



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 465**

51 Int. Cl.:  
**B01D 11/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04797466 .2**

96 Fecha de presentación : **19.11.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1701775**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.09.2006**

54 Título: **Un procedimiento y proceso para controlar los perfiles de temperatura, presión y densidad en procesos con fluidos densos y aparato asociado.**

30 Prioridad: **19.11.2003 DK 2003 01718**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2009**

73 Titular/es: **SCF Technologies A/S**  
**Smedeholm 13B**  
**2730 Herlev, DK**

72 Inventor/es: **Iversen, Steen, Brummerstedt;**  
**Felsvang, Karsten;**  
**Larsen, Tommy;**  
**Lüthje, Viggo y**  
**Henriksen, Ole**

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 314 465 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Un procedimiento y proceso para controlar los perfiles de temperatura, presión y densidad en procesos con fluidos densos y aparato asociado.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento y aparato para controlar los perfiles de temperatura, presión y densidad dentro de un recipiente que opera en condiciones de alta presión, en particular con un fluido denso en condiciones supercríticas. Más en particular, la invención se refiere a medidas y procedimientos y a un aparato para controlar el perfil de temperatura, presión y densidad dentro de recipientes a presión para procesos de tratamiento de fluidos densos con el fin de mejorar la eficiencia de tales procesos.

### Antecedentes

15 Los fluidos a alta presión, y en particular en condiciones supercríticas, tienen propiedades atractivas para muchas aplicaciones. La difusividad, viscosidad y la tensión superficial son similares a las de los gases, mientras que propiedades tales como la densidad y la solubilidad son similares a las de los líquidos. Además, la solubilidad puede ajustarse mediante simples medios tales como la temperatura y la presión.

20 Estas atractivas propiedades de tales fluidos densos en condiciones sub o supercríticas han atraído un creciente interés y muchas aplicaciones están en desarrollo en laboratorios de investigación por todo el mundo. Ejemplos de aplicaciones incluyen impregnación (recubrimiento), extracción, reacciones, síntesis de partículas en el intervalo de micrómetros y nanómetros, síntesis de nuevos materiales avanzados, etc.

25 Del documento EP 0 828 020 A2 se conoce un ejemplo de un proceso de extracción en el que la agitación de artículos se realiza debido a una diferencia de densidad entre el gas y el líquido en la fase subcrítica.

30 La solubilidad en un fluido denso es una función de la densidad del fluido, y la ventana de operación para la mayoría de las aplicaciones se selecciona normalmente a partir de consideraciones de solubilidad. La densidad de un fluido denso es una función única de la temperatura y la presión. Además, muchas aplicaciones implican procesar compuestos o materiales termosensibles en los que los gradientes de temperatura o presión afectan a la integridad mecánica del producto final o llevan a grandes variaciones inaceptables en la calidad. Esto es particularmente cierto para aplicaciones que implican el tratamiento a alta presión de un medio poroso, por ejemplo, un proceso de impregnación (recubrimiento) o de extracción.

35 Tales aplicaciones implican generalmente una etapa de presurización, una etapa a una presión sustancialmente constante y una etapa de despresurización. Si, por ejemplo, la presión de operación es aproximadamente 150 bar, durante la presurización se producirá un aumento adiabático de la temperatura de aproximadamente 40°C cuando el volumen libre en el recipiente sea el 75% e incluso más si el volumen libre es mayor. Asimismo, durante la despresurización se produce una disminución de temperatura similar. Si el volumen libre no ocupado por el material que se va a tratar está presente dentro del recipiente, localmente pueden estar presentes temperaturas considerablemente más altas. Tales aumentos de temperatura incontrolados no son deseables en la mayoría de las aplicaciones ya que la temperatura tiene un impacto significativo en la densidad y la presión del fluido. Por ejemplo, en un procedimiento que utiliza CO<sub>2</sub> supercrítico que opera a 145 bar y 45°C, una caída de temperatura de sólo 6°C dará como resultado una disminución de presión de 20 bar con el fin de mantener una densidad constante. En la práctica, la caída de temperatura se compensará con un cambio en la densidad y no en la presión. Como las propiedades de solubilidad de un fluido denso está relacionada con la densidad, los efectos de la temperatura tienen una influencia muy fuerte en la realización de procedimientos con fluidos densos y necesita controlarse con exactitud.

50 La mayoría de las aplicaciones con fluidos densos sólo se realizan todavía en escalas de laboratorio a piloto en recipientes de pequeño diámetro en la escala de mililitros a litros. En tales aplicaciones con fluidos densos, el control de la temperatura se realiza generalmente usando un recipiente con camisa (de doble pared) con un fluido de enfriamiento o calentamiento termostatzado para eliminar o añadir calor del procedimiento, y un control de la temperatura del fluido de entrada.

55 Sin embargo, cuando se escalan dichos procedimientos a mayores recipientes a escala industrial, se ha encontrado que el área de transferencia de calor del recipiente no es suficientemente grande para garantizar la suficiente transferencia de calor a través de las paredes del recipiente. Se ha encontrado adicionalmente que pueden existir gradientes de temperatura y densidad significativos dentro del recipiente, que llevan a procedimientos menos eficientes y pueden dar como resultado variaciones inaceptablemente altas de la calidad del producto final.

### Descripción de la invención

65 Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para mejorar el control de los perfiles de temperatura, presión y densidad dentro de un recipiente a presión para procesos de tratamiento de fluidos densos con el fin de mejorar la eficiencia de tales procesos. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para mejorar el mezclado del fluido dentro del recipiente. Objetos adicionales incluyen proporcionar procedimiento(s) para reducir el consumo de energía y el tamaño de los equipos de tales procesos.

## ES 2 314 465 T3

Además, un objeto de la presente invención es proporcionar un aparato para uso en el tratamiento de un material mediante el procedimiento mencionado anteriormente. Adicionalmente, un objeto es proporcionar un producto obtenido mediante el procedimiento mencionado anteriormente.

5 Estos objetos y las ventajas que serán evidentes de la siguiente descripción se obtienen mediante las siguientes realizaciones preferidas de la invención.

Un primer aspecto de la invención proporciona un procedimiento para tratar un material contenido en un recipiente, dicho procedimiento implica un fluido presente en el recipiente y que comprende al menos una etapa de presurización en la que aumenta la presión en el recipiente y al menos una etapa de despresurización en la que disminuye la presión en el recipiente, comprendiendo dicho procedimiento adicionalmente recircular en al menos una parte del tiempo del procedimiento al menos una parte del fluido, comprendiendo la recirculación: retirar del recipiente al menos una parte del fluido contenido dentro del recipiente y alimentarla a un circuito de recirculación y posteriormente alimentar el fluido al recipiente estando el fluido después de la etapa de presurización en un estado supercrítico, y realizándose la recirculación durante la etapa de presurización y/o durante la etapa de despresurización. El procedimiento se *carac-*  
15 *teriza además porque* el fluido presente en el circuito de recirculación no experimenta un cambio de fase a un estado líquido o sólido.

Además, el procedimiento según la invención puede comprender adicionalmente una etapa de mantenimiento en la que la presión en el recipiente puede ser sustancialmente constante y/o en la que la presión del fluido en el recipiente puede variarse según un programa preseleccionado durante un periodo de mantenimiento de duración predeterminada, el fluido puede estar preferentemente en condiciones supercríticas durante el periodo de mantenimiento.

Adicionalmente, el procedimiento según puede comprender adicionalmente la etapa de controlar la temperatura del fluido en el circuito de recirculación según la presente invención.

En otra realización preferida, el calor puede añadirse y/o extraerse del fluido en el circuito de recirculación.

Ventajosamente, el procedimiento puede controlar perfiles de temperatura, presión y/o densidad dentro del recipiente según la invención.

En una realización preferida, el fluido puede seleccionarse del grupo constituido por dióxido de carbono, alcohol, agua, etano, etileno, propano, butano, hexafluoruro de azufre, óxido nitroso, clorotrifluorometano, monofluorometano, metanol, etanol, DMSO, isopropanol, acetona, THF, ácido acético, etilenglicol, polietilenglicol, N,N-dimetilanilina, etc. y mezclas de los mismos.

En otra realización preferida, el fluido puede seleccionarse además del grupo constituido por metano, pentano, hexano, ciclohexano, tolueno, heptano, benceno, amoniac, propanol, etc. y mezclas de los mismos.

Adicionalmente, el fluido según la invención puede ser dióxido de carbono.

El fluido puede comprender además al menos un codisolvente según una realización preferida de la presente invención.

Ventajosamente, el codisolvente puede seleccionarse según una realización preferida de la invención del grupo constituido por alcohol(es), agua, etano, etileno, propano, butano, hexafluoruro de azufre, óxido nitroso, clorotrifluorometano, monofluorometano, metanol, etanol, DMSO, isopropanol, acetona, THF, ácido acético, etilenglicol, polietilenglicol, N,N-dimetilanilina, etc. y mezclas de los mismos.

Además, el codisolvente puede seleccionarse según una realización preferida de la invención del grupo constituido por metano, pentano, hexano, heptano, amoniac, benceno, etc. y mezclas de los mismos.

El fluido puede comprender adicionalmente en otra realización preferida uno o más tensioactivos, seleccionándose dichos tensioactivos preferentemente del grupo que está constituido por hidrocarburos y fluorocarbonos que tienen preferentemente un valor de balance hidrófilo/lipófilo inferior a 15, determinándose el valor de BHL según la siguiente fórmula:  $BHL = 7 + \text{suma (número de grupos hidrófilos)} - \text{suma (número de grupos lipófilos)}$ .

Ventajosamente, el fluido después de la etapa de despresurización puede estar en un estado gaseoso y/o líquido y/o sólido según la invención.

En otras realizaciones preferidas adicionales, el fluido presente en el circuito de recirculación puede tener sustancialmente las mismas propiedades termodinámicas que el fluido dentro del recipiente, de forma que el fluido no experimenta un cambio de fase a un estado líquido o sólido.

Además, la recirculación según la invención puede realizarse durante la etapa de presurización y/o durante la etapa de despresurización y/o durante la etapa de mantenimiento, en el caso en que se incluya una etapa de mantenimiento.

## ES 2 314 465 T3

En otra realización, parte del fluido en el recipiente a presión puede retirarse al circuito de recirculación de/a una presión en el recipiente a presión inferior a 70 bar, tal como de/a una presión inferior a 60 bar, preferentemente de/a una presión inferior a 40 bar, y ventajosamente de/a una presión inferior a 2 bar.

5 Además, en una realización preferida de la presente invención, el volumen de fluido retirado del recipiente puede corresponderse con el intercambio de al menos un volumen de recipiente por hora, tal como al menos dos intercambios del volumen de recipiente por hora, preferentemente al menos 5 intercambios del volumen de recipiente por hora, y ventajosamente al menos 10 intercambios del volumen de recipiente por hora, y preferentemente en el intervalo de 10 a 20 intercambios del volumen de recipiente por hora.

10 Ventajosamente, la presión en el recipiente después de etapa de presurización puede estar en el intervalo 85-500 bar, preferentemente en el intervalo 85-300 bar, tal como 100-200 bar según la invención.

15 En otra realización preferida, la temperatura en el recipiente puede mantenerse en el intervalo de 20-300°C, tal como a 30-150°C, preferiblemente como 35-100°C, tal como 40-60°C.

Adicionalmente, la velocidad de (des)presurización está controlada de un modo predefinido en intervalos de presión específicos durante el periodo de (des)presurización según la presente invención.

20 En una realización adicional de la presente invención, la velocidad de aumento de presión en al menos parte del intervalo de presión de 40 a 120 bar puede ser como máximo la mitad de la velocidad máxima de presurización fuera de este intervalo, tal como un tercio de la velocidad máxima de presurización, y preferentemente como máximo un quinto de la velocidad máxima de presurización, y más preferentemente como máximo un décimo de la velocidad máxima de presurización fuera de este intervalo de presión.

25 En otra realización preferida, la velocidad de despresurización en al menos parte del intervalo de presión inferior a 110 bar puede ser como máximo la mitad de la velocidad máxima de despresurización fuera de este intervalo, tal como un tercio de la velocidad máxima de despresurización, y preferentemente como máximo un quinto de la velocidad máxima de despresurización, y más preferentemente como máximo un décimo de la velocidad máxima de despresurización fuera de este intervalo de presión.

Cuando se controla la velocidad de la (des)presurización en el modo predefinido, el material procesado, tal como tapones de corcho enteros, madera y material termosensible similar, no se destruye o daña.

35 Además, la temperatura del fluido que se alimenta al interior del recipiente durante la despresurización puede aumentarse hasta 10°C, tal como hasta 25°C en comparación con la temperatura de entrada durante el periodo de mantenimiento según la invención.

40 Ventajosamente, la temperatura del fluido que se alimenta al recipiente durante la despresurización puede mantenerse en el intervalo 35-70°C a presiones superiores a 40 bar según una realización de la invención.

En una realización de la presente invención, la presión del fluido en el recipiente puede reducirse durante el periodo de mantenimiento antes de alimentarse a medios para la separación.

45 En otra realización de la invención, la velocidad de aumento de presión durante la etapa de presurización puede estar normalmente en el intervalo de 0,05-100 bar/min, tal como 0,1-20 bar/min, y preferentemente en el intervalo de 0,1-15 bar/min, tal como en el intervalo de 0,2-10 bar/min.

50 Además, el aumento de presión durante el periodo de mantenimiento o etapa de presurización puede obtenerse al menos parcialmente aumentando la temperatura del fluido alimentado al recipiente, obteniéndose preferentemente dicho aumento de temperatura añadiendo calor al fluido antes de alimentarlo al recipiente según la invención.

55 En otra realización adicional de la invención, la velocidad de aumento de presión durante la etapa de presurización y/o velocidad de la disminución de presión durante la etapa de despresurización pueden controlarse al menos parcialmente añadiendo o quitando calor del fluido, estando el fluido preferentemente presente en el circuito de recirculación.

Según una realización de la presente invención, la temperatura del fluido alimentado al recipiente durante todo o parte del periodo de mantenimiento puede variar según un programa predefinido con el fin de introducir variaciones de presión correspondientes a las variaciones de temperatura en el recipiente.

60 En otra realización de la invención, la temperatura del fluido alimentado al recipiente durante todo o parte del periodo de mantenimiento puede variar según un programa predefinido y la presión puede mantenerse a un nivel sustancialmente constante añadiendo o extrayendo fluido al/del recipiente con el fin de introducir variaciones de densidad correspondientes a las variaciones de temperatura en el recipiente.

65 Adicionalmente, el nivel más alto y el más bajo de la temperatura pueden seleccionarse según una realización de la invención de manera que se proporcione un cambio de densidad entre el nivel más alto y el más bajo de hasta el 75%, tal como el 50% y preferible hasta el 30%.

## ES 2 314 465 T3

Ventajosamente, el diámetro del recipiente según la invención puede ser al menos 10 cm, tal como 25 cm, preferentemente al menos 40 cm, más preferentemente al menos 60 cm, incluso más preferentemente al menos 80 cm, y ventajosamente superior a 120 cm.

5 Además, el recipiente a presión según la presente invención puede colocarse tanto horizontal como verticalmente.

Adicionalmente, el circuito de recirculación según la presente invención puede comprender al menos un intercambiador de calor para la adición o extracción de calor a/de dicho fluido.

10 En otra realización de la invención, el circuito de recirculación puede comprender medios para retirar y recircular dicho fluido y en el que dicho(s) medio(s) tiene/tienen una altura de una magnitud sustancialmente similar a la pérdida de presión dinámica en el circuito de recirculación.

15 En otra realización adicional, dichos medios pueden comprender una bomba centrífuga, un compresor centrífugo, una bomba de pistón y/o un compresor de pistón.

20 Además, la altura total de los medios según la invención puede ser sustancialmente la misma que la pérdida de presión dinámica en el circuito de recirculación, proporcionando así un alto rendimiento volumétrico en vez de una gran altura piezométrica.

En una realización de la invención, la presión del fluido presente en cualquier parte del circuito de recirculación externo puede ser sustancialmente constante y del mismo orden de magnitud que la presión en el recipiente en la fase específica en el ciclo.

25 Ventajosamente, en el recipiente a presión puede realizarse un tratamiento de recubrimiento o impregnación según una realización de la presente invención.

30 El circuito de recirculación según una realización preferida de la invención puede comprender adicionalmente un recipiente mezclador para mezclar el fluido con productos químicos y que está dispuesto aguas abajo de un intercambiador de calor.

Además, el recipiente mezclador que contiene producto(s) químico(s) puede usarse según una realización de la invención para recubrimiento o impregnación.

35 Ventajosamente, en el recipiente a presión según la presente invención puede realizarse o puede realizarse adicionalmente un tratamiento de extracción.

40 En otra realización de la invención, el circuito de recirculación puede comprender medios para separar el fluido supercrítico de componentes extraídos.

Dichos medios para separar el fluido supercrítico de componentes extraídos pueden comprender además según la invención una o más fases ciclónicas.

45 Además, la presión de dichos ciclones puede disminuirse entre cada fase según la invención.

En una realización de la invención, la temperatura de dichos ciclones puede disminuirse entre cada fase.

50 En otra realización de la invención, la presión y temperatura de operación de al menos el último ciclón pueden ser inferiores al punto crítico de dicho fluido supercrítico.

Adicionalmente, los medios para separar el fluido supercrítico de componentes extraídos pueden comprender o comprender adicionalmente un filtro de carbón activo según una realización preferida de la invención.

55 Además, la separación puede realizarse según la invención en un recipiente que comprende dicho fluido supercrítico tanto en estado gaseoso como en estado líquido, controlándose preferentemente la fase líquida a un nivel específico en el recipiente.

60 Según la presente invención, la separación puede realizarse en una cámara de sedimentación gravimétrica que comprende dicho fluido supercrítico tanto en estado gaseoso como en estado líquido, controlándose preferentemente la fase líquida a un nivel específico en el recipiente.

65 En una realización de la invención, el procedimiento puede comprender adicionalmente al menos una etapa de extracción de componentes del material contenido en el recipiente, comprendiendo dicha extracción controlar el estado termodinámico en el recipiente de manera que se obtenga un estado preseleccionado en el que se produzca la extracción de componentes.

Según una realización de la invención, dicha extracción de componentes puede realizarse a una temperatura de como máximo 25°C inferior al punto de ebullición de dichos componentes en extracción, preferentemente a una tempera-

## ES 2 314 465 T3

tura de como máximo 15°C inferior al punto de ebullición de dichos componentes que se extraen, más preferentemente a una temperatura de como máximo 10°C inferior al punto de ebullición de dichos componentes en extracción y lo más preferentemente a una temperatura sustancialmente a o por encima del punto de ebullición de dichos componentes en extracción.

Según otra realización de la invención, dicha extracción de componentes del material en el recipiente puede realizarse a una temperatura en el recipiente que es próxima a la temperatura de operación continua máxima del material contenido en el recipiente, tal como en el intervalo -25°C a + 25°C de la temperatura de operación continua máxima del material que va a tratarse, tal como en el intervalo -10°C a + 10°C de la temperatura de operación continua máxima del material que va a tratarse.

Además, dicha extracción de componentes del material en el recipiente puede realizarse a una temperatura en el recipiente que sea inferior a la temperatura de descomposición térmica de dicho material en el recipiente, según la invención.

Adicionalmente, la temperatura en el recipiente durante dicha extracción de componentes del material contenido en el recipiente puede estar según la presente invención en el intervalo 70-140°C.

Según una realización de la invención, la presión en el recipiente durante dicha extracción de componentes del material contenido en el recipiente puede estar en el intervalo 100-500 bar, tal como en el intervalo 120-300 bar.

Según otra realización de la invención, la relación de la cantidad de CO<sub>2</sub> usada para extraer dichos componentes del material contenido en el recipiente respecto a la cantidad de material contenido en el recipiente puede estar en el intervalo 1 kg/kg a 80 kg/kg, tal como en el intervalo 1 kg/kg a 60 kg/kg, y preferentemente en el intervalo 1 kg/kg a 40 kg/kg, tal como en el intervalo 5 kg/kg a 20 kg/kg.

Ventajosamente, los componentes que se extraen pueden ser según la invención componentes que dan como resultado un olor no deseado en el material que va a tratarse.

Adicionalmente, los componentes que se extraen del material en el recipiente pueden comprender en otra realización de la presente invención la extracción de componentes orgánicos tales como disolventes orgánicos, monómeros, aceites aromáticos tales como aceite diluyente y ácidos orgánicos.

En una realización de la invención, los posibles alérgenos pueden reducirse en al menos el 10%, tal como reducirse en al menos el 25%, y preferiblemente reducirse en al menos el 50%.

Además, el contenido de Zn puede reducirse según la presente invención en al menos el 10%, tal como reducirse en al menos el 25%, y preferible reducirse en al menos el 50%.

En una realización de la invención, especies inorgánicas tales como metales pesados tales como Zn pueden mantenerse sustancialmente en el material después del tratamiento.

Adicionalmente, el estado termodinámico en el recipiente puede controlarse según la presente invención de manera que se obtenga una extracción selectiva de componentes del material contenido en el recipiente, mientras que sustancialmente se mantienen otros componentes extraíbles en el material.

Ventajosamente, dicha extracción selectiva puede controlarse adicionalmente según la presente invención saturando sustancialmente el fluido de extracción con componentes deseados que van a mantenerse en el material en el recipiente.

Según la invención, dicho procedimiento puede comprender posteriores etapas de extracción, en el que el estado termodinámico en cada etapa se controla de manera que se obtiene un estado preseleccionado en que se produce una extracción preseleccionada de componentes del material en el recipiente.

Además, el estado termodinámico en la primera etapa puede seleccionarse según la presente invención de manera que se obtenga un estado preseleccionado en el que se elimina sustancialmente una extracción preseleccionada que da como resultado un olor no deseado en el material que va a tratarse, mientras que se mantiene la mayoría de otros compuestos extraíbles tales como aceites diluyentes, aceites aromáticos, antioxidantes y antiozonantes dentro del material que va a tratarse.

En otra realización de la presente invención, el estado termodinámico en la primera etapa puede seleccionarse de manera que la cantidad total de extracto que se elimina en la primera etapa en comparación con la cantidad total de extraíbles está en el intervalo del 10-35%. La cantidad total de extraíbles se determina mediante, por ejemplo, el método SOXHLET (ASTM D1416) usando pentano como disolvente.

En otra realización adicional de la invención, la cantidad residual de aceites aromáticos, ácidos orgánicos, antioxidantes y antiozonantes en el producto puede ser al menos el 0,5% en peso, tal como al menos el 1% en peso, y

## ES 2 314 465 T3

preferentemente al menos el 2% en peso, tal como al menos el 3% en peso, y estando el material tratado sustancialmente libre de olores.

5 Además, el estado termodinámico en la primera etapa puede controlarse según la presente invención de manera que la temperatura en el recipiente pueda estar en el intervalo 65-100°C, tal como en el intervalo 70-90°C, y está controlado de manera que la presión en el recipiente pueda estar en el intervalo 100-200 bar, tal como en el intervalo 140-170 bar.

10 Adicionalmente, el estado termodinámico en la segunda etapa de extracción puede controlarse según la presente invención de manera que la temperatura en el recipiente esté en el intervalo 80-140°C, y está controlado de manera que la presión en el recipiente esté en el intervalo 200-300 bar.

15 En una realización preferida de la invención, dicho procedimiento puede comprender adicionalmente al menos una etapa de extracción de componentes del material contenido en el recipiente, comprendiendo dicha extracción:

- 15 - controlar el estado termodinámico en el recipiente de manera que se obtenga un estado preseleccionado en el que se produzca la extracción de componentes,
- 20 - retirar de dicho recipiente al menos una parte del fluido contenido dentro del recipiente durante dicha(s) etapa(s) de extracción de componentes del material contenido en el recipiente y alimentarla a un circuito de recirculación para la separación de componentes extraídos de dicho fluido,
- 25 - separar al menos parcialmente dichos componentes extraídos de dicho fluido a una presión superior a la presión crítica de dicho fluido
- 25 - alimentar dicho fluido separado al recipiente.

30 Además, la presión en el recipiente para dicha extracción de componentes puede ser según la presente invención al menos 150 bar, tal como al menos 200 bar, tal como al menos 300 bar.

30 Según la presente invención, la presión para dicha separación de dichos componentes extraídos de dicho fluido puede ser al menos 1/2 de la de la presión en el recipiente para dicha extracción de componentes, tal como al menos 2/3 de la presión en el recipiente para dicha extracción de componentes, tal como al menos 3/4 de la presión en el recipiente para dicha extracción de componentes.

35 Ventajosamente, el estado termodinámico para la separación puede controlarse según la presente invención de manera que la solubilidad de los componentes extraídos en dicho fluido sea como máximo el 20% de la solubilidad de los componentes extraídos a la presión en el recipiente para dicha extracción de componentes, tal que sea como máximo el 10% de la solubilidad de los componentes extraídos a la presión en el recipiente para dicha extracción de componentes, y preferiblemente como máximo el 5% de la solubilidad de los componentes extraídos a la presión en el recipiente para dicha extracción de componentes.

40 Además, dicho procedimiento puede comprender adicionalmente según la presente invención al menos una etapa de impregnación o recubrimiento para impregnar el material contenido en el recipiente, comprendiendo dicha etapa de impregnación o recubrimiento controlar el estado termodinámico en el recipiente de manera que se obtenga un estado preseleccionado en el que la impregnación de componentes, tales como uno o más reactivos contenidos en el recipiente, impregne o recubra el material contenido en el recipiente.

50 Según la invención, dicha etapa de impregnación o recubrimiento puede implicar una reacción química.

Adicionalmente, el(los) producto(s) químico(s) usado(s) en dicha etapa de impregnación o recubrimiento pueden ser según la presente invención precursores de una reacción química.

55 Ventajosamente, dicha reacción química puede ser según la presente invención una sililación.

En una realización preferida de la presente invención, dicho(s) producto(s) químico(s) pueden estar impregnados o recubiertos en sustancialmente una monocapa sobre dicho material contenido en el recipiente.

60 En otra realización de la presente invención, la cobertura superficial de dicho(s) producto(s) químico(s) sobre dicho material contenido en el recipiente puede ser al menos 5 moléculas/nm<sup>2</sup>, tal como al menos 6 moléculas/nm<sup>2</sup>.

Además, el periodo de mantenimiento puede comprender según la presente invención una o más etapas de extracción y en el que la etapa de extracción va seguida de una o más etapas de impregnación.

65 Adicionalmente, el periodo de mantenimiento puede comprender según la presente invención una o más etapa(s) de extracción, e ir seguido de una o más etapa(s) de impregnación, y en el que la impregnación puede ir seguida de una o más etapa(s) de aumentar la temperatura, y en el que la una o más etapas de aumentar la temperatura pueden ir seguidas de una o más etapas de disminuir la temperatura.

## ES 2 314 465 T3

Según una realización de la invención, la(s) última(s) etapa(s) del periodo de mantenimiento pueden comprender una o más etapa(s) de extracción.

5 Según otra realización de la invención, el exceso de producto(s) químicos(s) de impregnación de la una o más etapa(s) de impregnación puede extraerse de dicho material contenido en el recipiente en dicha última una o más etapa(s) de extracción.

10 En una realización preferida de la invención, un estado termodinámico supercrítico puede mantenerse en el recipiente durante todas las etapas en el periodo de mantenimiento.

15 En otra realización preferida de la invención, el periodo de mantenimiento puede comprender una o más etapas de extracción, en las que la presión en el recipiente puede mantenerse constante, y en el que la etapa de extracción puede ir seguida de una o más etapas de impregnación durante las cuales la presión en el recipiente puede mantenerse sustancialmente al mismo nivel que durante la etapa de impregnación y en el que no se produce cambio sustancial de presión en el recipiente durante el cambio de la etapa de extracción a la de impregnación.

20 Según la invención, el procedimiento puede comprender adicionalmente otra etapa de impregnación tras la primera etapa de impregnación, y en el que la presión durante la etapa de impregnación adicional puede ser superior o inferior a la presión durante la primera etapa de impregnación.

25 Adicionalmente, la etapa de impregnación o la etapa de impregnación adicional puede ir seguida según la presente invención de una o más etapas de aumentar la temperatura, preferentemente mientras que se mantiene constante la presión, una o más de la una o más etapas de aumentar la temperatura puede ir seguida preferentemente de una o más etapas de disminuir la temperatura, preferentemente mientras que se mantiene constante la presión.

30 En una realización de la presente invención, dicho procedimiento puede comprender adicionalmente agitar el fluido y/o el material presente en el recipiente al menos parte del tiempo durante el tratamiento del material.

35 En otra realización de la invención, el recipiente puede ser un recipiente agitado, tal como un lecho fluidizado y/o preferentemente un lecho expandido y/o tal como una mezcladora accionada por motor tal como un tambor giratorio y/o un impulsor.

Según una realización preferida de la invención, el recipiente puede ser un lecho fluidizado.

40 Además, el material que se fluidiza puede ser según la presente invención el material que va a tratarse.

Según otra realización preferida de la invención, el material que se fluidiza puede ser un material de lecho que no es el material que va a tratarse.

45 Adicionalmente, la fluidización puede obtenerse según la presente invención mediante el flujo del fluido que se alimenta al recipiente.

Ventajosamente, dicho procedimiento puede comprender adicionalmente según la presente invención pulverizar el(los) producto(s) químicos(s) de recubrimiento o impregnación dentro de dicho recipiente agitado en al menos parte del tiempo de dicha etapa de despresurización.

Según la presente invención, dicho(s) producto(s) químico(s) de recubrimiento o impregnación pueden pulverizarse dentro de dicho recipiente agitado como una suspensión.

50 En una realización preferida de la presente invención, dicho(s) producto(s) químico(s) de recubrimiento o impregnación pueden ser sustancialmente insolubles en el fluido contenido en el recipiente.

55 En otra realización preferida de la presente invención, al menos una primera parte del fluido retirado del recipiente durante la despresurización puede alimentarse a un tanque tampón que tiene una salida conectada al recipiente bien directamente o bien mediante el circuito de recirculación en el que se condensa, preferentemente mediante pulverización directa en la fase líquida de dicho fluido.

60 Pulverizando el fluido directamente al interior del tanque tampón y obteniendo así una condensación directa en las paredes interiores del tanque tampón en lugar de usar un condensador, ya no se necesita tal equipo de condensación y así se consiguen ahorrar gastos y energía.

Según la invención, al menos una segunda parte del fluido retirado del recipiente puede alimentarse a un condensador en el que se condensa, alimentándose posteriormente el fluido condensado a un tanque tampón que tiene una salida conectada al recipiente bien directamente o bien mediante el circuito de recirculación.

65 Mediante la implementación de la recirculación mencionada o el circuito de recirculación en una realización de la presente invención, el procedimiento para tratar un material contenido en un recipiente puede ejecutarse sin mezclar extractantes y productos químicos de impregnación o sin la necesidad de despresurizar antes de la impregnación del



## ES 2 314 465 T3

material. Por este documento se obtiene un proceso eficaz ya que el tratamiento de extraer e impregnar el material puede ejecutarse a su vez en un proceso continuo sin despresurizar el recipiente hasta llegar a la presión de partida para luego presurizar de nuevo el recipiente para el posterior tratamiento. Así la recirculación es ahorro de tiempo y energía.

5

Tiene adicionalmente la ventaja de poder extraer el exceso de reactivos tales como monómeros para una reacción de polimerización en un proceso de una única fase.

10 En una realización de la presente invención, la temperatura en el tanque tampón puede controlarse de manera que se mantenga sustancialmente constante, obteniéndose dicho control al menos parcialmente dividiendo la primera y la segunda parte del fluido que se retira del recipiente y alimentándolas al tanque tampón, equilibrándose así el calor consumido por el enfriamiento evaporativo generado a partir del fluido que se retira del tanque tampón mediante la salida del mismo.

15 En otra realización preferida de la invención, el controlar la temperatura en el tanque tampón puede comprender adicionalmente controlar el nivel de líquido en el tanque tampón añadiendo fluido de reposición de un tanque de reposición de fluido.

20 Además, dicho procedimiento puede comprender según la presente invención varias líneas de tratamiento que operan en paralelo y en diferentes estados en el procedimiento cíclico y el que dichas varias líneas de tratamiento están conectadas a dicho tanque tampón y tienen:

- sistema(s) de alimentación común(es) para la presurización,
- 25 - líneas comunes para la despresurización que incluyen compresores,
- condensador(es) común(es),
- línea(s) común(es) para pulverizar dicho fluido en la fase líquida
- 30 - sistema(s) de reposición común(es)

Según una realización de la invención, dichas varias líneas de tratamiento pueden comprender 2 a 6 líneas, tales como 3-4 líneas.

35

Adicionalmente, la presión en dicho tanque tampón puede estar según la presente invención en el intervalo 55-70 bar, y preferentemente en el intervalo 60-70 bar.

40 En una realización preferida de la invención, la temperatura en dicho tanque tampón está en el intervalo 12-30°C, y preferentemente en el intervalo 15-25°C.

45 En otra realización preferida de la invención, el volumen del tanque tampón en comparación con el volumen total del sistema de todas las líneas de tratamiento (excluyendo el tanque tampón) puede estar en el intervalo del 50-300%, tal como en el intervalo del 100-150%.

50

La presente invención puede comprender adicionalmente un procedimiento para producir partículas, que comprenden preferentemente nanocristalitos, dicho procedimiento utiliza un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los productos químicos, tales como reactivos para formar las partículas mediante reacciones químicas, se introducen dentro del fluido para participar en un proceso de formación de partículas.

55

Dicho proceso de formación de partículas puede seleccionarse según la presente invención entre los siguientes procesos de formación de partículas: RESS (expansión rápida de disoluciones supercríticas), GAS (gas como antidisolvente), SAS (disolvente antidisolvente), SEDS (dispersión potenciada en disolución por fluido supercrítico), PCA (precipitación con antidisolvente comprimido), PGSS (precipitación en disoluciones saturadas de gas) y variaciones de los mismos.

Además, pueden proporcionarse puntos de nucleación adicionales en el recipiente según la presente invención mediante adición de partículas de siembra o material de relleno.

60 Según la presente invención, el número de puntos de nucleación puede aumentarse adicionalmente introduciendo ultrasonidos o efecto de superficies vibratorias.

Adicionalmente, las partículas formadas pueden tener según la presente invención un tamaño de grano en el intervalo de nanómetros.

65

Además, dichas partículas pueden comprender según la presente invención óxido(s) tales como óxido(s) metálico(s).

## ES 2 314 465 T3

En una realización preferida de la presente invención, dicho proceso de partículas puede ser un proceso de sol-gel modificado usando un alcóxido metálico como precursor.

5 En otra realización adicional de la invención, dichos óxidos se seleccionan entre sílice, alúmina, circonia, titanía y mezclas de los mismos.

En otra realización de la invención, dichos óxidos se seleccionan entre cerio, itrio, cinc, hierro, níquel, germanio, bario, antimonio y mezclas de los mismos.

10 Ventajosamente, dichos óxidos pueden ser según la presente invención un material termoeléctrico o un precursor de un material termoeléctrico.

Adicionalmente, dichos óxidos pueden comprender según la presente invención un material semiconductor.

15 Además, dichos óxidos pueden comprender según la presente invención un material piezoeléctrico.

Según una realización preferida de la presente invención, dicho material termoeléctrico puede comprender  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dopado con semimetales y/o metales.

20 Según otra realización preferida de la presente invención, dichas partículas comprenden carburo(s), nitruro(s) o boruro(s).

Adicionalmente, dichas partículas pueden comprender según la presente invención uno o más o material(es) farmacéutico(s) o biológico(s).

25 Además, el material que va a tratarse puede ser según la presente invención madera.

En una realización preferida de la invención, el tratamiento puede ser una extracción y los componentes que se extraen comprenden terpenos y resinas.

30 En otra realización de la invención, la madera puede impregnarse con un fungicida orgánico o un insecticida orgánico.

35 Ventajosamente, la madera puede impregnarse según la presente invención con producto(s) químico(s) que comprende(n) propiconazol.

Además, la madera según una realización de la invención puede impregnarse con un producto(s) químico(s) que comprende(n) tebuconazol.

40 Según la presente invención, la madera puede impregnarse además con productos químicos que comprenden IPBC.

En una realización de la invención, el material tratado puede ser corcho.

45 En otra realización de la invención, el material que va a tratarse puede ser un sorbente poroso.

Adicionalmente, dicho sorbente poroso puede seleccionarse según la presente invención entre aerogeles, zeolitas, gel de sílice, carbones activados, sílices, alúminas, circonias, titanias.

50 Además, dicho sorbente poroso puede tener según la presente invención un tamaño de poro en el intervalo 5-100 nm, tal como en el intervalo 5-50 nm y preferentemente en el intervalo 5-20 nm.

Según una realización de la presente invención, dicho sorbente poroso puede impregnarse con un compuesto de silano.

55 Ventajosamente, el(los) producto(s) químico(s) para dicha etapa de impregnación o recubrimiento pueden seleccionarse según la presente invención entre organosilanos, alcoxisilanos, clorosilanos, fluorosilanos, tales como octadecilsilanos, n-octadeciltrietoxisilano, n-octadecildimetilmetoxisilano, perfluorooctiltrietoxisilano, hexametildisilazano, triclorooctadecilsilano, mercaptopropilsilano, mercaptopropiltrimetoxisilano, etilendiamina, trimetoxisilano, trimetil-clorosilano, ODDMS, tetraetoxisilano.

60 Además, dicho sorbente poroso puede ser según la presente invención un sorbente poroso funcionalizado para uso para separaciones cromatográficas.

65 Adicionalmente, dicho sorbente poroso funcionalizado puede usarse según la presente invención como fase estacionaria para cromatografía de líquidos.

En una realización preferida de la presente invención, dicho sorbente poroso puede usarse en una columna cromatográfica para la purificación o análisis de compuestos farmacéuticos o biotecnológicos.

## ES 2 314 465 T3

Adicionalmente, en una realización de la presente invención, dicho sorbente poroso puede usarse en una columna cromatográfica para la purificación o análisis de insulina.

5 Además, el material que se trata puede ser según la presente invención lana, preferentemente el procedimiento comprende la extracción de lanolina.

En otra realización de la presente invención, el material que va a tratarse puede ser un polímero.

10 En otra realización adicional de la presente invención, el material que va a tratarse puede ser un caucho.

Adicionalmente, el material en el recipiente puede ser según la presente invención un polímero o elastómero tal como se selecciona del grupo que está constituido por polietileno, polipropileno, poliestireno, poliésteres, poli (tereftalato de etileno), poli(cloruro de vinilo), poli(acetatos de vinilo), polioximetileno, poli(acrilamida), policarbonato, poliamidas, poliuretano, copolímeros de los mismos, productos clorados de los mismos, cauchos y caucho clorado, 15 cauchos de silicona, cauchos de butadieno, cauchos de estireno-butadieno, polímeros de isopreno, cauchos fluorados vulcanizados, cauchos de silicona.

En una realización preferida de la invención, dicho material puede ser un material reciclado.

20 En otra realización preferida de la invención, dicho material puede ser caucho vulcanizado.

En una realización adicional preferida de la invención, dicho material que va a tratarse puede comprender caucho vulcanizado.

25 Además, el material que va a tratarse puede ser según la presente invención un caucho de silicona.

Ventajosamente, el material que va a tratarse puede ser según la presente invención un material particulado tal como un gránulo, un polvo o un polvo fino.

30 Según una realización de la presente invención, dicho(s) producto(s) químico(s) de impregnación pueden comprender etileno, propileno, estireno, ésteres acrílicos, ácidos acrílicos, uretanos, epóxidos, resinas epoxi.

Adicionalmente, según la invención, dicho(s) producto(s) químico(s) puede(n) comprender un iniciador radicalico tal como AIBN.

35 En una realización preferida de la presente invención, los productos químicos de impregnación pueden ser un medicamento farmacéutico.

40 La invención comprende además un aparato para uso en el tratamiento de un material, comprendiendo dicho aparato un recipiente adaptado para contener material que va a tratarse y un fluido que participa en el tratamiento, comprendido dicho aparato adicionalmente

45 - medios de presión para aumentar/disminuir la presión en el recipiente de manera que se realice al menos una etapa de presurización en la que aumenta la presión en el recipiente y al menos una etapa de despresurización en la que disminuye la presión en el recipiente

50 - y un circuito de recirculación para recircular al menos una parte del fluido, estando el circuito de recirculación adaptado para retirar del recipiente al menos una parte del fluido contenido dentro del recipiente y alimentarla al circuito de recirculación y posteriormente alimentar el fluido al recipiente, en el que el fluido presente en el circuito de recirculación tiene sustancialmente las mismas propiedades termodinámicas que el fluido dentro del recipiente tal que el fluido no experimenta un cambio de fase a un estado líquido o sólido,

55 comprendiendo adicionalmente dicho aparato

un dispositivo de recuperación de fluido, siendo preferentemente un condensador, en comunicación fluida con los recipientes, y

60 en el que dicho dispositivo de recuperación de fluido comprende:

- medios para retirar el fluido gaseoso de dicho dispositivo de recuperación de fluido y alimentarlo al recipiente,

65 - medios para retirar el fluido líquido de dicho dispositivo de recuperación de fluido y alimentarlo al recipiente,

- medios para condensar el fluido del recipiente mediante enfriamiento

## ES 2 314 465 T3

- medios para condensar el fluido pulverizando directamente en la fase líquida de dicho dispositivo de recuperación de fluido
- un intercambiador de calor sumergido en dicha fase líquida de dicho dispositivo de recuperación de fluido.

Adicionalmente, dicho aparato puede comprender adicionalmente según la invención

- medios de agitación para agitar, tal como fluidizar, el fluido y el material presente en el recipiente al menos parte del tiempo durante el tratamiento del material.

Además, dicho aparato puede comprender adicionalmente en otra realización preferida de la invención

- un dispositivo de recuperación de fluido, siendo preferentemente un condensador, en comunicación fluida con el recipiente.

En una realización adicional de la invención, dicho dispositivo de recuperación de fluido puede comunicarse con varios recipientes tales como 2-6 recipientes.

### Breve descripción de los dibujos

La fig. 1 muestra una curva presión-tiempo típica para un proceso cíclico para un tratamiento supercrítico;

la fig. 2 muestra una representación esquemática del principio de recirculación según la presente invención;

la fig. 3 muestra un ejemplo del efecto de la pulsación en un proceso de impregnación según la presente invención;

la fig. 4 muestra un ejemplo de un proceso cíclico de extracción supercrítica de la técnica anterior;

la fig. 5 muestra una representación esquemática de un proceso de extracción según la presente invención;

la fig. 6 muestra una representación esquemática de un diagrama de proceso adecuado operar cualquier combinación de un proceso de extracción supercrítica, una etapa de impregnación supercrítica, una etapa de formación de partículas y una etapa de curado a una temperatura elevada.

### Descripción detallada de la invención y realizaciones preferidas

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los dibujos.

En la fig. 1 se muestra una curva presión-tiempo para un proceso de tratamiento supercrítico cíclico. Inicialmente, el material que va a tratarse se introduce en un recipiente a presión. Después de una cierta manipulación del material y tiempo de purga, el proceso de tratamiento supercrítico cíclico puede dividirse en tres etapas consecutivas:

- 1) un periodo de presurización
- 2) un periodo de mantenimiento para el tratamiento supercrítico a elevada presión
- 3) un periodo de despresurización

En el periodo de presurización, el recipiente a presión se presuriza añadiendo un fluido al recipiente hasta que la presión en el recipiente supere la presión de tratamiento deseada. La temperatura en el recipiente puede controlarse mediante medios convencionales tales como controlar la temperatura de entrada al recipiente en un intercambiador de calor antes de introducir el fluido dentro del recipiente a presión y la temperatura de las paredes en el recipiente, por ejemplo, usando un recipiente a presión con camisa con un fluido de calentamiento o enfriamiento, calentamiento eléctrico, etc. Se muestra que la velocidad de aumento de presión es constante, pero puede tener cualquier forma.

El periodo de mantenimiento del tratamiento empieza cuando se han establecido la presión y temperatura deseadas. El proceso de tratamiento puede ser un proceso de extracción o impregnación, pero también puede ser un proceso de formación de partículas. Durante el periodo de mantenimiento para el tratamiento, la presión puede mantenerse sustancialmente constante, o puede variarse según un programa predefinido como se describe en los ejemplos.

Después del periodo de mantenimiento, el recipiente a presión se despresuriza en un modo controlado como se describe adicionalmente en los ejemplos.

La fig. 2 es una representación esquemática de un principio de recirculación según la presente invención. El material que va a tratarse se introduce en el recipiente de tratamiento a presión. El recipiente de tratamiento a presión se presuriza hasta la presión de operación deseada alimentando CO<sub>2</sub> al recipiente a presión mediante la bomba de alimentación de CO<sub>2</sub>. La temperatura de la alimentación se controla por el intercambiador de calor de la alimentación. El recipiente de tratamiento a presión se despresuriza retirando CO<sub>2</sub> del recipiente a la salida de CO<sub>2</sub> de un modo

## ES 2 314 465 T3

controlado. De/a una presión inferior a 70 bar, tal como inferior a 60 bar, preferible inferior a 40 bar, y ventajosamente de una presión inferior a 2 bar, parte del CO<sub>2</sub> en el recipiente de tratamiento a presión se retira del recipiente a un circuito de recirculación mediante la bomba de recirculación y se devuelve al recipiente a presión después de pasar opcionalmente un intercambiador de calor de la recirculación para controlar la temperatura en el recipiente.

5

La fig. 3 muestra los resultados de un proceso de impregnación supercrítico de madera que se ejemplifica adicionalmente en los ejemplos 1 y 2.

Un artículo poroso que va a impregnarse se divide en dos trozos idénticos de manera que se elimine cualquier efecto de variaciones en el material que va a tratarse.

En el experimento, el artículo de referencia se impregna primero con un producto químico de impregnación a una presión sustancialmente constante de 150 bar y una temperatura de 50°C. La eficiencia del proceso de impregnación se evalúa mediante la eficiencia de impregnación definida como la cantidad de producto químico de impregnación presente en la fase de CO<sub>2</sub> en comparación con la cantidad de producto químico de impregnación depositado en los artículos después del tratamiento.

En un primer experimento, el recipiente a presión se presuriza primero hasta las condiciones de referencia de aproximadamente 150 bar y 50°C, después de lo cual el recipiente se despresuriza hasta 130 bar a temperatura sustancialmente constante, después de lo cual el recipiente a presión se presuriza de nuevo hasta 150 bar usando aproximadamente la misma concentración de producto químico de impregnación en el CO<sub>2</sub> en el recipiente. Después de la presurización, el recipiente a presión se despresuriza de un modo controlado. Como se observa en la figura izquierda, no se observa efecto significativo en la eficiencia de impregnación.

Un segundo experimento se realiza en un modo similar reduciendo el nivel de presión después de la primera despresurización a 120 bar en lugar de a 130 bar. Como se observa en la figura, se obtiene una mejora significativa de la eficiencia de impregnación.

El resultado dado en esta figura es aplicable a la impregnación de materiales porosos en general, y en particular a la impregnación de materiales como caucho y corcho.

La fig. 4 muestra un proceso industrial típico de múltiples recipientes, es decir, en el que varios recipientes de extracción se usan secuencialmente en paralelo. Sin embargo, por simplicidad sólo se muestran 2 recipientes (8, 18). El procedimiento de operación sólo se describe para el recipiente de extracción (8) y el procedimiento será similar para el recipiente de extracción (18). El recipiente de extracción (8) se carga con el material que va a extraerse. El dióxido de carbono líquido se almacena en el tanque de almacenamiento (1). El CO<sub>2</sub> líquido se transfiere del tanque de almacenamiento (1) mediante la bomba (2) y la válvula (3) al tanque de almacenamiento intermedio (4).

Cuando la planta se pone en marcha, el CO<sub>2</sub> líquido del tanque de almacenamiento intermedio (4) se transfiere mediante la bomba (6) al recipiente de extracción (8), si la válvula (5) está abierta. En el intercambiador de calor (7), el CO<sub>2</sub> líquido se evapora y se controla la temperatura del CO<sub>2</sub> gaseoso. La presurización del recipiente de extracción (8) por medio de la bomba (6) y el evaporador (7) continúa hasta que se alcanza la presión de operación en la región supercrítica.

El proceso cíclico de extracción supercrítica se realiza ahora expandiendo el CO<sub>2</sub> mediante la válvula de control (9), ajustando la temperatura en el intercambiador de calor (10) y expandiendo adicionalmente el CO<sub>2</sub> por la válvula (11) y posteriormente separando el material extraído en las unidades de separación (12, 13). Posteriormente, el CO<sub>2</sub> se licua en el condensador (14) y se devuelve al almacenamiento intermedio (4) del que se transfiere de nuevo al recipiente de extracción mediante la bomba (6) y el evaporador (7).

50

Por tanto, el CO<sub>2</sub> supercrítico se hace circular continuamente por el recipiente de extracción (8) durante la duración de tiempo requerida para alcanzar el rendimiento de extracción requerido.

Después de finalizar el proceso de extracción, el recipiente (8) se despresuriza. Esto se realiza en el proceso de la técnica anterior abriendo las válvulas (15, 16). La presión en el recipiente (18) es sustancialmente presión ambiente y abriendo las válvulas (15, 16) se igualan las presiones entre los recipientes (8, 18). Mediante la expansión del CO<sub>2</sub> del recipiente (8) al recipiente (18), el CO<sub>2</sub> se enfría y, para evitar la formación de CO<sub>2</sub> líquido o nieve carbónica, tiene que añadirse calor en los intercambiadores de calor (7, 17).

El vaciado adicional del recipiente (8) se lleva a cabo extrayendo CO<sub>2</sub> del recipiente (8) mediante las válvulas (9, 19) y el compresor (20). Como la temperatura del CO<sub>2</sub> aumenta durante la compresión, la corriente de gas CO<sub>2</sub> tiene que enfriarse en el intercambiador de calor (17) antes de entrar en el recipiente (18).

Cuando la presión en el recipiente (8) alcanza un nivel de normalmente 2-5 bar, se detendrá la operación de vaciado. El CO<sub>2</sub> residual en el recipiente (8) se ventea a la atmósfera y se añade CO<sub>2</sub> adicional al recipiente (18) procedente del almacenamiento intermedio líquido (4) mediante la bomba (20) y el intercambiador de calor (17) hasta que se alcanza la presión de operación del recipiente (18). El proceso de extracción cíclico puede realizarse ahora con el recipiente (18) del mismo modo que se describe para el recipiente (8).

## ES 2 314 465 T3

Una desventaja de tal proceso de la técnica anterior es que el consumo de energía es alto debido a la licuefacción del fluido y debido a la necesidad de recalentar el fluido antes de entrar al recipiente a presión. Los costes de los equipos adicionales aumentan debido a la elevada área de transferencia de calor requerida en el condensador y en el sistema de calentamiento/enfriamiento en comparación con la presente invención.

Otra desventaja de tal proceso de la técnica anterior es el hecho de que la velocidad de presurización y despresurización de los recipientes no puede controlarse independientemente ya que los dos recipientes siempre están interconectados. Generalmente, transfiriendo CO<sub>2</sub> directamente de un recipiente al siguiente se pierde la posibilidad de optimizar independientemente tanto las velocidades de presurización como de despresurización.

La fig. 5 ilustra los principios de un proceso supercrítico a escala industrial para la extracción de tricloroanisol (TCA) a partir de corcho según la presente invención. El TCA representa un grave problema de calidad para los vinos almacenados en botellas con tapones de corcho debido al desarrollo del denominado "sabor a corcho". El desarrollo del sabor a corcho puede destruir el vino y hacerlo imbebibible.

Debe entenderse que el proceso comprende varias líneas de extracción que operan en paralelo como se indica en la figura. Normalmente, un proceso según la presente invención comprende 2-6 líneas que operan secuencialmente en diferentes fases del proceso cíclico. Las diversas líneas comparten algunos componentes importantes tales como el tanque tampón (1), las válvulas de control (17), (18), el condensador (19), el intercambiador de calor (2) y los compresores (21), (23). Estos componentes compartidos se describen en detalle a continuación. Para simplificar, en la figura sólo se muestra un recipiente.

Un proceso cíclico de extracción supercrítica típico se realiza del siguiente modo:

El CO<sub>2</sub> se almacena/recupera en un tanque tampón (1) común compartido entre varias líneas de extracción como se indica en la figura. La presión en el tanque tampón (1) estará normalmente en el intervalo 50-70 bar, y preferentemente a una presión de aproximadamente 60 bar. El nivel de CO<sub>2</sub> líquido en el tanque tampón (1) se controla bombeando CO<sub>2</sub> líquido de un tanque de reposición (no mostrado en el dibujo) y la presión se controla controlando la temperatura en el tanque tampón (1). Cuando empieza la presurización del recipiente (6), el CO<sub>2</sub> gaseoso se saca del tanque tampón (1) y se lleva a una velocidad predeterminada a través de un intercambiador de calor (2), válvula (3), intercambiador de calor (4) y válvula (5). Opcionalmente, el CO<sub>2</sub> líquido también puede sacarse del tanque tampón por la válvula (26), la bomba (27) y la válvula (28). La retirada del CO<sub>2</sub> gaseoso del tanque tampón (1) genera un enfriamiento evaporativo en el tanque tampón (1) que se describe adicionalmente a continuación. Con una presión de aproximadamente 2 bar, parte del CO<sub>2</sub> del recipiente se retira y se recircula por el compresor (9). El CO<sub>2</sub> del compresor (9) se mezcla con el CO<sub>2</sub> del tanque tampón (1) después de la válvula (3). Cuando el recipiente (6) ha alcanzado una presión ligeramente inferior a la presión en el tanque tampón, entonces la válvula (3) se cierra y la válvula (8) se abre y el compresor (9) se usa para comprimir el CO<sub>2</sub> gaseoso de aprox. 60 bar a la presión supercrítica final para la extracción, que normalmente es 120 bar. Durante todo el proceso de presurización, el compresor (9) opera y proporciona una gran velocidad de recirculación por el recipiente (6). Esto permite un control óptimo de la temperatura y la transferencia de calor y masa por todo el recipiente. El proceso de extracción se realiza purgando normalmente 10-100 kg de CO<sub>2</sub> por kg de gránulos de corcho por el recipiente (6) a una temperatura de normalmente 60°C. El CO<sub>2</sub> que sale del recipiente (6) se expande por la válvula (7), se vuelve a calentar en el intercambiador de calor (10) y se expande por la válvula (11). Posteriormente, el TCA y otros componentes similares a ceras se eliminan en los separadores (12, 13) con lo que el CO<sub>2</sub> se limpia del contenido residual de TCA en un filtro de carbón activo (14). El CO<sub>2</sub> que sale del filtro de carbón (14) se vuelve a comprimir en el compresor (9) y la temperatura se controla en el intercambiador de calor (4) para proporcionar la presión y temperatura requeridas para la extracción en el recipiente (6). Cuando se despresuriza el recipiente (6), el CO<sub>2</sub> en fase vapor se lleva de un modo controlado por la válvula (15), la válvula (16). La parte principal del CO<sub>2</sub> entra generalmente en el tanque tampón (1) por la válvula (17), desde donde se condensa pulverizando directamente en la fase de CO<sub>2</sub> líquido en el tanque tampón (1). Parte del CO<sub>2</sub> pasa por la válvula (18) en el condensador (19), en el que el gas CO<sub>2</sub> se licua antes de entrar en el tanque tampón (1). Como el calor se genera a partir de la condensación directa en el tanque tampón (1), el calor necesita eliminarse con el fin de mantener una temperatura sustancialmente constante en el tanque tampón (1). Esto se hace equilibrando el calor consumido en el enfriamiento evaporativo generado a partir del gas que se retira del tanque tampón (1). Este equilibrio de la temperatura en el tanque tampón se realiza

- a) controlando la división entre la cantidad de CO<sub>2</sub> que entra en el tanque tampón (1) como líquido por la válvula (18) y el condensador (19) y la cantidad de CO<sub>2</sub> que se introduce directamente en la fase líquida en el tanque tampón (1) por la válvula (17),
- b) ajustando finamente la temperatura en el tanque tampón extrayendo o añadiendo calor por el intercambiador de calor (25) sumergido en la fase líquida en el tanque tampón (1) y/u opcionalmente retirando CO<sub>2</sub> líquido del tanque tampón (1) a un intercambiador de calor externo (no mostrado) y recirculando el CO<sub>2</sub> líquido al tanque tampón (1),
- c) controlando el nivel de líquido en el tanque tampón (1) añadiendo CO<sub>2</sub> de reposición de un tanque de reposición de CO<sub>2</sub> (no mostrado).

Debe observarse que el tanque tampón (1) necesita tener un cierto volumen con el fin de trabajar apropiadamente como un tanque tampón y con el fin de amortiguar posibles fluctuaciones de la temperatura y presión en el tanque. El

## ES 2 314 465 T3

volumen del tanque tampón en comparación con el volumen total del sistema de todas las líneas (excluyendo el tanque tampón (1)) está generalmente en el intervalo del 50-300%, y preferentemente en el intervalo del 100-150%.

5 La posterior despresurización del recipiente de extracción (6) de aprox. 60 bar a una presión en el intervalo 20-30 bar se realiza por la válvula (15), la válvula (20) y el compresor (21). La válvula (24) está cerrada durante esta operación para garantizar que no se produce flujo inverso. El compresor (21) será generalmente un compresor de una fase. Después del compresor, el CO<sub>2</sub> se descarga al tanque tampón (1) por las válvulas (17) y/o (18) y el intercambiador de calor (19) como se describe anteriormente para el intervalo de presión 120-60 bar.

10 Debe observarse que la despresurización de 60 (6) a una presión en el intervalo 20-30 bar también puede realizarse usando el compresor de recirculación (9), pero generalmente se prefiere un sistema de dos compresores debido a consideraciones de capacidad y redundancia.

15 La despresurización del recipiente de una presión en el intervalo 20-30 bar a una presión en el intervalo 2-6 bar se realiza por la válvula (22) mediante el compresor (23). Después del compresor, el CO<sub>2</sub> se descarga de nuevo al tanque tampón (1) por las válvulas (17) y/o (18) y el intercambiador de calor (19) como se describe anteriormente. La despresurización final se realiza venteando el recipiente de fluido a la atmósfera (no mostrado). La presión para esta etapa de despresurización se ajusta por la recuperación deseada del CO<sub>2</sub>. Si se desea una alta recuperación de CO<sub>2</sub>, la presión para la fase final estará normalmente en el intervalo 1-3 bar por encima de la presión ambiente. En este caso, el compresor (23) comprenderá un compresor de tres fases. Si se desea una menor recuperación de CO<sub>2</sub>, el compresor (23) puede comprender un compresor de 2 fases.

20 Debe observarse que los compresores (21, 23) sólo se usan generalmente en una parte limitada del proceso cíclico, tal como el 10-35% del tiempo total del ciclo. Como tales compresores son relativamente caros, los compresores (21, 23) se comparten preferentemente entre varias líneas de extracción como se indica en la figura. Debe observarse adicionalmente que los compresores (21, 23) pueden comprender más de un compresor que opera en el mismo intervalo de presión con el fin de satisfacer las demandas de redundancia o económicas.

30 La fig. 6 muestra una representación esquemática de un diagrama de proceso adecuado para operar cualquier combinación de etapas de una etapa de extracción supercrítica, una etapa de impregnación supercrítica, una etapa de formación de partículas y/o una etapa de curado a una temperatura elevada. En comparación con el proceso de extracción según la presente invención mostrado en la fig. 5, este diagrama de proceso comprende además un recipiente mezclador (29) en el circuito de recirculación para la adición de producto(s) químicos(s) y/o codisolvente(s) y/o tensioactivos. La mezcladora contiene preferentemente un material de relleno de elevada área superficial de manera que se proporciona una elevada área de contacto para la adición de dicho(s) producto(s) químico(s) y/o codisolvente(s) y/o tensioactivo(s). Debe entenderse que dicho(s) producto(s) químico(s), codisolvente(s) y/o tensioactivo(s) pueden añadirse al mismo recipiente, pero dicho circuito de recirculación puede comprender más de una mezcladora para la adición de dicho(s) producto(s) químico(s) y/o codisolvente(s) y/o tensioactivos por separado.

40 Combinaciones preferidas de dicha(s) etapa(s) de extracción supercrítica, etapa(s) de impregnación supercrítica y etapa(s) de curado a temperatura elevada son:

- 45 a) Un proceso de extracción, en el que el periodo de mantenimiento para la extracción va seguido de un periodo de mantenimiento para la impregnación a sustancialmente el mismo nivel de presión que en el periodo de mantenimiento para la extracción.
- b) Un proceso de extracción, en el que el periodo de mantenimiento para la extracción va seguido de un periodo de mantenimiento para la impregnación a sustancialmente el mismo nivel de presión que para el periodo de mantenimiento para la extracción, y va seguido adicionalmente de un proceso de extracción final para eliminar productos químicos de impregnación en exceso.
- 50 c) Un proceso de extracción, en el que el periodo de mantenimiento para la extracción va seguido de un periodo de mantenimiento para la impregnación a sustancialmente el mismo nivel de presión y en el que dicho periodo de impregnación va seguido de una etapa de curado a temperatura elevada, y opcionalmente finaliza mediante una etapa de extracción final antes de la despresurización.
- 55 d) Un procedimiento como se describe en d), en el que la etapa de impregnación y la posterior etapa de curado a temperatura elevada se repiten múltiples veces de manera que se controla el nivel de impregnación.

### 60 Ejemplos

#### Ejemplo ilustrativo 1

#### *Proceso cíclico para impregnación supercrítica*

65 El proceso de impregnación supercrítica convencional incluye 3 etapas consecutivas:

El material que va a tratarse se introduce en un recipiente a presión.

## ES 2 314 465 T3

En la primera etapa, el recipiente se presuriza añadiendo un fluido al reactor hasta que la presión en el recipiente supere la presión deseada de dicho fluido. La temperatura del fluido puede controlarse mediante medios convencionales antes de la introducción en el recipiente, y la temperatura en el reactor se controla adicionalmente controlando la temperatura de la pared hasta un nivel que supere la temperatura deseada del fluido. A la temperatura y presión establecidas, el fluido encerrado en el recipiente entra en el estado supercrítico y los compuestos de impregnación se vuelven solubles en el fluido. Como la presurización del recipiente se logra introduciendo fluido, y como el fluido es por definición compresible, adicionalmente tiene lugar en el recipiente la compresión del fluido. El calor derivado de la compresión se disipa en los materiales encerrados en el reactor y finalmente se elimina por las paredes del reactor. El calor de compresión puede conducir a un aumento significativo de temperatura. Si, por ejemplo, el dióxido de carbono se comprime de 1 bar a 200 (20), que es una presión de impregnación normal, el aumento de temperatura adiabática correspondiente supera 100°C. Es obvio para un experto en la técnica que la presencia de un material poroso sólido relleno la mayor parte del volumen interno del recipiente está dificultando la disipación de calor por las paredes, ya que se dificulta el transporte de calor convectivo, y que el efecto del impedimento es proporcional a la distancia del centro del recipiente a la pared, es decir, aumenta con el aumento del diámetro del recipiente. Por tanto, la impregnación supercrítica a gran escala en equipos convencionales va acompañada de un calentamiento no deseado del material que se impregna que puede conducir a un daño crítico en materiales termosensibles como la madera. Además, el flujo del fluido supercrítico en el material poroso que va a impregnarse crea una fuerza que actúa sobre el material que puede producir daño adicional, particularmente cuando se reduce la resistencia mecánica del material a temperatura creciente.

La segunda etapa es un tratamiento a temperatura y presión prácticamente constantes durante el cual los compuestos de impregnación se distribuyen por todo el material que va a impregnarse. Además, durante esta etapa el calor de compresión se disipa a las paredes del recipiente, si se deja suficiente tiempo de residencia, estableciéndose la temperatura buscada por todo el reactor.

Tras el tratamiento, la despresurización se realiza en la tercera etapa mediante evacuación controlada del fluido del recipiente. La expansión del fluido conduce a una solubilidad reducida de los compuestos de impregnación que, por tanto, precipitan en las superficies internas del material poroso proporcionando la impregnación buscada. La energía requerida para expandir el fluido se toma del fluido restante y del resto de materiales en el reactor y finalmente se equilibra mediante el calor introducido por las paredes del reactor. Durante la despresurización, el fluido en expansión fluye del interior al exterior del material poroso que va a impregnarse. A medida que el calor se aporta por las paredes del reactor y se requiere dentro del material poroso, los flujos de calor y masa están dirigidos opuestamente, produciendo una conductancia térmica muy pobre. Por tanto, dentro del material poroso se forman puntos fríos locales en los que puede producirse la condensación del fluido en expansión una vez se pasa la presión y temperatura críticas. La formación de líquido en los poros del material aumenta espectacularmente la resistencia al flujo, conduciendo a la formación de fuerzas muy grandes que actúan sobre la estructura porosa que, por tanto, muestra una tendencia a agrietarse o romperse. Una vez más, el impacto del impedimento de la transferencia de calor aumenta al aumentar el diámetro del recipiente. Con el fin de evitar el daño estructural al material impregnado, tiene que aplicarse una velocidad de despresurización muy lenta.

### Ejemplo ilustrativo 2

#### *Proceso de pulsación cíclica para impregnación supercrítica*

Durante el periodo de mantenimiento en el periodo de impregnación de la impregnación supercrítica, como se describe en el ejemplo 1, la presión y la temperatura se mantienen prácticamente constantes. Por consiguiente, la distribución de los compuestos de impregnación en el material poroso que va a impregnarse es principalmente debida a la difusión ya que no existe flujo convectivo de disolvente supercrítico dentro del material poroso. Para potenciar y acelerar la distribución de compuestos de impregnación, durante el periodo de impregnación puede inducirse una pulsación de la presión, creando un flujo convectivo dentro de las estructuras porosas. Con el fin de preservar los compuestos de impregnación disueltos dentro del recipiente, la pulsación de la presión se induce preferentemente mediante una pulsación de la temperatura de entrada del disolvente supercrítico, es decir, alternando en un modelo cíclico el valor de consigna del intercambiador de calor en el circuito de recirculación. Mediante la pulsación de la presión se crea un efecto de bombeo en el material poroso que compensa muy eficazmente cualquier gradiente en temperatura o concentraciones de soluto existentes en el material.

Otro beneficio de la pulsación de la presión durante el periodo de impregnación puede derivarse en el caso en el que el límite inferior de la pulsación cíclica de la presión sea inferior al límite de solubilidad de los compuestos de impregnación a la temperatura aplicada y concentración buscada de compuestos de impregnación en el disolvente supercrítico. La solubilidad de una sustancia en un disolvente supercrítico se determina en una primera aproximación mediante la temperatura y densidad del disolvente, es decir, mediante la temperatura y presión del reactor. El límite de solubilidad se define como la presión más baja a una cierta temperatura a la que es soluble la cantidad buscada de una sustancia. Si la presión se reduce por debajo de este límite, tiene lugar la precipitación.

Si se ejecuta una impregnación supercrítica a una presión de impregnación superior al límite de solubilidad, pero con pulsación de la presión que reduce la presión del reactor por debajo del límite de solubilidad durante el periodo de impregnación, tiene lugar lo siguiente; durante la última parte de la presurización y la primera parte del periodo de impregnación, la estructura porosa se llenará de disolvente supercrítico que contiene compuestos de impregnación disueltos.



## ES 2 314 465 T3

tos. Durante la parte de reducción de la presión del pulso se rompe el límite de solubilidad y tiene lugar la precipitación de los compuestos disueltos sobre las superficies interiores del material poroso. Durante la parte de presurización del pulso, el disolvente supercrítico se introduce en la estructura porosa de la masa del reactor, presentando compuestos de impregnación más disueltos, que se precipitan durante el siguiente pulso. El resultado neto es un transporte activo de compuestos de impregnación dentro del material que va a impregnarse producido por la pulsación de la presión.

El efecto de tal pulsación se verifica en experimentos impregnando abeto cortado en trozos. Cada tronco se parte en dos trozos idénticos, sirviendo uno de referencia, es decir, siendo impregnado según el procedimiento descrito en el ejemplo 2, e impregnándose el otro con pulsación y, por lo demás, parámetros de proceso idénticos. La madera se impregna a una presión de 150 bar y una temperatura de 50°C con una adición de compuesto de impregnación correspondiente a un límite de solubilidad de aproximadamente 125 bar. La concentración del compuesto de impregnación precipitado en la madera se determina mediante análisis químico. La deposición esperada del compuesto se calcula como la concentración disuelta en la fase de disolvente libre multiplicada por el volumen de disolvente atrapado en la madera a las condiciones de impregnación, es decir, la deposición lograda si la cantidad total de disolvente introducida dentro de la madera llevara una carga completa de compuesto de impregnación. La eficiencia de impregnación se define como la relación de la deposición medida respecto a la deposición esperada.

La eficiencia de impregnación derivada de pulsar la impregnación por encima del límite de solubilidad se describe en la parte izquierda de la figura y se denota "pico de 20 bar". El efecto de pulsación por encima del límite de solubilidad es bastante limitado ya que no se encuentra aumento significativo de la eficiencia de impregnación cuando se compara con los trozos de referencia.

La impregnación con pulsación por debajo del límite de solubilidad se muestra en la parte derecha de la figura y se denota "pico de 30 bar". El efecto de la pulsación por debajo del límite de solubilidad es significativo. Se duplica la eficiencia de impregnación cuando se compara con los troncos de referencia.

### Ejemplo ilustrativo 3

#### *Proceso cíclico de extracción supercrítica con recirculación*

Un aspecto de la presente invención implica un proceso cíclico para el tratamiento de extracción supercrítica de materiales.

Por tanto, en una realización preferida de la presente invención, el material que va a tratarse mediante el proceso de extracción supercrítica se introduce inicialmente en un recipiente a presión.

En muchas aplicaciones, el proceso cíclico se inicia purgando el recipiente con el fluido específico usado en el proceso cíclico con el fin de minimizar la contaminación del fluido. Esta purga puede realizarse aplicando un vacío (presión inferior a la presión ambiente) al recipiente mientras que el fluido específico se alimenta al recipiente durante un cierto periodo de tiempo. Normalmente, este tiempo de purga estará en el intervalo 1-20 minutos. En otros casos, esta purga puede realizarse presurizando el recipiente hasta una presión de 0,5-5 bar (0,05-0,5 bar) por encima de la presión ambiente y venteando el recipiente hasta que la presión sea sustancialmente la misma que la presión ambiente. Debe entenderse que puede aplicarse cualquier combinación de purga usando un vacío y venteo desde una presión superior a la presión ambiente y que este procedimiento puede repetirse.

Después del periodo de purga, el recipiente se presuriza mediante el fluido específico a una temperatura de entrada predeterminada al recipiente y a una velocidad predeterminada de aumento de presión en el recipiente.

En muchas aplicaciones, la temperatura de entrada al recipiente se controlará para lograr una temperatura dentro del recipiente a presión superior a la temperatura de condensación del fluido específico e inferior a cierta temperatura máxima dictada por el material que va a tratarse en el recipiente. La temperatura de entrada del fluido supercrítico se controla normalmente en el intervalo 0-200°C, tal como 0-150°C, y preferentemente en el intervalo 15-100°C y más preferentemente en el intervalo 35-60°C durante la presurización. El valor de consigna para la temperatura de entrada puede ser constante durante el periodo de presurización, pero en muchas aplicaciones según la presente invención la temperatura de entrada aumenta durante el periodo de presurización.

Como se describe anteriormente, el control de la temperatura dentro del recipiente es crítico para muchas aplicaciones. En la técnica anterior, el control de la temperatura se realiza controlando la temperatura de entrada y/o controlando la temperatura de entrada y salida de un fluido de calentamiento o enfriamiento alimentado a un recipiente con camisa. Sin embargo, el aplicar tales sistemas a recipientes de gran diámetro crea gradientes de temperatura dentro de los recipientes ya que el área de transferencia de calor no es suficientemente grande para garantizar la suficiente capacidad de transferencia de calor.

Por tanto, en una realización preferida de la presente invención, parte del fluido se retira del recipiente en al menos parte del periodo de presurización y se alimenta a un circuito de recirculación externo que comprende al menos un intercambiador de calor para añadir o extraer calor del fluido en el que después el fluido se recircula al recipiente a presión después del acondicionamiento. Se prefiere adicionalmente que el fluido no se someta a un cambio de fase en el circuito de recirculación externo durante el periodo de presurización.

## ES 2 314 465 T3

La retirada del fluido del recipiente al circuito de recirculación externo se realiza preferentemente de una presión inferior a 40 bar, tal como una presión inferior a 20 bar, y ventajosamente a una presión inferior a 2 bar.

5 Con el fin de maximizar el efecto de la recirculación, el flujo de fluido retirado necesita tener un cierto tamaño. Por tanto, en una realización preferida según la presente invención, el flujo de fluido se corresponde con la sustitución de al menos un volumen de recipiente por hora, tal como al menos 5 volúmenes de recipiente por hora, y preferentemente al menos 10 volúmenes de recipiente por hora y más preferentemente entre 10-50 volúmenes de recipiente por hora y ventajosamente en el intervalo 10-20 volúmenes de recipiente por hora.

10 La velocidad de aumento de presión está normalmente en el intervalo 0,05-100 bar/min, tal como 0,1-20 bar/min y preferentemente en el intervalo 0,1-15 bar/min, tal como en el intervalo 0,2-10 bar/min.

15 La velocidad de aumento de presión puede ser constante o variar durante el periodo de presurización. Generalmente, los medios para la presurización tienen una velocidad de flujo volumétrica constante. Por tanto, la velocidad máxima del flujo de masa de dichos medios aumenta con la densidad del fluido usado para la presurización. Por tanto, para una temperatura constante dentro del recipiente, la velocidad de aumento de presión variará con la densidad del fluido si dichos medios estuvieran operando a la capacidad máxima durante el periodo de presurización. Sin embargo, además del aumento de la velocidad de flujo de masa de la transferencia de masa, la velocidad de aumento de presión también puede obtenerse aumentando la temperatura al recipiente o mediante una combinación de los dos.

20 Sin embargo, muchos materiales relevantes para la presente invención se caracterizan por perder/disminuir su resistencia mecánica a temperaturas superiores a un cierto nivel y aumentar la velocidad de presurización por encima de un cierto nivel a temperaturas específicas da como resultado daños por presión del material que está tratándose. Se ha encontrado que existen ciertos intervalos de presión en los que el riesgo de tales daños por presión es particularmente alto.

25 Por tanto, un aspecto de la presente invención implica controlar la velocidad de presurización y la temperatura en intervalos de presión específicos durante el periodo de presurización mientras se opera a velocidades mayores fuera de este intervalo. Se ha encontrado que la velocidad de aumento de presión es particularmente crítica en el intervalo de presión de 40 a 120 bar (4 a 12 bar), tal como en el intervalo 60 a 110 bar (6 a 11 bar), y en particular en el intervalo 65 a 100 bar (6,5 a 10 bar). Por tanto, en una realización preferida, la velocidad de presurización en al menos parte del intervalo 40 a 120 bar es como máximo la mitad de la velocidad máxima de presurización fuera de este intervalo, tal como un tercio de la velocidad máxima de presurización, y preferentemente como máximo un quinto de la velocidad máxima de presurización, y más preferentemente como máximo un décimo de la velocidad máxima de presurización fuera de este intervalo de presión.

30 En muchas aplicaciones, la mayor parte del fluido alimentado al recipiente es CO<sub>2</sub>. Sin embargo, también puede comprender otros fluidos tales como uno o más codisolventes, uno o más tensioactivos o impurezas tales como aire y/o agua y/o trazas de los compuestos extraídos.

35 Tensioactivos adecuados son hidrocarburos y fluorocarbonos que tienen preferentemente un valor de balance hidrófilo/lipófilo inferior a 15, determinándose el valor de BHL según la siguiente fórmula:

$$45 \quad \text{BHL} = 7 + \text{suma (número de grupos hidrófilos)} - \text{suma (número de grupos lipófilos)}.$$

Ejemplos y descripciones de tensioactivos pueden encontrarse en la técnica anterior, por ejemplo, los documentos WO9627704 y EP0083890, que por este documento con respecto a la descripción referente a tensioactivos y su preparación se incorporan en este documento por referencia.

50 La temperatura y la presión durante el periodo de mantenimiento para la extracción dependen del sustrato específico que va a tratarse y las especies que van a extraerse.

55 Ejemplos de codisolventes adecuados son agua, etano, etileno, propano, butano, hexafluoruro de azufre, óxido nitroso, clorotrifluorometano, monofluorometano, metanol, etanol, DMSO, isopropanol, acetona, THF, ácido acético, etilenglicol, polietilenglicol, N,N-dimetilanilina, etc. y mezclas de los mismos.

60 La presión durante el periodo de mantenimiento para la extracción estará normalmente en el intervalo 85-500 bar. La temperatura diana durante el periodo de extracción será normalmente 35-200°C, tal como 40-100°C.

65 Durante el periodo de mantenimiento para la extracción, parte del fluido se retira continuamente del recipiente. La especie extraída se separa del fluido de extracción mediante disminución de la presión en una o más etapas. Cada etapa comprende un separador para separar dichos compuestos extraídos del fluido de extracción. Ejemplos no limitantes de separadores adecuados son cámaras de sedimentación gravimétrica, ciclones y separadores de polifases. Después de la separación de la especie extraída del fluido de extracción, el fluido de extracción puede purificarse adicionalmente en un filtro de carbón activado antes de la recirculación al recipiente a presión.

La duración del periodo de mantenimiento para la extracción estará normalmente en el intervalo 5-300 minutos.

## ES 2 314 465 T3

En cuanto al periodo de presurización, la velocidad de flujo de la recirculación durante el periodo de mantenimiento necesita ser de una cierta magnitud con el fin de potenciar la transferencia de masa y para obtener una calidad de extracción sustancialmente uniforme en todo el recipiente a presión. Por tanto, en una realización preferida según la presente invención, el flujo de fluido retirado se corresponde con la sustitución de al menos un volumen de recipiente por hora, tal como al menos 5 volúmenes de recipiente por hora, y preferentemente al menos 10 volúmenes de recipiente por hora y más preferentemente entre 10-50 volúmenes de recipiente por hora y ventajosamente en el intervalo 10-20 volúmenes de recipiente por hora.

Después del periodo de presurización, el recipiente se despresuriza a una temperatura y velocidad de despresurización controladas.

Por tanto, en otro aspecto de la presente invención, parte del fluido se retira del recipiente en al menos parte del periodo de despresurización y se alimenta a un circuito de recirculación externo que comprende al menos un intercambiador de calor para añadir o extraer calor del fluido en el que después el fluido se recircula al recipiente a presión después del acondicionamiento. Se prefiere adicionalmente que el fluido no experimente un cambio de fase en el circuito de recirculación externo durante el periodo de despresurización.

Para algunos materiales, la temperatura de entrada en al menos parte del periodo de despresurización puede aumentarse ventajosamente en comparación con la temperatura de entrada del mantenimiento con el fin de compensar el enfriamiento considerable que se produce de la expansión. Normalmente, la temperatura de entrada durante la despresurización puede aumentarse hasta 10°C, tal como hasta 25°C en comparación con la temperatura de entrada durante el periodo de mantenimiento. La temperatura de entrada real durante la despresurización se mantendrá normalmente en el intervalo 35-70°C a presiones superiores 40 bar.

En cuanto a los periodos de presurización y mantenimiento, la velocidad de flujo de la recirculación durante el periodo de despresurización necesita ser de una cierta magnitud con el fin de garantizar condiciones de presión, temperatura y densidad sustancialmente uniformes dentro del recipiente. Por tanto, en una realización preferida según la presente invención, el flujo de fluido retirado durante el periodo de despresurización se corresponde con la sustitución de al menos un volumen de recipiente por hora, tal como al menos 5 volúmenes de recipiente por hora, y preferentemente al menos 10 volúmenes de recipiente por hora y más preferentemente entre 10-50 volúmenes de recipiente por hora y ventajosamente en el intervalo 10-20 volúmenes de recipiente por hora.

Según la presente invención, la velocidad de despresurización está normalmente en el intervalo 0,05-100 bar/min, tal como 0,1-20 bar/min y preferentemente en el intervalo 0,1-15 bar/min, tal como en el intervalo 0,2-10 bar/min.

Se ha encontrado adicionalmente que muchos materiales pueden dañarse durante la despresurización si la velocidad de despresurización es demasiado alta en regiones de presión específicas, mientras que la operación en otras regiones puede realizarse a velocidades de despresurización considerable mayores. Más específicamente, se ha encontrado que la velocidad de despresurización es crítica a presiones inferiores a 110 bar, tales como inferiores 90 bar, y en particular en el intervalo 15 a 90 bar. Fuera de este intervalo, la operación a velocidades de despresurización considerablemente mayores es posible sin dañar el material.

Por tanto, en una realización preferida de la presente invención, la velocidad de despresurización en al menos parte del intervalo de presión inferior a 110 bar es como máximo la mitad de la velocidad máxima de despresurización fuera de este intervalo, tal como un tercio de la velocidad máxima de despresurización, y preferentemente como máximo un quinto de la velocidad máxima de despresurización, y más preferentemente como máximo un décimo de la velocidad máxima de despresurización fuera de este intervalo de presión.

El periodo de despresurización puede comprender adicionalmente uno o más periodos de mantenimiento a presión constante en los que se deja que las condiciones de presión y temperatura dentro del material se estabilicen.

En el intervalo de presión superior a 2-5 bar, el fluido expandido se recupera normalmente para ser reutilizado. Por debajo de una presión inferior a 5 bar, tal como inferior a 2 bar, el fluido se ventea normalmente a una velocidad de despresurización controlada.

Antes de abrir el recipiente a presión y descargar el material, el recipiente se purga generalmente con aire con el fin de evitar cualquier riesgo de exposición al fluido cuando se abre el recipiente. Esta purga puede realizarse aplicando un vacío (presión inferior a la presión ambiente) al recipiente mientras que se alimenta aire al recipiente durante un cierto periodo de tiempo. Normalmente, este tiempo de purga estará en el intervalo 1-20 minutos. En otros casos, esta purga puede realizarse presurizando el recipiente con aire hasta una presión de 0,5-5 bar por encima de la presión ambiente y venteando el recipiente hasta que la presión sea sustancialmente la misma que la presión ambiente. Debe entenderse que puede aplicarse cualquier combinación de purga usando un vacío y venteo desde una presión superior a la presión ambiente y que este procedimiento puede repetirse.

## Ejemplo ilustrativo 4

*Proceso cíclico de extracción supercrítica con recirculación y pulsación*

5 Una discusión sustancial de los muchos usos de la extracción con fluidos supercríticos se expone en el texto “Supercritical Fluid Extraction” por Mark McHugh y Val Krukoni (Butterworth-Heinmann, 1994). La extracción con fluidos supercríticos se aplica frecuentemente a materiales que comprenden espacios confinados, es decir, estructuras micro o nanoporosas. A pesar de la mayor difusividad que los líquidos, los fluidos supercríticos todavía presentan capacidad limitada para transferir rápidamente material extraído de espacios confinados a una fase supercrítica libre.  
 10 La falta de un mezclado riguroso del fluido en la fase libre, y entre el fluido en la fase libre y el fluido en los espacios confinados, limita la velocidad de transferencia de masa a esencialmente la velocidad de difusión del(de los) soluto(s) [véase, por ejemplo, el documento EP 1.265.683]. Debe observarse adicionalmente que generalmente existe un gradiente de presión y/o temperatura entre la fase libre y el centro del espacio confinado creándose así un transporte convectivo del fluido dentro espacio confinado. Por tanto, el transporte difusivo de solutos necesita tener lugar en la  
 15 dirección opuesta del transporte convectivo, reduciéndose así la eficiencia del proceso y aumentando así los costes de procesamiento.

Se han hecho varios intentos por aplicar pulsos de presión para proporcionar un efecto de bombeo que resuelva este problema. Wetmore y col. (documento US 5.514.220) enseñan que la limpieza del material poroso puede mejorarse aumentando o elevando rápidamente la presión de extracción al menos 103 bar entre el nivel más alto y el más bajo de la presión de extracción. Otros ejemplos de limpieza por pulsos de presión se facilitan en los documentos US 5.599.381, US 4.163.580 y US 4.059.308. Común para estos procedimientos anteriores es que, aunque tales grandes oscilaciones de la presión proporcionan eficiencias de extracción mejoradas significativas (hasta 7 veces), dan como resultado un fuerte enfriamiento del fluido supercrítico y el recipiente a presión debido al efecto Joule-Thompson. Por ejemplo, a una temperatura de 50°C, una caída de presión de 103 bar da como resultado una caída adiabática en la temperatura de aproximadamente 18,5°C. Tales grandes pulsos de presión y caídas de temperatura no son deseables ya que pueden inducir problemas de fatiga del recipiente a presión y adicionalmente pueden producir que el fluido condense o en los espacios confinados (condensación capilar) o incluso en la fase libre. Horhota y col. (documento EP 1.265.583) desvelan una técnica de modulación de la presión en la que pulsos de presión repetidos inferiores al 30% respecto a la diferencia entre el nivel de presión más alto y más bajo se aplican en un intento por vencer los inconvenientes de las técnicas de grandes pulsos de presión. Pequeños pulsos de presión según el documento EP 1.265.583 pueden proporcionar una potenciación del mezclado en la fase libre y pueden ser adecuados para aplicaciones tales como limpieza de partes supercríticas. Sin embargo, pequeños pulsos de presión no crearán el efecto de bombeo significativo deseado cuando se aplican a materiales de baja permeabilidad tales como materiales micro o nanoporosos.  
 20  
 25  
 30  
 35

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para mejorar la transferencia de masa y calor en un proceso cíclico de extracción con fluidos densos que no se ve afectado por los inconvenientes en la técnica anterior.  
 40

Por tanto, según un aspecto de la presente invención, un proceso cíclico de extracción con fluidos densos se realiza como se describe en el ejemplo 3, en el que

- 45 - parte del fluido se retira continuamente del recipiente a presión durante el periodo de mantenimiento,
- la especie extraída se separa del fluido de extracción mediante disminución de la presión en una o más etapas,
- 50 - cada una de dichas etapas comprende medios de separación para separar dichos compuestos extraídos del fluido,
- dicho fluido separado se alimenta a uno o más intercambiador(es) de calor para la adición o extracción de calor,
- 55 - y se recircula al recipiente a presión

caracterizado porque la temperatura de entrada al recipiente se modula entre dos o más niveles de temperatura de manera que se proporcione una modulación en la densidad del fluido dentro del recipiente.

60 En una realización preferida, el nivel más alto y más bajo de la temperatura de entrada se seleccionan de manera que se proporcione un cambio de densidad entre el nivel más alto y el más bajo hasta el 75%, tal como hasta el 50%, y preferible hasta el 30%.

La modulación de temperatura se realiza generalmente al menos dos veces y puede repetirse múltiples veces tales como 5-100 veces.  
 65

Con el fin de lograr la eficiencia deseada, el volumen del fluido retirado del recipiente a presión necesita tener una cierta magnitud tal que se corresponda con la sustitución de al menos 5 volúmenes de recipiente por hora y

## ES 2 314 465 T3

preferentemente en el intervalo 10-50 volúmenes de recipiente por hora, tal como la sustitución de 10-20 volúmenes de recipiente por hora

5 La modulación de la temperatura es en particular eficaz para potenciar la eficiencia de transferencia de masa y calor para un proceso de extracción supercrítica durante el periodo de mantenimiento. Sin embargo, la modulación de la temperatura también se aplica en el periodo de presurización y/o de despresurización para minimizar los gradientes de temperatura y/o presión entre la fase libre y el centro de un espacio confinado. Esto es particularmente relevante en relación con el tratamiento de materiales de baja permeabilidad que contienen espacios confinados en una estructura micro o nanoporosa.

10 En otro aspecto de la presente invención, la modulación de la temperatura de la temperatura de entrada se realiza en combinación con una técnica de pulsación de la presión.

15 En otro aspecto de la presente invención, dicha modulación de la temperatura se realiza durante el periodo de mantenimiento y se combina con un circuito de control global de la presión para mantener sustancialmente constante la presión en el recipiente a presión añadiendo o extrayendo fluido al/del recipiente a presión.

20 En otra realización preferida de la presente invención, la modulación de la temperatura de la entrada se combina con una técnica de modulación de la presión o pulsación de la presión en la que el nivel de presión más bajo se obtiene a sustancialmente el mismo tiempo que el nivel de temperatura más alto y viceversa.

### Ejemplo ilustrativo 5

#### *Proceso cíclico de extracción supercrítica para el tratamiento de polímeros*

25 Otro aspecto de la presente invención implica el tratamiento supercrítico de polímeros que contienen impurezas tales como monómeros y/o disolventes en exceso procedentes de la reacción de polimerización. Otras impurezas no deseadas pueden ser compuestos que dan como resultado un olor desagradable o compuestos que limitan el posterior procesamiento de los materiales, tales como una adhesión reducida. Ejemplos de tales componentes son aceites diluyentes y/o ácidos orgánicos presentes en cauchos vulcanizados reciclados.

30 Por tanto, en una realización preferida de la presente invención, tal tratamiento de polímeros experimenta un procedimiento de extracción supercrítica como se describe en los ejemplos 3 y 4 con el fin de eliminar los residuos no deseables y hacer los materiales adecuados para posterior procesamiento. La eliminación de estos componentes hace más porosa la matriz del polímero y más accesible a, por ejemplo, la modificación mediante impregnación reactiva o adhesiva.

### Ejemplo ilustrativo 6

#### *Tratamiento supercrítico cíclico de materia de particulada*

40 Muchos aspectos importantes de la presente invención implican el tratamiento supercrítico de materia particulada. En tales aplicaciones se desea frecuentemente introducir movimiento y/o mezclado de/en la fase particulada. Por tanto, para tales aplicaciones puede ser adicionalmente ventajoso usar un recipiente agitado tal como un lecho fluidizado o una mezcladora accionada por motor tal como un impulsor o tambor giratorio, además de los procedimientos de recirculación y pulsación descritos en este documento.

### Ejemplo ilustrativo 7

#### *Extracción e impregnación supercrítica cíclica*

55 Otro aspecto de la presente invención implica el tratamiento supercrítico de un material como se describe en los ejemplos 3-6 en el que el material tras el periodo de mantenimiento para la extracción se somete adicionalmente a un periodo de mantenimiento para la impregnación antes del periodo de despresurización. Dicho periodo de impregnación se realiza preferentemente a sustancialmente la misma presión promedio que para el periodo de extracción.

60 Durante dicho periodo de mantenimiento para la impregnación, parte del fluido se retira del recipiente a presión y se alimenta a un circuito de recirculación externo que comprende además al menos un recipiente mezclador para la adición de productos químicos de impregnación y/o codisolventes y/o tensioactivos al fluido antes de recircular el fluido al recipiente a presión. Dicho(s) recipiente(s) de mezclado para la adición de productos químicos se colocan preferiblemente después del(de los) intercambiador(es) de calor para añadir o extraer calor y operan a sustancialmente la misma presión que la presión dentro de los recipientes a presión.

65 Los productos químicos pueden añadirse al recipiente mezclador al principio del proceso cíclico o en cualquier parte del proceso cíclico.

Generalmente se prefiere adicionalmente aplicar un procedimiento de pulsación como se describe en los ejemplos 2 y 4 tanto en el periodo de mantenimiento para la extracción como en el periodo de mantenimiento para la impregnación

## ES 2 314 465 T3

con el fin de mejorar la eficiencia de tanto el proceso de extracción como el de impregnación. Por tanto, en una realización preferida según la presente invención, parte del fluido se retira continuamente del recipiente a presión y se alimenta a un circuito de recirculación que comprende uno o más intercambiador(es) de calor para la adición o extracción de calor y se recircula al recipiente a presión. La temperatura de entrada al recipiente se modula entre dos o más niveles de temperatura con el fin de proporcionar una modulación en la densidad del fluido dentro del recipiente mientras que un circuito de control global mantiene sustancialmente constante la presión dentro del recipiente a presión añadiendo o extrayendo fluido al/del recipiente a presión.

Después del periodo de mantenimiento para la impregnación, el recipiente a presión se despresuriza según los procedimientos descritos en los ejemplos 3-6.

### Ejemplo ilustrativo 8

#### *Producción supercrítica de nanopartículas según la presente invención*

Los fluidos supercríticos son excelentes disolventes para la formación de partículas reactivas llevando a productos de nanopartículas con distribución de tamaño muy estrecha.

La base del procedimiento de formación de partículas reactivas es un sistema químico en el que los reactivos son solubles en el disolvente utilizado, mientras que los productos de reacción son insolubles. Un ejemplo de tal sistema son los óxidos metálicos formados a partir de la reacción entre alcoholatos metálicos y agua. Debido a la insolubilidad del producto, la reacción química produce rápidamente una disolución supersaturada de producto y, por tanto, la precipitación empieza a tener lugar en el recipiente de reacción. La precipitación se inicia y crece a partir de cualquier punto de nucleación disponible, es decir, paredes del recipiente o partículas de siembra presentes en el recipiente. La precipitación y, por consiguiente, el crecimiento de partículas, continúa hasta que la disolución ya no esté supersaturada. Si se proporciona un número suficientemente alto de puntos de nucleación en el recipiente de reacción, el tiempo de precipitación y, por tanto, el crecimiento de partículas se restringen y se forman partículas muy pequeñas -en el intervalo de nanómetros- con una distribución de tamaños muy estrecha y alto grado de cristalinidad. Ejemplos de formas para introducir los sitios de nucleación en el recipiente de reacción son la adición de partículas de siembra o un material de relleno.

Con el fin de garantizar la estrecha distribución de tamaños de partícula, el tiempo de precipitación debe controlarse con exactitud, es decir, debe lograrse la supersaturación en todas las partes del recipiente al mismo tiempo. Deben satisfacerse varias condiciones para lograr tal supersaturación homogénea; el mezclado de reactivos debe ser homogéneo, la reacción química debe ser relativamente rápida en comparación con el tiempo de precipitación y las propiedades del disolvente deben controlarse cuidadosamente para garantizar una solubilidad homogénea por todo el recipiente. Tanto el mezclado de reactivos como el control de propiedades del disolvente se facilitan mediante el circuito de circulación de la presente invención.

Mediante las líneas de tratamiento mencionadas se pretenden indicar procesos de tratamiento o solamente líneas.

# ES 2 314 465 T3

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para tratar un material contenido en un recipiente, dicho procedimiento implica un fluido presente en el recipiente y que comprende al menos una etapa de presurización en la que se aumenta la presión en el recipiente y al menos una etapa de despresurización en la que se disminuye la presión en el recipiente, comprendiendo adicionalmente dicho procedimiento recircular en al menos una parte del tiempo del procedimiento al menos una parte del fluido, comprendiendo la recirculación: retirar del recipiente al menos una parte del fluido contenido dentro del recipiente y alimentarla a un circuito de recirculación y posteriormente alimentar el fluido al recipiente, estando el fluido después de la etapa de presurización en un estado supercrítico y realizándose la recirculación durante la etapa de presurización y/o durante la etapa de despresurización

**caracterizado** porque el fluido presente en el circuito de recirculación no experimenta un cambio de fase a un estado líquido o sólido.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente una etapa de mantenimiento en la que la presión en el recipiente es sustancialmente constante y/o en la que la presión del fluido en el recipiente varía según un programa preseleccionado durante un periodo de mantenimiento de duración predeterminada.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el fluido está en condiciones supercríticas durante el periodo de mantenimiento.

4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende adicionalmente la etapa de controlar la temperatura del fluido en el circuito de recirculación.

5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se añade y/o se extrae calor del fluido en el circuito de recirculación.

6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el procedimiento controla los perfiles de temperatura, presión y/o densidad dentro del recipiente.

7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho fluido se selecciona del grupo que está constituido por dióxido de carbono, alcohol, agua, metano, etano, etileno, propano, butano, pentano, hexano, ciclohexano, tolueno, heptano, benceno, amoníaco, hexafluoruro de azufre, óxido nitroso, clorotrifluorometano, monofluorometano, metanol, etanol, DMSO, propanol, isopropanol, acetona, THF, ácido acético, etilenglicol, polietilenglicol, N,N-dimetilanilina, etc. y mezclas de los mismos.

8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho fluido es dióxido de carbono.

9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho fluido comprende adicionalmente al menos un codisolvente.

10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el fluido después de la etapa de despresurización está en un estado gaseoso y/o líquido y/o sólido.

11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que parte del fluido en el recipiente a presión se retira al circuito de recirculación a una presión en el recipiente a presión inferior a 70 bar.

12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el volumen de fluido retirado del recipiente se corresponde con el intercambio de al menos un volumen de recipiente por hora.

13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la presión en el recipiente después de la etapa de presurización está en el intervalo 85-500 bar.

14. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura en el recipiente se mantiene en el intervalo 20-300°C.

15. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la velocidad de presurización y/o despresurización está controlada de un modo predefinido en intervalos de presión específicos durante el periodo de (des)presurización.

16. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que la velocidad de aumento de presión en al menos parte del intervalo de presión de 40 a 120 bar es como máximo la mitad de la velocidad máxima de presurización fuera de este intervalo.

17. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura del fluido alimentado al recipiente durante todo o parte del periodo de mantenimiento varía según un programa predefinido con el fin de introducir variaciones de presión correspondientes a las variaciones de temperatura en el recipiente.

## ES 2 314 465 T3

18. Un procedimiento según la reivindicación 17, en el que el nivel más alto y el más bajo de la temperatura se seleccionan de manera que se proporcione un cambio de densidad entre el nivel más alto y el más bajo de hasta el 75%.
- 5 19. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2-18, en el que el circuito de recirculación comprende adicionalmente un recipiente mezclador para mezclar el fluido con productos químicos y que está dispuesto aguas abajo de un intercambiador de calor.
- 10 20. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo adicionalmente dicho procedimiento al menos una etapa de extracción de componentes del material contenido en el recipiente, en el que dicha extracción comprende controlar el estado termodinámico en el recipiente de manera que se obtenga un estado preseleccionado en el que se produzca la extracción de componentes.
- 15 21. Un procedimiento según la reivindicación 20, en el que la temperatura en el recipiente durante dicha extracción de componentes del material contenido en el recipiente está en el intervalo 70-140°C, y en el que la presión en el recipiente durante dicha extracción de componentes del material contenido en el recipiente está en el intervalo de 100-500 bar.
- 20 22. Un procedimiento según las reivindicaciones 20 ó 21, en el que la relación de la cantidad de CO<sub>2</sub> usada para extraer dichos componentes del material contenido en el recipiente respecto a la cantidad de material contenido en el recipiente está en el intervalo 1 kg/kg a 80 kg/kg.
- 25 23. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20-22, en el que el estado termodinámico en el recipiente está controlado de manera que se obtiene una extracción selectiva de componentes del material contenido en el recipiente mientras que se mantienen otros componentes extraíbles en el material.
- 30 24. Un procedimiento según la reivindicación 23, en el que dicho procedimiento comprende etapas de extracción posteriores, en el que el estado termodinámico en cada etapa está controlado de manera que se obtiene un estado preseleccionado en el que se produce una extracción preseleccionada de componentes del material en el recipiente.
- 35 25. Un procedimiento según la reivindicación 24, en el que el estado termodinámico en la primera etapa se selecciona de manera que la cantidad total de extracto que se elimina en la primera etapa en comparación con la cantidad total de extraíbles está en el intervalo del 10-35%, determinándose la cantidad total de extraíbles por, por ejemplo, el método SOXHLET (ASTM D1416) usando pentano como disolvente.
- 40 26. Un procedimiento según la reivindicación 24 ó 25, en el que el estado termodinámico en la primera etapa está controlado de manera que la temperatura en el recipiente está en el intervalo 65-100°C y está controlado de manera que la presión en el recipiente está en el intervalo 100-200 bar.
- 45 27. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24-26, en el que el estado termodinámico en la segunda etapa de extracción está controlado de manera que la temperatura en el recipiente está en el intervalo 80-140°C y está controlado de manera que la presión en el recipiente está en el intervalo 200-300 bar.
- 50 28. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20-27, comprendiendo adicionalmente dicho procedimiento al menos una etapa de extracción de componentes del material contenido en el recipiente, comprendiendo dicha extracción:
- controlar el estado termodinámico en el recipiente de manera que se obtenga un estado preseleccionado en el que se produce la extracción de componentes,
  - retirar de dicho recipiente al menos una parte del fluido contenido dentro del recipiente durante dicha(s) etapa(s) de extracción de componentes del material contenido en el recipiente y alimentarla a un circuito de recirculación para la separación de componentes extraídos de dicho fluido,
  - separar al menos parcialmente dichos componentes extraídos de dicho fluido a una presión superior a la presión crítica de dicho fluido
  - alimentar dicho fluido separado al recipiente.
- 55 29. Un procedimiento según la reivindicación 28, en el que la presión en el recipiente para dicha extracción de componentes es al menos 150 bar.
- 60 30. Un procedimiento según la reivindicación 29, en el que la presión para dicha separación de dichos componentes extraídos de dicho fluido es al menos 1/2 de la presión en el recipiente para dicha extracción de componentes.
- 65 31. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 28-30, en el que el estado termodinámico para la separación está controlado de manera que la solubilidad de los componentes extraídos en dicho fluido es como máximo el 20% de la solubilidad de los componentes extraídos a la presión en el recipiente para dicha extracción de componentes.



## ES 2 314 465 T3

32. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo adicionalmente dicho procedimiento al menos una etapa de impregnación o recubrimiento para impregnar el material contenido en el recipiente, comprendiendo dicha etapa de impregnación o recubrimiento controlar el estado termodinámico en el recipiente de manera que se obtenga un estado preseleccionado en el que el(los) componente(s) de impregnación impregna(n) o recubre(n) el material contenido en el recipiente.
33. Un procedimiento según la reivindicación 32, en el que dicha etapa de impregnación o recubrimiento implica una reacción química.
34. Un procedimiento según la reivindicación 33, en el que el (los) producto(s) químico(s) usados en dicha etapa de impregnación o recubrimiento son precursores de una reacción química.
35. Un procedimiento según la reivindicación 32 ó 33, en el que dicha reacción química es una sililación.
36. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 32-35, en el que dicho(s) producto(s) químico(s) se impregnan o recubren en sustancialmente una monocapa sobre dicho material contenido en el recipiente.
37. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 32-36, en el que la cobertura superficial de dicho(s) producto(s) químico(s) sobre dicho material contenido en el recipiente es al menos 5 moléculas/nm<sup>2</sup>.
38. Un procedimiento según las reivindicaciones 2-37, en el que el periodo de mantenimiento comprende una o más etapas de extracción y en el que la etapa de extracción va seguida de una o más etapas de impregnación.
39. Un procedimiento según la reivindicación 38, en el que el periodo de mantenimiento comprende una o más etapa(s) de extracción seguidas de una o más etapa(s) de impregnación y en el que la impregnación va seguida de una o más etapa(s) de aumentar la temperatura y en el que la una o más etapas de aumentar la temperatura van seguidas de una o más etapas de disminuir la temperatura.
40. Un procedimiento según la reivindicación 39, en el que la(s) última(s) etapa(s) del periodo de mantenimiento comprenden una o más etapa(s) de extracción y en el que el (los) producto(s) químico(s) de impregnación en exceso de la una o más etapa(s) de impregnación se extraen de dicho material contenido en el recipiente en dicha al menos una o más etapa(s) de extracción.
41. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material y/o fluido presente en el recipiente se agita y que adicionalmente comprende pulverizar producto(s) químico(s) de recubrimiento o de impregnación en dicho recipiente agitado en al menos parte del tiempo de dicha etapa de despresurización.
42. Un procedimiento según la reivindicación 41, en el que dicho(s) producto(s) químico(s) de recubrimiento o impregnación se pulveriza(n) en dicho recipiente agitado y es/son sustancialmente insoluble(s) en el fluido contenido en el recipiente.
43. Un procedimiento según las reivindicaciones 1-42, en el que al menos una primera parte del fluido retirada del recipiente durante la despresurización se alimenta a un tanque tampón que tiene una salida conectada al recipiente bien directamente o bien mediante el circuito de recirculación en el que se condensa, y en el que al menos una segunda parte de fluido retirado del recipiente se alimenta a un condensador en el que se condensa, siendo posteriormente alimentado el fluido condensado a un tanque tampón que tiene una salida conectada al recipiente bien directamente o bien mediante el circuito de recirculación, la temperatura en el tanque tampón está controlada de manera que se mantiene sustancialmente constante, obteniéndose dicho control al menos parcialmente dividiendo la primera y la segunda parte del fluido que se retira del recipiente y se alimenta al tanque tampón, equilibrándose así el calor consumido por el enfriamiento evaporativo generado a partir del fluido que va a retirarse del tanque tampón por la salida del mismo y comprendiendo adicionalmente el controlar la temperatura en el tanque tampón controlar el nivel de líquido en el tanque tampón añadiendo fluido de reposición de un tanque de reposición de fluido.
44. Un procedimiento según la reivindicación 43, que comprende varias líneas de tratamiento que operan en paralelo y en diferentes estados en el proceso cíclico y en el que dichas varias líneas de tratamiento están conectadas a dicho tanque tampón y tienen:
- sistema(s) de alimentación común(es) para la presurización,
  - líneas comunes para la despresurización que incluyen compresores,
  - condensador(es) común(es),
  - línea(s) común(es) para pulverizar dicho fluido en la fase líquida
  - sistema(s) de reposición común(es).

## ES 2 314 465 T3

45. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-44, en el que el material que va a tratarse es madera.

5 46. Un procedimiento según la reivindicación 45, en el que la madera se impregna con un fungicida orgánico o un insecticida orgánico.

47. Un procedimiento según la reivindicación 46, en el que la madera se impregna con producto(s) químico(s) que comprenden propiconazol.

10 48. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-44, en el que el material tratado es corcho.

49. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-44, en el que el material que va a tratarse es un sorbente poroso.

15 50. Un procedimiento según la reivindicación 49, en el que dicho sorbente poroso se selecciona entre aerogeles, zeolitas, gel de sílice, carbones activados, sílices, alúminas, circonias, titanias.

20 51. Un procedimiento según la reivindicación 49 ó 50, en el que dicho sorbente poroso tiene un tamaño de poro en el intervalo 5-100 nm.

52. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 49-51, en el que dicho sorbente poroso se impregna con un compuesto de silano.

25 53. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 49-52, en el que el (los) producto(s) químico(s) para dicha etapa de impregnación o recubrimiento se seleccionan entre organosilanos, alcoxisilanos, clorosilanos, fluorosilanos, octadecilsilanos, n-octadeciltrióxosilano, n-octadecildimetilmetoxisilano, perfluorooctiltrióxosilano, hexametildisilazano, triclorooctadecilsilano, mercaptopropilsilano, mercaptopropiltrimetoxisilano, etilendiamina, trimetoxisilano, trimetilclorosilano, ODDMS, tetraetoxisilano.

30 54. Un aparato para uso en el tratamiento de un material, comprendiendo dicho aparato un recipiente adaptado para contener material que va a tratarse y un fluido que participa en el tratamiento, comprendido adicionalmente dicho aparato

35 - medios de presión para aumentar/disminuir la presión en el recipiente de manera que se realice al menos una etapa de presurización en la que se aumenta la presión en el recipiente y al menos una etapa de despresurización en la que se disminuye la presión en el recipiente

40 - y un circuito de recirculación para recircular al menos una parte del fluido, estando el circuito de recirculación adaptado para retirar del recipiente al menos una parte del fluido contenido dentro del recipiente y alimentarla al circuito de recirculación y posteriormente alimentar el fluido al recipiente, en el que el fluido presente en el circuito de recirculación tiene sustancialmente las mismas propiedades termodinámicas que el fluido dentro del recipiente de manera que el fluido no experimenta un cambio de fase a un estado líquido o sólido,

45 comprendiendo dicho aparato además

un dispositivo de recuperación de fluido en comunicación fluida con el recipiente, y

en el que dicho dispositivo de recuperación de fluido comprende:

50 - medios para retirar el fluido gaseoso de dicho dispositivo de recuperación de fluido y alimentarlo al recipiente,

55 - medios para retirar el fluido líquido de dicho dispositivo de recuperación de fluido y alimentarlo al recipiente,

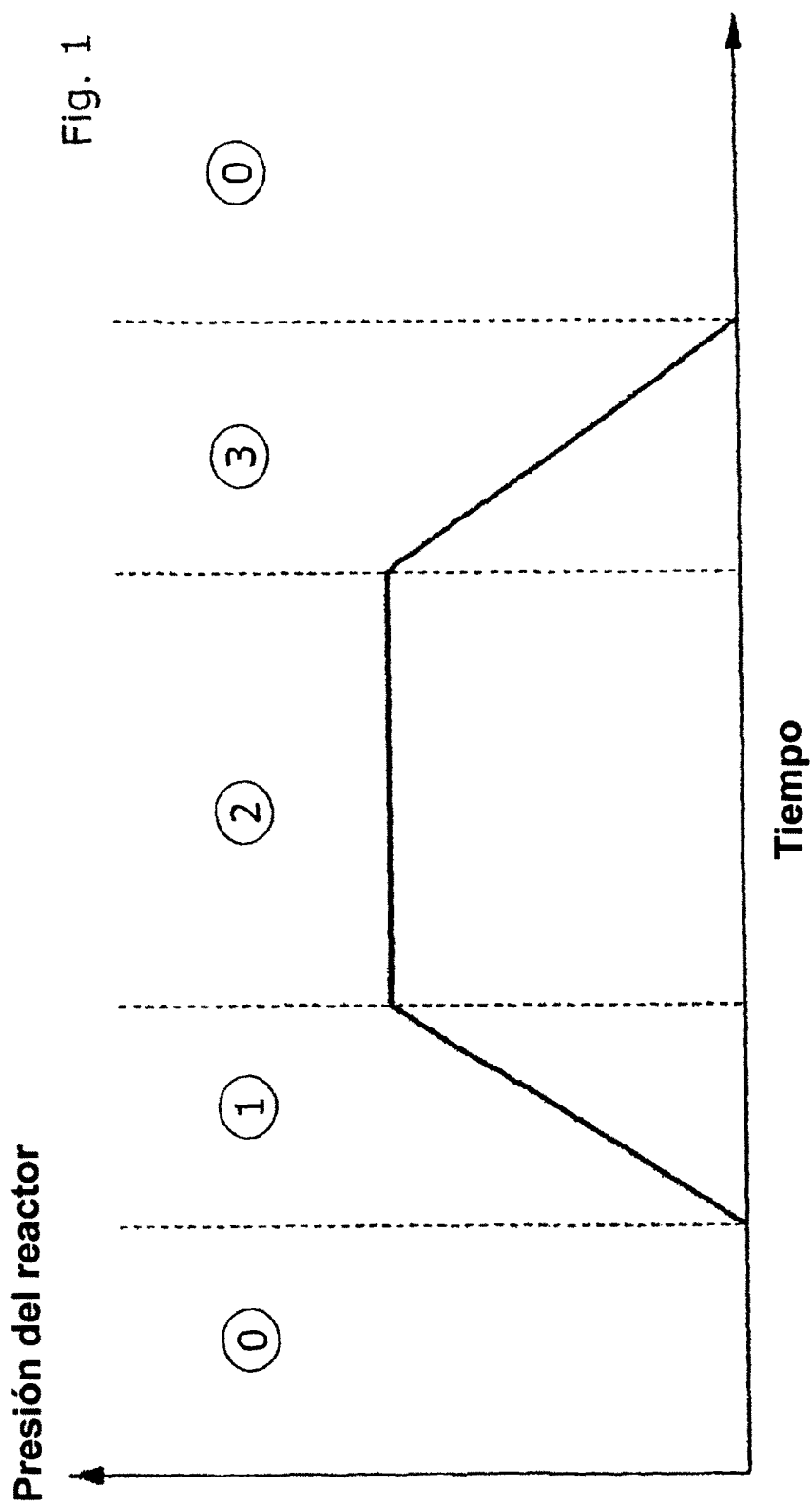
- medios para condensar el fluido del recipiente mediante enfriamiento

60 - medios para condensar el fluido pulverizando directamente en la fase líquida de dicho dispositivo de recuperación de fluido.

- un intercambiador de calor sumergido en dicha fase líquida de dicho dispositivo de recuperación de fluido.

55. Un aparato según la reivindicación 54, en el que dicho dispositivo de recuperación de fluido es un condensador.

65 56. Un aparato según la reivindicación 54 ó 55, en el que dicho dispositivo de recuperación de fluido está en comunicación con varios recipientes tales como 2-6 recipientes.



**0: manipulación y purga del material, 1: presurización, 2: periodo de mantenimiento para el tratamiento, 3: despresurización.**

Fig. 2

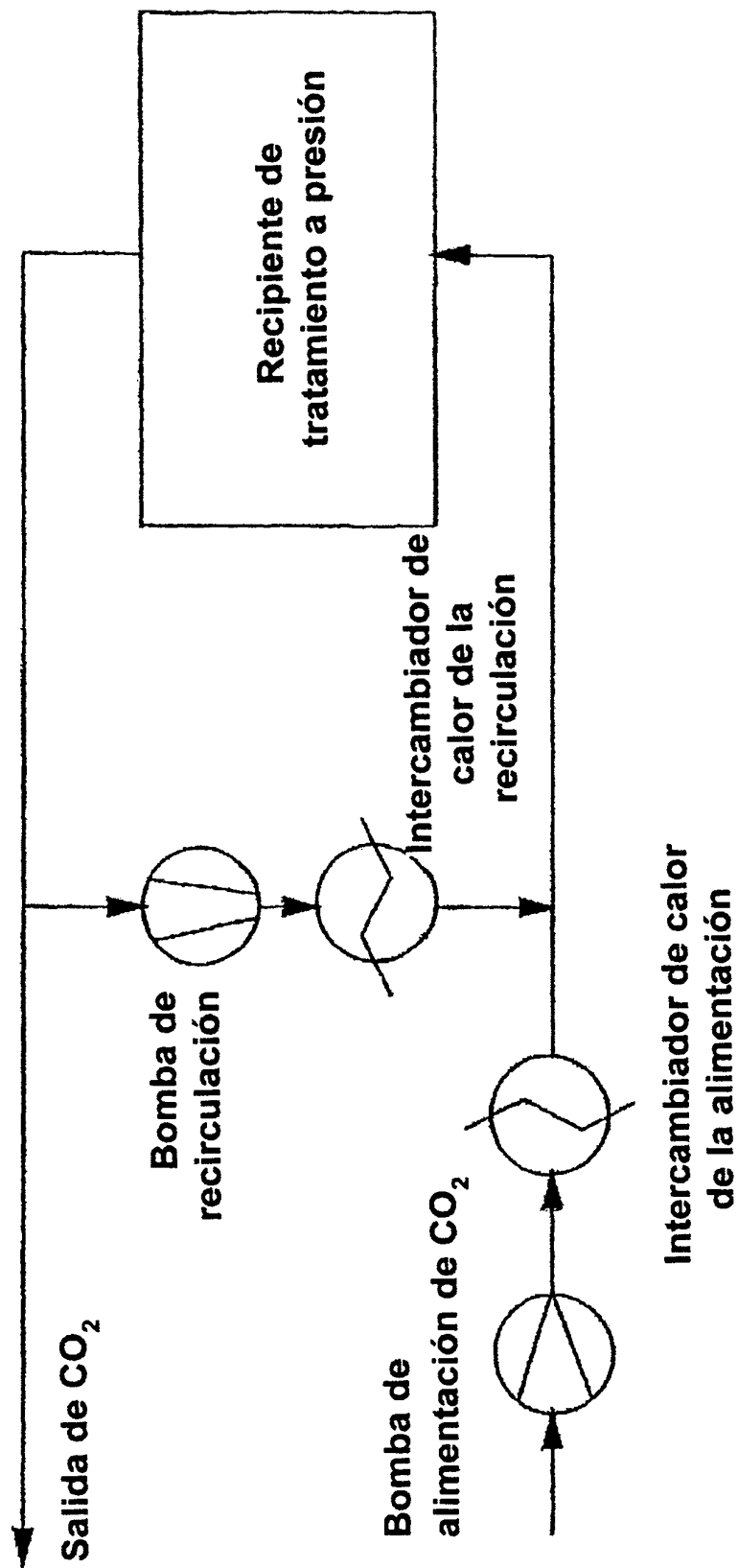
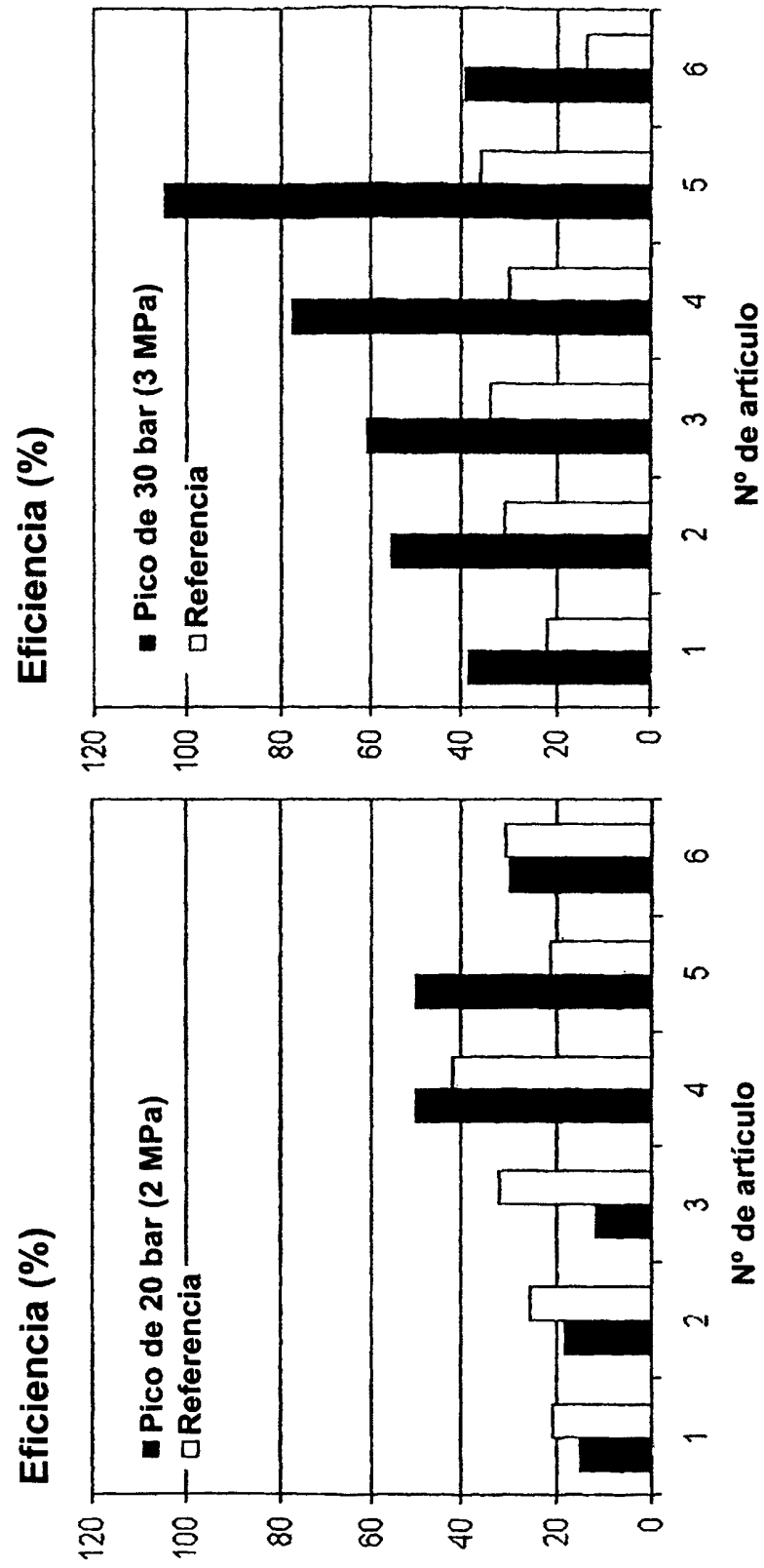


Fig. 3



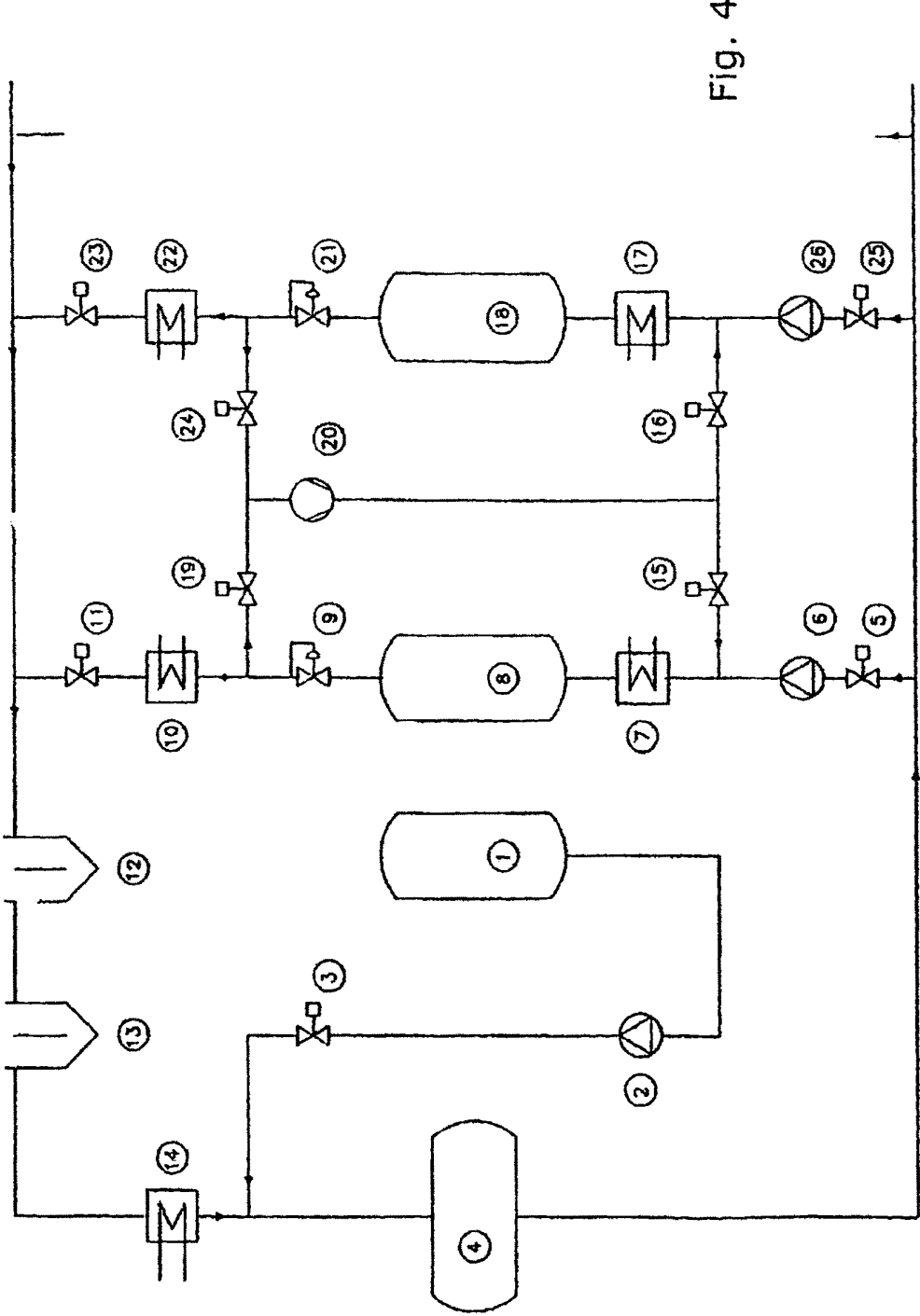


Fig. 4

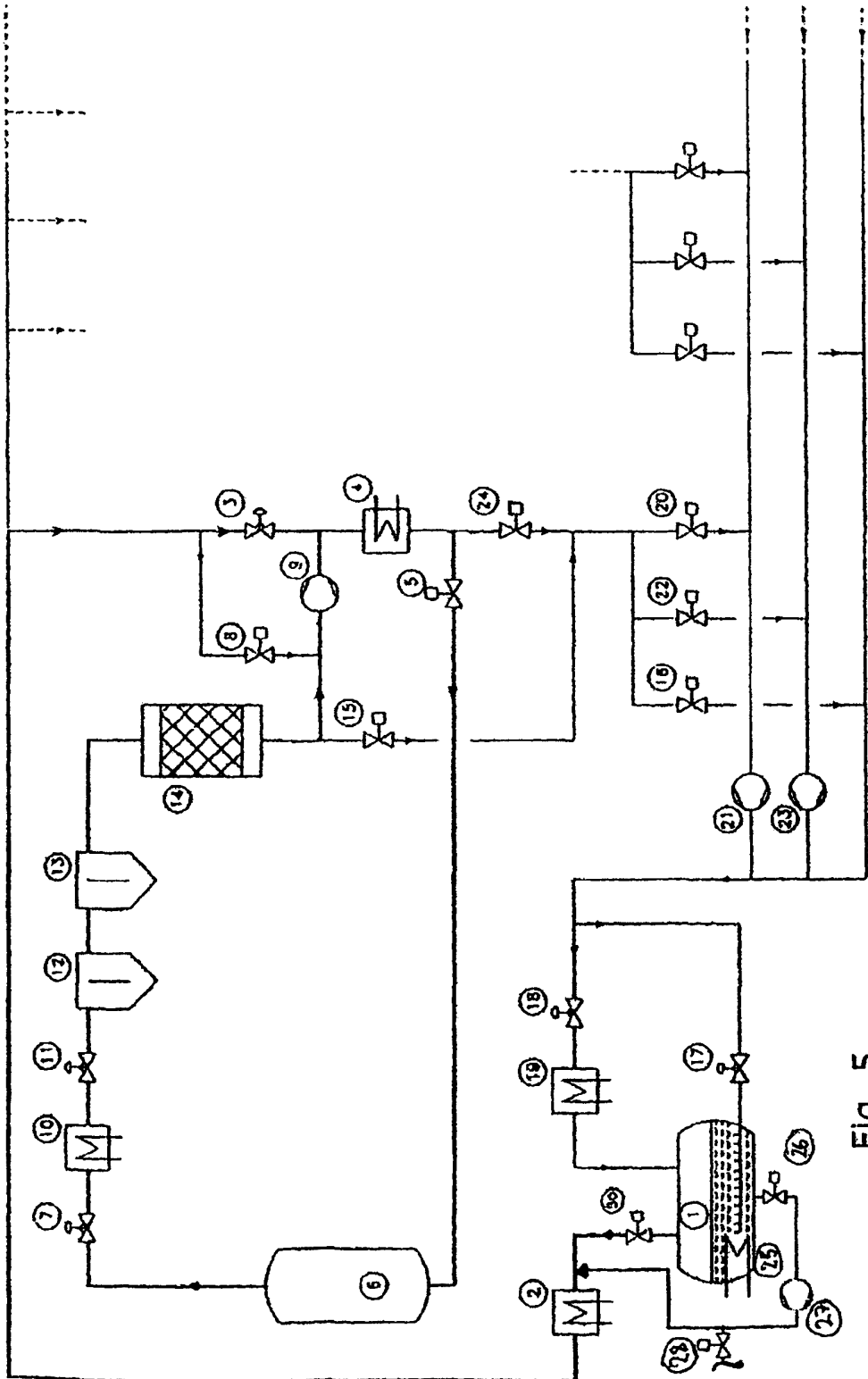


Fig. 5

