

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL EQUILIBRIO DE FASES DE SISTEMAS QUE CONTIENEN CO₂ SUPERCRÍTICO Y COMPONENTES PRESENTES EN PRODUCTOS NATURALES USANDO ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS (PR) Y NO CÚBICAS (PC-SAFT).

P. Arce^(*), W. Loyola⁽²⁾, M. Aznar⁽¹⁾ y J. Valderrama⁽³⁾

(1) Fac. Ing. Química, Univ. Estatal de Campinas, P.O. Box 6066, 13083-970, Campinas-SP, Brasil

(2) Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Trujillo, Avda. Juan Pablo II s/n, Trujillo Perú

(3) Dpto. Ingeniería Mecánica, Fac. de Ingeniería, Universidad de La Serena, Casilla 554, La Serena-Chile

RESÚMEN

Se presenta un estudio sobre el modelado del equilibrio entre fases sólido-fluido (ESF) y líquido-vapor (ELV) en mezclas de dióxido de carbono supercrítico y componentes presentes en productos naturales usando ecuaciones de estado (EdEs) cúbicas y no cúbicas. Se consideran sistemas binarios conteniendo dióxido de carbono con naftaleno, 2,3 dimetilnaftaleno, 2,6 dimetilnaftaleno, fenantreno, antraceno y β -colesterol así como también sistemas ternarios formados por dióxido de carbono y ácido oleico-ácido linoleico, oleato de metilo-linoleato de metilo, limoneno-linalool y limoneno-carvone. Se usan las ecuaciones PC-SAFT (Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory) y la tradicional EdE cúbica de Peng y Robinson (PR) con la función de la temperatura propuesta por Aznar y Silva-Telles. En ambos modelos termodinámicos son usadas la regla de mezcla de un fluido de Van der Waals (VDW). Ecuaciones de estado como las usadas en este trabajo son herramientas fundamentales para la correlación y predicción de propiedades termodinámicas y el comportamiento de fases de sustancias puras y mezclas. Estas EdEs son ampliamente usadas en el diseño, simulación y optimización de procesos químicos y son también de uso rutinario en la industria química para cálculos de equilibrio entre fases y de propiedades de mezclas. Las reglas de mezcla asociadas a las EdEs son determinantes en la exactitud con la que estos modelos pueden correlacionar o predecir las propiedades de mezclas, en especial en sistemas asimétricos como los considerados en este trabajo. Los parámetros de interacción requeridos en las reglas de mezclas de estas EdEs (k_{ij} en el ESF y k_{ij} y l_{ij} en el ELV para todas las EdEs) han sido determinados mediante la minimización de los errores entre los valores de la concentración experimental y la predicha por el modelo para la concentración del soluto en la fase fluido (para el caso del ESF) y de la concentración del soluto en la fase vapor y de la presión (para el caso del ELV). Los resultados permiten afirmar la superioridad de la EdE PC-SAFT frente a la EdE PR en términos de las desviaciones en la presión y en la fracción molar del soluto.

Palabras claves: equilibrio sólido-fluido, equilibrio líquido-vapor, ecuación de estado, cúbica, no cúbica, CO₂ supercrítico.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la separación de componentes de mezclas sólidas o líquidas puede efectuarse por procesos de extracción con fluidos supercríticos, proceso relativamente nuevo y con un progresivo potencial de aplicaciones prácticas.

La importancia técnica del comportamiento de fases en el estado supercrítico es conocida hace mucho tiempo siendo reportado por primera vez en 1822 por Gagniard de la Tour. En 1879, Hannay y Hogart demostraron que los fluidos supercríticos poseen una fuerza de solvatación excepcional, y 100 años después, los procesos de separación usando solventes supercríticos fueron desarrollados tanto en el laboratorio como a escala industrial [1].

No obstante, el enfoque de la aplicación cuantitativa de la termodinámica, tal como el comportamiento de fases, no fue posible hasta 1940 y recién en las últimas décadas del siglo pasado, se realizaron significativos avances en la termodinámica del equilibrio de fases a elevada presión, facilitado por el gran desarrollo computacional [2].

Se han realizado estudios de posibles aplicaciones industriales de los procesos de extracción con fluidos supercríticos, los cuales ofrecen algunas ventajas sobre los métodos clásicos de separación por extracción con solventes ó destilación, particularmente en las áreas de la industria alimentaria (café descafeinado), la industria de la química fina, la industria de los cosméticos (extracción de aromas y fragancias de algunos aceites esenciales), la industria de la cerveza (extracto de lupulina a partir de frutos de lúpulo) y la industria

* Autor correspondiente: Tel. +55-19-37883962; fax: +55-19-37883965.
E-mail: parce@feq.unicamp.br (P. Arce).

del petróleo (purificación de combustibles). Tales estudios fueron realizados en forma experimental en plantas piloto [3], aunque algunos de ellos ya trabajan a escala industrial. Una buena revisión en la literatura de estas aplicaciones es dada por Brennecke y Eckert [4] y, más recientemente, por McHugh y Krukoniš [5]. Para un mejor estudio, los procesos de extracción supercrítica pueden dividirse en cinco áreas principales: i) comportamiento molecular, ii) propiedades de equilibrio, iii) procesos de separación, iv) propiedades de transporte, v) reacciones químicas y vi) Diseño, simulación, control y optimización.

Los primeros esfuerzos para modelar el comportamiento de fases en sistemas con fluidos supercríticos fueron hechos usando la ecuación del virial [6], pero posteriormente se obtuvieron mejores resultados con el uso de ecuaciones cúbicas, como las de Soave-Redlich-Kwong (SRK) y Peng-Robinson (PR) [7][8].

Los procesos de separación con gases supercríticos, llamados Extracción con Fluidos Supercríticos son procesos que usan gases a condiciones supercríticas como agentes de separación, equivalente a otros procesos tales como la extracción líquido-líquido ó la absorción, los cuales hacen uso de solventes líquidos. En los procesos de extracción con fluidos supercríticos, el solvente puede ser único ó una mezcla de ellos.

La extracción se hace usando gases en condiciones de presión y temperatura tales, que presentan características similares a la de los líquidos, lo que les confiere propiedades extractivas especiales.

Existen dos características fundamentales de la extracción supercrítica que la diferencian de los otros procesos de extracción [9]:

- 1) Alta densidad del solvente gaseoso (del orden de la del líquido) y
- 2) Elevada compresibilidad (o sea elevada variación de la densidad del solvente, debido a cambios en la presión).

Esta particular variación de la densidad del solvente ofrece una interesante alternativa a la tradicional extracción con líquidos (líquido-líquido ó sólido-líquido), ya que cambiando las condiciones de presión y temperatura, se puede realizar una extracción selectiva y eficiente de cualquier sustancia, con el mismo solvente supercrítico de extracción. El proceso de extracción con fluidos supercríticos aumenta las posibilidades del aislamiento y purificación de componentes de baja volatilidad, sobre los procesos convencionales de separación (destilación, absorción y extracción líquido-líquido). Además de eso, permite la separación de componentes con propiedades similares, si se usa la técnica en contracorriente. La temperatura es una variable clave en un proceso de extracción con fluidos supercríticos, es determinada por la temperatura crítica del solvente y no, como ocurre en la destilación, por la transición líquido-vapor de la mezcla de alimentación. En comparación a la extracción líquido-líquido, la extracción con fluidos supercríticos facilita enormemente la operación de una columna de separación debido a que generalmente en la extracción líquido-líquido donde existe una región de dos fases, la extracción se puede conseguir solamente con el uso de un segundo solvente, el cual traerá dificultades en su posterior separación. Todas estas posibilidades permiten que la extracción con fluidos supercríticos pueda operar a temperaturas muy moderadas y constituye una alternativa para separaciones difíciles [10].

La regla de mezcla de tipo uno de Van der Waals (vdW) en combinación con ecuaciones cúbicas, tales como la de Peng-Robinson, PR [11] y con la ecuación de estado no cúbica: Perturbed Chain - Statistical Associating Fluid Theory, PC-SAFT [12] fueron usadas para describir y correlacionar el equilibrio sólido-fluido en sistemas binarios formados por un producto natural (naftaleno, 2,3 dimetilnaftaleno, 2,6 dimetilnaftaleno, fenantreno, antraceno y b-colesterol) y CO₂ supercrítico. También se usó para calcular el equilibrio líquido-vapor a elevadas presiones para sistemas ternarios formados por dos productos naturales (ácido oleico - ácido linoleico, oleato de metilo - linoleato de metilo, limoneno - linalool y limoneno - carvone) y CO₂. Los parámetros de componente puro de la EdE PC-SAFT fueron calculados usando datos de presión de vapor y de densidad de líquido saturado (las correlaciones de estas propiedades termodinámicas en función de la temperatura fueron obtenidas del DIPPR [13]). Las propiedades críticas y el factor acéntrico de los diferentes compuestos también fueron obtenidas de la misma fuente. Los datos experimentales PT_y (ESF) y PT_{xy} (ELV) usados para determinar los parámetros de interacción binario fueron tomados de la literatura. Para la estimación de los parámetros se usó el método modificado de Marquardt [14] con una función objetiva que incluye la concentración de los componentes en la fase fluido (ESF) y la presión del sistema y la concentración en la fase vapor de los componentes (ELV). Para la búsqueda de los parámetros óptimos se consideró un intervalo adecuado donde se cree existen las soluciones lógicas desde el punto de vista termodinámico. Los resultados obtenidos con las EdEs cúbicas fueron comparados con aquellos obtenidos con la EdE no cúbica PC-SAFT a igual número de parámetros de interacción binario predecidos.

2. MODELOS TERMODINÁMICOS

2.1. PERTURBED-CHAIN STATISTICAL ASSOCIATING FLUID THEORY, PC-SAFT

La EdE PC-SAFT [14] tiene dos términos, uno para la contribución de la cadena de esfera dura de referencia y otro relacionado con la perturbación,

$$\tilde{a} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{pert} \quad (1)$$

donde $\tilde{a} = A/NkT$ y T , A , N y k son la temperatura, energía libre de Helmholtz, número total de moléculas y la constante de Boltzmann, respectivamente. La contribución de la esfera dura [15] esta basada en la teoría de la perturbación termodinámica de primer orden y es definida como:

$$\tilde{a}^{hc} - \tilde{a}^{ideal} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i(m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (2)$$

donde x , m y g^{hs} son la fracción molar de las cadenas, número de segmentos en la cadena y la función de distribución par radial para segmentos. Los efectos del sistema de esfera dura incluyen el número de densidad total de moléculas y el diámetro de segmento dependiente de la temperatura. La contribución debido a la perturbación [16] está representada por,

$$\tilde{a}^{pert} = \tilde{a}_1 + \tilde{a}_2 \quad (3)$$

donde \tilde{a}_1 y \tilde{a}_2 contienen las relaciones adoptadas para las reglas de mezcla de un fluido del tipo VdW y extienden los términos de la perturbación a mezclas. Reglas de combinación convencionales son también usadas para determinar los términos de cruzamiento:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})(1 - l_{ij}) \quad , \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}(1 - k_{ij}) \quad (4)$$

donde σ es el diámetro del segmento, ε es el parámetro de atracción y k_{ij} y l_{ij} son los parámetros de interacción binarios. Los parámetros de componente puro de la EdE PC-SAFT son m , σ y ε .

2.2. PENG-ROBINSON, PR

La EdE de Peng y Robinson [11], puede ser escrita de la siguiente manera:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (5)$$

$$a(T) = a_c \alpha_{(T_R)} \quad , \quad a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \quad , \quad b = 0.07780 \frac{RT_C}{P_C} \quad , \quad (6)$$

$$\alpha_{(T_r)} = \left[1 + m \left(1 - T_R^{0.5} \right) \right]^2 \quad , \quad m = 0.3476 + 1.5423\omega - 0.2699\omega^2 \quad (7)$$

Para cálculos computacionales, la EdE PR (ec. 5) puede ser escrita en términos del factor de compresibilidad ($Z = PV / RT$), de la siguiente forma:

$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z + (B^3-AB+B^2) = 0 \quad (8)$$

En esta ecuación,

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad , \quad B = \frac{bP}{RT} \quad (9)$$

Para mezclas, la ec. (5) puede ser escrita:

$$P = \frac{RT}{v-b_m} - \frac{a_m}{v(v+b_m)+b_m(v-b_m)} \quad (10)$$

Los parámetros a_m y b_m , son las constantes de la EdE para la mezcla y son dependientes de la concentración, generalmente son determinados definiendo las llamadas reglas de mezcla. Anteriormente se han usado reglas de mezclas clásicas y simples del tipo de van der Waals para las constantes a_m y b_m . Estas reglas de mezcla pueden ser expresadas como:

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad , \quad b_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} \quad (11)$$

Habitualmente se usa la media geométrica para calcular el coeficiente cruzado de energía a_{ij} , mientras que la media aritmética es usada para los coeficientes cruzados del volumen, b_{ij} . Los parámetros de interacción son independientes de la concentración y son introducidos en los coeficientes cruzados, a efecto de mejorar la correlación del equilibrio de fases, es decir:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad , \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (12)$$

En este trabajo, solo se hace uso del parámetro de interacción binario, k_{ij} para el ESF y de los dos parámetros de interacción para el ELV.

La modificación de la EdE PR consiste en la substitución de la expresión $\alpha_{(TR)}$ original, por la expresión de Aznar-Silva-Telles [17]. Esta expresión es dada por:

$$\alpha_{(TR)} = \exp\{m \cdot sn(1 - T_R)\} |1 - T_R|^\gamma + n \left(\frac{1}{T_R} - 1 \right) \quad (13)$$

donde T_R es la temperatura reducida y:

$$sn(x) = 1 \quad \text{si } x > 0$$

$$sn(x) = -1 \quad \text{si } x < 0$$

donde: m, n, γ son los parámetros estimados a partir de datos de presión de vapor.

3. EQUILIBRIO DE FASES

Para el cálculo del equilibrio líquido-vapor, se puede aplicar el principio de isofugacidad.

$$x_i \bar{\phi}_i^{L(T,P,x_i)} = y_i \bar{\phi}_i^{V(T,P,y_i)} \quad (14)$$

donde x_i e y_i son las composiciones para el componente i en la fase líquida y vapor, $\bar{\phi}_i$ es el coeficiente de fugacidad del componente i, el cual se calcula numéricamente a partir de su definición:

$$RT \ln \bar{\phi}_i = \int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_j} - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln Z \quad (15)$$

donde $(\partial P / \partial n_i)_{T,v,n_j}$ es también obtenido numéricamente usando una EdE.

4. PROCEDIMIENTO DE OPTIMIZACIÓN

El programa de regresión no lineal desarrollado para este estudio, representa una importante mejora a lo que normalmente es descrito en la literatura como procedimientos de optimización. El programa considera el uso del método modificado de Marquardt [14], como un algoritmo numérico básico. Ha sido demostrado [18], que para cálculos en equilibrio de fases en mezclas altamente asimétricas tales como las consideradas en este estudio (sólidos y líquidos pesados con dióxido de carbono supercrítico), múltiples soluciones, como los llamados *valores óptimos locales*, son hallados en un rango que se cree existen soluciones aceptables para las correlaciones. Esto es, valores similares a aquellos que generalmente son presentados en la literatura. En efecto, el valor óptimo de los parámetros de interacción dependen del intervalo de búsqueda y de los valores iniciales de los parámetros de interacción usados para comenzar el proceso iterativo ([18][19]). El efecto de las múltiples soluciones no se debe a la situación causada por el algoritmo matemático, pero si a la complejidad del problema que esta siendo solucionado. Valderrama y Arce [18][20] presentaron varios casos, en las cuales existen múltiples soluciones; comportamiento frecuentemente no analizado en la literatura.

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Se presentan los resultados óptimos correspondientes al modelado del equilibrio de fases en mezclas binarias y ternarias de CO₂ supercrítico y compuestos presentes en productos naturales. Se estudia el desempeño de una EdE cúbica (ecuaciones que fueron originadas a partir de un estudio empírico: PR [11]) y de una EdE no cúbica (ecuación que fue creada a partir de un complejo estudio teórico: PC-SAFT [12]) en combinación de una regla de mezcla simple como es la de tipo uno de van der Waals para la correlación del ELV y ESF en sistemas asimétricos (polares y no polares). Las propiedades críticas (T_c , P_c) y el factor acéntrico de algunos componentes (sólidos y líquidos) y del fluido supercrítico utilizadas para el cálculo de los parámetros de interacción, son presentados en las Tablas 1, 2 y 3 y fueron obtenidos directamente del DIPPR [13]). Las propiedades críticas de otros componentes (2,3 dimetilnaftaleno, linoleato de metilo, linalool, carvone) fueron calculadas usando métodos de contribución de grupos [21][22].

Tabla 1. Propiedades físicas del fluido supercrítico usado en el ESF y en el ELV

Fluido supercrítico	MW	T _c (K)	P _c (Mpa)	w
dióxido de carbono	44.01	304.20	7.38	0.2310

Tabla 2. Propiedades físicas de los productos naturales sólidos usados en el ESF

Producto natural (sólido)	MW	T _c (K)	P _c (MPa)	W	A ^(*)	B ^(*)	C ^(*)	Vsol (m ³ /mol) *10 ⁶
naftaleno	128.17	748.35	3.99	0.3020	16.143	3992.0	-71.29	109.67
2,3 dimetilnaftaleno	156.23	785.00	3.18	0.4240	14.044	4294.6	0.00	138.25
2,6 dimetilnaftaleno	156.23	777.00	3.18	0.4200	14.413	4413.8	0.00	138.25
fenantreno	178.23	869.25	2.90	0.4949	15.531	4397.20	-119.29	153.06
antraceno	178.23	873.00	2.90	0.4892	17.670	6492.40	-26.13	143.13
b-colesterol	386.66	778.70	1.22	1.0110	14.434	5636.80	0.00	362.40

(*) $\ln P^{\text{sat}} = A' - B'/(C'+T)$

Tabla 3. Propiedades físicas de los productos naturales líquidos usados en el ELV

Producto natural (líquido)	MW	Tc (K)	Pc (MPa)	W
ácido oléico	282.46	780.85	1.39	1.1872
ácido linoleico	280.46	775.98	1.41	1.1803
oleato de metilo	296.50	764.00	1.28	0.9835
linoleato de metilo	294.48	772.00	1.27	0.9869
limoneno	136.20	662.60	2.75	0.3100
linalool	155.20	685.90	2.56	0.7731
carvone	150.22	712.76	2.72	0.4930

El volumen específico y la presión de sublimación de los sólidos fueron obtenidos directamente de la literatura (ver las referencias de los datos experimentales). Los parámetros de componente puro de la EdE PC-SAFT de los compuestos usados en este trabajo son presentados en la Tabla 4. Ellos fueron calculados usando presiones de vapor y densidades de líquidos saturados cuyas correlaciones dependientes de la temperatura fueron obtenidos del DIPPR [13]. Para algunos componentes (2,3 dimetilnaftaleno, linoleato de metilo, linalool, carvone) no fue posible encontrar estas propiedades directamente de la literatura, así que por ejemplo la presión de vapor fue obtenida de tablas [23] y ajustadas a los modelos del DIPPR [24]. El volumen molar de saturación fue calculada mediante la ecuación de Rackett [25]

Tabla 4. Parámetros óptimos de componente puro para el modelo PC-SAFT

Componente	PC-SAFT				
	m/PM	σ	ϵ/k	ΔP	Δv
naftaleno	0.024613	3.8685	343.42	0.0042	0.3276
2,3 dimetilnaftaleno	0.025903	3.8069	324.20	0.2125	0.5303
2,6 dimetilnaftaleno	0.025674	3.8460	320.21	0.2745	1.0942
fenantreno	0.021742	3.9005	370.23	0.0854	0.2759
antraceno	0.024659	3.7670	352.01	0.0040	0.4317
b-colesterol	0.011475	4.9030	383.57	0.2561	1.5102
limoneno	0.021446	4.2450	310.48	0.1236	0.3458
carvone	0.021169	4.2110	293.05	0.2132	0.4689
linalool	0.019459	3.9612	275.51	0.1251	0.0821
ácido oléico	0.017595	4.5400	302.61	0.1458	0.3327
ácido linoleico	0.015153	4.8700	320.42	0.1326	0.3218
oleato de metilo	0.017538	4.5512	290.23	0.4566	0.9258
linoleato de metilo	0.013312	4.5812	315.32	0.3562	1.3412
CO ₂	0.048237	2.7352	166.21	0.0049	0.2635

Las desviaciones porcentuales en la presión de vapor (ΔP) y del volumen (Δv) del líquido saturado para calcular los parámetros de componente puro de la EdE PC-SAFT, fueron calculadas usando el siguiente criterio:

$$\Delta P = \frac{1}{N_p} \sum_i^{N_p} \frac{|P_{exp,i}^{sat} - P_{calc,i}^{sat}|}{P_{exp,i}^{sat}} * 100, \quad \Delta v = \frac{1}{N_p} \sum_i^{N_p} \frac{|v_{exp,i}^{sat} - v_{calc,i}^{sat}|}{v_{exp,i}^{sat}} * 100 \quad (16)$$

donde N_p representa el número de datos experimentales de la presión de vapor y del volumen del líquido saturado.

Los parámetros m , n y γ del término $\alpha_{(TR)}$ [17] de la EdE cúbica PR son presentados en la Tabla 5. Estos parámetros fueron calculados usando las correlaciones de la presiones de vapor de líquido saturado en función de la temperatura que también fueron obtenidos directamente del DIPPR.

Las desviaciones porcentuales en la presión de vapor (ΔP) de la Tabla 5 fueron calculadas usando el criterio adoptado en la ec. (16): Algunas características de los datos experimentales de los sistemas binarios (ESF) y de los sistemas ternarios (ELV) son presentados en las Tablas 6 y 7.

Los parámetros de interacción que aparecen en los modelos termodinámicos descritos anteriormente fueron determinados mediante regresión de los datos experimentales del ESF y del ELV de los sistemas binarios asimétricos (CO₂ + producto natural, Tabla 8) y ternarios asimétricos (CO₂ + producto natural + producto natural, Tablas 9 y 10). Se desarrolló un programa de regresión no lineal para mejorar la convergencia y obtener soluciones óptimas. El programa de regresión usa el método modificado de Marquardt [14] para obtener los parámetros óptimos y una función objetivo que incluye la concentración del soluto en la fase vapor y la presión (ELV) y solamente la concentración del soluto en la fase fluido (ESF), respectivamente.

Considerando que el análisis de regresión proporciona múltiples soluciones para los parámetros de interacción, la búsqueda de tales parámetros se hace sobre un intervalo amplio (criterios utilizados en

[18][19][20]). Como se mencionó anteriormente, fue demostrado que de la reducción de los datos de equilibrio entre fases de sistemas asimétricos se obtienen múltiples parámetros óptimos, dependiendo del valor inicial de los parámetros y del intervalo de búsqueda de tales parámetros óptimos. En las Tablas 8, 9 y 10 se presentan solamente los parámetros óptimos globales y sus respectivas desviaciones.

Las desviaciones relativas porcentuales en la presión y en la fracción molar de la fase vapor del componente j en el ELV, fueron obtenidas mediante:

$$\Delta P = \left(\frac{100}{N} \right) \sum_{i=1}^{N_p} \left[\frac{P_{calc} - P_{exp}}{P_{exp}} \right]_i, \quad \Delta y_j = \left(\frac{100}{N} \right) \sum_{i=1}^{N_p} \left[\frac{|y_{calc,j} - y_{exp,j}|}{y_{exp,j}} \right]_i \quad (17)$$

mientras que las desviaciones relativas calculadas para la fracción molar de los componentes en el ESF también fueron calculadas de acuerdo a la ec. (17). En estas ecuaciones, N_p es el número de datos experimentales obtenidos de la literatura.

Tabla 5. Parámetros Aznar – Silva - Telles (m , n , γ) del término $\alpha_{(T)}$ de la EdE PR

Componente	PR			
	m	n	γ	ΔP
naftaleno	0.5303	0.1454	0.8507	0.08
2,3 dimetilnaftaleno	0.8563	0.0535	0.9923	0.21
2,6 dimetilnaftaleno	1.0571	-0.0086	1.0558	0.19
fenantreno	0.9015	0.0547	0.9417	0.49
antraceno	0.9433	0.0098	0.9107	0.59
b-colesterol	1.6484	-0.1169	0.9504	2.34
limoneno	0.9403	0.0235	1.1476	2.72
carvone	1.0222	0.0492	1.0486	1.29
linalool	1.3429	-0.0158	1.3577	1.39
ácido oleico	1.8256	-0.0545	0.9677	2.01
ácido linoleico	1.7663	-0.0313	0.9588	1.36
oleato de metilo	1.5685	0.0091	0.9447	0.84
linoleato de metilo	0.4545	0.0375	0.9959	0.36
CO ₂	-1.1990	0.8099	1.8809	0.23

Tabla 6. Características experimentales de los sistemas binarios usados para modelar el ESF

Sistema	N_p	T (K)	P (MPa)	y_1	Ref.
Producto natural sólido (1) + CO ₂					
Naftaleno	22	308.20 - 328.20	10.00 - 35.00	0.0074000 - 0.0299000	[26]
2,3 dimetilnaftaleno	15	308.00 - 328.00	9.90 - 28.01	0.0012800 - 0.0090100	[27]
2,6 dimetilnaftaleno	15	308.00 - 328.00	9.60 - 28.01	0.0003050 - 0.0092100	[27]
fenantreno	15	318.00 - 338.00	12.00 - 28.01	0.0003280 - 0.0038400	[27]
antraceno	23	303.20 - 343.20	9.06 - 41.45	0.0000035 - 0.0003490	[28]
b-colesterol	17	313.15 - 333.15	10.00 - 25.01	0.0000023 - 0.0001450	[29]

Tabla 7. Características experimentales de los sistemas ternarios para modelar el ELV

Sistema	N_p	T (K)	P (MPa)	x_1	x_2	y_1	y_2
Producto natural líquido (1) + Líquido (2) + CO ₂							
ác. oleico + ác. Linoleico ¹	39	313.15-333.15	5.78-28.68	0.0670-0.1810	0.0580-0.3860	0.0004-0.0075	0.0004-0.0091
oleato de metilo + linoleato de metilo ¹	24	313.15-333.15	4.70-21.00	0.0180-0.2670	0.0210-0.2770	0.0013-0.0095	0.0008-0.0101
limoneno + linalool ²	17	313.20-333.20	6.90-10.00	0.0000-0.2996	0.0000-0.2569	0.0000-0.0065	0.0000-0.0026
limoneno + carvone ³	17	313.00-343.00	7.98-14.56	0.0220-0.1440	0.0780-0.1530	⁴	⁴

Referencias: ¹ [30], ² [31][32], ³ [33]

⁴ : no reporta datos experimentales

EQUILIBRIO SÓLIDO-FLUIDO

Para el modelado del ESF de los sistemas binarios CO₂ + producto natural solo se tuvo en cuenta un parámetro de interacción binario (k_{12}). Un parámetro de interacción binario el modelado del ESF pareció razonable teniendo en cuenta las desviaciones en la fracción molar de cada componente en la fase fluido,

siempre teniendo en cuenta la dependencia de este parámetro con la temperatura para ambos modelos termodinámicos. Las constantes a y b se muestran en la Tabla 8 para los sistemas binarios en el modelado del ESF estudiados en este trabajo. En esta misma tabla se percibe el notorio éxito que se alcanza en términos de las desviaciones obtenido por la EdE PC-SAFT en comparación a los resultados obtenidos con la EdE PR usando el modelo a(T) de Soave y de Aznar-Telles. Entre estos dos últimos modelos, el modelo propuesto por Aznar-Telles ligeramente es mejor al de Soave

Tabla 8. Parámetros de interacción binarios dependientes de la temperatura y desviaciones en las fracciones molares del CO₂ supercrítico y del soluto en el modelado del ESF.

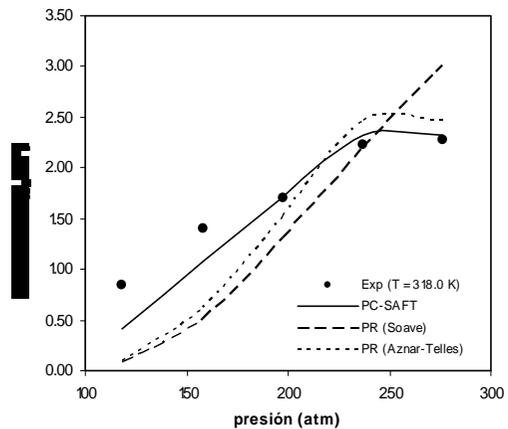
Sistema Binario CO ₂ (1) +	EdE	a(T)	k ₁₂ = a + b / T		Δy ₁	Δy ₂
			a	b		
naftaleno	PR	soave	0.0087	0.9147	0.57	30.33
		AT	0.0206	6.5084	0.56	30.25
	PC-SAT	-0.0984	68.4477	0.24	18.97	
2,3 dimetilnaftaleno	PR	soave	0.0013	35.3537	0.15	38.58
		AT	-0.0052	33.993	0.14	36.82
	PC-SAT	0.1782	-19.9312	0.10	14.86	
2,6 dimetilnaftaleno	PR	soave	-0.1803	93.4125	0.11	36.24
		AT	0.0196	26.5727	0.11	35.71
	PC-SAT	0.1359	-6.1127	0.07	23.49	
fenantreno	PR	soave	-0.1804	101.1254	0.06	41.22
		AT	0.0487	22.2988	0.05	38.37
	PC-SAT	0.0535	20.9722	0.03	25.20	
antraceno	PR	soave	0.2125	-60.1203	0.01	50.39
		AT	0.2415	-71.1347	0.01	45.22
	PC-SAT	0.2722	-50.116	0.00	26.97	
b-colesterol	PR	soave	-0.0589	77.1231	0.00	36.18
		AT	0.1829	-20.5755	0.00	20.75
	PC-SAT	0.0884	14.5469	0.00	12.59	

En la Figuras 1 y 2, se muestran gráficamente el comportamiento obtenido en el modelado del ESF para los sistemas binarios: CO₂ – fenantreno (a las temperaturas de 318.0, 328.0 y 338.0 K) y CO₂ – b-colesterol (a las temperaturas de 313.0, 323.0 y 333.0 K), respectivamente. Se percibe también la tendencia de los datos obtenidos con la EdE PC-SAFT con relación a los datos experimentales para ambos sistemas binarios, es decir, la relación proporcional directa de la solubilidad del producto natural con la presión del proceso.

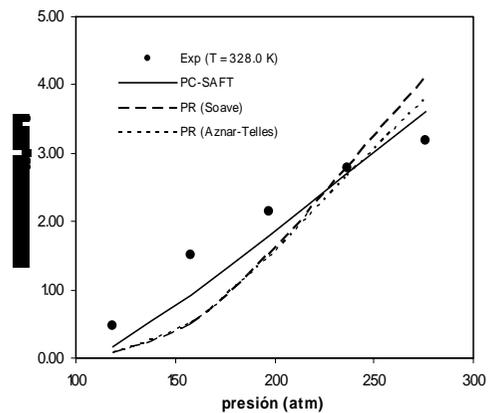
EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

La metodología usada para modelar sistemas ternarios en el ELV fue la siguiente. Por ejemplo para el sistema ternario CO₂ (1) – oleato de metilo (2) – linoleato de metilo (3), primero fueron modelados los sistemas binarios CO₂ (1) – oleato de metilo (2) y CO₂ (1) – linoleato de metilo (2), donde los datos experimentales de estos sistemas binarios fueron obtenidos de la literatura. Con los parámetros de interacción binarios encontrados en el modelado de los sistemas binarios anteriores y usando los datos experimentales para el sistema ternario, se obtuvieron los parámetros interacción binarios que tiene en consideración las interacciones entre las moléculas del oleato de metilo y del linoleato de metilo. En la Tabla 9, se presentan los parámetros de interacción binarios obtenidos cuando fueron modelados los sistemas binarios y las referencias bibliográficas de donde fueron tomados los datos experimentales. En la Tabla 10 se presentan los parámetros de interacción binarios dependientes de la temperatura del sistema producto natural (1) – producto natural (2) y las desviaciones en la presión y en la fracción molar en la fase vapor usando los datos experimentales de sistemas ternarios obtenidos de la literatura y que fueron presentados en la Tabla 7.

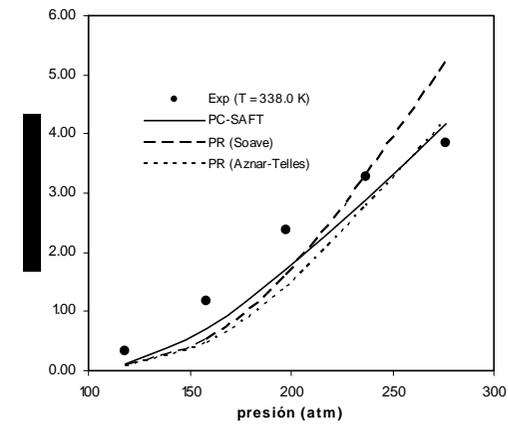
Las Figuras 5 y 6 muestran gráficamente el comportamiento de fases del modelado del ELV para los sistemas binarios de: CO₂ – oleato de metilo y CO₂ – linoleato de metilo, respectivamente y a las temperaturas de operación de 313.15 y 333.15 K para ambos sistemas binarios. En estas figuras también se puede apreciar el punto crítico de la mezcla binaria calculada con al EdE PC-SAFT. Se puede observar de forma cualitativa que este punto crítico está justamente sobre la intersección de las curvas del líquido y del vapor. Los 2 modelos termodinámicos consiguen tener la misma tendencia de los datos experimentales. En la Figura 5 se representa el sistema ternario: CO₂ (1) – oleato de metilo (2) – linoleato de metilo (3) a las temperaturas de 313.15 y 333.15 K para tres relaciones entre las fracciones molares del oleato de metilo y del linoleato de metilo (x₂/x₃): (a) 0.52, (b) 1.00 y (c) 1.80. También se calculó el punto crítico de esta mezcla ternario para las condiciones de presión y temperatura del sistema. Los puntos críticos fueron calculados usando a metodología propuesta en trabajos previos [38][39].



(a)

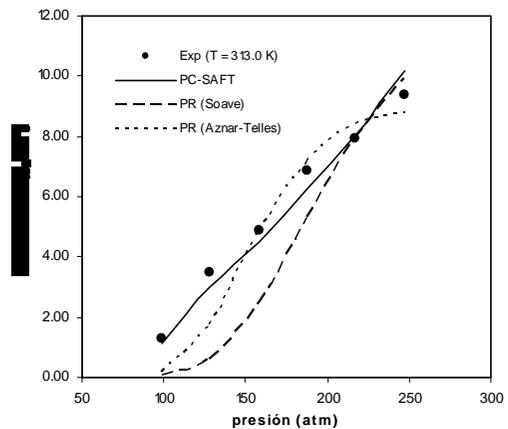


(b)

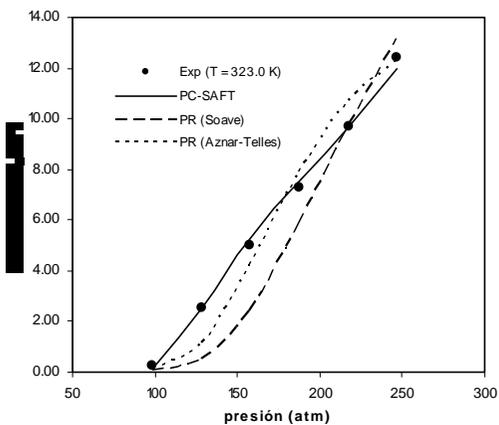


(c)

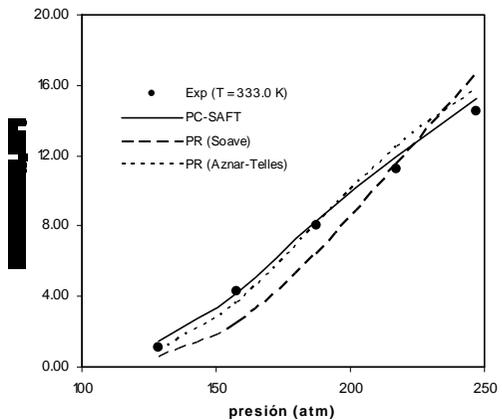
Figura 1. ESF para el sistema binario: CO₂ (1) - fenantreno (2) a las temperaturas de (a) 318.0 K, (b) 328.0 K y (c) 338.0 K



(a)



(b)



(c)

Figura 2. ESF para el sistema binario: CO₂ (1) - b-colesterol (2) a las temperaturas de (a) 313.0 K, (b) 323.0 K y (c) 333.0 K

Tabla 9. Parámetros de interacción binarios dependientes de la temperatura y desviaciones obtenidos en el modelado del ELV de sistemas binarios: CO₂ (1) – producto natural (2)

Sistema Binario CO ₂ (1) +	EdE	a(T)	k ₁₂ = a + b / T		l ₁₂ = a + b / T		ΔP	Δy ₁	Referencia
			a	b	a	b			
ácido oleico	PR	soave	0.2281	-77.0452	0.0597	-59.9826	6.32	1.26	34
		AT	-0.1187	-32.6044	0.2259	-100.0148	5.49	0.95	
	PC-SAT	0.0913	40.7816	0.1646	-59.9968	3.56	0.34		
ácido linoleico	PR	soave	0.1095	-44.2048	0.0206	-40.009	5.72	1.12	
		AT	0.0939	-43.823	0.0208	-39.8915	6.62	0.85	
	PC-SAT	0.0815	23.2562	0.0236	-55.5232	3.39	0.42		
oleato de metilo	PR	soave	0.1356	-24.9223	0.2688	-75.0198	7.29	0.92	
		AT	0.1123	-18.4526	0.1845	-98.4121	6.50	1.09	
	PC-SAT	-0.1234	-17.9331	0.1182	25.2279	3.21	0.74		
linoleato de metilo	PR	soave	0.1294	-25.0194	0.2477	-74.9311	6.80	1.15	
		AT	0.0815	-32.5121	0.1563	-50.4121	4.97	0.33	
	PC-SAT	0.0231	-64.5622	0.0145	63.2122	2.48	0.48		
limoneno	PR	soave	0.1475	-20.0062	0.1342	-60.0203	1.31	0.15	35,36
		AT	0.1426	-19.9905	0.0104	-19.877	1.06	0.11	
	PC-SAT	-0.1298	-30.0829	0.0915	19.9876	1.08	0.22		
linalool	PR	soave	-0.1604	59.2048	0.1468	-59.8657	3.37	0.14	37
		AT	0.1218	-19.9575	0.1515	-59.9593	0.93	0.09	
	PC-SAT	-0.2946	59.9865	0.1471	-19.9903	0.83	0.15		
carvone	PR	soave	0.1022	-59.7595	0.1523	40.0425	7.26	0.28	36
		AT	-0.0496	-20.0732	-0.1033	-19.9869	6.60	0.29	
	PC-SAT	-0.1522	28.8609	0.148	25.0131	3.12	0.21		

Tabla 10. Parámetros de interacción binarios y desviaciones en la presión y en la fracción molar obtenidos en el modelado del ELV de sistemas ternarios: CO₂ – producto natural 1 – producto natural 2.

Sistema Binario	EdE	a(T)	k ₁₂ = a + b / T		l ₁₂ = a + b / T		ΔP	Δy ₁
			a	b	a	b		
ác. oleico (1)	PR	soave	-0.0125	15.1254	-0.0445	48.0452	6.43	1.29
+		AT	-0.0156	28.0232	0.0102	35.2321	5.91	0.98
ác. linoleico (2)	PC-SAT	0.0549	-53.2132	0.0132	-32.2362	3.62	0.46	
oleato de metilo (1)	PR	soave	-0.0321	27.1253	-0.0236	44.4125	7.04	1.09
+		AT	-0.0226	26.5412	-0.0236	-36.123	5.25	0.62
linoleato de metilo (2)	PC-SAT	0.0123	18.5236	0.0326	-41.2631	3.04	0.61	
limoneno (1)	PR	soave	-0.0326	42.0236	-0.0236	-20.2362	2.85	0.14
+		AT	-0.0125	-32.0563	-0.0236	-19.0236	1.39	0.13
linalool (2)	PC-SAT	0.0326	26.2361	0.0231	25.6396	0.88	0.11	
limoneno (1)	PR	soave	-0.0651	56.3625	-0.0326	-32.0141	6.21	0.32
+		AT	-0.0238	-32.6523	0.1423	-81.2369	5.84	0.31
carvone (2)	PC-SAT	0.0362	-50.2153	0.0259	-44.2145	2.15	0.25	

La Tabla 11 presenta las desviaciones promedio obtenidas en la presión y en la fracción molar en la fase del fluido y del vapor en el modelado del ESF y del ELV para las EdEs PR (con los términos a(T) de Soave y Aznar-Telles) y la PC-SAFT. En términos cuantitativos en las desviaciones de la presión y de las fracciones molares en la fase fluido, la EdE PC-SAFT presenta las desviaciones mas bajas tanto en el ESF como en el ELV.

CONCLUSIONES

En este trabajo hemos modelado el ESF de 6 sistemas binarios (Tabla 6) y el ELV de 4 sistemas ternarios (Tabla 7) usando la EdE cúbica de PR (con dos modelos de a(T): Soave y Aznar-Telles) y la EdE no cúbica PC-SAFT. En ambos modelados se comprobó la dependencia de los parámetros de interacción binarios con la temperatura (k_{ij} para el ESF y k_{ij} y l_{ij} para el ELV) así como de la existencia de múltiples soluciones dentro de razonables intervalos de presión y temperatura. En este trabajo se presentan solo los resultados correspondientes a los óptimos globales. Como en los trabajos anteriormente efectuados, la EdE PC-SAFT impone su eficiencia en función de las menores desviaciones que presenta en la presión y en las fracciones molares en la fase fluida y en la fase vapor en el comportamiento de fases de los sistemas binarios y ternarios que contienen productos naturales y CO₂ supercrítico.

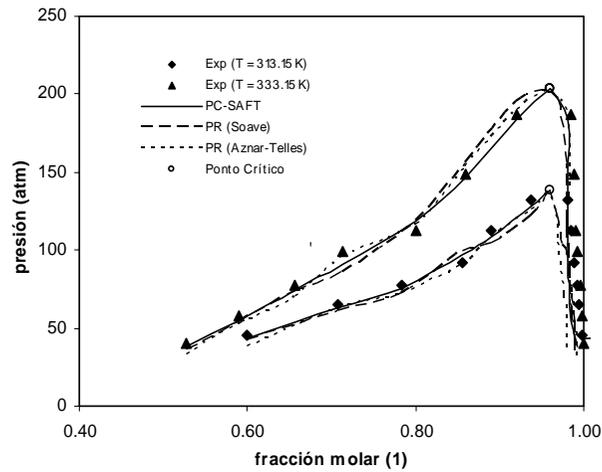


Figura 3. Correlación del ELV para el sistema: CO₂ (1) – oleato de metilo (2)

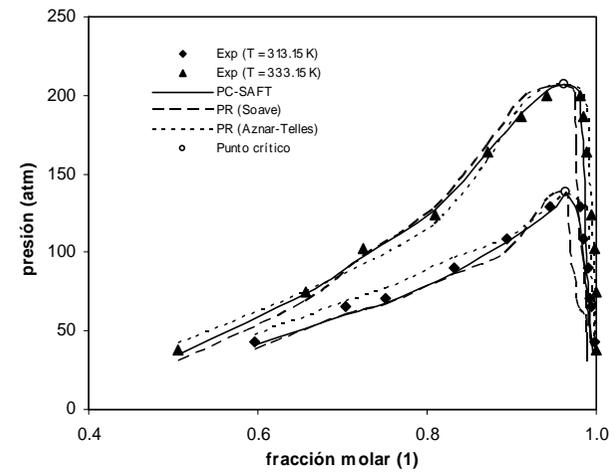
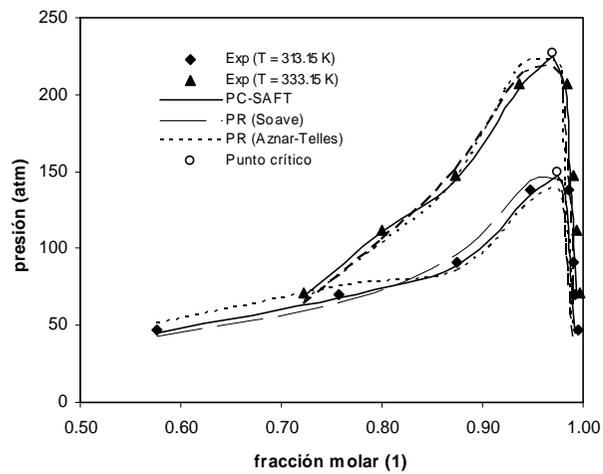
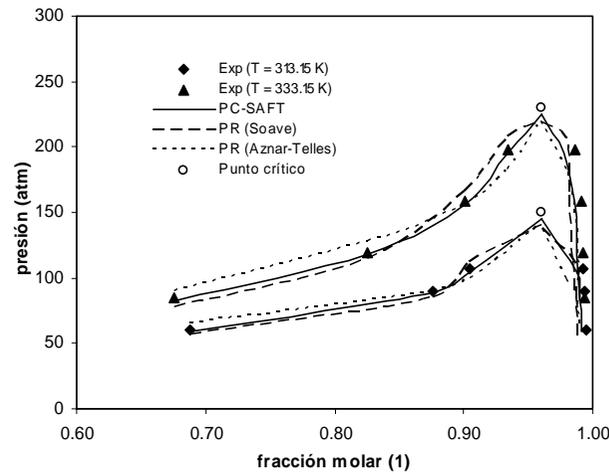


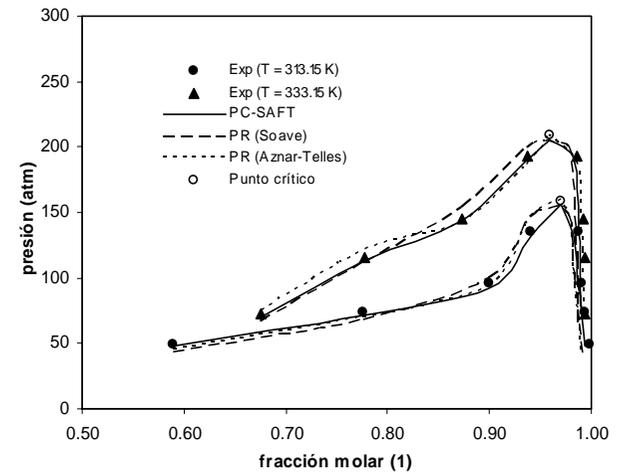
Figura 4. Correlación del ELV para el sistema: CO₂ (1) – linoleato de metilo (2).



(a)



(b)



(c)

Figura 5. ELV de la mezcla ternaria: CO₂ (1) – oleato de metilo (2) – linoleato de metilo (3) a diferentes relaciones de x_2 / x_3 : (a) 0.52, (b) 1.00 y (c) 1.80

Tabla 11. Desviaciones promedio en la presión y en la fracción molar en la fase vapor en el modelado del ESF y del ELV usando EdEs de estado cúbicas y no cúbicas

Equilibrio	EdE		ΔP	Δy_1	Δy_2
ESG	PR	soave	---	0.15	38.82
		AT	---	0.15	34.52
	PC-SAT		---	0.07	20.35
ELV	PR	soave	5.44	0.72	---
		AT	4.60	0.53	---
	PC-SAT		2.52	0.37	---

AGRADECIMIENTOS

PA agradece el apoyo económico de la **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo**, FAPESP (Brasil), a través de la beca de estudios 01/13822-1.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SIHNOVEN, M., JÄRVENPÄÄ, E., HIETANIEMI, V. y HUOPALAHTI, R. Advances in supercritical carbon dioxide technologies. *Trends in Food science and Technology*, v. 10, p. 217-222, 1999.
- [2] MÜHLBAUER A.L. y RAAL, J.D. Computation and thermodynamic interpretation of high-pressure vapor-liquid equilibrium. A review, *Chem. Eng. J.*, v. 60, p. 1-29, 1995.
- [3] CESARI G., FERMEGLIA, M., KIKIC, I. y POLICASTRO, M. A computer program for the dynamic simulation of a semi-batch supercritical fluid extraction process, *Comp. Chem. Eng.*, v.13, p. 1175-1181, 1989.
- [4] BRENNECKE, J.F. y ECKERT, C.A. Phase equilibria for supercritical fluid process design. *AIChE J.*, v.35, n. 9, p. 1409-1427, 1989.
- [5] MCHUGH, M.A. y KRUKONIS, V.J. *Supercritical Fluid Extraction : Principles and practice*. 2da edición, Butterworth-Heinemann, USA, 1994.
- [6] EWALD, A.H., JEPSON, W.B. y ROWLINSON, J.S. The solubility of solids in gases. *Disc. Farad. Soc.*, v. 15, p. 238, 1953.
- [7] KURNIK, R.T., HOLLA, S.J. y REID, R.C. Solubility of solids in supercritical carbon dioxide and ethylene. *J. Chem. Eng. Data*, v. 26, p. 47-51, 1981.
- [8] VALDERRAMA, J.O. y ROJAS, A. Equilibrio entre fases en sistemas que contienen fluidos supercríticos usando el simulador comercial ChemCAD III. *Información Tecnológica*, v. 10, n. 1, p. 101-108, 1999.
- [9] BRENNECKE, J.F. y ECKERT, C.A. Phase equilibria for supercritical fluid process design. *AIChE J.*, v. 35 (9), p. 1409-1427, 1989.
- [10] BRUNNER, G. Industrial process development countercurrent multistage gas extraction (SFE) process. *J. Supercritical Fluids*, v. 13, p. 283-301, 1998.
- [11] PENG, D.Y. y ROBINSON, D.B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976.
- [12] GROSS, J. y SADOWSKI, G. Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains. *Fluid Phase Equil.*, v. 168, p. 183-199, 2000.
- [13] DIPPR Information and Data Evaluation Manager. Version 1.2.0, 2000.
- [14] REILLY, M. (1972), 'Computer Programs for Chemical Engineering Education', **Vol. 2**, Sterling Swift, Texas, 276-295
- [15] CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G. y RADOSZ, M. SAFT-equation of state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equil.*, v. 52, p. 31-38, 1989.
- [16] BARKER, J. A. y HENDERSON, D. Perturbation theory and equation-of-state for fluids: the square-well potential. *J. Chem. Phys.*, v. 47, p. 2856-2861, 1967.
- [17] ALMEIDA, G.S., AZNAR, M. y TELLES, A.S. *R.B.E. Caderno de Eng. Química*, v. 8 (2), p. 95-123, 1991.
- [18] VALDERRAMA J.O. y ARCE, P.F. (1999), 'The Isofugacity Criterion to determine Interaction Parameters in Equations of State', EQUIFASE Congress' 99, Vigo-Spain
- [19] Arce, P. *Disertación Tesis Maestría*, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- [20] VALDERRAMA J. y ARCE P.F. A New General Quadratic Mixing Rule and its Application to Mixtures which Contain a Supercritical Fluid. 6th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australia, 2001.
- [21] JOBACK, K.G. y REID, R.C. Estimation of pure-component properties from group contribution. *Chem. Eng. Commun.*, v. 57, p. 233, 1983.
- [22] CONSTANTINOU, L. y GANI, R. New group contribution group method for estimation properties of pure components. *AIChE J.*, v. 40 (10), p. 1697-1710, 1994.
- [23] STULL, D.R. Vapor pressure of pure substances. Organic compounds. *Ind. and Eng. Chem.* V. 39 (4), p. 517-540, 1947.
- [24] STRAGEVITCH, L. Programa de regressão de dados de equilibrio. Laboratório de Propriedades Termodinâmicas, DPQ, FEQ, UNICAMP, 1994.

- [25] REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. y POLING, B.E. The properties of gases and liquids, 4th edition, McGraw-Hill, New York, 1987.
- [26] MENDES, R.L., COELHO, J.P., FERNANDES, H.L., MARRUCHO, I.J., CABRAL, J.M.S., NOVAIS, J.M. y PALABRA, A.F. Applications of supercritical CO₂ extraction to microalgae and plants. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 62, p. 53-59, 1995.
- [27] KURNIK, R.T., HOLLA, S.J. y REID, R.C. Solubility of solids in supercritical carbon dioxide and ethylene. *J. Chem. Eng. Data*, v. 26, p. 47-51, 1981.
- [28] JOHNSTON, K.P., ZIGER, D.H. y ECKERT, C.E. Solubilities of hydrocarbon solids in supercritical fluids. The augmented van der Waals treatment. *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, v. 21, n. 3, p. 191-197, 1982.
- [29] YUN, S.L.J., LIONG, K.K., GURDIAL, G.S. y FOSTER, N.R. Solubility of cholesterol in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, p. 2476-2482, 1991.
- [30] ZOU, M., YU, Z.R., RIZVI, S.S.H. y J.A. ZOLLWEG. Fluid-liquid equilibria of ternary systems of fatty acids and fatty acid esters in supercritical CO₂. *J. of Supercritical Fluids*, v. 3, p. 85-90, 1990.
- [31] MOROTOMI T., Y. IWAI, H. YAMAGUCHI y Y. ARAI. High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + limonene + linalool. *J. Chem. Eng. Data*, v. 44, p. 1370-1372, 1999.
- [32] FONSECA, J., SIMOES, P.C. y NUNES DA PONTE, M. An apparatus for high-pressure VLE measurements using static mixer. Results for (CO₂ + limonene + citral) and (CO₂ + limonene + linalool). *J. of Supercritical Fluids.*, v. 25, p. 7-17, 2003.
- [33] CORAZZA, M.L., CARDOZO-FILHO, L., ANTUNES, O.A.C. y DARIVA, C. Phase behavior of the reaction medium of Limonene oxidation in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 3150-3155, 2003.
- [34] ZOU, M., YU, Z.R., RIZVI, S.S.H. y J.A. ZOLLWEG. Fluid-liquid fase equilibria of fatty acids and fatty acid methyl esters in supercritical CO₂. *J. of Supercritical Fluids*, v. 3, p. 23-28, 1990.
- [35] IWAI, Y. MOROTOMI, T., SAKAMOTO, K., KOGA, Y. y ARAI, Y. High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + limonene. *J. Chem. Eng. Data*, v. 41, p. 951-952, 1996.
- [36] CORAZZA, M.L., CARDOZO-FILHO, L., ANTUNES, O.A.C. y DARIVA, C. High-pressure equilibria of the related substances in the limonene oxidation in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, v. 48, p.354-358, 2003.
- [37] IWAI, Y. HOSOTANI, N., MOROTOMI, T., KOGA, Y. y ARAI, Y. High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + linalool. *J. Chem. Eng. Data*, v. 39, p. 900-902, 1994.
- [38] ARCE, P., AZNAR, M. y d'ÁVILA, S.G. Computation and modeling of binary mixture critical lines with cubic and non-cubic equations of state. VI Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design, Foz de Iguaçu, Brazil, October 12-16, 2002.
- [39] ARCE, P. y AZNAR, M. Modeling of ternary mixture critical lines with cubic and non-cubic equations of state. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTERMO, Curitiba, Brazil, September, 26-29, 2004