 101,526 psig
- **D_o**: diámetro externo de la tubería, 5,51 in
- **S**: tensión máxima admisible del material a la temperatura de diseño 11600 lb_f/in². (para SS316 y T < 350°C)
- **C**: sobre espesor por corrosión, 0,04 in.
- **M**: Tolerancia de fabricación, 1,125
- **E**: Eficiencia de soldadura. El valor típico es 0,8

$$t = 0.079 \text{ inch} = 0.002 \text{ m.}$$

Seleccionando una tubería normalizada según ANSI B 36.10M las características de la tubería son las siguientes:

TABLA 18: CARACTERÍSTICAS DE LA TUBERÍA CORRESPONDIENTE A LA LÍNEA 8.

O.D (mm)	140
t (mm)	2,77
Shedule (nº)	5

Se debe, además, comprobar que la bomba no Cavite, para ello, se calcula el NPSH disponible de la bomba:

$$NPSHd = \frac{P_o}{\rho g} + h_o - h_{f_{o-i}} - \frac{P_v}{\rho g} \quad (\text{Ec. 19})$$

Donde:

- P_o es la presión del depósito del que la bomba aspira, 1bar
- h_o es la altura de la superficie libre del líquido en el interior del depósito, 8m.
- $h_{f_{o-i}}$ es la pérdida de cargas de la bomba
- P_v es la presión de vapor del fluido, en este caso la correspondiente al etanol, 0.059 bar

El cálculo de $h_{f_{o-i}}$ se lleva a cabo mediante la siguiente expresión:

$$h_{f_{o-i}} = \lambda \cdot \left(\frac{V_s^2}{2 \cdot g \cdot D} \right) \quad (\text{Ec. 20})$$

λ representa el módulo de Moody.

Para calcular el módulo de Moody es necesario calcular primero el número de Reynolds por el interior de la tubería.

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot D}{\mu} \quad (\text{Ec. 21})$$

$$Re=42484,61$$

Suponiendo una rugosidad de tubería (ϵ) de $2,8 \cdot 10^{-5}$, $\epsilon/D=0.0002$

El módulo de Moody se obtiene en la gráfica mostrada en la figura 17.

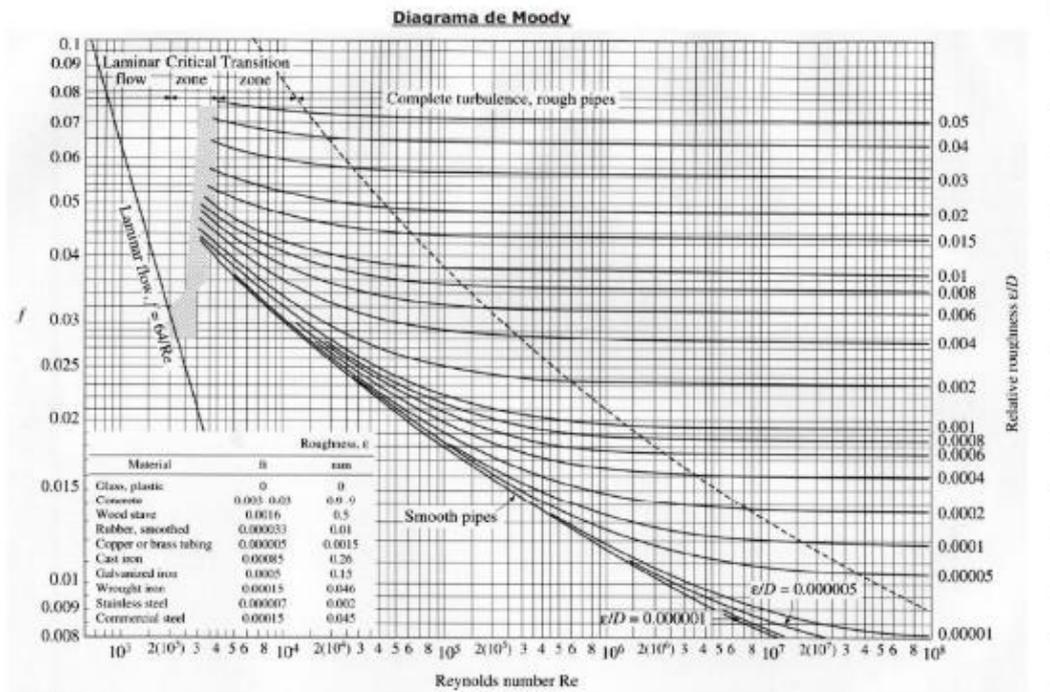


FIGURA 24: DIAGRAMA DE MOODY

Se obtiene un valor del módulo de Moody $\epsilon=0,016$.

Por tanto, las pérdidas por carga en la tubería tienen un valor de 0,052 bar/m

Se obtiene una NPSH disponible de 7,95m.

Para que la bomba no cavite se debe cumplir que el NPSH disponible sea mayor que el NPSH requerido.

El NPSH requerido es un parámetro proporcionado por el fabricante.

La bomba seleccionada es el pódelo 645 de la serie N de la marca VOGT.

En la figura 18 se representa la relación entre el NPSH requerido y el caudal de la bomba.

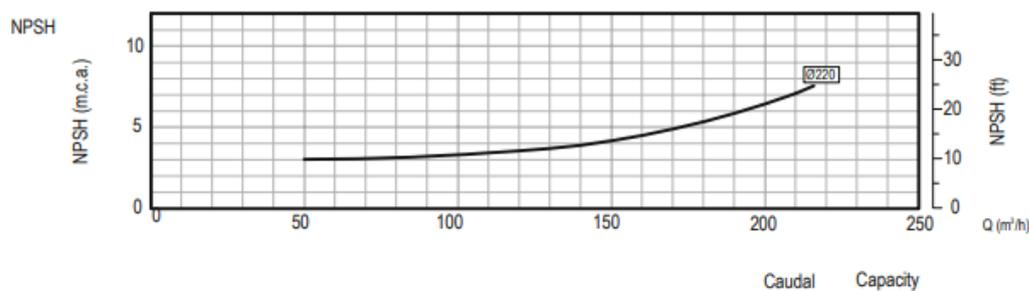


FIGURA 25: CURVA QUE REPRESENTA EL NPSHR DE LA BOMBA FRENTE AL CAUDAL. PROPORCIONADA POR EL FABRICANTE⁴⁹.

La potencia del motor es de 5,6 kW.

La bomba seleccionada debe ser capaz de manejar el caudal que la instalación requiere. Para comprobar que la bomba seleccionada es adecuada, se hace un Bernuilli a las líneas 8 y 9 entre el depósito de almacenamiento de etanol (T-103) y las torres de extracción (T-101 A/B).

$$\frac{P_1}{\rho \cdot g} + \frac{u_1^2}{2 \cdot g} + z_1 + hm = \frac{P_2}{\rho \cdot g} + \frac{u_2^2}{2 \cdot g} + z_2 + hf_{(1-2)} \quad (\text{Ec. 22})$$

El recorrido de las líneas 8 y 9 comprende desde la superficie libre del etanol contenido en el tanque de almacenamiento T-103, la bomba centrífuga B-102, el intercambiador de calor E-104, las válvulas V-112 o V-111, y la entrada a las torres T-101 A/B, como se muestra en la figura 25.

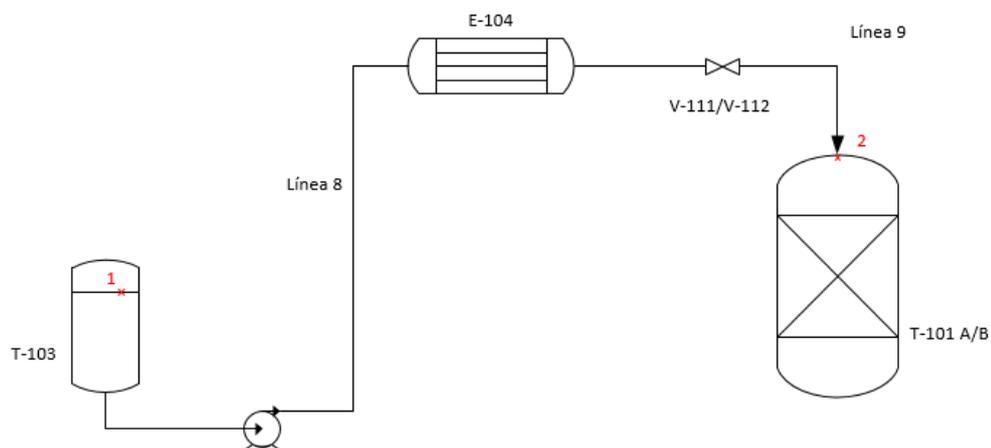


FIGURA 26: RECORRIDO DE LAS LÍNEAS 8 Y 9.

Desarrollando la expresión de Bernuilli:

$$hm = \frac{P_1 - P_2}{\rho \cdot g} + \frac{V_2^2}{2 \cdot g} + (h_1 - h_2) + hf_{(1-2)}$$

(Ec. 29)

Las presiones de ambos equipos son la misma, 1 bar.

La velocidad de descarga del fluido en la torre es 3 m/s.

La altura de la torre es de 8,6 m, y se puede asumir que la altura de la superficie libre en el interior del tanque de almacenamiento de etanol es 8m.

hf_{1-2} representa las pérdidas de carga, ya se calculó anteriormente 0,052 bar/m, 0,53 m.c.a

La altura manométrica requerida por la instalación es: 1,59 m.

En el catálogo proporcionado por el fabricante se proporciona una gráfica que relaciona la altura manométrica que puede alcanzar la bomba en función del caudal.

El caudal con el que opera la bomba es $0,046 \text{ m}^3/\text{s}$, $165,6 \text{ m}^3/\text{h}$.

Consultando la gráfica:

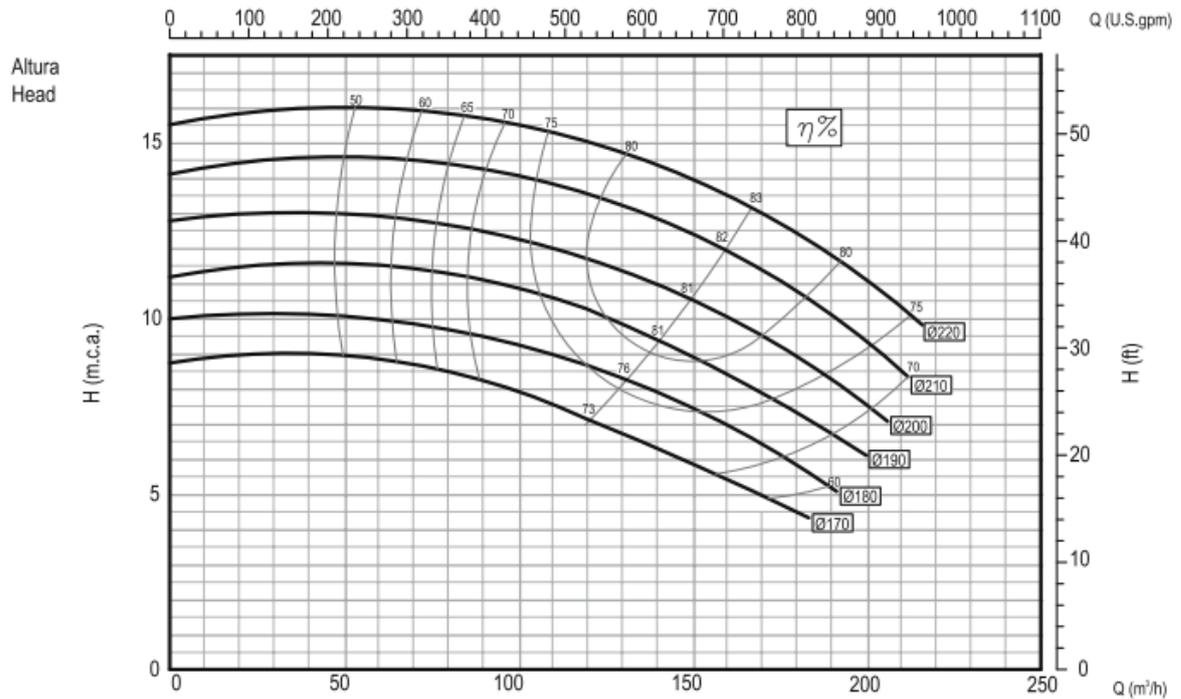


FIGURA 27: CURVA CARACTERÍSTICA DE LA BOMBA.

La altura máxima que alcanza la bomba para un caudal de $165,6 \text{ m}^3/\text{h}$ es 12 metros. Es un valor mucho mayor que el que la instalación requiere, por tanto, la bomba seleccionada sí es adecuada para la planta.



Cálculos para el diseño de los extractores T-101 A/B

- **Dimensionado**

Los extractores son dos torres de relleno de lecho fijo iguales que tienen un volumen de 20 m³. Por el interior circula un caudal de 200 m³/h, 0,055 m³/s.

El flujo de disolvente se introduce a las torres por la parte superior, con una velocidad de 0,024 m/s.

Las torres contienen la materia prima, 12000 kg de harina de semilla de girasol.

Las dimensiones de ambas son 8,6m de altura y 1,72m de diámetro.

- **Material**

El material seleccionado para la fabricación de la torre de adsorción, puesto que el fluido empleado no es corrosivo es acero al carbono con especificación A.S.M.E n° SA515, de grado 55 con composición nominal C-Si.

- **Cálculo mecánico del equipo**

Para los cálculos mecánicos de este equipo, puesto que es un recipiente a presión, se utiliza código ASME sección VIII DIV.1

- Espesor mínimo requerido de carcasa

Se emplea la siguiente fórmula:

$$t = \frac{PR}{SE - 0.6P} \quad (\text{Ec. 30})$$

Donde:

E=eficacia de juntas, en este caso se aplicará un valor de 0,85

P=presión interna, 21,75 psig.

R=radio interno de la carcasa, 33,85 in

S=máximo valor de tensión admitido, obtenido de las tablas descritas en la norma. Se admite un valor de 20000 psig.

Se obtiene un espesor de 0.043 in, 1,09mm.

A este valor es necesario sumarle una tolerancia por corrosión (CA). Se aplicará la recomendación proporcionada en los apuntes de la asignatura, 0,00169 m.

El espesor final obtenido es de 1,09169 mm.



Por tanto, el diámetro exterior de la carcasa de la torre de adsorción será de 1,7210 metros.

– Espesor de los cabezales.

Se ha elegido para esta ocasión un cabezal semiesférico.

El espesor del cabezal se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$t = \frac{PR}{2 \cdot SE - 0.2P} \quad (\text{Ec. 31})$$

Cuyos parámetros son los mismos que los empleados para el cálculo del espesor de la carcasa.

$$t=0,021 \text{ in}; 0,00053 \text{ m.}$$

A este valor también es necesario sumarle el valor de la tolerancia, 0,00169 m. Por tanto, el espesor de los cabezales es 0,0022m. El diámetro de los cabezales mide 1,7244 m.

Cálculos para el diseño de los adsorbedores A-101 A/B

- **Dimensionado**

Los adsorbedores A-101 A/B tienen a su vez la función de adsorbedores y desorbedores, puesto que ambas operaciones se realizan en continuo de forma que mientras en una de las torres se produce la adsorción hasta la saturación de las zeolitas, en la otra torre, rellena de las zeolitas saturadas de ácido clorogénico, se produce la desorción, recuperándose así las zeolitas para la siguiente etapa de adsorción.

Las torres tienen un volumen de 300 m³ y por cada una de ellas pasa un caudal de 200 m³/h.

Para evitar la fluidización de las partículas de zeolita, la velocidad de operación será un 30% inferior a la velocidad mínima de fluidización.

Para hallar dicha velocidad, se recurre a la ecuación de Carman-Kozeny:

$$umf = 0,055 \cdot \frac{\varepsilon_{mf}^3}{1 - \varepsilon_{mf}} \cdot \frac{(\rho_s - \rho) \cdot \Phi^2 \cdot D_{PE}^2 \cdot g}{\mu}$$

(Ec. 32)

Donde:

- ε_{mf} es el valor de la porosidad del lecho
- ρ_s es el valor de la densidad del sólido
- ρ es el valor de la densidad del líquido
- Φ es el valor de la esfericidad

La densidad de las zeolitas es de 1100 kg/m³, y la densidad del líquido es de 929,1 kg/m³.

Suponiendo que las partículas de zeolita tienen forma esférica, se puede asumir el valor de la porosidad como 0.4.

El valor de la esfericidad estimado es de 1, puesto que suponemos que las zeolitas son esféricas.

Por tanto, el valor de la velocidad mínima de fluidización es de 0,0076 m/s.

Para dar por válido este valor, el régimen de flujo en el interior de la torre debe ser laminar.

Calculando el número de Reynolds para esa velocidad:

$$Re_L = \frac{Dp^3 \cdot u \cdot \rho}{6 \cdot \mu \cdot (1 - \varepsilon_{mf})} \quad (\text{Ec. 33})$$

Se obtiene un valor de $1,5 \cdot 10^{-3}$. Para que el régimen de flujo sea laminar, el valor del Reynolds debe ser menor que 2, puesto que esta condición se cumple, la velocidad mínima de fluidización se considera válida.

Los extractores operan con una velocidad de un 70% de la mínima de fluidización.

La velocidad superficial por el interior del extractor es de 0,0053 m/s.

Partiendo de este dato, se calculan las dimensiones de la torre.

D (m)	3,67
H (m)	1,89

TABLA 19: DIMENSIONES DE LOS ADSORBEDORES

- **Cálculo mecánico del equipo**

Los espesores de carcasa y cabezales se calcularán de forma análoga a los de los extractores, se utiliza código ASME sección VIII DIV.1

- Espesor mínimo requerido de carcasa

Se emplea la siguiente fórmula:

$$t = \frac{PR}{SE - 0.6P} \quad (\text{Ec. 34})$$

Donde:

E=eficacia de juntas, en este caso se aplicará un valor de 0,85

P=presión interna, 21,75 psig.

R=radio interno de la carcasa, 7,16 in

S=máximo valor de tensión admitido, obtenido de las tablas descritas en la norma. Se admite un valor de 20000 psig.

Se obtiene un espesor de 0,0092 in, 0.00023 mm.

A este valor es necesario, de nuevo, sumarle una tolerancia por corrosión (CA). Se aplicará la recomendación proporcionada en los apuntes de la asignatura, 0,00169 m.

El espesor final obtenido es de 1,93 mm.

Por tanto, el diámetro exterior de la torre de adsorción será de 3,67 metros.

– Espesor de los cabezales.

Se supone cabezal semiesférico.

El espesor del cabezal se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$t = \frac{PR}{2 \cdot SE - 0.2P} \quad (\text{Ec. 35})$$

Cuyos parámetros son los mismos que los empleados para el cálculo del espesor de la carcasa.

$$t=0,0045 \text{ in}; 0,11 \text{ mm.}$$

A este valor también es necesario sumarle el valor de la tolerancia, 0,00169 m. Por tanto, el espesor de los cabezales es 0,0018 m. El diámetro de los cabezales mide 3,67 m.





ANEXO 3: TABLA DE CORRIENTES



Línea		1	2	3	4
Desde→hasta		T-100	T-101 A/B	E-101	A-101 A/B
		T-101 A/B	E-101	A-101 A/B	S. AGUA
Temperatura (°C)		25	70	70	70
Presión (bar)		1	1	1	1
Densidad (Kg/m3)		600	936.7	936.7	989.14
Cp (Kj/Kg°C)		–	4.21	4.21	4.18
Flujo másico (Kg/h)	TOTAL	12000.00	187760.00	187760.00	131138.00
	AGUA	660	131138	131138	131138
	CGA	420	420	420	–
	ETANOL	–	56202	56202	–
	AIRE	–	–	–	–
	EXTRACTO CON ETER	1092	–	–	–
	CENIZAS	936	–	–	–
	PROTEÍNA	3720	–	–	–
	GRASAS	1548	–	–	–
	HEMICELULOSA	1548	–	–	–
	CELULOSA	1800	–	–	–
	ALMIDÓN	216	–	–	–
	LIGNINA	840	–	–	–
Fracción másica	TOTAL	1	1	1	1
	AGUA	0.055	0.698434171	0.698	1
	CGA	0.035	0.002236898	0.002	–
	ETANOL	–	0.299328931	0.299	–
	AIRE	–	–	–	–
	EXTRACTO CON ETER	0.091	–	–	–
	CENIZAS	0.078	–	–	–
	PROTEÍNA	0.31	–	–	–
	GRASAS	0.064	–	–	–
	HEMICELULOSA	0.129	–	–	–
	CELULOSA	0.15	–	–	–
	ALMIDÓN	0.018	–	–	–
	LIGNINA	0.07	–	–	–



Línea		5	6	7	8	9
Desde→hasta		E. AGUA	T-102	E.ETANOL	T-103	E-104
		T-102	E-104	T-103	E-104	T-101 A/B
Temperatura (°C)		25	25	25	25	70
Presión (bar)		1	1	1	1	1
Densidad (Kg/m ³)		989.14	989.14	789	789	936.7
Cp (Kj/Kg°C)		4.18	4.18	1.48	1.48	4.21
Flujo másico (Kg/h)	TOTAL	56202.00	56202.00	56202.00	56202.00	187340.00
	AGUA	–	–	131138	131138	131138
	CGA	–	–	–	–	–
	ETANOL	56202	56202	–	–	56202
	AIRE	–	–	–	–	–
	EXTRACTO CON ETER	–	–	–	–	–
	CENIZAS	–	–	–	–	–
	PROTEÍNA	–	–	–	–	–
	GRASAS	–	–	–	–	–
	HEMICELULOSA	–	–	–	–	–
	CELULOSA	–	–	–	–	–
	ALMIDÓN	–	–	–	–	–
	LIGNINA	–	–	–	–	–
Fracción másica	TOTAL	1	1	1	1	1
	AGUA	1	1	–	–	0.3
	CGA	–	–	–	–	–
	ETANOL	–	–	1	1	0.7
	AIRE	–	–	–	–	–
	EXTRACTO CON ETER	–	–	–	–	–
	CENIZAS	–	–	–	–	–
	PROTEÍNA	–	–	–	–	–
	GRASAS	–	–	–	–	–
	HEMICELULOSA	–	–	–	–	–
	CELULOSA	–	–	–	–	–
	ALMIDÓN	–	–	–	–	–
	LIGNINA	–	–	–	–	–



Línea		10	11	12	13
Desde→hasta		E. H2O CAL	T-101 A/B	E-102	A-101 A/B
		T-101 A/B	E-102	A-101 A/B	S. ETOH H2O
Temperatura (°C)		70	60	50	70
Presión (bar)		1	1	1	1
Densidad (Kg/m ³)		1000	989.14	989.14	936.7
Cp (Kj/Kg°C)		4.18	4.18	4.18	4.21
Flujo másico (Kg/h)	TOTAL	131138.00	131138.00	131138.00	187340.00
	AGUA	131138	131138	131138	56202
	CGA	-	-	-	-
	ETANOL	-	-	-	131138
	AIRE	-	-	-	-
	EXTRACTO CON ETER	-	-	-	-
	CENIZAS	-	-	-	-
	PROTEÍNA	-	-	-	-
	GRASAS	-	-	-	-
	HEMICELULOSA	-	-	-	-
	CELULOSA	-	-	-	-
	ALMIDÓN	-	-	-	-
	LIGNINA	-	-	-	-
Fracción másica	TOTAL	1	1	1	1
	AGUA	1	1	1	0.3
	CGA	-	-	-	-
	ETANOL	-	-	-	0.7
	AIRE	-	-	-	-
	EXTRACTO CON ETER	-	-	-	-
	CENIZAS	-	-	-	-
	PROTEÍNA	-	-	-	-
	GRASAS	-	-	-	-
	HEMICELULOSA	-	-	-	-
	CELULOSA	-	-	-	-
	ALMIDÓN	-	-	-	-
	LIGNINA	-	-	-	-

Línea		14	15	16	17
Desde→hasta		E. H2O CAL.	E-104	E. AGUA	E. AGUA
		E-104	S. H2O CAL	E-101	E-102
Temperatura (°C)		100	75	50	50
Presión (bar)		1.2	1.2	1	1
Densidad (Kg/m ³)		0.6	936.7	936.7	936.7
Cp (Kj/Kg°C)		4.18	4.18	4.18	4.18
Flujo másico (Kg/h)	TOTAL	13.71	13.71	13.71	13.71
	AGUA	13.71	13.71	13.71	13.71
	CGA	–	–	–	–
	ETANOL	–	–	–	–
	AIRE	–	–	–	–
	EXTRACTO CON ETER	–	–	–	–
	CENIZAS	–	–	–	–
	PROTEÍNA	–	–	–	–
	GRASAS	–	–	–	–
	HEMICELULOSA	–	–	–	–
	CELULOSA	–	–	–	–
	ALMIDÓN	–	–	–	–
	LIGNINA	–	–	–	–
Fracción másica	TOTAL	1	1	1	1
	AGUA	1	2	1	1
	CGA	–	–	–	–
	ETANOL	–	–	–	–
	AIRE	–	–	–	–
	EXTRACTO CON ETER	–	–	–	–
	CENIZAS	–	–	–	–
	PROTEÍNA	–	–	–	–
	GRASAS	–	–	–	–
	HEMICELULOSA	–	–	–	–
	CELULOSA	–	–	–	–
	ALMIDÓN	–	–	–	–
	LIGNINA	–	–	–	–



Línea		18	19	20	21
Desde→hasta		E-102	E-101	E. AGUA	E-201
		S. AGUA	S. AGUA	E-201	M-201
Temperatura (°C)		30	30	25	70
Presión (bar)		1	1	1	1
Densidad (Kg/m ³)		936.7	936.7	936.7	936.7
Cp (Kj/Kg°C)		4.18	4.18	4.18	4.18
Flujo másico (Kg/h)	TOTAL	13.71	13.71	131138.00	131138.00
	AGUA	13.71	13.71	131138	131138
	CGA	-	-	-	-
	ETANOL	-	-	-	-
	AIRE	-	-	-	-
	EXTRACTO CON ETER	-	-	-	-
	CENIZAS	-	-	-	-
	PROTEÍNA	-	-	-	-
	GRASAS	-	-	-	-
	HEMICELULOSA	-	-	-	-
	CELULOSA	-	-	-	-
	ALMIDÓN	-	-	-	-
	LIGNINA	-	-	-	-
Fracción másica	TOTAL	1	1	1	1
	AGUA	1	1	1	1
	CGA	-	-	-	-
	ETANOL	-	-	-	-
	AIRE	-	-	-	-
	EXTRACTO CON ETER	-	-	-	-
	CENIZAS	-	-	-	-
	PROTEÍNA	-	-	-	-
	GRASAS	-	-	-	-
	HEMICELULOSA	-	-	-	-
	CELULOSA	-	-	-	-
	ALMIDÓN	-	-	-	-
	LIGNINA	-	-	-	-

Línea		22	23	24	25
Desde→hasta		D-201 A/B	M-201	E-202	BV-201
		M-201	E-202	BV-201	B-201
Temperatura (°C)		70	60	70	70
Presión (bar)		1	1	1	-0.9
Densidad (Kg/m ³)		936.7	936.7	936.7	936.7
Cp (Kj/Kg°C)		4.21	4.21	4.21	4.21
Flujo másico (Kg/h)	TOTAL	131138.00	187340.00	131138.00	131138.00
	AGUA	–	56202	–	–
	CGA	–	–	–	–
	ETANOL	131138	131138	131138	131138
	AIRE	–	–	–	–
	EXTRACTO CON ETER	–	–	–	–
	CENIZAS	–	–	–	–
	PROTEÍNA	–	–	–	–
	GRASAS	–	–	–	–
	HEMICELULOSA	–	–	–	–
	CELULOSA	–	–	–	–
	ALMIDÓN	–	–	–	–
LIGNINA	–	–	–	–	
Fracción másica	TOTAL	1	1	1	1
	AGUA	–	0.3	0.3	0.3
	CGA	–	–	–	–
	ETANOL	1	0.7	0.7	0.7
	AIRE	–	–	–	–
	EXTRACTO CON ETER	–	–	–	–
	CENIZAS	–	–	–	–
	PROTEÍNA	–	–	–	–
	GRASAS	–	–	–	–
	HEMICELULOSA	–	–	–	–
	CELULOSA	–	–	–	–
	ALMIDÓN	–	–	–	–
LIGNINA	–	–	–	–	



Línea		26	27	28	29
Desde→hasta		E. ETOH	B-201	E-203	M-201
		T-201	E-203	2-201 A/B	S-201
Temperatura (°C)		50	50	70	70
Presión (bar)		1	1	1	1
Densidad (Kg/m ³)		789	936.7	936.7	939.7
Cp (Kj/Kg°C)		1.48	1.48	1.48	4.18
Flujo másico (Kg/h)	TOTAL	131138.00	131138.00	131138.00	56622.00
	AGUA	-	-	-	56202
	CGA	-	-	-	420
	ETANOL	131138	131138	131138	-
	AIRE	-	-	-	-
	EXTRACTO CON ETER	-	-	-	-
	CENIZAS	-	-	-	-
	PROTEÍNA	-	-	-	-
	GRASAS	-	-	-	-
	HEMICELULOSA	-	-	-	-
	CELULOSA	-	-	-	-
	ALMIDÓN	-	-	-	-
	LIGNINA	-	-	-	-
Fracción másica	TOTAL	1	1	1	1
	AGUA	-	0.3	0.3	0.993
	CGA	-	-	-	0.007
	ETANOL	1	0.7	0.7	-
	AIRE	-	-	-	-
	EXTRACTO CON ETER	-	-	-	-
	CENIZAS	-	-	-	-
	PROTEÍNA	-	-	-	-
	GRASAS	-	-	-	-
	HEMICELULOSA	-	-	-	-
	CELULOSA	-	-	-	-
	ALMIDÓN	-	-	-	-
	LIGNINA	-	-	-	-

Línea		30	31	32	33
Desde→hasta		S-201	E. AGUA	E-201	E. AGUA
		S. CGA	E-201	S. AGUA	D-201 A/B
Temperatura (°C)		110	100	30	70
Presión (bar)		1	1	1	1
Densidad (Kg/m ³)		–	0.6	936.7	936.7
Cp (Kj/Kg°C)		–	4.18	4.18	4.18
Flujo másico (Kg/h)	TOTAL	420.00	13.71	13.71	56202.00
	AGUA	–	13.71	13.71	56202
	CGA	420	–	–	–
	ETANOL	–	–	–	–
	AIRE	–	–	–	–
	EXTRACTO CON ETER	–	–	–	–
	CENIZAS	–	–	–	–
	PROTEÍNA	–	–	–	–
	GRASAS	–	–	–	–
	HEMICELULOSA	–	–	–	–
	CELULOSA	–	–	–	–
	ALMIDÓN	–	–	–	–
	LIGNINA	–	–	–	–
Fracción másica	TOTAL	1	1	1	1
	AGUA	–	1	1	1
	CGA	1	–	–	–
	ETANOL	–	–	–	–
	AIRE	–	–	–	–
	EXTRACTO CON ETER	–	–	–	–
	CENIZAS	–	–	–	–
	PROTEÍNA	–	–	–	–
	GRASAS	–	–	–	–
	HEMICELULOSA	–	–	–	–
	CELULOSA	–	–	–	–
	ALMIDÓN	–	–	–	–
	LIGNINA	–	–	–	–

Línea		34	35	36	37
Desde→hasta		D-201 A/B	E. AIRE	S-201	E. AGUA
		S. AGUA	S-201	S. AGUA	E-202
Temperatura (°C)		70	110	110	100
Presión (bar)		1	1	1	1
Densidad (Kg/m ³)		936.7	0.9213	171.72	0.6
Cp (Kj/Kg°C)		4.18	1.011	4.18	4.18
Flujo másico (Kg/h)	TOTAL	56203.00	29275.81	160416.81	13.71
	AGUA	56203	–	131138	13.71
	CGA	–	–	–	–
	ETANOL	–	–	–	–
	AIRE	–	29275.81	29278.81	–
	EXTRACTO CON ETER	–	–	–	–
	CENIZAS	–	–	–	–
	PROTEÍNA	–	–	–	–
	GRASAS	–	–	–	–
	HEMICELULOSA	–	–	–	–
	CELULOSA	–	–	–	–
	ALMIDÓN	–	–	–	–
	LIGNINA	–	–	–	–
Fracción másica	TOTAL	1	1	1	1
	AGUA	1	–	0.82	1
	CGA	–	–	–	–
	ETANOL	–	–	–	–
	AIRE	–	1	0.18	–
	EXTRACTO CON ETER	–	–	–	–
	CENIZAS	–	–	–	–
	PROTEÍNA	–	–	–	–
	GRASAS	–	–	–	–
	HEMICELULOSA	–	–	–	–
	CELULOSA	–	–	–	–
	ALMIDÓN	–	–	–	–
	LIGNINA	–	–	–	–

Línea		38	39	40	41
Desde→hasta		E. AGUA	E-202	E-203	T-101 A/B
		E-203	S. AGUA	S. AGUA	T-102
Temperatura (°C)		100	80	80	70
Presión (bar)		1	1	1	1
Densidad (Kg/m ³)		0.6	936.7	936.7	–
Cp (Kj/Kg°C)		4.18	4.18	4.18	–
Flujo másico (Kg/h)	TOTAL	13.71	13.71	13.71	11700.00
	AGUA	13.71	13.71	13.71	–
	CGA	–	–	–	–
	ETANOL	–	–	–	–
	AIRE	–	–	–	–
	EXTRACTO CON ETER	–	–	–	1092
	CENIZAS	–	–	–	936
	PROTEÍNA	–	–	–	3720
	GRASAS	–	–	–	1548
	HEMICELULOSA	–	–	–	1548
	CELULOSA	–	–	–	1800
	ALMIDÓN	–	–	–	216
	LIGNINA	–	–	–	840
Fracción másica	TOTAL	1	1	1	1
	AGUA	1	1	1	–
	CGA	–	–	–	–
	ETANOL	–	–	–	–
	AIRE	–	–	–	–
	EXTRACTO CON ETER	–	–	–	0.093333333
	CENIZAS	–	–	–	0.08
	PROTEÍNA	–	–	–	0.317948718
	GRASAS	–	–	–	0.132307692
	HEMICELULOSA	–	–	–	0.132307692
	CELULOSA	–	–	–	0.153846154
	ALMIDÓN	–	–	–	0.018461538
	LIGNINA	–	–	–	0.071794872