



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Tesis Doctoral en Ingeniería Química

**EQUILIBRIO ENTRE FASES EN PROCESOS DE
HIDROGENACIÓN EN MEDIOS SUPERCRÍTICOS**

Laura J. Rovetto

**Directores: Esteban A. Brignole
Cor J. Peters**

Bahía Blanca

ARGENTINA

2004

A mis padres.

Por su amor, su apoyo y su confianza.

PREFACIO

Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otras. El trabajo fue desarrollado en la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), instituto dependiente de la Universidad Nacional del Sur y del Consejo nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), durante el período comprendido entre abril del 2000 y febrero del 2004, bajo la dirección del Dr. Esteban A. Brignole, Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Química, e investigador principal del CONICET, y del Dr. Cornelis J. Peters, Profesor Asociado del Departamento de Tecnología Química de la Universidad Tecnológica de Delft.

Laura J. Rovetto

Departamento de Ingeniería Química
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer al Dr. Esteban Brignole, mi director, quien me guió en este largo camino y se ocupó de mi bienestar en todo sentido. Al Dr. Cor Peters, quien me permitió desarrollar mi trabajo en la Universidad de Delft; y por estar siempre dispuesto a escuchar y sugerir. A la Doctora Susana Bottini, por su paciencia y su dedicación, en temas no sólo referidos a la termodinámica. Personas por las que siento una profunda admiración.

A la gente con quien compartí estos cuatro años. El *grupo de Termo* y sus agregados. A Gloria, Clari, Tiziana, Olga y Guillermo. En particular a Selva y Vero, por su apoyo ‘logístico’ y moral. Al grupo de *los nuevos*, quienes alivianan la rutina.

A quienes me hicieron sentir “en casa” del otro lado del charco. En especial a Cor & Adri, por cuidarme y abrirme las puertas de su corazón, y por dejarme que los quiera tanto.

Al grupo del Laboratorio de TU Delft. Por su amabilidad y por hacer del trabajo un verdadero placer. A Sona, por las largas horas de laboratorio compartidas.

A quienes compartieron conmigo la experiencia de bicicletas y molinos, mis amigos del mundo. A Vani, Chema, el Pri, Jet, ... y tantos otros que formaron parte de mi familia estando lejos.

A mis amigas de siempre, por alentarme en todo momento, y a Emiliano por estar siempre presente a pesar de la distancia.

A mi familia toda por su apoyo. Y en especial a mis padres por su respeto y por el amor inmenso que me brindan cada día.

RESUMEN

La tradicional reacción de hidrogenación es un proceso catalítico heterogéneo, cuya baja velocidad de reacción es debida a la resistencia a la transferencia de masa y la baja solubilidad del hidrógeno (H_2) en el sustrato. Mediante el agregado de un solvente en estado supercrítico, capaz de solubilizar tanto al sustrato como al gas, es posible llevar a cabo la hidrogenación en fase homogénea. De esta manera, se eliminan las restricciones de solubilidad y de transferencia de masa, logrando una mejor selectividad del proceso y mayores velocidades de reacción.

Es necesario conocer del comportamiento del equilibrio entre fases de la mezcla, para determinar el beneficio del uso del estado supercrítico e interpretar su efecto. La región supercrítica de mezclas multicomponentes, presenta un comportamiento complejo altamente sensible a la composición y a las condiciones de presión y temperatura del proceso. Es el objetivo principal de esta tesis aportar información experimental que ayude al entendimiento del equilibrio entre fases que puede ocurrir en procesos de hidrogenación supercrítica.

En el Capítulo I se presentan los conceptos básicos sobre fluidos supercríticos, sus características, propiedades físicas y comportamientos particulares. Se desarrolla una revisión del equilibrio entre fases para sistemas binarios y ternarios; herramientas necesarias para el desarrollo de esta tesis.

El Capítulo II, consiste en una breve descripción, considerando pasado, presente y futuro, de las aplicaciones de los fluidos supercríticos; son desarrollados los aspectos de mayor importancia de las reacciones llevadas a cabo en medio supercrítico, haciendo hincapié en la hidrogenación catalítica heterogénea de compuestos de elevado peso molecular.

En el Capítulo III, los posibles métodos experimentales utilizados para la medición del equilibrio de fases a alta presión, para sistemas que contengan un fluido supercrítico o cuasi-crítico son descritos de manera general. Se detallan, el equipamiento utilizado, la metodología y los procedimientos experimentales empleados en el desarrollo de esta tesis, para obtener los datos de equilibrio requeridos para el análisis del comportamiento de fases, utilizando propano como solvente supercrítico.

Para el análisis del comportamiento de fases de sistemas sometidos a hidrogenación supercrítica, dos diferentes procesos de importancia en la industria fueron abordados: la hidrogenación de aceites vegetales y la hidrogenólisis de metil ésteres de ácidos grasos. La hidrogenación de aceites vegetales abarca el Capítulo IV de esta tesis. Se explica detalladamente cuál es la problemática que presentan los procesos de hidrogenación tradicionales de compuestos de elevado peso molecular, se proporcionan y analizan los datos experimentales obtenidos del equilibrio entre fases de los componentes involucrados en la reacción; información que ayuda a identificar el comportamiento de este sistema y establecer lineamientos generales aplicables a diferentes procesos. La hidrogenólisis de metil ésteres de ácidos grasos presenta la misma problemática y es estudiada en el Capítulo V. En este capítulo de tesis se determina y estudia el equilibrio entre fases para sistemas representativos de los componentes involucrados en dicho proceso. Equilibrios multifásicos y el fenómeno de condensación retrógrada para sistemas ternarios, fueron determinados.

Esta información permite evaluar de la utilización de solventes supercríticos como alternativa tecnológica.

SUMMARY

The traditional reaction of hydrogenation is a heterogeneous catalytic process, in which the mass transfer resistance and the low solubility of hydrogen (H₂) in the substrate, determine very low reaction rates. With the addition of a supercritical solvent, miscible with both, the substrate and the gas, it is possible to carry out the reaction in a homogenous phase. In this way, solubility and mass transfer restrictions are eliminated and the selectivity and reaction rate of the process can be drastically improved.

The knowledge of the phase behavior of the mixture is necessary to take advantages of the benefit in using supercritical fluids and also to get a better understanding of the process. The supercritical region of multicomponent mixtures shows a complex behavior, highly sensitive to the composition of the mixture and to the pressure and temperature of the process. It is the aim of this project to provide experimental information that covers the various sceneries expected in supercritical hydrogenation processes.

In Chapter I the basic concepts related with supercritical fluids, its characteristics, physical properties and particular behavior are summarized. A review of the phase behavior of binary and ternary mixtures is done; those are necessary tools for the development of this thesis.

Chapter II, contain a brief description, about past, present and future of the applications of the supercritical fluids; the relevance of carrying out reactions in supercritical media is discussed, emphasizing the heterogeneous catalysis hydrogenation of heavy components.

In Chapter III, the experimental methods for the measurement of phase equilibria at high pressure, for systems that contain supercritical or near-critical fluids are generally described.

The equipment used in this thesis to obtain experimental equilibrium data for the analysis of phase behavior of supercritical hydrogenation systems using propane as a supercritical solvent is detailed, as well as the methodology and experimental procedures

For the analysis of the phase behavior of supercritical hydrogenation systems, two commercial processes were considered: hydrogenation of vegetable oils and hydrogenolysis of fatty acids methyl esters. Hydrogenation of vegetable oils is analyzed in Chapter IV of this thesis. The problems of the traditional hydrogenation process for heavy components, is explained in detail, the experimental data measured are presented and analyzed; this information helps to identify the behavior of this system and to made general considerations applicable to different processes. The hydrogenolysis of fatty acids methyl esters has similar features and the study of this system is presented in Chapter V, in which the phase behavior of the representative components of the system is determined and discussed. Regions of multiphase behavior and retrograde phenomena are observed for ternary mixtures and not expected from the binary data.

This information contributes to the evaluation of supercritical hydrogenation as a technological alternative.

ÍNDICE

Prefacio	i
Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Summary	v
Índice	vii

Capítulo I

I.	INTRODUCCIÓN A LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	I-2
I.1.	Historia y Generalidades	I-2
I.2.	Propiedades físicas de los fluidos supercríticos	I-9
I.2.1.	Propiedades Termodinámicas	I-9
	<i>Densidad</i>	I-9
	Solubilidad	I-11
	Co-solvente o Entrainer	I-16
	<i>Volumen Molar Parcial</i>	I-17
	<i>Calor Específico</i>	I-19
I.2.2.	Propiedades de Transporte	I-20
	<i>Viscosidad</i>	I-20
	<i>Conductividad Térmica</i>	I-22
	<i>Difusividad</i>	I-23
I.3.	Equilibrio de Fases	I-25
I.3.1.	Equilibrio de Fases para sistemas binarios:	I-30
	<i>Tipo I</i>	I-33
	<i>Tipo II</i>	I-34
	<i>Tipo III</i>	I-36
	<i>Tipo IV</i>	I-38
	<i>Tipo V</i>	I-41
	<i>Tipo VI</i>	I-44
	<i>Evolución de fases en series homólogas</i>	I-46
I.3.2.	Equilibrio de Fases para sistemas ternarios	I-47
	Referencias	I-53

Capítulo II

II.	APLICACIONES DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	II-2
II.1.	Aplicaciones de Fluidos Supercríticos	II-2
II.1.a.	Extracción	II-2
II.1.b.	Polimerización	II-4
II.1.c.	Procesamiento de materiales	II-5

II.1.d.	Cromatografía	II-7
II.2.	Reacciones en medio supercrítico	II-8
II.2.a.	Aspectos importantes de las reacciones en medio supercrítico	II-9
II.2.b.	Transferencia de masa y calor	II-11
II.2.c.	Separación	II-11
II.2.d.	Catalizador	II-12
II.2.e.	Reactor	II-13
II.2.f.	Densidad Local	II-14
II.2.g.	Efecto de la presión sobre la velocidad de reacción.	II-15
	<i>Teoría del Estado de Transición</i>	II-16
II.2.h.	Tipos de reacciones	II-20
	<i>Catálisis Heterogénea</i>	II-21
	<i>Hidrogenación e Hidrogenólisis de compuestos pesados.</i>	II-24
II.2.i.	Selección del solvente	II-25
	<i>Referencias</i>	II-29

Capítulo III

III.	<u>MÉTODOS EXPERIMENTALES</u>	III-2
III.1.	Métodos experimentales	III-2
III.1.a.	Métodos analíticos (MA) o de muestreo directo	III-4
III.1.b.	Métodos sintéticos (MS) o indirectos.	III-9
III.2.	Equipos y procedimientos utilizados	III-11
III.2.a.	Aparato "Cailletet"	III-11
III.2.b.	Aparato "Gas Rack"	III-14
III.2.c.	Preparación de la muestra	III-17
III.2.d.	Determinación de puntos de equilibrio	III-18
III.2.e.	Análisis de errores	III-25
III.2.f.	Reactivos Utilizados	III-27
	<i>Referencias</i>	III-29

Capítulo IV

IV.	<u>HIDROGENACIÓN DE ACEITES</u>	IV-2
IV.1.	Historia y Panorama Actual	IV-2
IV.2.	Proceso Tradicional de Hidrogenación	IV-4
IV.3.	Hidrogenación Supercrítica	IV-12
IV.3.a.	Selección del Solvente.	IV-20
IV.4.	Revisión de datos experimentales disponibles	IV-24
IV.4.a.	H ₂ – Aceite:	IV-24
IV.4.b.	H ₂ – C ₃ H ₈ :	IV-26
IV.4.c.	Triglicéridos – C ₃ H ₈ :	IV-26
IV.5.	Resultados del sistema binario H ₂ + PPP	IV-29
IV.6.	Resultados del sistema ternario H ₂ + PPP + C ₃ H ₈	IV-34
IV.6.a.	Efecto de adición de hidrógeno.	IV-34
IV.6.b.	Efecto de adición de propano.	IV-35
IV.6.c.	Región L ₁ L ₂ V	IV-37
IV.7.	Análisis de los resultados obtenidos.	IV-40

IV.7.a. Diagramas de fases	IV-40
IV.8. Conclusiones	IV-53
<i>Referencias</i>	<i>IV-55</i>

Capítulo V

V. <u>HIDROGENÓLISIS DE ÁCIDOS GRASOS</u>	V-2
V.1. Obtención de Alcoholes Grasos	V-2
V.1.a. Hidrogenación a alta presión	V-3
V.1.b. Hidrogenólisis de ésteres metílicos de ácidos grasos	V-4
V.1.c. Proceso Tradicional vs. Proceso Supercrítico	V-6
V.2. Resultados obtenidos: Sistemas Binarios	V-9
V.2.a. Sistemas con Hidrógeno	V-9
V.2.b. Sistemas con Propano	V-12
V.3. Resultados obtenidos: Sistemas Ternarios	V-18
V.3.a. Estudios Preliminares	V-18
V.3.b. MP+HD+C ₃ H ₈	V-20
V.3.c. MeOH+HD+C ₃ H ₈	V-21
V.3.d. MP+H ₂ +C ₃ H ₈	V-22
V.3.e. HD+H ₂ +C ₃ H ₈	V-25
<i>Algunas comparaciones:</i>	<i>V-27</i>
V.4. Región de tres Fases: Condensación Retrógrada	V-30
V.5. Análisis gráfico del comportamiento entre fases	V-36
V.6. Conclusiones	V-49
<i>Referencias</i>	<i>V-51</i>

Capítulo VI

VI. <u>CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO FUTURO</u>	VI -2
---	--------------

Apéndice I: Tabla de datos-Hidrogenación de Aceites Vegetales	A.I-2
--	-------

Apéndice II: Tabla de datos-Hidrogenólisis de Ácidos Grasos	A.II-2
--	--------

Apéndice III: GCA-EoS	A.III-2
------------------------------	---------

I.	<u>INTRODUCCIÓN A LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS</u>	<u>2</u>
I.1.	Historia y Generalidades	2
I.2.	Propiedades físicas de los fluidos supercríticos	9
I.2.1.	Propiedades Termodinámicas	9
	<i>Densidad</i>	9
	Solubilidad	11
	Co-solvente o Entrainer	16
	<i>Volumen Molar Parcial</i>	17
	<i>Calor Específico</i>	19
I.2.2.	Propiedades de Transporte	20
	<i>Viscosidad</i>	20
	<i>Conductividad Térmica</i>	22
	<i>Difusividad</i>	23
I.3.	Equilibrio de Fases	25
I.3.1.	Equilibrio de Fases para sistemas binarios:	30
	<i>Tipo I</i>	33
	<i>Tipo II</i>	34
	<i>Tipo III</i>	36
	<i>Tipo IV</i>	38
	<i>Tipo V</i>	41
	<i>Tipo VI</i>	44
	<i>Evolución de fases en series homólogas</i>	46
I.3.2.	Equilibrio de Fases para sistemas ternarios	47
	<i>Referencias</i>	53

I. INTRODUCCIÓN A LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

En este capítulo se presentan los conceptos básicos sobre fluidos supercríticos, sus características, propiedades físicas y comportamientos particulares. El equilibrio entre fases para sistemas binarios y ternarios es también introducido; herramientas necesarias para el desarrollo de esta tesis.

I.1. Historia y Generalidades

Este “peculiar estado de la materia” (*l'état particulier*) como lo definió en el siglo XIX el Barón Charles Cagniard de La Tour [1], es motivo de numerosos estudios, y presenta, basado en sus propiedades especiales, un marcado y creciente interés en las últimas décadas. Los riesgosos experimentos que llevaba a cabo el físico francés, lo condujeron en el año 1822, a comprobar la existencia del “*punto crítico*”. Fue capaz de observar mediante el calentamiento de una muestra líquida en tubos de vidrio, cómo dicho líquido, luego de pasar por un *nuevo estado de la materia*, en el cual duplicaba su volumen original, desaparecía completamente y se convertía en vapor transparente. Logrando de esta manera el cambio de fases como una transición continua sin pasar por el punto normal de ebullición de la materia. Otros investigadores continuaron su trabajo; en 1869 Thomas Andrews [2] introduce el término de *punto crítico* y describe la verdadera naturaleza del estado supercrítico de la materia basado en un amplio estudio sistemático sobre el dióxido de carbono. Fue 4 años más tarde que van der Waals [3] escribiera su tesis de doctorado “*Die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustands*” (la continuidad de los estados líquido y gaseoso), donde desarrolla su ecuación de estado para gases no ideales y cuya teoría ofrece la primera explicación cuantitativa para el fenómeno crítico de los gases a temperaturas cercanas a su temperatura crítica.

El número de investigaciones referidas a los fluidos supercríticos aumenta rápidamente, y si bien los trabajos relacionados al equilibrio entre fases se enfocaban a gases puros, las

soluciones de compuestos sólidos disueltos en gases comprimidos ampliaron aún mas el campo de investigación. El entendimiento actual del comportamiento del equilibrio de fases todavía se basa en aquellos trabajos. El estado de un fluido se describe como una función de dos variables intensivas, y sus propiedades pueden también ser representadas como función de dos variables independientes.

En la Figura I-1 se representa el diagrama de fases, en el cual la relación de presión, volumen y temperatura de un componente puro es descripto. Las superficies representan las condiciones bajo las cuales tienen lugar las fases líquida, sólida y vapor, y el equilibrio entre las mismas. Las fases en equilibrio, se encuentran a las mismas condiciones de presión y temperatura; esto se traduce en líneas de equilibrio (sl, lv, sv) en el diagrama de la izquierda, que resulta de proyectar dichas superficies sobre el plano $p-T$. Del mismo modo, el equilibrio de tres fases sólido-líquido-vapor, para un componente puro, se representa en la proyección $p-T$, como el punto triple de la sustancia, y corresponde a las condiciones únicas de presión y temperatura donde coexisten las tres fases.

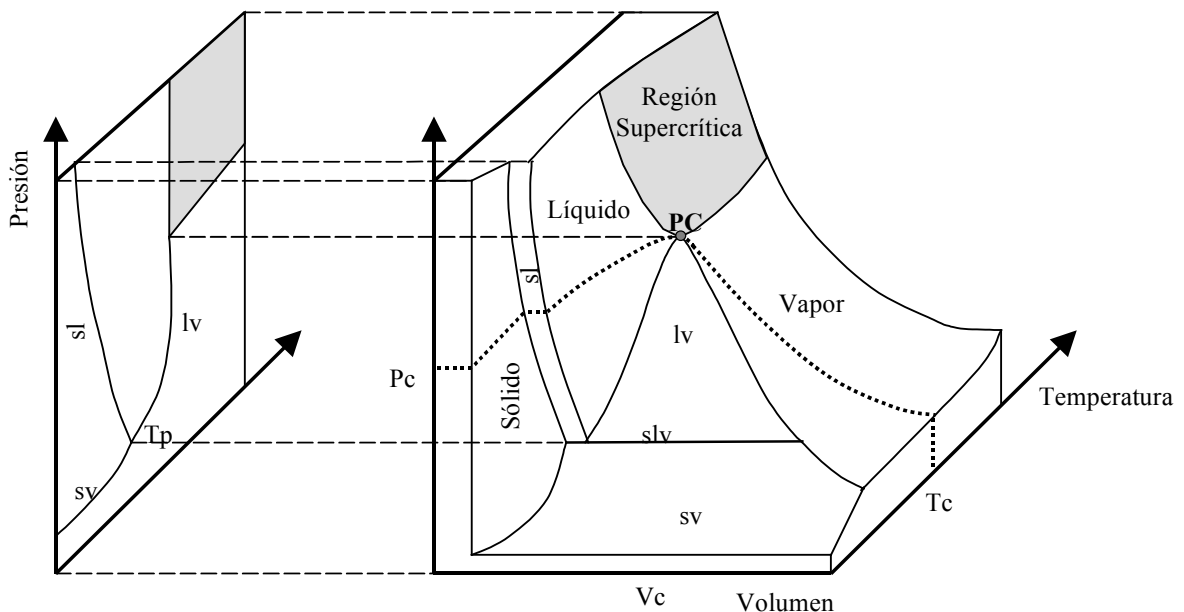


Figura I-1: Diagrama PVT de una sustancia pura y su proyección sobre el plano $p-T$

El punto crítico del componente, es el punto marcado en la figura como PC y para cada compuesto existen valores determinados de presión, temperatura y volumen críticos.

La Tabla I-1 muestra los valores de las propiedades críticas de los componentes mas comúnmente utilizados para la extracción, síntesis y reacciones químicas, y de algunos de los compuestos involucrados en el desarrollo de esta tesis [4]. Como puede observarse los valores cubren un amplio rango y en ello radica la potencial aplicación de cada sustancia.

Tabla I-1 : Valores críticos de componentes comúnmente utilizados y los empleados en esta tesis.

Substancia	Temperatura Crítica. T_c [K]	Presión Crítica P_c [bar]	Volumen Crítico. V_c [cm ³ /mol]	Factor de compresibilidad $Z_c = P_c V_c / R T_c$
Dióxido de Carbono	304.12	73.7	94.07	0.274
Propano	369.8	42.5	200.0	0.276
Etano	305.3	48.7	145.5	0.279
Agua	647.1	220.6	55.95	0.229
Amoníaco	405.40	113.5	72.47	0.255
n-Hexano	507.5	30.2	368.0	0.264
Metanol	512.6	80.9	118.0	0.224
Hidrógeno	32.9	12.9	64.2	0.303

A medida que se avanza por sobre la curva de saturación del líquido, las propiedades del líquido y el vapor se asemejan, el líquido se hace menos denso debido a la expansión térmica y el vapor aumenta su densidad por efecto de la presión. Eventualmente las densidades de ambos estados se hacen iguales, la distinción ente el líquido y el vapor desaparecen dando lugar a la desaparición del menisco interfacial y la curva concluye en el punto crítico, como se observa en la proyección de la Figura I-1.

La región bajo la curva que encierran estas dos líneas (en el gráfico *PVT*) es la zona de dos fases donde coexisten el líquido y el vapor. La región por sobre esta curva es homogénea y puede ser dividida en tres diferentes zonas, la del líquido, la del vapor y la zona sombreada en el diagrama que corresponde a la del “fluido supercrítico”. Así queda ejemplificado como,

según establece la definición de IUPAC [5] un fluido supercrítico: corresponde a un estado definido para un componente, mezcla o elemento, que se encuentra sobre su presión y temperatura críticas. Por sobre dichos valores de presión y temperaturas es posible la transición de fases de gas a líquido y viceversa, de manera continua, sin pasar por el equilibrio bifásico.

Es posible también analizar el comportamiento del fluido, proyectando la representación tridimensional sobre el plano $p-V$, como en la Figura I-2.

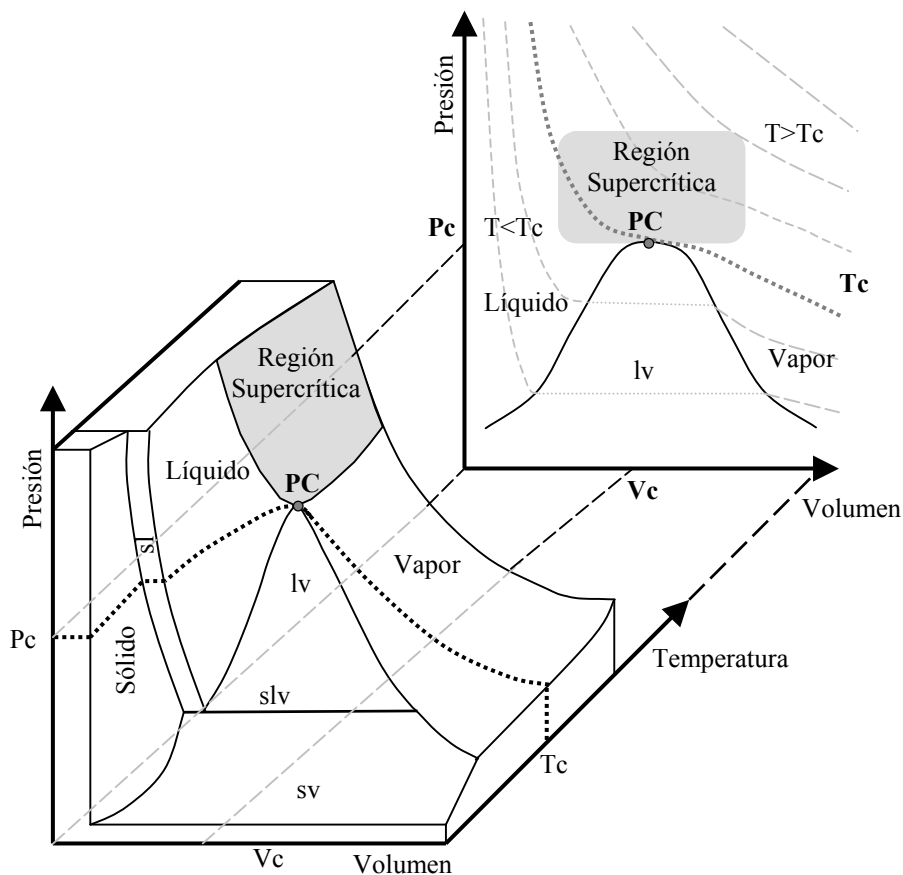


Figura I-2: Diagrama PVT de una sustancia pura y la proyección del equilibrio líquido-vapor y la región supercrítica sobre el plano $p-V$

Para una sustancia pura, las isotermas a temperaturas mayores que la temperatura crítica de dicho componente ($T \gg T_c$) muestran altos valores de volumen molar y la curva puede aproximarse de la forma $P \sim 1/V$, para gas ideal. Al disminuir la temperatura un punto de inflexión en las isotermas se hace perceptible y a $T = T_c$, en el punto crítico cumple con:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (I-1)$$

La pendiente de las isotermas es excepcionalmente pequeña (Figura I-2) para aquellas cercanas al punto crítico. Esto significa que pequeños cambios en la presión del sistema inducen grandes cambios en el volumen específico (o densidad) para procesos isotérmicos, del mismo modo, que la temperatura lo hace en procesos isobáricos, en dicha región.

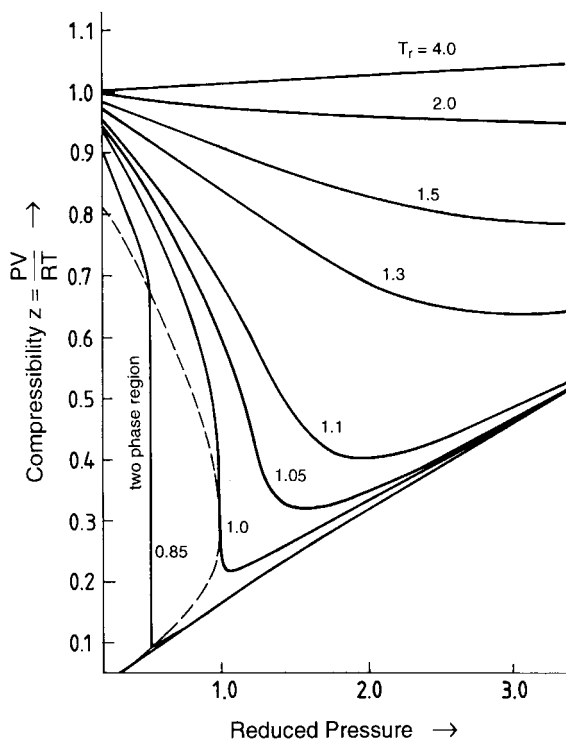


Figura I-3: Comportamiento del factor de compresibilidad de una sustancia pura, función de la temperatura y presión reducidas

El factor de Compresibilidad Z ($=PV/RT$), en la región supercrítica disminuye con el aumento de la presión reducida ($Pr = P/P_c$) hasta un valor de temperatura reducida ($Tr = T/T_c$) cercano a 2.2, pasa por un mínimo y luego aumenta con la presión como se observa en la Figura I-3. Por encima de dicho valor de Tr , el factor de compresibilidad sólo aumenta con la presión. En la región supercrítica el factor de compresibilidad

disminuye rápidamente con la presión hasta valores de $Tr = 1.3$ [6]; en esta zona el comportamiento del fluido es fuertemente dependiente de la presión y la temperatura, y su

“*poder solvente*”, determinado por la densidad, puede ser modificado con cambios moderados en las condiciones de estado.

La compresibilidad isotérmica K_T , definida como $-1/V(\partial V/\partial p)_T$, representa la velocidad del cambio de volumen con la presión a temperatura constante, que diverge y tiende a infinito en el punto crítico como se observa en la Figura I-4. En la región crítica K_T es elevada, y los fluidos supercríticos y cuasi-críticos se caracterizan por ser altamente compresibles. K_T disminuye con el aumento de la densidad desde el estado de gas ideal hacia líquido, pero presenta un valor mayor a medida que se acerca al punto crítico [7].

En procesos isobáricos, el cambio en la densidad del fluido debido al cambio en la temperatura se representa mediante el coeficiente de expansión isotérmica α_p definido como $1/V(\partial V/\partial T)_p$. En la Figura I-5 se observa como también este parámetro diverge en el punto crítico [7].

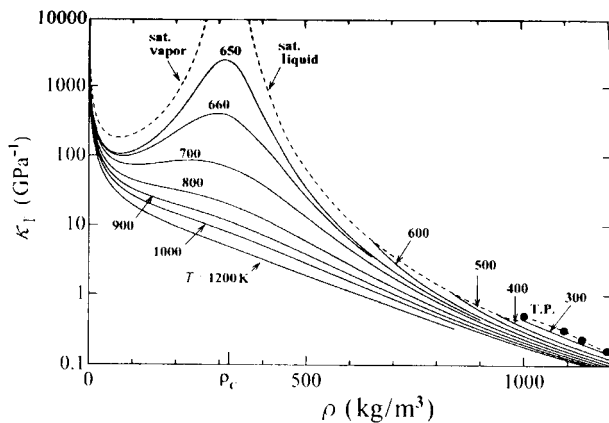


Figura I-4: Compresibilidad Isotérmica K_T del agua, en función de la densidad.

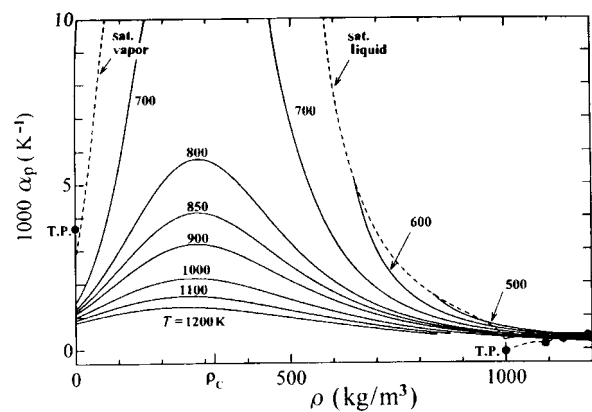


Figura I-5: Coeficiente de expansión isobárica α_p del agua, en función de la densidad.

Las propiedades de los fluidos en estado supercrítico son frecuentemente descriptas como intermedias entre aquellas correspondientes a un líquido y un gas. En la Tabla I-2 se listan

algunas propiedades físicas y los rangos de valores para los diferentes estados.

Tabla I-2: Comparación del rango de valores para propiedades solventes entre un gas, líquido y fluido supercrítico[8].

Estado		Gas (1atm,25°C)	Fluido Supercrítico (Pc, Tc)	Fluido Supercrítico (4Pc, Tc)	Líquido (1atm,25°C)
Densidad	ρ (kg/m ³)	0.6 - 2	200 - 500	400 - 900	600 - 1.600
Coefficiente de Viscosidad	η 10 ⁵ (kg/m s)	1 - 3	1 - 3	3 - 9	20 - 300
Coefficiente de Difusividad	D 10 ⁸ (m/s)	1000 - 4000	5 - 40	1 - 10	0.02 - 0.2
Conductividad Térmica	λ 10 ³ (W/mK)	4 - 30	20 - 80	40 - 150	80 - 250
Tensión Superficial	σ (dyn/cm)		≈ 0		20 - 40

La densidad y viscosidad son menores que en los líquidos, mientras que la difusividad es mayor. Algunas propiedades como compresibilidad y capacidad calorífica por ejemplo, son incluso significativamente mayores en la zona cercana al punto crítico que en el estado gaseoso o líquido. La tensión superficial, dependiente de las fuerzas de interacción de dos diferentes fases en contacto tiende a cero en el punto crítico ya que las diferencias entre ambas fases desaparecen [6].

Las propiedades son controladas por cambios en la presión y en la temperatura, de manera que las condiciones operativas pueden ser optimizadas para un determinado proceso o experimento. Aunque las propiedades de un componente pueden cambiar drásticamente con la presión en la zona cercana al punto crítico, la mayoría de ellas no muestran discontinuidad en su comportamiento; los cambios comienzan gradualmente, cuando las condiciones se acercan a las críticas.

Es común encontrar literatura referida a la región “near critical”, técnicamente corresponde a la zona alrededor del punto crítico, y donde los cambios en las propiedades físicas comienzan a hacerse notorios.

Las ventajas que ofrecen los fluidos supercríticos ocurren cuando éste se encuentra no muy alejado de sus propiedades críticas [9]. Las propiedades son controladas por ambos parámetros, temperatura y presión, y para cada proceso, las ventajas que proporcionan los fluidos supercríticos deben ser evaluadas versus el costo y los posibles inconvenientes por la utilización de altas presiones.

Las mayores ventajas relacionadas con las propiedades físicas de fluidos supercríticos se obtienen en el rango de $Tr=1.01-1.1$ y $Pr=1.01-1.5$ [10].

Las fluctuaciones encontradas en las propiedades físicas de los componentes en su estado supercrítico son motivo constante de estudio, corresponden a los llamados “efectos no clásicos”.

1.2. Propiedades físicas de los fluidos supercríticos

1.2.1. Propiedades Termodinámicas

Densidad

Como se expresara anteriormente, los fluidos en su zona crítica son muy susceptibles a los cambios en presión o temperatura, debido a que sus propiedades sufren grandes cambios frente a pequeñas perturbaciones. La densidad es una de ellas y quizás la de mayor aplicación directa; sufre grandes fluctuaciones al acercarse al punto crítico, como si oscilara entre las

densidades del líquido y del gas, fases que coexisten por debajo de la T_c , y se hacen iguales en el punto crítico.

La Figura I-6 muestra como varía la estabilidad termodinámica (G_{total}) de un sistema en función de su densidad para distintas temperaturas [11]. Para temperaturas menores a T_c ($T_1 < T_2 < T_c$), las curvas exhiben dos mínimos que corresponden a los estados líquido (derecha) y gaseoso (izquierda); el estado líquido se encuentra estabilizado por una disminución en su energía potencial, consecuencia de su alto empaquetamiento molecular (alta densidad), mientras que el gas (baja densidad) se ve favorecido termodinámicamente por la alta entropía ($A=U-TS$).

A medida que las isothermas se aproximan a la temperatura crítica, los mínimos energéticos se hacen menos pronunciados y se acercan hasta fundirse entre sí, en un mínimo ubicado entre los dos anteriores, con una densidad intermedia.

La curvatura de la isoterma crítica es muy pequeña con lo cual el sistema presenta poca estabilidad y puede adoptar fácilmente (esto es, mediante pequeñas perturbaciones) una densidad diferente a la del mínimo real y ubicarse en algún otro punto dentro del rango de estabilidad que conforma una zona plana en dicha figura [11].

El comportamiento de la densidad en función de la presión en la zona crítica se ejemplifica en la Figura I-7 para el CO_2 . La menor de las isothermas, sólo 6K por encima de la temperatura crítica ($T_{cCO_2}=304.15$), exhibe un abrupto aumento en su valor de densidad. A mayores temperaturas este aumento es menos pronunciado. Como consecuencia de este comportamiento, la densidad es sumamente difícil de controlar a temperaturas cercanas a la crítica, así como los efectos relacionados con ella.

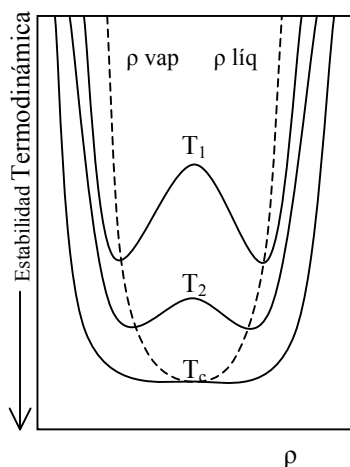


Figura I-6: Las fases estables corresponden a los valores de densidades de los mínimos energéticos de G_{total} (la línea punteada une los valores mínimos)[11].

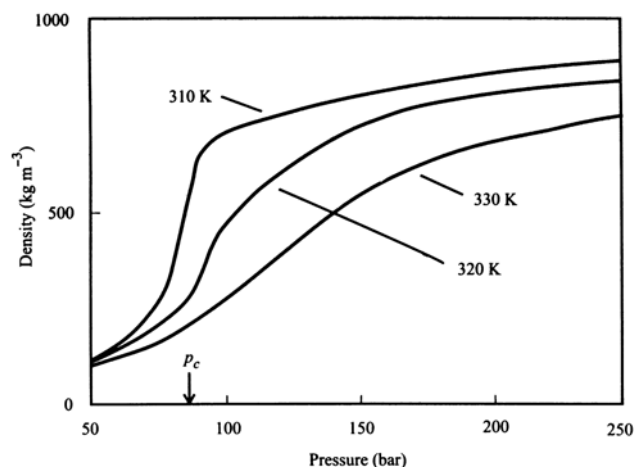


Figura I-7: Variación de la densidad del CO_2 en función de la presión a temperatura constante [9].

En medios compresibles, como los fluidos supercríticos, es posible mediante el control de la densidad, variar la distancia media entre moléculas de soluto y las moléculas vecinas de solvente, logrando de este modo variar la energía potencial de manera significativa. Así se logra controlar la energía de solvatación del soluto, la cual es función de la densidad del medio, pudiendo causar variaciones físicas, o de equilibrio químico o incluso si las especies se encuentran en estado de transición, modificar la velocidad de reacción [9].

Solubilidad

Dentro del análisis del comportamiento de la densidad en la zona crítica, debe puntualizarse el efecto de la misma sobre la solubilidad.

Los estudios a nivel molecular de los últimos años han hecho posible explicar el por qué de *similis similibus solventur* (similar disuelve lo similar), entendiendo los distintos tipos de interacciones moleculares entre el soluto y el solvente.

Es sabido que la solubilidad de un componente en un determinado solvente depende de la densidad del mismo, y que generalmente a temperatura constante dicha solubilidad aumenta con la densidad del solvente.

Así es como, la posibilidad de modificar o “sintonizar” la densidad de los fluidos supercríticos mediante variaciones moderadas en la presión absoluta del sistema, los convierte en una herramienta extremadamente atractiva para distintos procesos químicos [7],[9].

Existen compuestos muy insolubles en los solventes líquidos habituales en condiciones ambientales, que sin embargo se solubilizan en gran medida en fluidos supercríticos; por el contrario otros que son solubles en condiciones ambientales, pueden volverse menos solubles en condiciones supercríticas. Es en el comportamiento *PVT* altamente no-ideal de los fluidos supercríticos, donde radica la capacidad de disolución para los diversos componentes.

Basados en esto, es posible llevar a cabo procesos de extracción y/o separación, según las características y los requerimientos del proceso y las propiedades de los componentes involucrados.

La solubilidad se expresa en términos de fracción molar de soluto en fase supercrítica, y es en general, varios ordenes de magnitud mayor que la predicha por la ley de gases ideales [9]. Queda determinada principalmente por dos factores: la presión de vapor del soluto que depende de la temperatura, y las interacciones intermoleculares (atracción-repulsión) entre las moléculas del soluto con las del solvente, que corresponde al llamado “*efecto solvente*” del fluido, y es función de la densidad.

A presiones bajas y moderadas, la solubilidad de un soluto pesado en fase gaseosa disminuye con el aumento de la presión, debido a la disminución de la presión de vapor del

soluto. Este comportamiento continúa hasta alcanzar un mínimo en la curva a partir del cual ocurre un abrupto incremento en los valores de solubilidad. Este aumento ocurre a presiones apenas por debajo de la presión crítica del solvente y la solubilidad se incrementa uno o dos ordenes de magnitud [7]. El efecto de las fuerzas atractivas entre las moléculas del soluto y el solvente, resulta en una mayor solvatación de las moléculas, consecuencia del incremento en la densidad del solvente por acción de la presión [12].

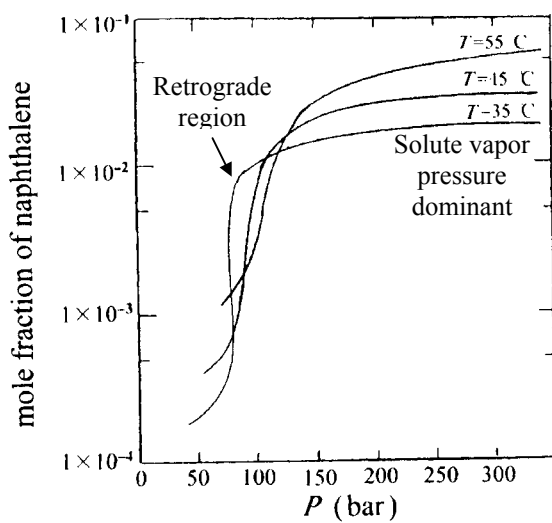


Figura I-8: Dependencia con la presión de la solubilidad de naftaleno en CO₂ supercrítico. Puntos de “Cross-over pressure” [7]

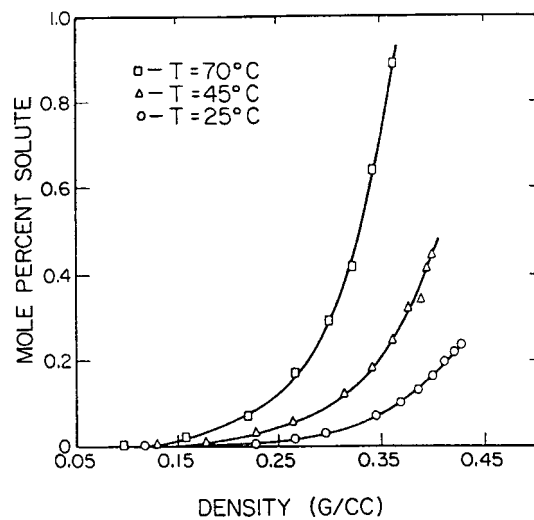


Figura I-9: Dependencia de la solubilidad de fenantreno en etileno supercrítico con la densidad [10].

La densidad a la cual este abrupto aumento de solubilidad se presenta, no necesariamente coincide con la densidad crítica del solvente, sino que puede darse a valores menores, y corresponde al llamado régimen gaseoso atractivo [11]; en dicha situación predominan los efectos atractivos y las moléculas no sufren exclusión debido a que aun existe mucho espacio libre entre ellas.

Luego de ese salto, la solubilidad puede mantenerse aproximadamente constante o bien alcanzar un máximo y luego disminuir debido a que en este punto las fuerzas repulsivas entre moléculas comienzan a ser de importancia [13].

En la Figura I-8, pueden observarse además puntos de intersección o “*cross-over pressure*”¹, entre diferentes isothermas, que pone de manifiesto la dependencia de la solubilidad con la temperatura; este comportamiento es un poco más complejo que el generado por la presión. La región por debajo de la *cross-over pressure* se conoce como región retrógrada [7], donde la solubilidad disminuye con el aumento de la temperatura; este comportamiento no es inusual y es resultado del efecto de la temperatura sobre la densidad y la presión de vapor del soluto cerca del punto crítico. La densidad del fluido cae marcadamente con el aumento de la temperatura como se observa en la Figura I-9, disminuyendo entonces el efecto de solvatación, dicha caída es lo suficientemente fuerte como para contrarrestar cualquier aumento en la presión de vapor del soluto (por el incremento en la temperatura), lo cual generaría normalmente un aumento en la solubilidad.

Por encima de la “*cross-over pressure*” la disminución en la densidad del fluido por acción de la temperatura es menos sensible y la solubilidad se incrementa con la temperatura,

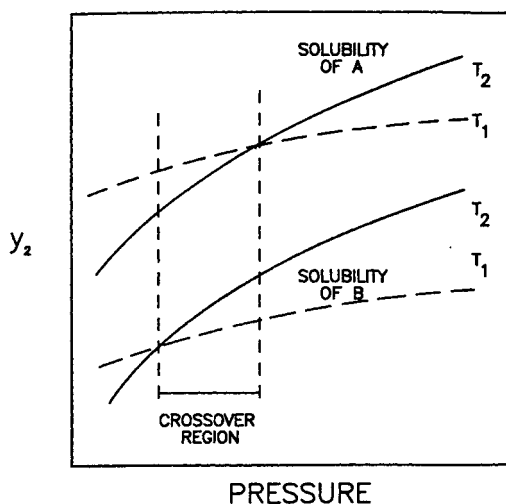


Figura I-10: Comportamiento típico de la solubilidad de dos componente que exhiben “*cross-over region*” para procesos de separación.

debido a que la presión de vapor aumenta de manera aproximadamente exponencial con la temperatura absoluta, revirtiendo la situación planteada anteriormente [9]. Este fenómeno es utilizado en procesos de separación, donde existe una “*cross-over region*” [10]; la Figura I-10 muestra cómo si se analizan simultáneamente dos diferentes solutos puede existir una situación en la cual, con el aumento de la presión, uno de los componentes disminuye su solubilidad con el

¹ *cross-over pressure*: presión a la cual dos isothermas se cruzan en gráficos y_2 vs. P

incremento de la temperatura mientras que la solubilidad del otro aumenta.

Una herramienta importante al momento de comparar el poder solvente de diferentes componentes en su región crítica, independizándose de los efectos de la temperatura y presión sobre la presión de vapor del soluto, es mediante el factor de enriquecimiento E .

E es un parámetro que determina cuantas veces mayor es la solubilidad de un soluto en el fluido supercrítico respecto al gas ideal a la misma temperatura. Se define como la solubilidad real (en medio supercrítico), sobre la predicha para el soluto bajo consideraciones de comportamiento de gas ideal, $E = \frac{yP}{P^{sat}}$; (téngase en cuenta que la presión de saturación P^{sat} debe ser corregida mediante el factor de Poynting [14]). Este parámetro permite comparar la solubilidad entre componentes de diferente presión de vapor y los valores se encuentran entre 10^3 y 10^6 , habiéndose reportado incluso valores de 10^{12} [10]. El factor de enriquecimiento es poco sensible a la estructura del soluto, pero muy dependiente de la polaridad y densidad del solvente.

Generalmente se encuentra una función lineal entre el logaritmo de E y la densidad del fluido supercrítico en la región cercana al punto crítico del solvente [15]; aunque se presenta cierto apartamiento de dicha linealidad cuando existen interacciones de tipo dipolar o puente hidrógeno, como se observa en la Figura I-11 .

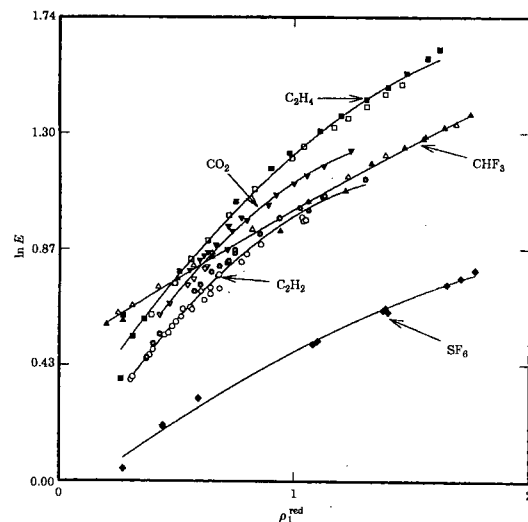


Figura I-11: Dependencia lineal del logaritmo E para el CHI_3 , con la densidad reducida de diferentes solventes. [16].

La solubilidad indica la *performance* o desempeño de un fluido supercrítico como solvente; y aunque los valores de solubilidad de un componente en un fluido supercrítico, no necesariamente es la misma que éste presenta en una mezcla multicomponente, la información de sistemas binarios es sin embargo, muy útil para estimar la selectividad del fluido supercrítico para un soluto en particular [12]. Son los grupos funcionales presentes en las estructuras de las moléculas quienes determinan las interacciones intermoleculares entre soluto-solvente, y como resultado puede obtenerse una solubilidad selectiva de los fluidos supercríticos.

De esta manera los fluidos supercríticos pueden entonces ser utilizados para procesos de extracción mediante la separación selectiva de componentes, para solubilizar subproductos indeseables que obstruyen los poros del catalizador en medios reactivos, etc.

Co-solvente o Entrainer

La solubilidad de componentes orgánicos de alto peso molecular puede ser aumentada en gran medida mediante el agregado de *modificadores*, *co-solventes* o *entrainers* al fluido supercrítico. La solubilidad aumenta especialmente a bajas temperaturas (50 a 75°C) y algunos de ellos también mejoran el coeficiente de partición en procesos de separación [17]. Estas sustancias son utilizadas para cambiar el

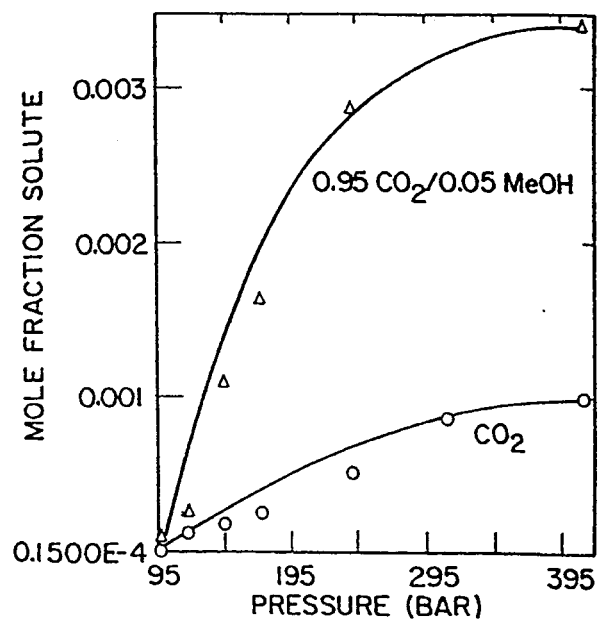


Figura I-12: Aumento de la solubilidad de la acridina a 50°C en CO₂ cuando se agrega un 5% de metanol como co-solvente.

carácter solvente al fluido, impartándole al mismo mayor o menor polaridad, aromaticidad, quiralidad y la habilidad de formar compuestos complejos organometálicos [18]. Estos co-solventes son el medio por el cual se puede hacer uso de un componente en particular en circunstancias donde no sería apropiado [9]. Suelen ser componentes de volatilidad intermedia entre el solvente y el soluto y se agrega en cantidades pequeñas, de 1 a 5%, de manera de no modificar significativamente las propiedades críticas o la densidad de la mezcla solvente. El uso de estos modificadores mejora la selectividad, manteniendo la sensibilidad de la solubilidad a pequeños cambios en presión y temperatura [10].

Volumen Molar Parcial

Para mezclas en las cuales el soluto se encuentra en concentraciones diluidas y el solvente o la mezcla cerca de sus condiciones críticas (la zona de mayor compresibilidad), el volumen molar parcial del soluto exhibe grandes variaciones y dispersión de valores (Figura I-13). Hay autores que sostienen que este fenómeno se debe a fluctuaciones de origen entrópico [19]; se relaciona con la tendencia de las moléculas de solvente de aglomerarse alrededor de moléculas de soluto mediante interacciones moleculares soluto-solvente, fenómeno conocido como clustering (agrupación molecular) [10] generando un ordenamiento preferencial alrededor de las moléculas de soluto. Otra interpretación de este comportamiento anómalo, es que el soluto genera una diferente condición crítica para el fluido, lo que afecta drásticamente el comportamiento *PVT* del sistema.

Los volúmenes molares parciales presentan grandes valores negativos, cuando las fuerzas de interacción molecular son del tipo atractivo, lo contrario ocurre si son del tipo repulsivo [21].

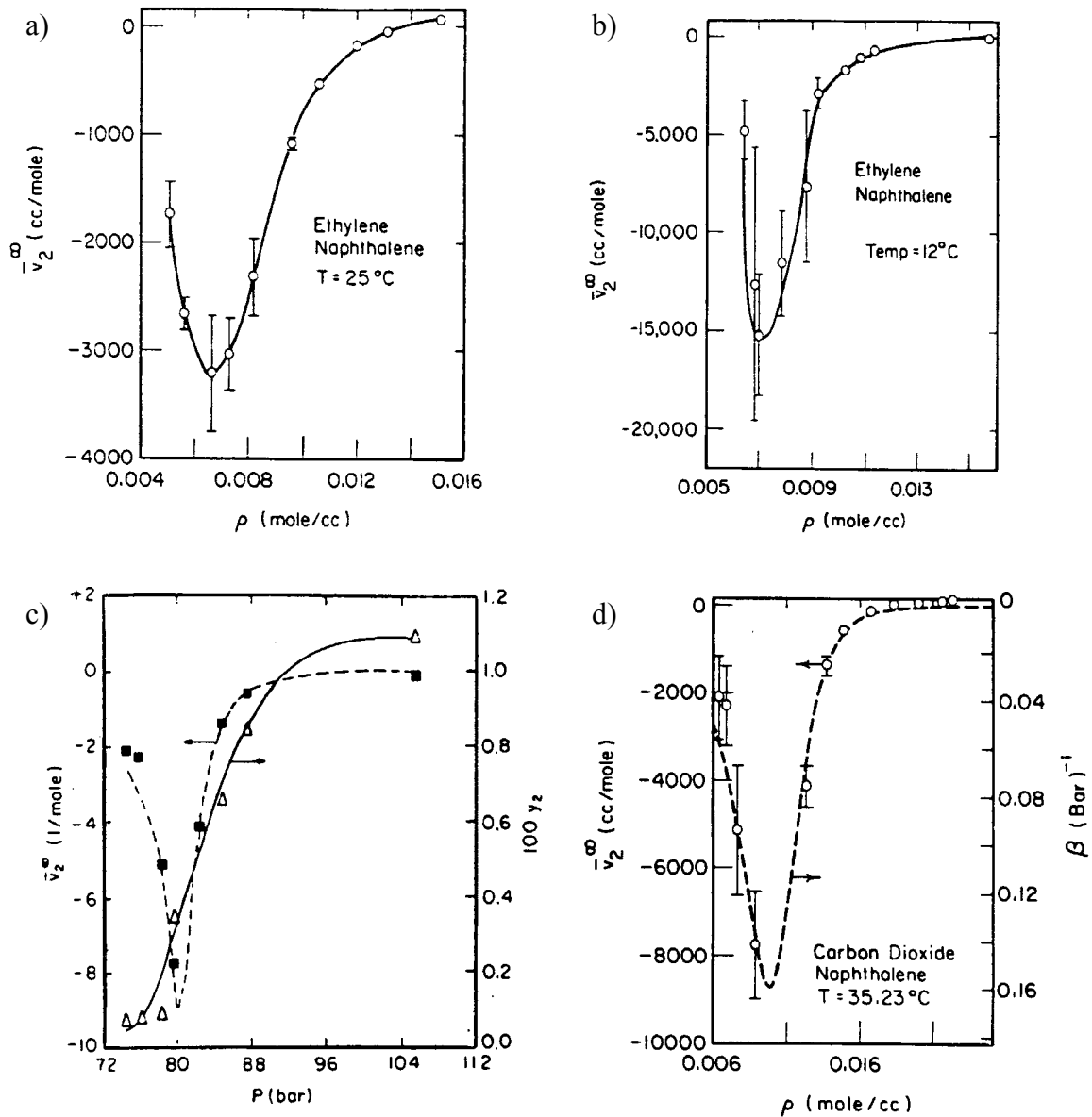


Figura I-13: Volumen molar parcial a dilución infinita del soluto (naftaleno) en solventes supercríticos (etileno, dióxido de carbono) [20].

En la Figura I-13 se representan algunos resultados típicos que ejemplifican este comportamiento. Para el sistema naftaleno-etileno, el volumen molar parcial a dilución infinita \bar{v}_2^∞ presenta valores pequeños y positivos lejos del punto crítico (≈ 200 bar), sin embargo se hace negativo en la zona cercana a la crítica como se observa en la Figura I-13.a, y este efecto se hace aun mayor a medida que nos acercamos a las condiciones críticas del

etileno (Figura I-13.b). Se interpreta que por cada mol de naftaleno agregado a una gran cantidad de etileno bajo esas condiciones, el volumen del sistema disminuye 15dm^3 . Este mínimo alcanzado por el volumen molar parcial, corresponde a la mayor velocidad de aumento en la solubilidad del soluto, como se muestra en la Figura I-13.c, para el sistema naftaleno-dióxido de carbono. Como se mencionara anteriormente este efecto se produce en la zona de mayor compresibilidad del solvente. Si se representa conjuntamente la compresibilidad isotérmica ($\beta = -(\partial V/\partial p)_T/V$), en la de la Figura I-13.d, es posible observar la correspondencia casi exacta que presentan dichas curvas [20].

Calor Específico

Para un fluido supercrítico un cambio de temperatura en el sistema, representa un cambio en su energía y se traduce en modificaciones de su calor específico C_p

En gases C_p disminuye con la temperatura y a temperatura constante aumenta con la presión; para los líquidos aumenta a presión constante a medida que la temperatura es más cercana a la temperatura de ebullición y dicho aumento es más pronunciado mientras más cerca se encuentra la temperatura de ebullición del punto crítico. Existe una gran

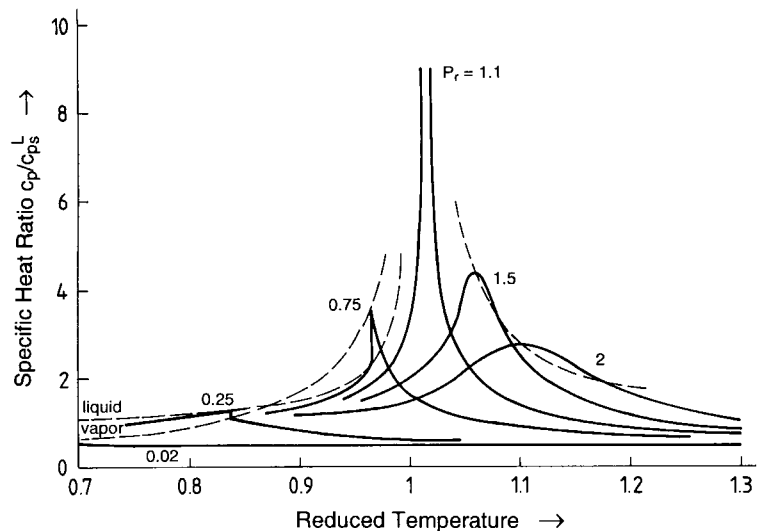


Figura I-14: Calor específico reducido del agua a presión constante en la región crítica. Los valores reducidos se obtienen con el c_p del líquido en ebullición a 1 bar (para el estado líquido) y con el c_p de gases ideales para el estado gaseoso.

desviación de esta propiedad, en las cercanías del punto crítico y dicho comportamiento se observa en la Figura I-14. Se representa el calor específico reducido respecto a gases ideales para los gases y al líquido bajo condiciones de ebullición a 1 bar de presión para el estado líquido [6]. Entre las curvas de gas saturado y líquido en ebullición una discontinuidad ocurre, y es mas pronunciada a medida que nos acercamos a las condiciones críticas de la substancia. Se puede decir que en el punto crítico la capacidad calorífica es infinita; esto es, $c_p \rightarrow \infty$ en la región cercana a la crítica. Lógicamente no es posible determinar esto de manera experimental. A presiones mayores a la presión crítica ($Pr > 1$), c_p pasa por un máximo que se hace mas plano y se traslada en la dirección del aumento de temperatura.

1.2.2. Propiedades de Transporte

Viscosidad

La viscosidad es un parámetro de importancia en las diferentes operaciones unitarias (ya que influye en la caída de presión en equipos) y en el transporte de materia. La influencia de la presión sobre la viscosidad, puede ser explicada de manera general analizando la Figura I-15.

La viscosidad de un fluido en condiciones supercríticas disminuye a presión constante con la temperatura hasta alcanzar un mínimo y luego aumenta con la temperatura. Ese mínimo de viscosidad se mueve a temperaturas mayores con el aumento de la presión. A temperaturas menores al mínimo, el fluido supercrítico se comporta de manera similar a un líquido: la viscosidad disminuye con la temperatura. A temperaturas por sobre ese mínimo, el fluido se comporta, respecto a la viscosidad como un gas, aumentando con la temperatura [6].

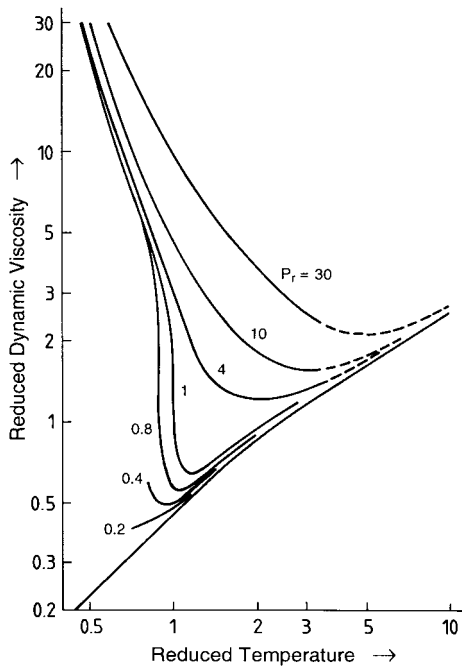


Figura I-15: Comportamiento general de la viscosidad en función de la presión y la temperatura.

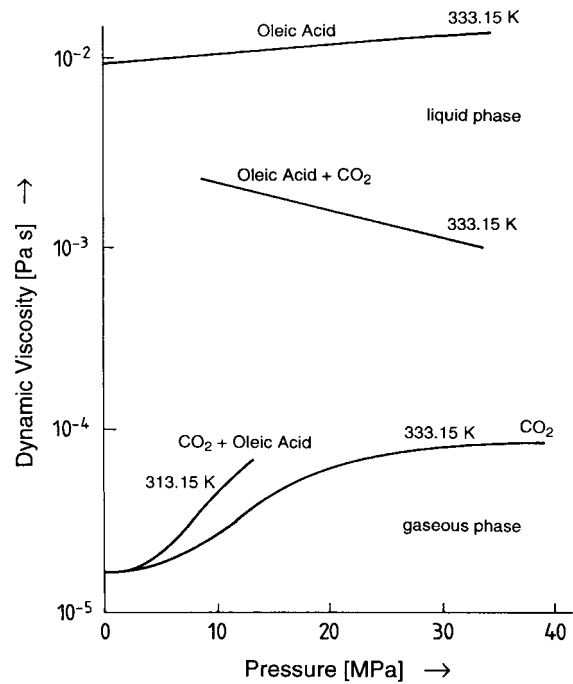


Figura I-16: Variación de la viscosidad de las fases saturadas.

La disolución de un fluido supercrítico en una fase líquida disminuye la viscosidad de la misma, y ésta se hace aún menor con el aumento de la presión, este efecto se corresponde con una mayor cantidad de fluido supercrítico disuelto. También la viscosidad disminuye con el aumento de la temperatura. Dichos efectos son mas marcados mientras menor sea la temperatura del sistema. La disminución de la densidad en la fase líquida podría adoptarse como explicación a este fenómeno, pero es incorrecto; la principal influencia la ejerce el número de moléculas disueltas, dado que la densidad puede incluso llegar a aumentar [6]. La variación de la viscosidad no esta necesariamente atada a la densidad y si al peso molecular medio del sistema.

Por otro lado, la viscosidad de la fase gaseosa, depende de la viscosidad del solvente supercrítico y de la concentración de componentes de baja volatilidad, disueltos en el gas;

pero corresponde básicamente a la viscosidad del solvente supercrítico. La Figura I-16, muestra el comportamiento de la viscosidad de ambas fases en estado puro y las modificaciones sufridas por la disolución del solvente supercrítico en las mismas [6].

Conductividad Térmica

La conductividad térmica se refiere al transporte molecular de energía por la presencia de un gradiente de temperatura y se encuentra vinculada con la viscosidad y la capacidad calorífica.

Con el aumento de la presión, la conductividad térmica de los gases aumenta a temperatura constante, aunque dicha influencia depende del rango de presión en el cual se encuentre el sistema. A bajas presiones (hasta 10 bar) la conductividad aumenta 1% por cada bar de presión aumentada, pero este efecto es generalmente ignorado.

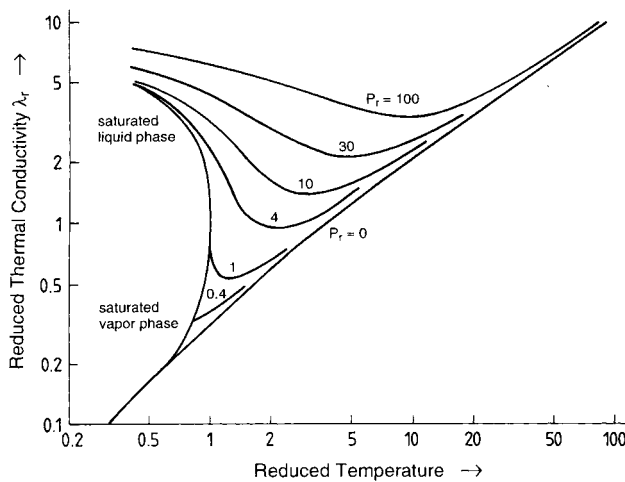


Figura I-17: Conductividad térmica reducida para gases diatómicos.

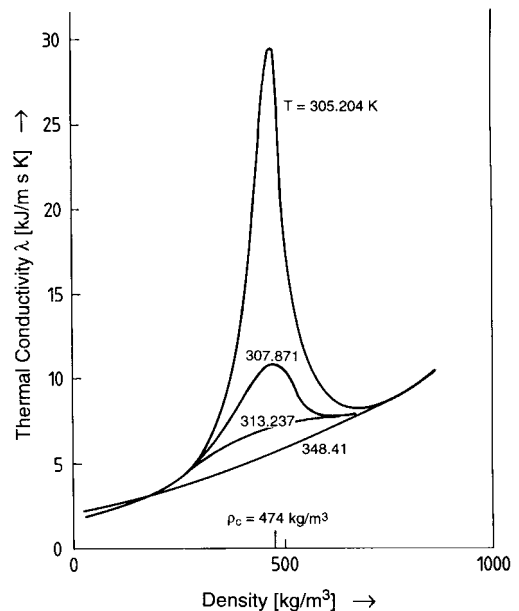


Figura I-18: Conductividad térmica del CO₂ en las cercanías del punto crítico.

En condiciones supercríticas, la conductividad térmica disminuye con el aumento de la temperatura, pasando por un mínimo y luego aumenta con la temperatura, como se observa

en la Figura I-17. Además de las variaciones habituales con presión y temperatura, la conductividad térmica muestra grandes desviaciones en la región del punto crítico [22]. En la Figura I-18, se muestra como ejemplo las desviaciones para el CO₂. Dichas desviaciones son comúnmente explicadas por transiciones en la estructura molecular o por transporte convectivo a través de clusters. La conductividad térmica de los líquidos tiene una tendencia creciente con la densidad, pero no presenta una marcada influencia con la presión.

Difusividad

La difusividad de fluidos densos se encuentra relacionada con su propia viscosidad de manera inversa y en esto se asemeja más al comportamiento de los líquidos, como se deduce de la relación de Stokes-Einstein. Como puede apreciarse en la Figura I-19. Para mezclas, el coeficiente de difusión (o difusividad), es el factor de proporcionalidad entre el gradiente de concentración y el flujo de masa; junto con la viscosidad determina las propiedades de transporte que rigen la velocidad del transporte de masa en un sistema.

La difusividad de un soluto diluido en un fluido supercrítico algo alejado de su punto crítico es generalmente un orden de magnitud superior a la observada en solventes líquidos a la misma temperatura, aunque sensiblemente menor al valor correspondiente del estado gaseoso a baja presión [6].

La difusividad de especies a través de la fase supercrítica ocurrirá a mayor velocidad que la obtenida para solventes líquidos, y los sólidos se disolverán más rápidamente. Algunas reacciones rápidas son controladas por la velocidad de difusión de los reactivos hacia la superficie del catalizador, no sólo en el seno del fluido sino también a través de los microporos de la estructura sólida [1]. De esta manera, la velocidad de reacción puede ser incrementada, y en el caso de procesos continuos, el tiempo de residencia en el reactor puede

ser disminuido, posibilitando el uso de reactores de menor tamaño para obtener la misma producción. La reducción en el tamaño del reactor puede compensar el costo de utilizar reactores diseñados para altas presiones.

El coeficiente de difusividad varía con la presión y temperatura, y es fuertemente influenciado por la densidad y la viscosidad. Estos últimos aumentan con la presión, con la correspondiente disminución del coeficiente de difusividad. Como se observa en la Figura I-19. Este efecto es menos pronunciado a altas presiones ya que la densidad se vuelve menos sensible a la presión. Y a presión constante, la difusividad aumenta con la temperatura [6],[9],[23],[24].

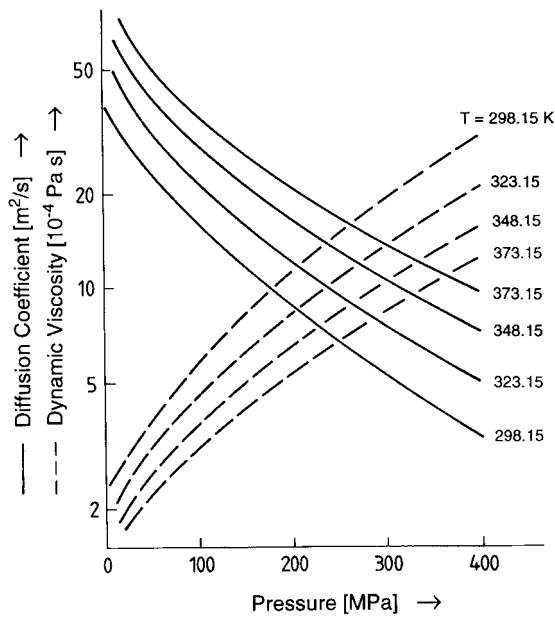


Figura I-19: Coeficiente de difusión y viscosidad del tetrametil silano en función de la presión.

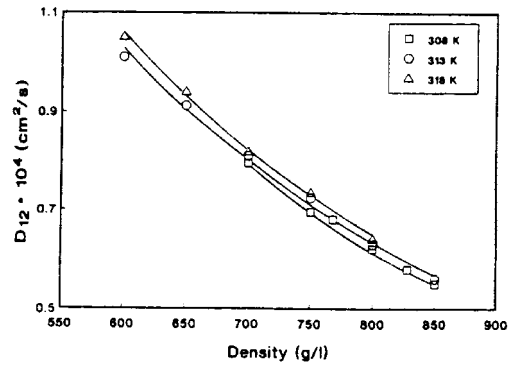


Figura I-20: Coeficiente de difusión binario del ácido esteárico etil ester en función de la densidad de CO₂.

Como se observa en la Figura I-20 para soluciones diluidas el coeficiente de difusión de un soluto en fluidos supercríticos tiene una relación inversa con la densidad [23].

1.3. Equilibrio de Fases

Para el desarrollo de esta tesis, se requiere de una completa revisión del equilibrio de fases que presentan los sistemas binarios y ternarios; sentando así las bases para el análisis del comportamiento que presentan los sistemas sometidos a procesos de hidrogenación, caracterizados principalmente por la gran asimetría de los componentes involucrados.

Para capitalizar las características distintivas que poseen los fluidos supercríticos anteriormente señaladas y la posibilidad de usar éstos como solventes o como medio de reacción, es necesario estar familiarizado con el equilibrio entre fases que presentan los componentes que participan de la reacción. Es pre-requisito al momento de analizar un determinado sistema conocer el tipo de comportamiento que este tendrá a altas presiones y el número de fases presentes o posibles.

La influencia de la presión y la temperatura en sistemas multifásicos es compleja. Para reacciones catalíticas dicho estado multifásico de la mezcla reactiva suele ser indeseable y puede ser evitado mediante manipulación de las variables operativas. La identificación de los escenarios de equilibrios entre las fases presentes (una, dos o más fases), sus límites y su dependencia con la temperatura, presión y composición del sistema (espacio p - T - x) es un tema de gran interés.

El problema se presenta de manera más compleja aún, considerando que el punto crítico de la mezcla y los equilibrios entre fases son función de la composición del sistema, la que cambia con el avance de la reacción. Este punto crítico varía con el tiempo (en un reactor tipo batch) o con la ubicación (en un reactor continuo de lecho fijo).

La disponibilidad de información experimental en cuanto al comportamiento crítico de mezclas reactivas es muy escasa o se encuentra restringida a sólo algunas mezclas binarias o

ternarias en un estrecho rango de composiciones. Por otro lado, y a pesar de los avances en esta área, existe aún una limitada capacidad predictiva de los modelos termodinámicos para cálculo de equilibrio entre fases a altas presiones. Incluso aquellos que presentan una buena performance requieren de datos experimentales para fijar los parámetros del modelo, corroborar dichas predicciones y establecer la precisión de los mismos.

Muchas de las características de los diagramas de fases para multicomponentes son similares a aquellas encontradas para diagramas de mezclas binarias; es por ello que el entendimiento de estos casos simplificados hace posible la generalización de los principios del equilibrio entre fases, para casos de mas de dos componentes.

En el espacio tridimensional p - T - x como el de la Figura I-21 a se representa el comportamiento de un sistema binario completamente miscible [6]. En los extremos de composición (esto es $x=0$; $x=1$), las curvas de vapor de los componentes separan la zona de estado líquido con la del vapor. Dichas curvas terminan en el punto crítico de las sustancias (K_a y K_b). La línea que une los puntos críticos de las sustancias puras y en su trayectoria conecta todos los puntos críticos de las mezclas binarias para cada composición determina el *locus critico*. Esta curva a su vez limita la región de equilibrio bifásico líquido-vapor.

Mediante cortes a T o p constantes, se obtienen isotermas sobre el plano p - x o isobaras sobre el plano T - x , como se observa en la Figura I-21 b y c respectivamente. En dichos gráficos las *tie lines* (líneas de unión) establecen la composición de las fases que coexisten en equilibrio bajo esas condiciones [6]. En la Figuras I-21 a y b, las condiciones se encuentran por debajo de las críticas del componente B y por encima de las del componente A, en consecuencia la envolvente de fases, que encierra el equilibrio líquido-vapor, no alcanza a interceptar el extremo de composición $x_A=1$, las curvas de *puntos de rocío* (condiciones bajo las cuales aparece la primera gota de líquido en equilibrio con gas) y la curva de *puntos de*

burbuja (condiciones bajo las cuales aparece la primera burbuja de gas en equilibrio con el líquido), convergen en el punto crítico de la mezcla donde las propiedades de ambas fases se hacen iguales.

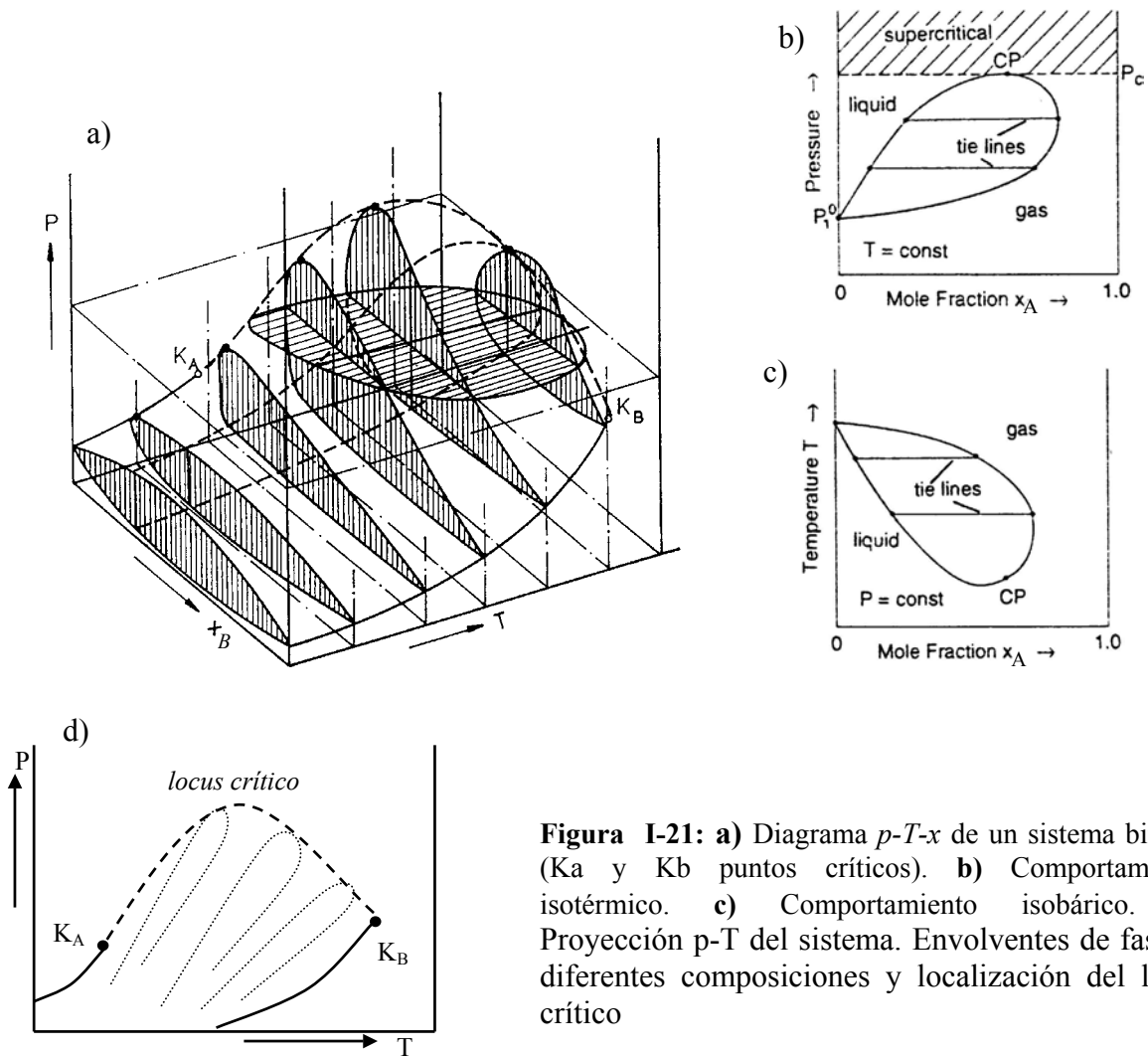


Figura I-21: a) Diagrama p - T - x de un sistema binario (K_A y K_B puntos críticos). b) Comportamiento isotérmico. c) Comportamiento isobárico. d) Proyección p - T del sistema. Envolventes de fases a diferentes composiciones y localización del locus crítico

En la Figura I-21 d, la proyección p - T del sistema muestra diferentes envolventes de fases a composición fija y la localización del locus críticos, típico de sistemas binarios completamente miscibles.

La forma que presenta el locus crítico para las mezclas puede ser muy variada, dependiendo de la naturaleza de los componentes involucrados. La pendiente inicial del locus crítico puede ser analizada mediante el parámetro de Krichevskii, el cual corresponde al cambio de presión respecto a la fracción molar bajo esas condiciones, $(\partial P/\partial x)_{V,T}$ y es indicativo de las interacciones soluto-solvente a dilución infinita [25]. Si el solvente se encuentra en su punto crítico se producirá un cambio en la presión del sistema si un pequeño número de moléculas de solvente son intercambiadas por moléculas de soluto. Así se observa en la Figura I-22, como para el caso del sistema agua-amoniaco, el locus crítico en el

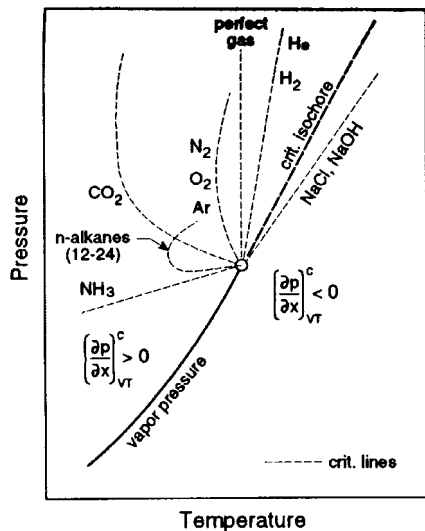


Figura I-22: Formas de las líneas críticas a partir del punto crítico del agua [25].

diagrama $p-T$ presenta pendiente negativa ya que ambos parámetros, presión y temperatura disminuyen al agregar amoníaco al agua; en cambio para el caso del NaCl se produce un gran aumento en ambos parámetros.

El agregado de un gas permanente generaría una línea vertical, el agregado de gases como He e H_2 se aproxima a esta situación, con una pequeña pendiente positiva y parámetro de Krichevskii positivo también.

Las transiciones de fases alrededor del punto crítico de la mezcla son complejas y pueden mostrar comportamiento inusual, como la condensación de la fase gaseosa por aumento de la temperatura (o disminución de presión) o por el contrario, la evaporación del líquido por disminución de la temperatura (o aumento de presión). Esto es debido a que no necesariamente el punto crítico coincide con las condiciones de máxima presión y temperatura donde dos fases pueden coexistir. Dichos fenómenos son claramente entendidos

analizando la Figura I-23. Si las condiciones del sistema son modificadas por ejemplo isotérmicamente desde el punto A hacia B, la reducción de la presión en cierta región (esto es desde d hacia m) produce una condensación del líquido: *Condensación Retrógrada*. Este fenómeno también se produce al disminuir la temperatura isobáricamente a lo largo de la línea DE. Por otro lado una *Evaporación Retrógrada* puede ocurrir si el cambio de condiciones se invierte (esto es, mediante aumento de presión o disminución de la temperatura [6]. Una explicación mas detallada de estos fenómenos se encuentra en Wichterle, I. 1977 [26].

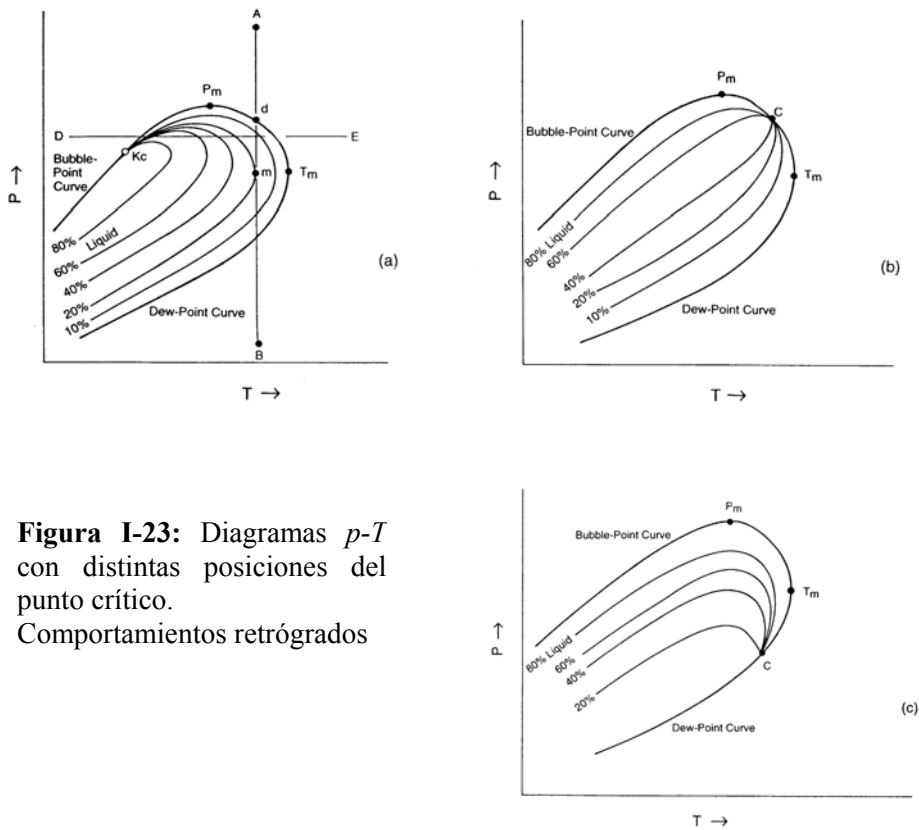


Figura I-23: Diagramas p - T con distintas posiciones del punto crítico. Comportamientos retrógrados

A medida que los componentes de la mezcla binaria difieren en sus propiedades físicas y químicas, el comportamiento del equilibrio de fases puede presentar escenarios más complejos como inmiscibilidad del tipo líquido-líquido, generalmente cerca del punto crítico del componente de mayor volatilidad. Este tipo de inmiscibilidad también suele llamarse gas-

gas cuando las condiciones de presión y temperatura son mas elevadas, superando los valores críticos de ambos compuestos [27].

La Regla de las Fases de Gibbs, establece los grados de libertad que presenta determinado sistema y resulta instructiva al momento de considerar las características geométricas impuestas en los diagramas de fases:

$$F = C - N + 2 - \phi \quad (I-2)$$

donde F son los grados de libertad del sistema, C el número de componentes, N el número de fases presentes, y Φ el número de restricciones adicionales que se le pueden asignar al sistema (azeotropía, puntos críticos, etc.). Esta simple ecuación proporciona el número de variables independientes intensivas que deben ser fijadas para definir completamente al sistema.

Tabla I-3: Características geométricas en el plano pT , establecidas por la regla de las fases

Número de Fases en Equilibrio			Grados de Libertad	Características Geométricas en Diagrama P-T
Un Componente	Dos Componentes	Tres Componentes		
3	4	5	0	Punto
2	3	4	1	Línea
1	2	3	2	Superficie
	1	2	3	Volumen

No se considerarán en este análisis las posibles fases sólidas y los equilibrios de tipo sólido-líquido o sólido-vapor que se formen en los sistemas por estar fuera del ámbito de interés de esta tesis.

1.3.1. Equilibrio de Fases para sistemas binarios:

Con el propósito de describir el efecto de los fluidos supercríticos sobre el equilibrio entre fases de mezclas reactivas, es necesario hacer una breve reseña sobre el trabajo de Scott &

van Konynenburg (1970) [28], donde se clasifican los sistemas binarios en seis diferentes tipos básicos según su comportamiento p - T - x , (Figura I-24) básicamente en función de la forma que presenta su *locus crítico*. La ocurrencia de azeótropos introduce una subdivisión en los seis diferentes tipos, pero no será tratado. La representación gráfica en el espacio p - T resulta la más sencilla, dado que se reducen geoméricamente las regiones, ya que las fases en equilibrio están sometidas a la misma presión y temperatura, como queda descrito en la Tabla I-3.

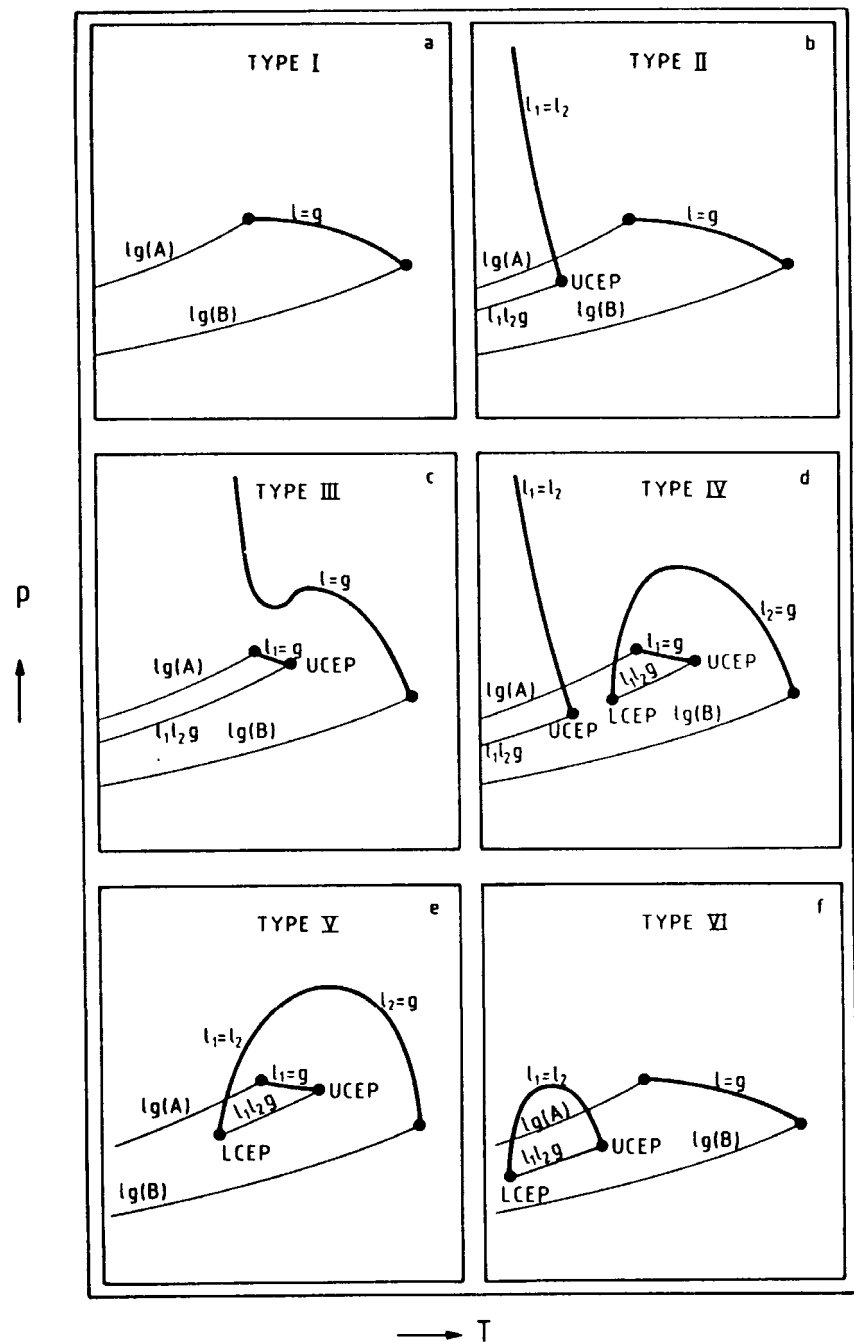


Figura I-24: Clasificación de sistemas binarios según Scott & Van Konynenburg (1970)

La dependencia de regiones bifásicas (L_1L_2) o incluso trifásicas (del tipo líquido-líquido-vapor, L_1L_2V) respecto a la temperatura, se puede sumarizar en la Tabla I-4, donde se establece que tipo de fenómeno ocurre al modificar las condiciones del sistema

Tabla I-4:

Abreviación	Transición	Descripción
LCST	Lower critical solution temperature	(a) Temperatura a la cual dos líquidos convergen críticamente en una única fase líquida por una disminución isobárica en la temperatura del sistema. (b) Temperatura a la cual la transición descrita en (a) ocurre en presencia de una fase vapor
UCST	Upper critical solution temperature	Temperatura a la cual dos líquidos convergen críticamente para formar una única fase líquida por aumento de la temperatura.
UCEP	Upper critical end point	(a) Condición de presión y temperatura en la cual ocurre la intersección de la curva UCST y la curva de equilibrio trifásico líquido-líquido-vapor, donde dos líquidos convergen en una sola fase líquida en presencia de otra fase no crítica vapor, por un aumento en la temperatura. (b) UCEP también corresponde a la intersección de la línea de equilibrio LLV con el locus crítico de la mezcla que parte del componente más volátil, donde un líquido y el gas convergen críticamente en una sola fase fluida en presencia de una fase líquida no crítica por un aumento en la temperatura.
LCEP	Lower critical end point	Desaparición de una fase líquida del equilibrio líquido-líquido-vapor por una disminución de temperatura

Clasificación de los Sistemas Binarios [28]-[34]

Tipo I

Corresponde al comportamiento más sencillo que pueden presentar los sistemas binarios. Su característica es la presencia de un *critical locus* continuo y único, y no presenta inmiscibilidad líquido-líquido. La curva crítica de equilibrio líquido-vapor L=V es continua desde el punto crítico del componente 1 al punto crítico del componente 2. La Figura I-25 muestra la proyección sobre el plano p-T y simultáneamente la representación gráfica T-x, siendo x la composición del componente menos volátil, en cada punto del locus crítico (convención que se adoptará para todos los gráficos de esta sección). Este tipo de comportamiento es encontrado cuando los componentes de la mezcla son similares en cuanto a diámetro molecular o tamaño, poseen fuerzas de interacción del mismo tipo o presentan propiedades críticas de magnitud comparable. Ejemplos de este tipo se encuentran en sistemas de series homólogas, como parafinas lineales, dentro de ciertos valores de diferencia en tamaño molecular; por ejemplo, los alcanos presentan comportamiento *Tipo I* con metano hasta carbono número 5, con etano hasta carbono número 17 y con propano hasta carbono número 29 [35].

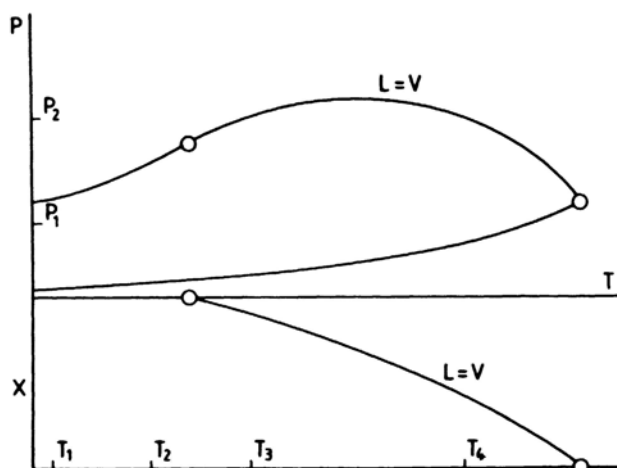


Figura I-25: *Tipo I*, proyección simultánea p-T y T-x, donde se observa cualitativamente el comportamiento de la mezcla según la composición.

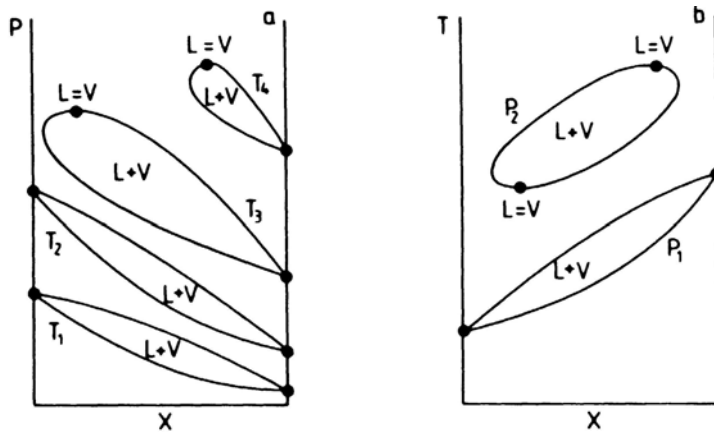


Figura I-26: Tipo I

- a) Proyecciones $p-x$ a temperatura constante.
- b) Proyecciones $T-x$, a presiones constantes.

En la Figura I-26, se muestran proyecciones $p-x$ y $T-x$; a partir del análisis de información de este tipo pueden construirse los diagramas $p-T$. En la Figura I-26.a, las T_1 y T_2 son menores a las temperaturas críticas de ambos componentes, y la envolvente de fase interseca las composiciones extremas ($x=0$ y $x=1$) en la presión de vapor del componente puro respectivo a dicha temperatura. A T_3 y T_4 , la temperatura es mayor a la crítica del componente más volátil, la envolvente de fases no alcanza el eje de presión ($x=0$), ya que el mismo está en estado supercrítico, y no existe el equilibrio líquido-vapor en estas condiciones. A medida que aumenta la temperatura, la composición global de la mezcla se acerca más al componente más pesado puro ($x=1$). También es posible encontrar curvas de *locus crítico* continuo exhibiendo mínimos en presión o temperatura [35].

Tipo II

En este caso la curva de equilibrio líquido-vapor que une todos los puntos críticos de la mezcla binaria es también de carácter continuo. Pero además a determinadas presiones y temperaturas, por debajo de la temperatura crítica del componente más volátil, la fase líquida que está en equilibrio con el vapor se separa en dos fases líquidas de diferentes densidades y

composiciones. Se genera entonces un equilibrio de tres fases líquido-líquido-vapor, representado por la línea L_1L_2V en el diagrama p - T de la Figura I-27. El equilibrio líquido-líquido se encuentra a presiones por encima del equilibrio trifásico y concluye al interceptar su UCST la curva de equilibrio L_1L_2V en el UCEP, donde L_1 y L_2 convergen y se hacen iguales en composición como se observa en la proyección T - x de la Figura I-28. La línea de UCST es de pendiente muy pronunciada, lo que indica que la ubicación de los puntos críticos es poco sensible a cambios en la presión.

La curva de UCST del diagrama mostrado presenta pendiente positiva, pero puede también ser negativa o presentar un mínimo. Sistemas binarios dióxido de carbono y alcanos con $C_6 < C_n < C_{13}$ son ejemplos de mezclas que exhiben este tipo de comportamientos [31].

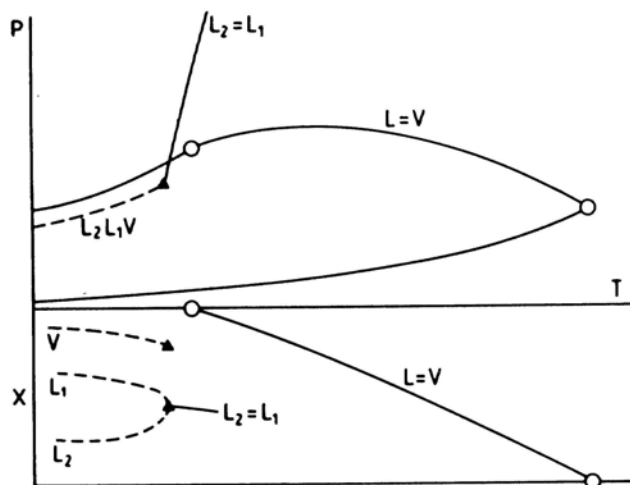


Figura I-27: Tipo II, proyecciones simultáneas p - T y T - x ,

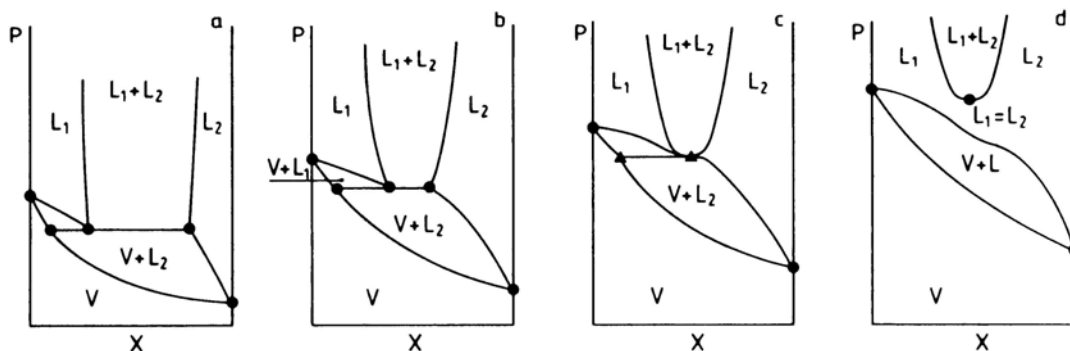
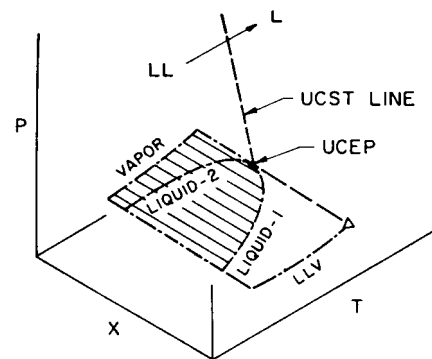


Figura I-28: Tipo II, proyecciones p - x a T =constante. **a, b)** $T < T(L_2=L_1V)$. **c)** $T = T(L_2=L_1V)$. **d)** $T(L_2=L_1V) < T < T(L=V)_{x=0}$.

En la Figura I-28, se muestran cuatro diferentes proyecciones $p-x$ a temperatura constante. A bajas temperaturas se observa el equilibrio L_1L_2V , y en esta situación a bajas presiones se encuentra la región bifásica de VL_2 y a mayores presiones los equilibrios bifásicos VL_1 y L_1L_2 . Al aumentar la temperatura la composición de las dos fases líquidas se asemejan, y al alcanzar la temperatura del UCEP una fase crítica $L_1=L_2$ está en equilibrio con el vapor. Las fases L_1V y L_2V están en equilibrio con la región bifásica L_1L_2 que muestra un punto de inflexión horizontal donde $L_1=L_2$. A mayores temperaturas las fases LV y L_1L_2 se encuentran separadas por una zona homogénea de líquido.

Tipo III

Este tipo de comportamiento presenta el *locus crítico* de la mezcla dividido en dos tramos. Figura I-29. La línea de *locus crítico* de la mezcla que nace en el punto crítico del componente menos volátil no alcanza el punto crítico del otro componentes puro, sino que se dirige hacia menores temperaturas pasando por un mínimo de presión, a temperatura cercana a la crítica del componente menos volátil y luego se dirige hacia la zona de altas presiones; cambiando su carácter de $L_2=V$ a $L_2=L_1$ de manera continua. Esta curva, puede además presentar diferentes formas según los componentes de la mezcla, como se observa en la Figura I-30. El otro tramo de *locus crítico* que nace en el punto crítico del componentes mas volátil, es de carácter $L_1=V$, e intercepta una región trifásico L_1L_2V , presente en el sistema a bajas temperaturas en un UCEP donde L_1 y V se hacen críticos en presencia de L_2 .

Este comportamiento ocurre cuando los componentes difieren mas ampliamente en masa molar y T_c como CO_2 -escualeno, $CO_2 - n-C_{16}H_{34}$ y alcanos-agua a moderadas temperaturas [31].

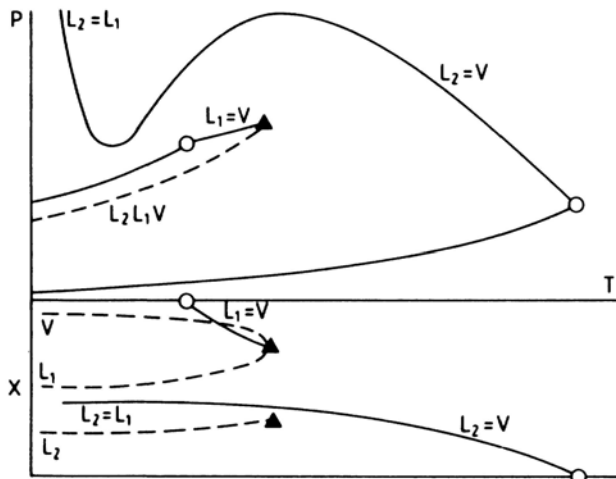


Figura I-29: Tipo III, proyección $p-T$, Locus crítico de transición continua de $L_2=V$ a $L_2=L_1$ pasando por un mínimo de temperatura. Proyección $T-x$, composición de las fases sobre las líneas de equilibrio

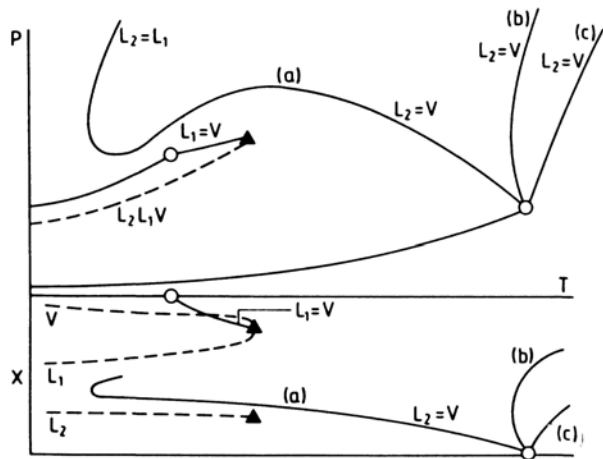


Figura I-30: Tipo III, Diferentes formas que puede tomar el locus crítico de la mezcla, **a)** pasando por un mínimo de presión y temperatura, **b)** con mínimo en temperatura solamente, **c)** con pendiente positiva.

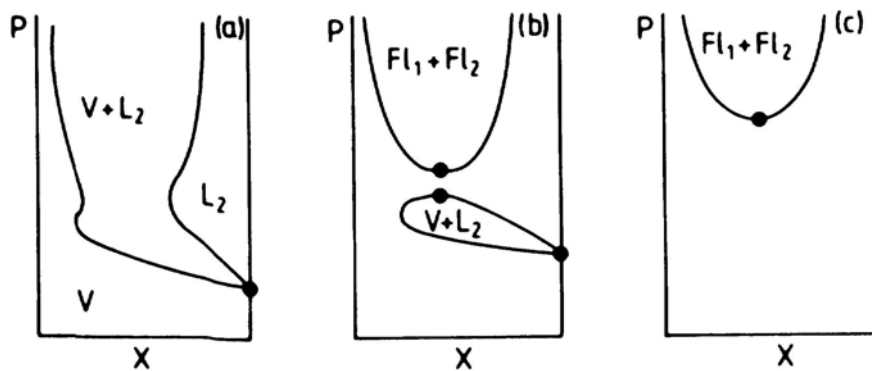


Figura I-31: Tipo III, Comportamiento de isotermas para el caso b) de la Figura I-30, con mínimo en temperatura solamente; **a)** $T(\text{UCEP}) < T_{\min}(L_2=V)$, **b)** $T_{\min}(L_2=V) < T < T(L=V)_{x=1}$, **c)** $T > T(L=V)$

Tipo IV

La característica distintiva de este tipo de comportamientos es la existencia de una región L_1L_2V presente cerca del punto crítico del componente más volátil que se encuentra dividida en dos secciones, lo mismo que el locus crítico de la mezcla. Una manera sencilla de entender este comportamiento es tomar como punto de partida la representación gráfica del *Tipo III*, donde la trayectoria continua del locus crítico que parte del componente menos volátil, se dirige a temperaturas menores pudiendo pasar por un mínimo de presión; Figura I-32. Si las diferencias físicas y/o químicas de los componentes involucrados no son lo suficientemente grandes, aquel mínimo desciende a presiones aun menores hasta un punto en el cual, dicho locus crítico intercepta la región L_1L_2V ; de esta manera tanto la región L_1L_2V , como el locus crítico de la mezcla resultan divididas en dos tramos [6].

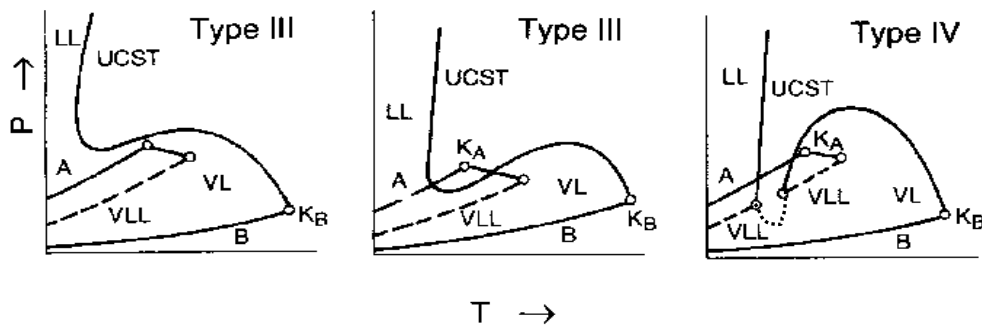


Figura I-32: Evolución gráfica de *Tipo III* a *Tipo IV*

En la Figura I-33 se observa el diagrama $p-T$ y la representación gráfica $T-x$, de un sistema *Tipo IV*. La región L_1L_2V a bajas temperaturas es comparable con la encontrada en los sistemas *Tipo II*, con equilibrio L_1L_2 a presiones mas elevadas y en este caso una UCST de pendiente negativa. A altas temperaturas el locus crítico de la mezcla que comienza en el punto crítico del componente menos volátil intercepta la región L_1L_2V en el llamado LCEP donde $L_1=L_2V$ (las dos fases líquidas se hacen críticas en presencia del vapor), cambiando a lo largo de su trayectoria de carácter $L_2=V$ a $L_1=L_2$ de manera continua. Por otro lado el

segundo tramo del locus crítico de la mezcla que comienza en el punto crítico del componente más liviano es de carácter $L_1=V$ y concluye la región L_1L_2V en el llamado UCEP, donde $L_1=VL_2$ (donde la fase líquida de composición intermedia se hace crítica con el vapor en presencia de la fase líquida restante).

Las proyecciones $p-x$ y $T-x$ correspondientes a bajas temperaturas son similares a las del *Tipo II* mostradas en la Figura I-28, sólo que a altas temperaturas no se encontrará la región L_1L_2 a altas presiones ya que la pendiente de la UCST en este caso es negativa. Las proyecciones $p-x$ correspondientes a altas temperaturas se muestran en la Figura I-34.

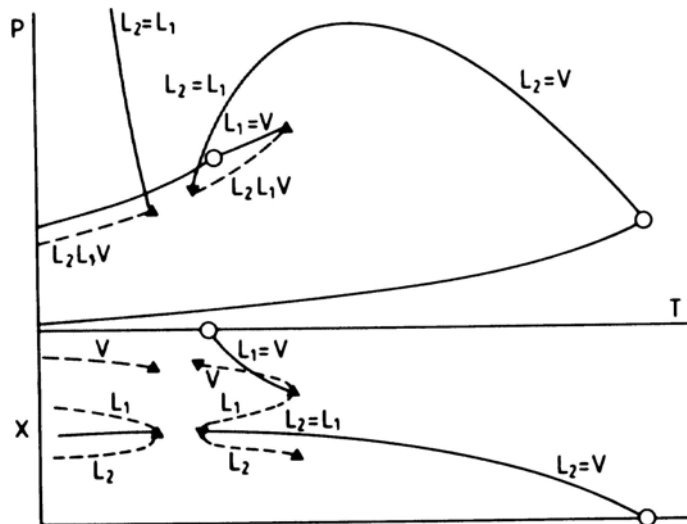


Figura I-33: *Tipo IV*, proyecciones simultáneas $p-T$ y $T-x$,

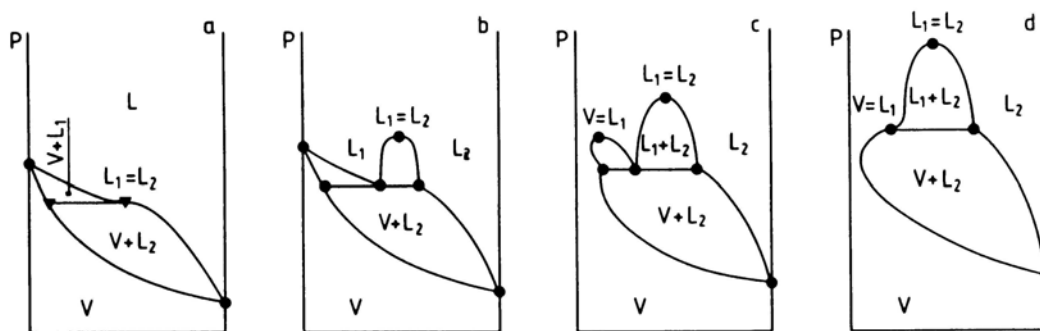


Figura I-34: *Tipo IV*, proyecciones $p-x$ a $T=\text{constante}$. **a)** $T=T(L_2=L_1V)$. **b)** $T(L_2=L_1V) < T < T(L=V)_{x=0}$. **c)** $T(L_2=V)_{x=0} < T < T(L_2L_1=V)$. **d)** $T=T(L_2L_1=V)$.

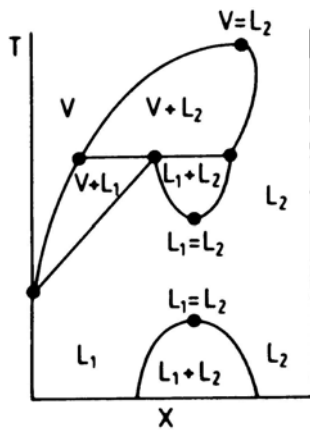


Figura I-35: Tipo IV, proyección $T-x$ a $p=\text{constante}$; para $P(\text{LCEP}) < P < P(\text{L=V})_{x=0}$.

La Figura I-34.b, muestra el comportamiento a temperaturas entre el LCEP y el punto crítico del componente más volátil, si la temperatura es disminuida, las fases líquidas del equilibrio L_1L_2V se asemejan en composición hasta que en el LCEP se hacen críticas, en el punto de inflexión de la curva de puntos de burbuja donde $L_1=L_2$; las fases L_1V y L_2V se convierten en una única región bifásica LV . A mayores temperaturas a la de la Figura I-34.b, la región L_1V se separa del eje de presión ($x=0$) y las composiciones de la fase vapor y la fase líquida de composición intermedia del equilibrio trifásico se asemejan hasta el punto de UCEP donde se hacen críticas, este es el punto de inflexión de la curva de puntos de rocío. En este punto de inflexión concluye el locus crítico que comienza en el componente más volátil.

En la Figura I-35, se muestra además una proyección a $p=\text{cte}$ entre el LCEP y el punto crítico del componente más volátil, donde se observan dos regiones separadas de equilibrio L_1L_2 y tres puntos críticos.

No muchos sistemas Tipo IV se conocen, ya que la región L_1L_2V de bajas temperaturas se encuentra enmascarada por la aparición de fases sólidas.

Para sistemas binarios de componentes de la misma familia, el Tipo IV se encuentra cuando la diferencia en tamaño entre los componentes alcanza determinado valor. En este

caso la aparición de la región de tres fases es un fenómeno entrópico, debido a que las interacciones entálpicas entre dos componentes de la misma familia son prácticamente indistinguibles de aquellas entre dos componentes iguales. Para mezclas binarias propano-alcanos, la región LLV esta presente cerca del punto crítico del propano, cuando la relación entre átomos de carbono entre propano y el segundo componente excede 13.5 [30]

Este comportamiento es también encontrado cuando los sistemas difieren substancialmente en sus propiedades críticas o cuando la diferencia en el potencial intermolecular es grande, en cuyo caso es un fenómeno entálpico. Sistemas etileno-n-propanol y etileno-o-diclorobenceno [30] y CO₂-tridecano [36] presentan este comportamiento

Tipo V

Se encuentran dentro de esta clasificación, componentes con grandes diferencias en tamaño, como parafinas de alto peso molecular, grasas o aceites, con alcanos livianos como el propano.

Este sistema es muy similar al *Tipo IV*, explicado anteriormente, pero la región de inmiscibilidad líquido-líquido ya no existe debajo del LCEP, usualmente por la aparición de fase sólida que oculta el UCEP de bajas temperaturas. El comportamiento es igual a la región de alta temperatura encontrado para el *Tipo IV*, como se observa en la Figura I-36 y las proyecciones a altas temperaturas, referidas a este sistema, coinciden con las de las Figuras I-34 y 35.

La región de tres fases L₁L₂V se halla cerca del punto crítico del componente más liviano, y su forma y longitud dependen de la concentración de los componentes.

Comportamiento del *Tipo I* es encontrado para sistemas como parafinas-propano hasta $C_n=29$. A partir de $C_n=30$ la región L_1L_2V característica del *Tipo V* según esta clasificación esta presente hasta $C_n=50$ [37]. Con el incremento del peso molecular en esta serie, los valores de temperatura y presión de los puntos críticos finales (UCEP y LCEP) disminuyen; por otro lado, la diferencia en temperatura que presentan los mismos se incrementa, y la región de tres fases es mayor. Este comportamiento, también lo presentan mezclas binarias triglicéridos-propano o sistemas seudo binarios de aceites con propano y etano [38]-[41].

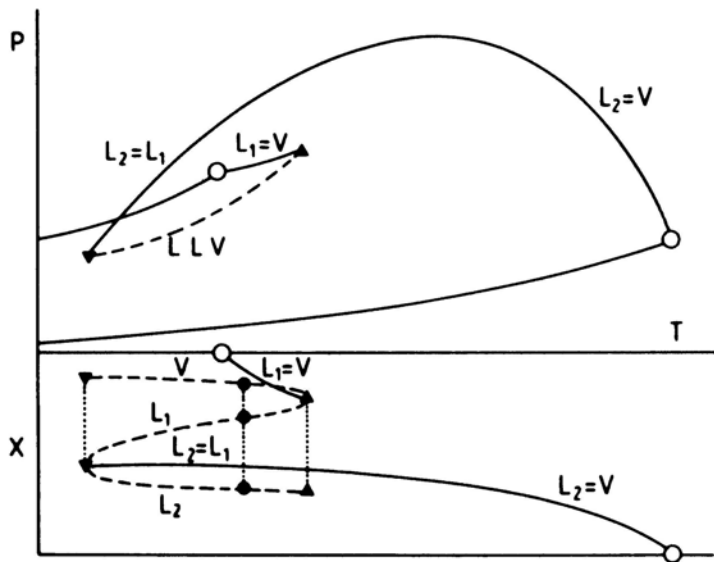
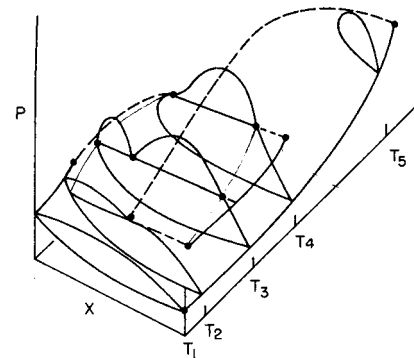


Figura I-36: *Tipo V*, proyecciones simultáneas $p-T$ y $T-x$,



Tipo V'

El comportamiento de fases *Tipo V'* puede ser modificado por interferencia de la fase sólida. La Figura I-37.a, muestra una proyección $p-T-x$ con el punto triple del componente mas pesado (B), así como sus líneas de equilibrio bifásico sólido-líquido $S_B L$, sólido-gas $S_B G$, y líquido-gas $LG(B)$. También se incluye la curva de equilibrio triásico $S_B LG$, que concluye en el punto triple del componente menos volátil.

Cuando la diferencia en tamaño entre los componentes del sistema binario se hace mayor, esto es, cuando se incrementa el peso molecular del componente menos volátil, su punto triple se desplaza hacia mayores temperaturas y menores presiones; al mismo tiempo, la región L_1L_2V se desplaza hacia menores temperaturas, siendo más pronunciado el desplazamiento del LCEP que del UCEP, resultando en un aumento en rango de temperaturas donde dicha región tiene lugar. Como consecuencia de ambos fenómenos, llega un punto (un determinado número de carbonos del componente mas pesado), en el cual las líneas de equilibrio trifásico $S_B L G$ y $L_1 L_2 V$ se intersectan dando lugar a un punto cuádruple (Q-point) del tipo $S_B L_1 L_2 V$ (Figura V-37.b). La región $L_1 L_2 V$ ya no concluye en un LCEP y además la línea $S_B L V$ posee dos ramas diferentes, una correspondiente a cada líquido ($S_B L_1 V$ y $S_B L_2 V$).

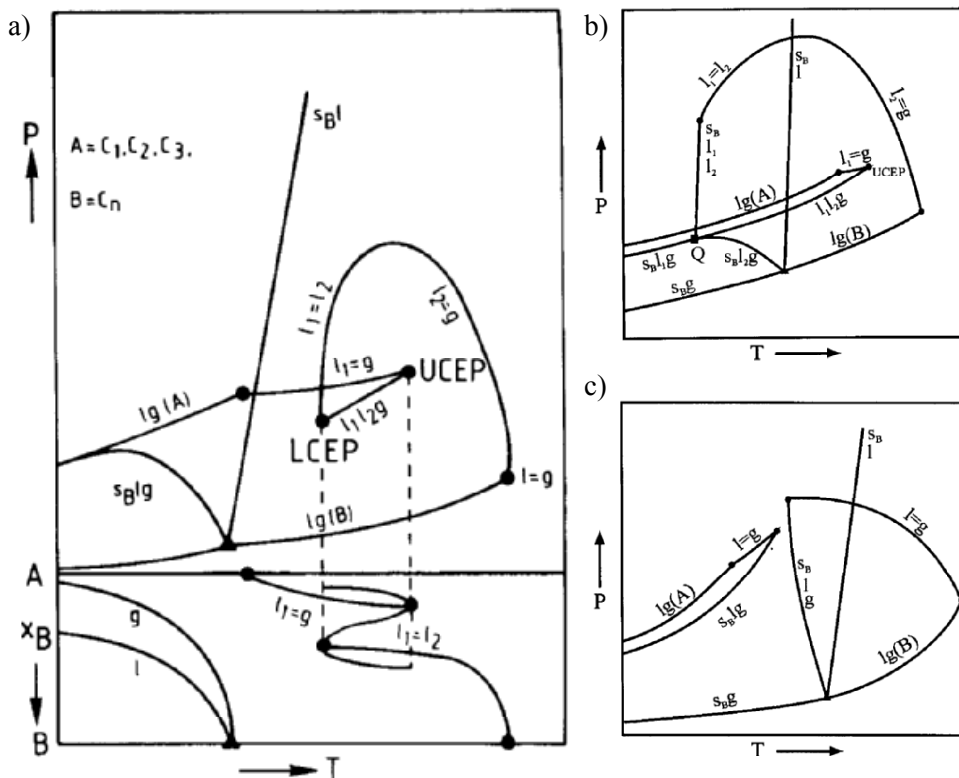


Figura I-37: a) Comportamiento *Tipo V*, con interferencia de la fase sólida, proyecciones simultáneas p - T y T - x . b) Ocurrencia del Q-point. c) Desaparición de la región $L_1 L_2 V$

Aumentando más aún el peso del componente menos volátil el Q-point y el UCEP se aproximan uno al otro, hasta alcanzar la fase sólida a solaparse por sobre el equilibrio L_1L_2V (Figura V-37.c)

Tipo VI

Este tipo de comportamientos es encontrado en sistemas con interacciones específicas entre los componentes (como puente hidrógeno). Un locus crítico continuo como el del *Tipo I* es encontrado a altas temperaturas, mientras que a bajas temperaturas se observa una región de tres fases L_1L_2V , cuyos extremos limitados por el LCEP y el UCEP están conectados por un locus crítico del tipo $L_1=L_2$, que pasa por un máximo (Figura I-38). Este fenómeno es llamado inmiscibilidad líquido-líquido a alta presión. Además de la región líquido-líquido encontrada a bajas presiones es posible que otra región de inmiscibilidad aparezca a altas presiones (curva b); cuando la curva crítica de altas presiones interfiere con la de bajas presiones es posible encontrar un “tubo de inmiscibilidad” (curva c)[35].

Las proyecciones a altas temperaturas coinciden con las del *Tipo I*, mostradas en la Figura I-26, mientras que a temperaturas entre el LCEP y UCEP, el comportamiento es el mostrado en la Figura I-39 a. La Figura I-39 b muestra el comportamiento a la temperatura del UCEP, mientras que la Figura I-40 muestra una proyección del tipo $T-x$ a presiones entre la presión correspondiente al UCEP y el punto crítico del componente más volátil.

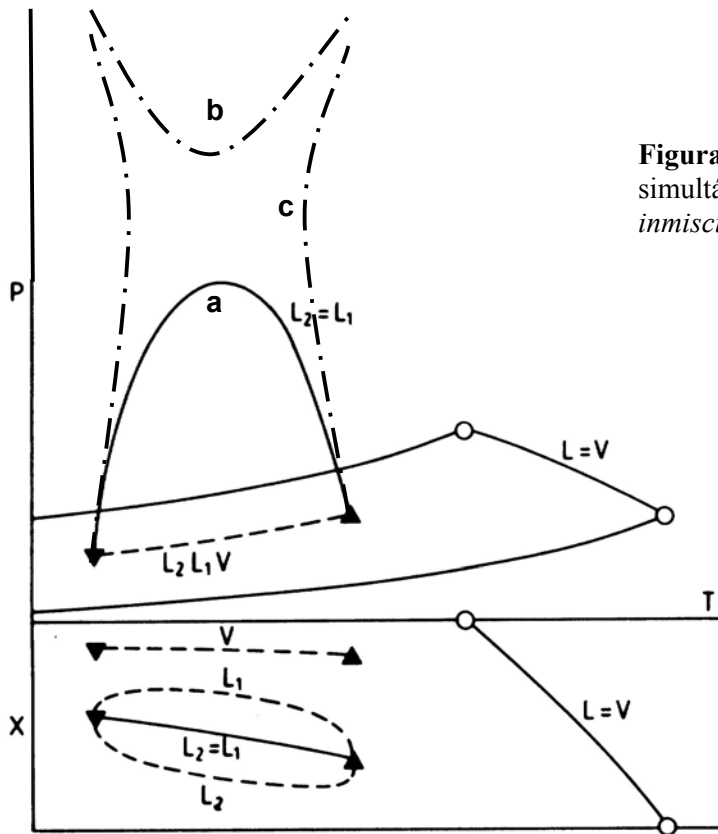


Figura I-38: Tipo VI, proyecciones simultáneas p - T y T - x ,. Loop de inmiscibilidad L_1L_2

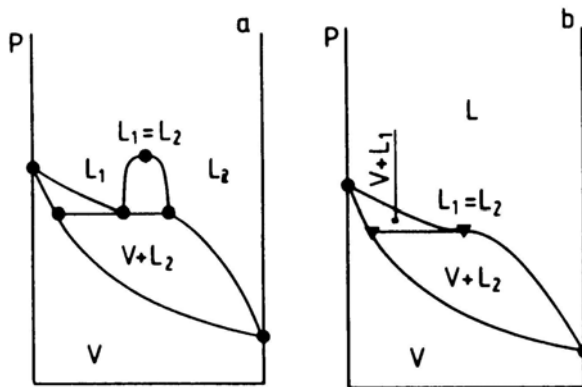
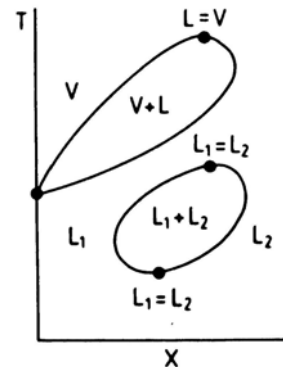


Figura I-39: Tipo VI, proyecciones p - x a T =constante. a) $T(L_2=L_1V) < T < T(L_2=L_1V)$. c) $T=T(L_2L_1=V)$.

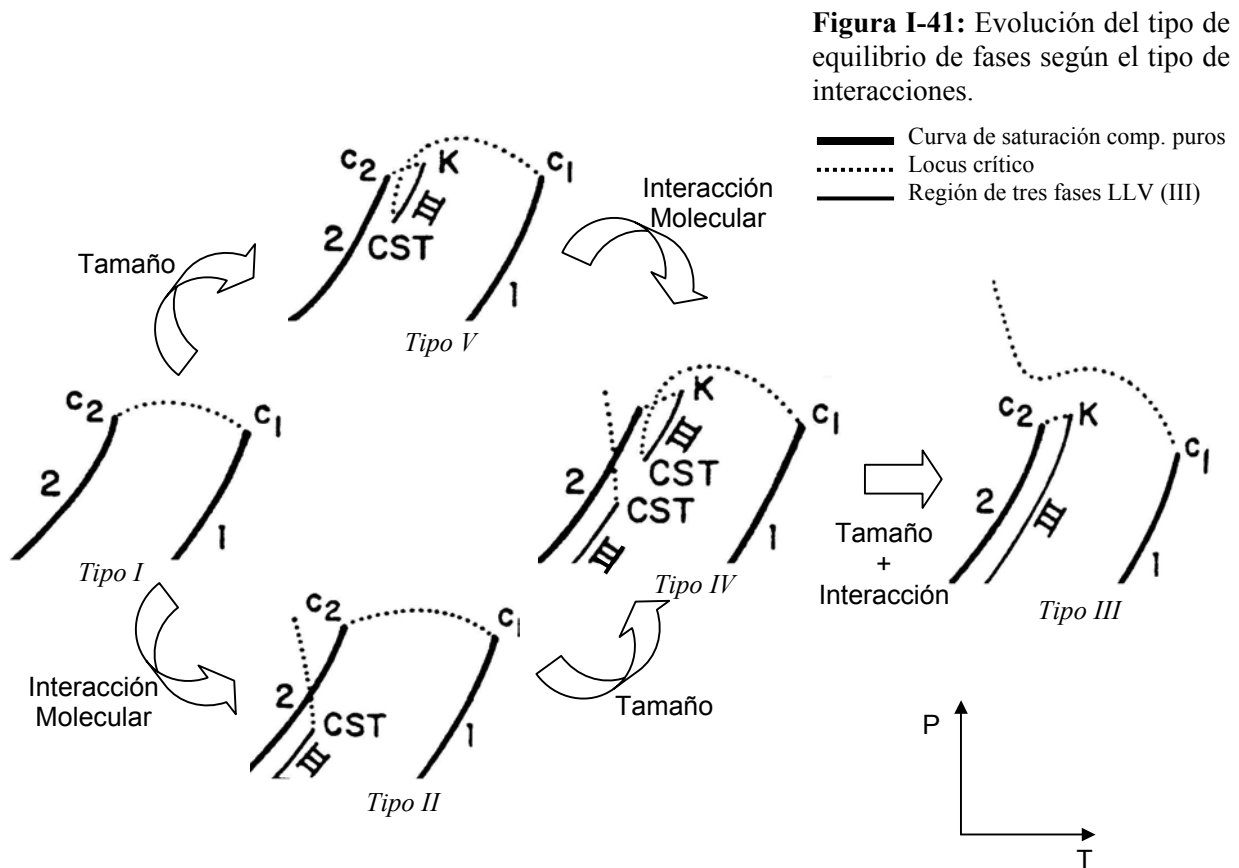
Figura I-40: Tipo IV, proyección T - x a p =constante. Para $P(UCF) < P < P(L=V)_{x=0}$.



Evolución de fases en series homólogas

Los procesos que utilizan fluidos supercríticos o subcríticos son llevados a cabo generalmente en una acotada zona cerca del punto crítico del fluido, donde la mezcla presenta las características físicas particulares de dicho estado; y donde equilibrios trifásicos del tipo L_1L_2V pueden ocurrir, influyendo o no favorablemente en el proceso. El ingeniero encargado de diseñar un proceso generalmente se encuentra con el hecho de que no existe información disponible referida al equilibrio de fases del sistema de interés. Sin embargo, es a veces posible predecir el tipo de equilibrio de fases, basado en información de sistemas similares. El análisis de las tendencias que presentan las familias de componentes (series homólogas) es de suma ayuda, ya que a partir de este, se puede estimar el comportamiento de fases que puede presentar el sistema [32].

Un análisis interesante se desprende del trabajo de Lucks, K.(1986) [29]. En la Figura I-41 se establece cierta evolución entre las fases y la aparición o desaparición del equilibrio L_1L_2V . Tomando como punto de partida el diagrama *Tipo I*, y si las diferencias en tamaño entre los componentes aumenta, es posible arribar a un diagrama del *Tipo V*, mientras que si las diferencias en fuerzas intermoleculares son las que se incrementan, el diagrama obtenido es el *Tipo II*. El comportamiento *Tipo V* se transforma en *Tipo IV* si las interacciones entre los componentes se hace mayor, mientras que para el *Tipo II*, ocurre lo mismo si es la diferencia en tamaño la que se incrementa. El *Tipo III* se presenta para aquellas mezclas donde las interacciones son mayores que para el *Tipo IV* tanto en tamaño como en fuerzas intermoleculares.



I.3.2. Equilibrio de Fases para sistemas ternarios

Desgraciadamente el número de diagramas de fases ternarios informado en la literatura para mezclas en donde uno de los componentes se encuentra en estado supercrítico es mucho más escaso que para aquellos a bajas presiones. Existe una sencilla clasificación de los sistemas ternarios basada en el número de binarios que presentan inmiscibilidad a determinados valores de presión y temperatura. De esta manera el *Tipo I* corresponde al sistema que presenta inmiscibilidad sólo para uno de los binarios del sistema, *Tipo II* corresponde a la inmiscibilidad de dos pares binarios y *Tipo III* existe cuando los tres pares binarios presentan miscibilidad parcial [42].

Sin embargo resulta más instructivo considerar la clasificación de Elgin [43] para sistemas ternarios, quien basó sus estudios en determinar cuando una mezcla entre un componente

orgánico y agua puede ser homogeneizada o dividirse en dos fases de diferente composición si un fluido supercrítico de bajo peso molecular es agregado a la mezcla líquida.

En esta clasificación se consideran entonces dos componentes líquidos a temperatura ambiente de baja presión de vapor y un fluido supercrítico, (denotado como SCF). Estos diagramas ternarios se encuentran agrupados en tres diferentes clases basadas en la aparición de una región L_1L_2V .

Los diagramas ternarios se construyen en forma de triángulo equilátero, (triángulos de Gibbs) siguiendo la regla de las fases y debido a que es un sistema de tres componentes, para definir al sistema es necesario fijar presión y temperatura en cada triángulo analizado. En sus vértices se encuentran los componentes puros, y cada lado representa el equilibrio binario, esto es, una *tie-line* o línea de unión de puntos en equilibrio del gráfico $p-x$, a la correspondiente temperatura entre dos de los componentes. Se considera primeramente el comportamiento que exhiben los tres sistemas binarios bajo dichas condiciones y luego se analiza el comportamiento posible en todo el rango de composiciones.

Modificando una de las dos variables de campo, por ejemplo, diferentes presiones y manteniendo constante la temperatura es posible formar prismas como el de la Figura I-42,

Cada sistema isotérmico puede ser colocado uno sobre otro formando un prisma y observar el efecto de la presión a sobre el sistema a temperatura constante. Cada cara del prisma refleja el comportamiento de los sistemas binarios sobre planos de tipo $p-x$.

Tipo I: una representación esquemática de este tipo se encuentra en la Figura I-42, donde se muestran mezclas a temperatura levemente por encima de la temperatura crítica del fluido supercrítico, y a tres diferentes presiones. La característica distintiva de este tipo de equilibrio de fases es la ausencia de la región LLV dentro del diagrama ternario. A esa presión (Figura

I-42.a), el componente A es miscible con B en todas sus composiciones, mientras que el fluido supercrítico es insoluble en A y sólo parcialmente soluble en B. La curva binodal, representa el equilibrio líquido-fluido del sistema y separa la región homogénea líquida de la bifásica. La línea de unión, muestra que la fase vapor es prácticamente fluido supercrítico puro, a esa temperatura y muy baja presión. En la Figura I-42.b, la presión es incrementada hasta apenas por debajo de la presión crítica del fluido supercrítico. A esta presión, la insolubilidad entre el fluido supercrítico y el componente A permanece remanente, mientras que la solubilidad con B se ve incrementada notoriamente. En la Figura I-42.c la presión es aumentada hasta valores ligeramente por encima de la presión crítica de la mezcla SCF-B, mostrándose ahora estos componentes completamente solubles en todas las proporciones y la curva binodal no intersecta este eje binario del sistema. Incluso a esas altas presiones la inmiscibilidad entre A y el fluido supercrítico persiste.

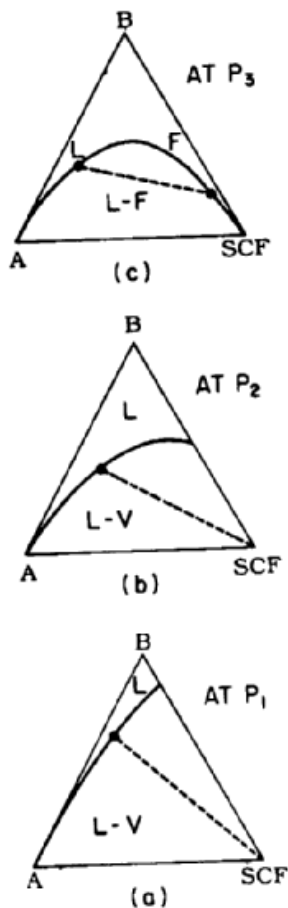
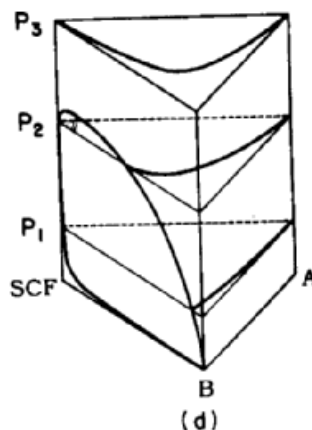


Figura I-42: representación esquemática de diagramas ternarios *Tipo I*.



Tipo II: este tipo de comportamiento es mostrado en la Figura I-43. La característica de estos sistemas es la aparición de una región de equilibrio trifásica L_1L_2V en el seno del prisma $P-x$, pero que no llega a extenderse a la cara del prisma SCF-B. El comportamiento a P_1 es del *Tipo I*, Figura I-43.a, pero a presiones ligeramente por debajo de la presión crítica del fluido supercrítico, una región L_1L_2V para varias composiciones SCF-A-B, y una región L_1L_2 aparecen, como se ve en la Figura I-41.b. Si la presión es incrementada aun más, dichas regiones de inmiscibilidad se expanden considerablemente. Figura I-43.c. Los lados de los triángulos de regiones de tres fases están limitados por líneas de equilibrio bifásicas y sus vértices están en contacto con zonas homogéneas. Las composiciones de las tres fases en equilibrio son invariantes (dados los grados de libertad del sistema) y quedan definidas por los vértices de dicho triángulo, mientras que la cantidad de cada una de ellas presente en el sistema depende de la composición global del sistema.

Si la presión es mayor que la presión crítica de la mezcla binaria SCF-B, como se muestra en la Figura I-43.d, la región de inmiscibilidad L_1L_2V desaparece y el sistema se comporta de igual manera que el *Tipo I* a la misma presión.

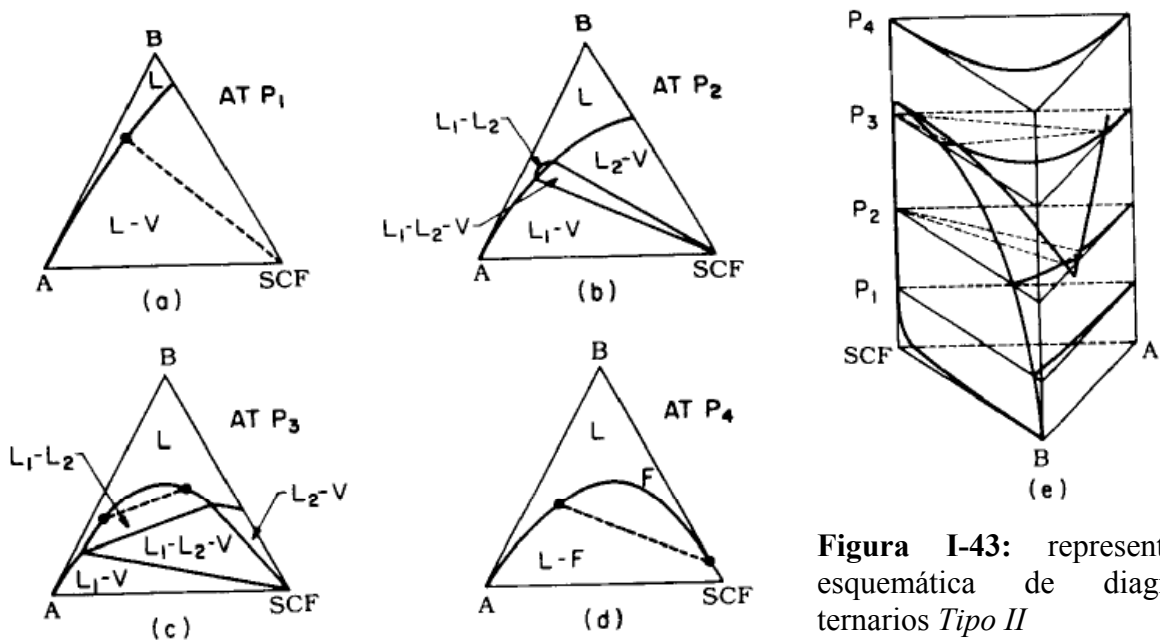


Figura I-43: representación esquemática de diagramas ternarios *Tipo II*

Tipo III: Estos sistemas presentan inmiscibilidad del tipo L_1L_2 en la mezcla de componentes A-B a bajas presiones inclusive. Si un fluido supercrítico es agregado a la mezcla A-B, una región de inmiscibilidad L_1L_2V de gran dimensión se hace presente. Figura I-44.a. Al incrementar la presión, la región de inmiscibilidad L_1L_2 cercana al eje A-B se expande, como puede apreciarse en el Figura I-44.b. A valores por encima de la presión crítica del sistema fluido-B, la inmiscibilidad entre éstos desaparece y una sola región líquido-fluido permanece sobre los sistemas A-B y SCF-A. Esto indica que aún a altas presiones la inmiscibilidad en el sistema A-B persiste.

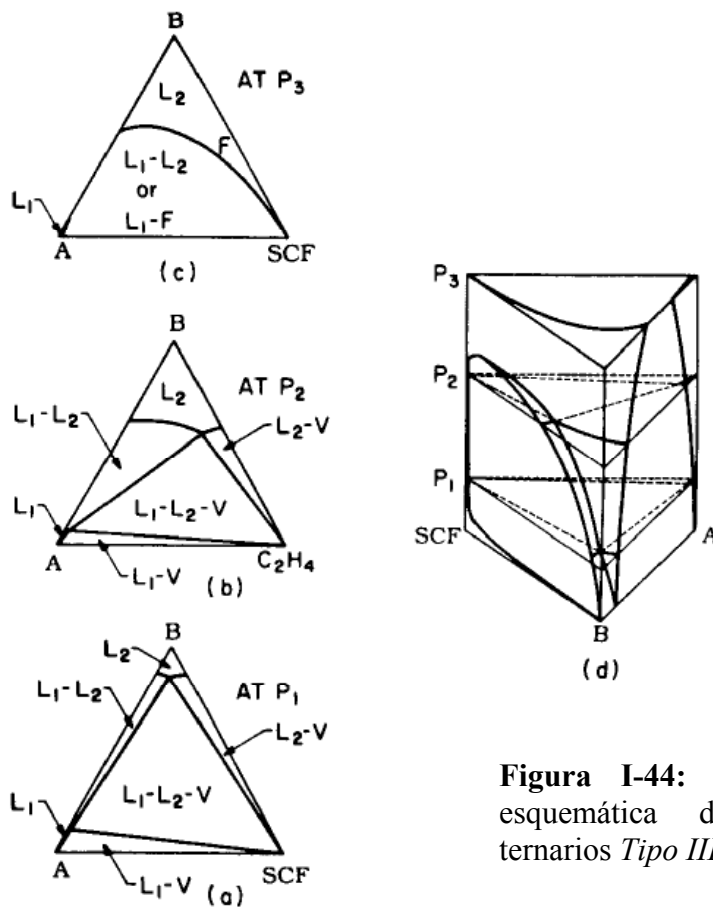


Figura I-44: representación esquemática de diagramas ternarios *Tipo III*.

Aunque la clasificación de sistemas ternarios descrita es a valores fijos de temperatura, es importante recordar que un mismo sistema ternario puede exhibir los tres tipos de comportamiento, a medida que la temperatura del sistema cambia. De este modo un sistema *Tipo I* en condiciones por encima de la temperatura crítica del SCF puede revertirse a *Tipo II* o *III* si las variables de operación son ajustadas a valores cercanos a los críticos del solvente supercrítico.

Referencias

- [1]. Jessop P.G., Leitner, W. (1999) Chapter I en Jessop P.G. and Leitner, W. (Eds). *Chemical Synthesis using Supercritical Fluids*. Wiley-VCH. Printed in Germany
- [2]. Andrews, T. (1869) *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 159: 575-590
- [3]. van der Waals, J. D. *Die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustands*. PhD Dissertation. University of Leiden. (1873)
- [4]. Poling, B.E., Prausnitz, J.M. O'Connell, J.P. (2001). *The Properties of Gases and Liquids*. 5th Ed. Mc Graw-Hill. Printed in US.
- [5]. www.iupac.org
- [6]. Brunner, G. (1994). *Gas Extraction*. Steinkopff Darmstad-Springer New York. Printed in Germany
- [7]. Arai, Y., Sako, T. Takebayashi, Y., (Eds)(2002) *Supercritical Fluids: Molecular Interactions, Physical Properties and New Applications*. Springer.
- [8]. Lee, M.L., Markides, K.E., (1987) *Science* 235: 1342
- [9]. Clifford, T. (1998) *Fundamentals of Supercritical Fluids*. Oxford University Press.. Printed in India
- [10]. Brennecke, J.F. Eckert, Ch.A., (1989) Phase Equilibria for Supercritical Fluid process Design. *AIChE Journal*, , 35(9): 1409-1427
- [11]. Fernandez. D.P. Fernandez Prini, R. (1997) Fluidos Supercríticos. *Ciencia Hoy*. 8, 43
- [12]. Lucien, F.P., Foster, N.R. (1999). Chapter II in W. Jessop P.G.and Leitner, W. (Eds). *Chemical Synthesis using Supercritical Fluids*. Wiley-VCH, Printed in Germany
- [13]. Reid, R., (1980-1981). Creativity and Challenges in Chemical Engineering, University of Wisconsin. Printed in US (1982)
- [14]. Smith, J.M., van Ness, H.C. (Eds), *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. Mc Graw-Hill. 4th edition (1987) Printed in Singapore.
- [15]. Méndez –Santiago, J; Teja A.S. (1999) The solubility of solids in supercritical fluids *Fluid Phase Equilibria*, 158-60: 501-510
- [16]. Gutkowski, K. Japas M.L., Fernández-Prini, R. (1997)Solubility of solids in near-critical fluids. V. CH₃I in ethane and in carbon dioxide *J. Chem. Thermodynamics*, 29: 1077-1086
- [17]. Brunner, G. (1983) Selectivity of supercritical compounds and entrainers with respect to model substances *Fluid. Phase Equilibria*. 10: 289-298
- [18]. Ekart, M.J., Bennett K.L., Ekart S.M, Gurdial G.S., Liotta Ch.L., Eckert Ch. A. (1993) Cosolvent Interactions in Supercritical Fluid Solutions. *AIChE Journal*, 39:235-248
- [19]. Eckert, Ch.A. Ziger, D.H., Johnston, K.P., Ellison, T.K., (1983) The use of partial molal volume data to evaluate equations of state for supercritical fluid mixtures *Fluid Phase Equilibria* 14: 167-175
- [20]. Eckert, C.A. Ziger, D.H., Johnston, K.P., Kim, S., (1986) Solute partial molar volumes in supercritical fluids *J. Phys. Chem*, 90: 2738-2746
- [21]. Zhang. X., Gao, L., Liu. Z., He, J., Zhang, J., Han, B. (2002) Effect of size and polarity of solutes on partial molar volumes and intermolecular interaction in supercritical fluids. *J. of SCF*, 23 233-241
- [22]. Brunner,G., Transport Phenomena en Eurosummer school on CO₂ based supercritical fluids applications: Chemistry and Materials, 2000. Palermo, Italy
- [23]. Liong, K.K., Wells, P.A., Foster, N.R. (1991) Diffusion Coefficients of Long-Chain Esters in Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30: 1329-1335
- [24]. Liong, K.K., Wells, P.A., Foster, N.R. (1991) Diffusion in Supercritical Fluids. *Journal of Supercritical Fluids*. 4: 91-108

- [25]. Levelt Sengers, J.M.H. (1994) en Kiran, E., Levet Sengers, J.M.H. (Eds), *Supercritical Fluids: Fundamental for Applications*. Kluwer Academic Publishers.
- [26]. Wichterle I. (1977) High pressure vapour-liquid equilibrium. I : Phenomenological description. Part 1, *Fluid Phase Equilibria*. 1: 161-172
- [27]. Schneider, G.M. (1983) Physicochemical aspects of fluid extraction. *Fluid Phase Equilibria*. 10: 141-157
- [28]. Scott, R.L., van Koynenburg, P.H. (1970), 2. Static Properties of Solutions. Van der Waals and Related Models for Hydrocarbon Mixtures. *Discuss. Faraday Soc.* 49: 87-97
- [29]. Luks, K.D. (1986) The occurrence and measurement of multiphase equilibria behavior *Fluid Phase Equilibria*. 29: 209-224
- [30]. McHugh M.A. Krukonis, (1994). V.J. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice* 2nd Ed. Butterworth-Heinemann. Princed in Boston
- [31]. Schneider, G.M. (1994), Physic-chemical properties and phase equilibria of pure fluids and mixtures at high pressures, en *Supercritical Fluids: Fundamental for Application*. Kiran, E., Levet Sengers, J.M.H., (Eds) Kluwer Academic Publishers
- [32]. Peters, C.J. (1994), Multiphase equilibria in near critical solvents, en *Supercritical Fluids: Fundamental for Application*. Kiran, E., Levet Sengers, J.M.H., (Eds) Kluwer Academic Publishers
- [33]. de Loos, Th.W. (1994) Multiphase Equilibria in Near Critical Solvents, en *Supercritical Fluids: Fundamental for Application*. Kiran, E., Levet Sengers, J.M.H., (Eds) Kluwer Academic Publishers
- [34]. Streett, W.B. (1983) Chapter 1. *Chemical Engineering at Supercritical Fluids Conditions*. Paulaitis, M.E., Penninger, J.M.L., Gray, R.D. Eds. AASP
- [35]. Van Pelt, T. (1992) *Critical Phenomena in Binary Fluid Mixtures*, thesis dissertation, TU Delft,
- [36]. Fall. D.J., Luks, K.D. (1985) Liquid-liquid-vapor Phase Equilibria of the Binary System Carbon Dioxide +n-Tridecane. *J. Chem. Eng Data* 30: 276-279
- [37]. Peters, C.J., Van der Kooij, H.J. De Roo, J.L. de Swaan Arons, J. Gallagher, J.S., Levet Sengers J.M.H. (1989) The search for tricriticality in binary mixtures of near-critical propane and normal paraffins *Fluid Phase Equilibria*. 51: 339-351
- [38]. Bogash, R., Hixon, A.N., (1949) Solubility and Phase Relationships. High molecular Weight Aliphatic Compounds in Liquid Propane. *Chem Eng Prog.* 45: 597-601
- [39]. Straver, E.J.M., de Roo, J.L., Peters, C.J., and de Swaan Arons, J., (1998) Phase behaviour of the binary system propane and tristearin. *J. of Supercritical Fluids*. 11: 139-150
- [40]. Straver, E.J.M., de Roo, J.L., Peters, C.J., and de Swaan Arons, J., (1993) *Supercritical Engineering Science: Fundamentals and Applications*, Chapter 4 pag 46 E.Kiran, J.F.Brennecke, eds. ACS Symp .Ser. 514
- [41]. de la Fuente B., J.C., Mabe, G.D., Brignole, E.A., Bottini, S.B., (1994) Phase equilibria in binary mixtures of ethane and propane with sunflower oil. *Fluid Phase Equilibria*. 101: 247-257
- [42]. Sorensen, J., Arlt, W. (1980) *Liquid-liquid equilibrium data collection*, DECHEMA –Ed: Behrens, D., and Eckerman, R., -Germany
- [43]. Elgin, J. In: J. Weinstock (1959) Phase equilibrium at elevated pressures in ternary systems of ethylene and water with organic liquids. *J. Chem. Eng. Data*, 4:3-12

II.	APLICACIONES DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	2
II.1.	Aplicaciones de Fluidos Supercríticos	2
II.1.a.	Extracción	2
II.1.b.	Polimerización	4
II.1.c.	Procesamiento de materiales	5
II.1.d.	Cromatografía	7
II.2.	Reacciones en medio supercrítico	8
II.2.a.	Aspectos importantes de las reacciones en medio supercrítico	9
II.2.b.	Transferencia de masa y calor	11
II.2.c.	Separación	12
II.2.d.	Catalizador	12
II.2.e.	Reactor	13
II.2.f.	Densidad Local	14
II.2.g.	Efecto de la presión sobre la velocidad de reacción. <i>Teoría del Estado de Transición</i>	15 16
II.2.h.	Tipos de reacciones <i>Catálisis Heterogénea</i> <i>Hidrogenación e Hidrogenólisis de compuestos pesados.</i>	20 21 24
II.2.i.	Selección del solvente	25
	<i>Referencias</i>	29

II. APLICACIONES DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Las aplicaciones de los fluidos supercríticos son detalladas brevemente en el presente capítulo, los aspectos de mayor importancia de las reacciones llevadas a cabo en medio supercrítico son desarrolladas haciendo hincapié en catálisis heterogénea.

II.1. Aplicaciones de Fluidos Supercríticos

Innovaciones en la utilización de fluidos supercríticos son constantemente informadas en publicaciones internacionales (como *Journal of Supercritical Fluids*) y en los libros de resúmenes de congresos que se desarrollan con relativa frecuencia en el mundo entero, lo que da una idea del rápido avance de esta tecnología y del interés creciente de la comunidad científica sobre la misma.

La mayoría de las aplicaciones de los fluidos supercríticos involucran mezclas diluidas de pequeñas moléculas del solvente supercrítico y uno o más solutos de baja volatilidad que difieren apreciablemente del solvente en peso molecular, tamaño, fuerzas de interacción polaridad y forma. Estas mezclas poseen interesantes y complejas propiedades basadas en los diferentes comportamientos de los compuestos y de la proximidad del solvente a su punto crítico.

II.1.a. Extracción

Aunque la habilidad de los fluidos supercríticos de disolver compuestos sólidos no volátiles es conocida desde hace más de un siglo, la explotación comercial de este fenómeno y la extracción de compuestos específicos a partir de substratos sólidos mediante el uso de fluidos supercríticos, ha sido llevada a cabo en escala comercial sólo durante los últimos 25 años [1]. La extracción supercrítica es una atractiva alternativa a métodos convencionales de

purificación de productos de reacción, como vitaminas, fármacos, y muchos otros compuestos de alto valor agregado. Es aplicada también a la industria alimenticia para la extracción y fraccionamiento de productos naturales.

Existe interés en reemplazar los procesos tradicionales como la extracción por arrastre con vapor o la destilación con solventes orgánicos. Otro impulso a esta tecnología lo dan las legislaciones actuales, que apuntan a la eliminación total de residuos de solventes en productos que son utilizados en la industria alimenticia, farmacéutica o cosmética [2].

Los procesos de gran escala se relacionan principalmente con la industria alimenticia como la descafeinización de los granos de café y de hojas de té [3],[4], extracción de teobromina de los granos de cacao y la preparación de extractos. Procesos de menor escala comprenden la extracción de especies, compuestos que componen el sabor y aroma (*flavor*) del material vegetal, y otros compuestos de elevado valor comercial. La extracción de aceites se encuentra en estado de desarrollo e investigación [2], podría convertirse en un proceso a gran escala, pero para este tipo de compuestos que no presentan valor agregado tan elevado, la economía del proceso se convierte en la principal desventaja. La utilización de fluidos supercríticos permite obtener no sólo compuestos libres de solvente, sino que además mediante la utilización de fluidos como CO₂, el proceso puede ser llevado a cabo en condiciones suaves favoreciendo el procesamiento de sustancias termolábiles [5].

En los procesos extractivos con fluidos supercríticos, el solvente fluye de manera continua a través del lecho (en la mayoría de los casos lecho fijo), constituido por las partículas sólidas del substrato, disolviendo los principios activos solubles [6]. El solvente que sale del extractor cargado de soluto debe ser entonces conducido a un precipitador o etapa de separación para finalmente obtener el compuesto deseado libre de solvente. Las sustancias disueltas en el solvente supercrítico, son generalmente removidas por reducción del poder

solvente del fluido. Esto se logra mediante cambios en las condiciones de estado que resulten en una disminución de la densidad del solvente. La base del proceso de separación supercrítica, es el poder solvente del fluido supercrítico y las diferentes solubilidades de los compuestos en dicho solvente. Las distintas solubilidades de los compuestos, bajo diferentes condiciones, permiten la precipitación (o formación de fase condensada) del compuesto solubilizado, y más aún el fraccionamiento del extracto por reducción del poder solvente en etapas consecutivas [6].

Las extracciones supercríticas pueden ser llevadas a cabo mediante diferentes formas: en una sola etapa, en múltiples etapas, y en múltiples etapas en contracorriente [7].

A pesar de las atractivas características de los fluidos supercríticos como solventes para procesos extractivos, si la separación puede ser llevada a cabo mediante métodos tradicionales que son generalmente menos costosos, éstos prevalecerán sobre la nueva tecnología. Los costos asociados con la compresión y almacenamiento de fluidos supercríticos limitan la viabilidad económica del proceso. Esta tecnología es aplicable cuando las propiedades particulares de los fluidos supercríticos son explotadas para obtener productos cuyas características o especificaciones no pueden ser obtenidas mediante otros métodos

II.1.b. Polimerización

Muchas aplicaciones han sido propuestas para el procesamiento de polímeros con fluidos supercríticos, especialmente impulsadas por aspectos medioambientales, para reducir desechos acuosos contaminados, disminuir la emisión de compuestos orgánicos volátiles y eliminar la utilización de compuestos clorofluorados. En el procesamiento de los polímeros se utiliza básicamente el CO₂ como fase continua para llevar a cabo diferentes reacciones de polimerización. Los mayores beneficios son alcanzados cuando los polímeros son

sintetizados directamente en la fase supercrítica. Para ciertos compuestos es posible que sea el propio monómero, que actúe a la vez de reactivo y solvente, estableciendo la fase supercrítica en el sistema (como por ejemplo en la producción de polietileno). La fuerte dependencia de la densidad del medio con la presión, permite que mezclas de polímeros de diferente tamaño molecular sean fácilmente separadas. El solvente supercrítico puede además actuar como medio de transporte de los aditivos de polímeros. El CO₂ supercrítico suele ser empleado para la remoción del monómero sin reaccionar, solvente o catalizador, de la matriz del polímero generado. Su utilización también elimina el empleo de procesos de secado (y su elevado consumo energético), ya que los productos de la polimerización se obtienen completamente secos luego del venteo de CO₂. Al considerar los beneficios mencionados, junto con el hecho de que el CO₂ puede reducir el empleo de solventes costosos y contaminantes, queda expuesto el creciente interés en el estudio de esta nueva tecnología [9],[10].

II.1.c. Procesamiento de materiales

El procesamiento de materiales para la obtención de partículas homogéneas, polvos, delgadas láminas de material, aerogeles, materiales organometálicos, compuestos obtenidos por catálisis enzimática, etc., mediante la aplicación de la tecnología supercrítica es un área de desarrollo creciente.

Partículas de tamaño homogéneo son requeridas por la química fina y la industria farmacéutica; existen diferentes técnicas (basadas en métodos de precipitación) para obtener las partículas a partir de fluidos supercríticos, como por ejemplo [8]:

CSS (cristalización a partir de solución supercrítica): es un proceso similar a la cristalización batch, donde los cristales son obtenidos por un lento enfriamiento de la

solución saturada (en este caso solución supercrítica). Utilizando fluidos supercríticos como solvente, es posible ajustar la distribución de tamaño, generar cristales grandes, purificar material sólido, etc.

GPSS (partículas de una solución saturada de gas): esta técnica utiliza el hecho de que los gases disueltos en compuestos pesados (líquidos o sólidos), disminuyen el punto de fusión de dichos compuestos. Se disuelve el gas en el compuesto pesado hasta lograr el punto de fusión, luego se lleva la mezcla saturada a una celda de precipitación y por reducción de presión (y el consecuente enfriamiento simultáneo) se forman las partículas sólidas.

RESS (rápida expansión de soluciones supercríticas): El proceso RESS involucra la rápida despresurización de una fase supercrítica en la cual el soluto de interés está disuelto. Pequeñas partículas son obtenidas debido a la supersaturación asociada con la rápida disminución de la densidad y poder solvente en la fase compresible. Es utilizado para generar cristales finos y polvos con una estrecha distribución de tamaños.

SAS (la técnica supercrítica anti-solvente, GAS, GASP). En el proceso SAS el soluto está disuelto en una fase orgánica, la precipitación se logra poniendo en contacto dicha solución con una fase supercrítica que posea baja afinidad por los solutos disueltos y solubilidad total con la fase orgánica. El solvente supercrítico modifica las propiedades del solvente orgánico, y éste último no es capaz de mantener en solución al soluto. Este método ha sido utilizado para generar polímeros, alimentos, superconductores, catalizadores, etc.

Estos procesos generan productos partículas secas (esto es, libre de solvente) y da lugar a una recuperación directa del solvente. Estos procesos tienen generalmente aplicaciones

farmacéuticas, dadas las condiciones no severas del procesamiento y de la pureza de los productos obtenidos [2],[5], [11].

Otra alternativa es el uso de enzimas para producir materiales, utilizándolas industrialmente como catalizadores homogéneos o inmovilizados en la industria textil, del procesamiento de cueros, industria alimenticia, para el procesamiento de bebidas y obtención de detergentes, entre otros. El poder solvente de los fluidos supercríticos y sus mejores propiedades de transporte benefician las reacciones enzimáticas. La actividad de las enzimas puede ser modificada y controlada por las condiciones del medio (diferentes solventes, cambios en las condiciones de estado, etc.), mejorando o prolongando su actividad o inactivando ciertas enzimas sobre otras. Debido a que las enzimas no son solubles en los fluidos supercríticos su remoción es simple sin necesidad de inmovilizarlas en soportes. [10],[13],[14].

II.1.d. Cromatografía

En la cromatografía supercrítica la fase móvil la constituye el fluido supercrítico. El poder solvente de la fase móvil puede ser variado por cambios en la densidad. Dado que la temperatura del proceso es la cercana a la crítica de la fase móvil, compuestos termolábiles pueden ser procesados. La cromatografía supercrítica posee una variable mas para optimización que las tradicionales cromatografías gaseosa o líquida, la densidad puede ser variada, y a su vez la separación cromatográfica puede ser llevada a cabo a presión constante o con presión en aumento. La temperatura influye en la presión de vapor de los componentes y en la densidad de la fase móvil (muy fuertemente en la región crítica) y la presión afecta el poder solvente de la fase móvil por su efecto sobre la densidad del medio. Otra de las

ventajas que posee es la fácil separación de la fase móvil de los compuestos aislados por la cromatografía.

La cromatografía supercrítica es aplicada en diferentes escalas, como cromatografía analítica (para identificar y cuantificar compuestos), cromatografía preparativa (para separar una o más sustancias para su posterior utilización) y cromatografía a escala de producción (para producir cantidades mayores de un substrato que tenga aplicaciones practicas directas, generalmente con fines comerciales) [6]

II.2. Reacciones en medio supercrítico

Fue también el Baron Cagniard de La Tour en los comienzos del siglo XIX, quien descubriera la reactividad del H₂O supercrítica frente a la posibilidad de descomponer vidrio en álcalis. Los estudios pioneros en cuanto a la reactividad del agua datan de mediados del 1800 por Daubreé, G-A. y Friedels, Ch., quien se hiciera luego famoso por la alquilación Friedels-Crafts. Mas adelante, Ipatiev, V. a principios del 1900 desarrolló estudios en procesos de catálisis heterogénea como la hidrogenación, entre otras. Muchos otros químicos trabajaron activamente en el campo de las reacciones supercríticas a principios del siglo XX y numerosos investigadores trataron de dilucidar sus efectos sobre la cinética en diferentes procesos [15]-[17].

Dentro de las aplicaciones industriales, la primera y más famosa, fue la síntesis de amoníaco y otros importantes procesos la continuaron, como la síntesis de metanol, procesos de cracking, polimerizaciones y oxidaciones.

En época mas reciente también el agua fue el fluido que impulsó la utilización de los fluidos supercríticos como medio reacción en síntesis química, debido al interés en procesos de eliminación de contaminantes mediante la oxidación. Los fluidos en estado supercrítico

pueden participar activamente en la reacción, o simplemente actuar como solventes de las especies químicas presentes (esto es: reactivos, catalizador y productos).

La nueva tecnología supercrítica ha crecido de manera explosiva en diferentes aplicaciones durante la década pasada, lo que se deduce del número creciente de patentes y publicaciones en este campo.

Los fluidos supercríticos pueden ser una alternativa a los solventes líquidos, pero no son simplemente reemplazos del solvente. “Un método sintético no puede ser modificado simplemente tachando la palabra benceno y reemplazándola por CO₂ supercrítico [15]”. Los efectos sobre el proceso (calidad del producto final, tiempos de reacción, etc.) y ventajas o desventajas de la utilización del fluidos supercríticos, van de la mano de un análisis de costos.

Los fluidos supercríticos pueden ser una mejor alternativa frente a los procesos convencionales con solventes, cuando dicha utilización está asociada a compuestos de alto valor agregado (como la industria farmacéutica) o en donde los aspectos medioambientales son de primordial importancia (como la generación de polímeros libres de solvente), o cuando es posible el acoplamiento de diferentes etapas existentes en el proceso (como reacción y separación del producto).

II.2.a. Aspectos importantes de las reacciones en medio supercrítico

Hay numerosas ventajas asociadas a la utilización de fluidos supercríticos en síntesis química, todas ellas basadas en la combinación de las propiedades del propio solvente con el estado supercrítico. Diferentes tipos de reacciones pueden ser mejoradas a partir de una propiedad específica. Los beneficios pueden ser enmarcados en cuatro categorías generales:

Beneficios medioambientales: estos están principalmente relacionados con procesos que involucran H₂O o CO₂ supercríticos como solventes. Aún cuando el CO₂ y muchos otros solventes son compuestos que incrementan el efecto invernadero, el uso de CO₂ como solvente industrial es todavía beneficioso porque permite el reemplazo de otros solventes líquidos mucho más dañinos, además al ser utilizado como solvente es generalmente reciclado al proceso. El agua supercrítica es un medio de reacción único, dadas sus propiedades físicas (como por ejemplo su baja constante dieléctrica) que pueden ser modificadas por pequeños cambios en temperatura o presión. Contaminantes orgánicos pueden ser completamente oxidados en pocos segundos [5]. El agua supercrítica es ampliamente utilizada para convertir desechos del procesamiento de la celulosa o de polímeros (poliestireno, PET, etc.) en subproductos utilizables [10].

Un detallado análisis del impacto medioambiental de los procesos químicos deben además incluir el consumo de energía durante la operación, que afecta directamente la economía del proceso.

Beneficios a la salud: se basan en que los fluidos supercríticos más importantes como CO₂ y H₂O son no cancerígenos, no tóxicos, no inflamables y termodinámicamente estables; y se utilizan para generar productos libres de solvente para consumo humano reemplazando los tradicionales solventes orgánicos.

Beneficios de carácter químico: afectan directamente la síntesis química mediante cambios en el potencial químico de los reactivos y el catalizador, basados en la alta compresibilidad de los solventes supercríticos, e influyendo directamente en la selectividad química y estérica de la reacción.

Beneficios en el proceso: los principales aspectos relacionados con los beneficios al proceso en reacciones en medio supercrítico, son desarrollados a continuación en mayor detalle (ej: catalizador, reactor, selectividad), dada la vinculación directa de los mismos con el desarrollo de esta tesis.

II.2.b. Transferencia de masa y calor

Como fuera descrito en el Capítulo I, en la región supercrítica las difusividades son mayores que en solventes líquidos, en función de la menor densidad del medio. Los coeficientes de difusión cambian dramáticamente en la región supercrítica, la transferencia de masa es mejor, por lo que es de esperar un incremento en la velocidad para reacciones controladas difusionalmente [18] (Tabla II-1). La mayor conductividad térmica de los fluidos supercríticos, respecto a los gases favorece la transferencia de calor en este medio. Este efecto es utilizado para la remoción de calor, reduce el riesgo de puntos calientes dentro del reactor o *runaway*¹ en reacciones altamente exotérmicas, donde un cuidadoso control de temperatura es esencial para la selectividad del proceso y estabilidad del producto. Además la utilización de fluidos con temperaturas críticas moderadas (como CO₂, T_c=31°C), permiten que reacciones sean llevadas a cabo bajo condiciones moderadas, preservando la calidad del producto.

Tabla II-1: Magnitudes características de propiedades termo físicas [2],[5]

	Densidad, ρ (Kg/m ³)	Viscosidad, η (cP)	Coef. de Difusión, D(cm ² /s).
Gas	1	10 ⁻²	10 ⁻¹
Fluido Supercrítico	300-800	0.03-0.1	10 ⁻⁴
Líquido	10 ³	1	10 ⁻⁵

¹ Runaway: incremento abrupto de la temperatura (escape de temperatura).

II.2.c. Separación

El poder solvente de los fluidos supercríticos es fuertemente dependiente de la presión y temperatura, debido a que el mismo es altamente compresible. Las propiedades solventes del fluido supercrítico pueden capitalizarse logrando la separación de los productos de reacción, los reactivos, catalizador, y subproductos, mediante la división de las fases, integrando de esta manera las operaciones de reacción y separación. Especialmente en aquellos casos donde es difícil o prohibitivo separar la especie deseada de la mezcla reactivo-producto por métodos convencionales. Una adecuada selección de las condiciones de operación puede permitir la separación de los productos si son menos solubles que los reactivos, y posibilita un incremento en la selectividad y la conversión mediante la continua remoción *in-situ* de los productos dirigiendo la reacción en la dirección directa o a través de una extracción selectiva en serie [10]. De manera contraria si los reactivos son menos solubles, una pequeña disminución en la presión a la salida del reactor precipita los reactivos sin reaccionar, pudiendo ser introducidos nuevamente en la alimentación al reactor; una disminución posterior de la presión o temperatura permite la precipitación de los productos y el reciclaje del solvente supercrítico [6].

II.2.d. Catalizador

Uno de los mayores inconvenientes en las reacciones en fase gas o líquido catalizadas por compuestos sólidos es el envenenamiento del catalizador y pérdida de actividad del mismo por la deposición de carbono en su superficie. Así mismo, altas velocidades de reacción no son alcanzadas, debido a la resistencia a la transferencia de masa dentro de los poros del catalizador [19].

La menor tensión superficial de los fluidos supercríticos permite una mejor mojado de la superficie del catalizador.

La relativa alta solubilidad de los fluidos supercríticos para componentes pesados y los mayores coeficientes de difusión evitan el bloqueo de los poros del catalizador por moléculas de gran tamaño. La actividad del catalizador puede además ser periódicamente regenerada mediante tratamientos con fluidos supercríticos, éstos pueden solubilizar precursores de la deposición de carbono sobre el catalizador y removerlos, mejorando mediante este mecanismo la vida útil del catalizador [20]; y manteniendo así altos niveles de actividad catalítica por largos períodos de tiempo y un mayor factor de efectividad [21].

En el campo de catálisis homogénea, grandes avances se lograron mediante el desarrollo de catalizadores solubles en medio supercrítico, de manera que existe un mejor contacto entre el catalizador y los reactivos, llevando a cabo de esa manera la reacción en condiciones totalmente homogéneas [22]-[24].

II.2.e. Reactor

Se aplican los mismos principios de ingeniería de reactores que para sistemas subcríticos, pero debido a que los cambios en propiedades son altamente dependientes de pequeños cambios en presión y temperatura, consideraciones especiales deben tenerse en cuenta. Por ejemplo, la caída de presión en un reactor de lecho fijo en régimen gaseoso o líquido puede ser una consideración secundaria, pero la misma caída de presión en condiciones cercanas a la crítica puede significar variaciones importantes en diferentes aspectos de su desempeño como ser en la selectividad, efectividad del catalizador, o incluso la segregación de fases pasando de flujo homogéneo a heterogéneo. Dichos efectos no siempre son siempre interpretados correctamente

La mayor velocidad de las reacciones avala la utilización de reactores continuos de menor tamaño y tiene además la ventaja, sobre reactores tipo batch, de no requerir despresurización para la alimentación de reactivos o para la recuperación de los productos. Reactores de menor tamaño implican menores costos operativos y de equipamiento. Procesos de scaling-out (en contraposición de scaling-up) son llevados a cabo en reactores de menor tamaño que pueden soportar las presiones requeridas y minimizar los riesgos y las consecuencias de fallas mecánicas. En un sistema de flujo continuo, las variables como temperatura, presión, tiempo de residencia, etc., pueden ser variadas de manera independiente. Es posible además simplificar la separación del catalizador con la utilización de reactores continuos de lecho fijo y prevenir la descomposición térmica de los productos involucrados dado que requieren un menor tiempo de residencia dentro del reactor [18].

Existe una percepción común acerca que los reactores supercríticos son peligrosos porque deben operar a extremadamente altas presiones, sin embargo las presiones de operación de muchas reacciones suelen estar en regiones cercanas a la crítica (<150 bar) menores a las habituales para muchos procesos.

II.2.f. Densidad Local

Los fluidos supercríticos por su elevado volumen libre permiten que las fuerzas atractivas dirijan las moléculas hacia ubicaciones energéticamente favorables; las fluctuaciones que ocurren en la región supercrítica y las interacciones soluto-solvente contribuyen al *clustering* (agrupación molecular del solvente alrededor de moléculas de soluto que originan densidades locales mayores a la densidad global del sistema). Este fenómeno afecta las reacciones químicas de dos maneras: uno corresponde al efecto por cambios en la constante dieléctrica del solvente y el segundo corresponde a efectos de colisión. Estos dos efectos aceleran o

desaceleran la reacción dependiendo del mecanismo de la misma. Cuando el fluido interviene en la reacción el *clustering* generalmente facilita la reacción como en el caso de la hidrólisis en H₂O supercrítica [25]

II.2.g. Efecto de la presión sobre la velocidad de reacción.

Los fluidos supercríticos son un medio atractivo para las reacciones porque permiten un sensible control del comportamiento de fases (disolución de reactivos o precipitación de productos) con cambios moderados en temperatura y presión y porque ofrecen la oportunidad de “sintonizar” la velocidad de reacción y la selectividad del proceso con pequeños cambios en las condiciones de operación [17],[27].

El efecto mas pronunciado de la presión en reacciones llevadas a cabo en medio supercrítico es sobre la constante de velocidad de reacción. La selectividad de las reacciones o control del producto puede ser el resultado de factores difusionales o de estabilización diferencial del estado de transición. La velocidad de reacción puede ser incrementada si la reacción es llevada a cabo en la región crítica, como resultado de la presión aplicada o como resultado del inusual comportamiento del volumen molar parcial de un compuesto pesado solubilizado en un solvente supercrítico.

Los sistemas reactivos generalmente tienen mecanismos de reacción en los que intervienen varias reacciones elementales e intermediarios inestables. Los efectos solventes influyen fuertemente la vida de esos intermediarios inestables, lo cual afecta la velocidad de reacción, así como la selectividad del proceso.

En reacciones complejas, algunos pasos de reacción pueden ser manipulados mediante el control de los coeficientes de difusión por cambio en la densidad en la región crítica. Un mecanismo alternativo para el control del camino de reacción y la selectividad corresponde a

la estabilización del estado de transición mediante una mayor solvatación de un producto en particular, sobre los demás.

Teoría del Estado de Transición

La teoría del estado de transición es conveniente para explicar y entender la cinética de las reacciones elementales, interpretando el efecto de la presión sobre el coeficiente de velocidad de reacción k . En esta teoría los reactivos pasan por un estado de complejo activado (C^{++}) en su transición de reactivos a productos. La teoría del estado de transición [19],[26]-[27] asume que el complejo activado es formado en un rápido pre-equilibrio con los reactivos como indica la ecuación II-1 para el caso de una reacción bimolecular.



Asumiendo que el complejo activado se descompone mediante un proceso de primer orden, se describe la velocidad de formación del producto P , en términos de la cantidad de complejo activado y la constante de velocidad k^{++} (expresado en fracciones molares)

$$dx_p/dt = k^{++} x_C^{++} \quad (\text{II-2})$$

El equilibrio entre los reactivos A y B y el complejo activado C^{++} es gobernado por la constante de equilibrio K_p^{++0} . En condiciones cercanas a las de fluido crítico es conveniente expresar este equilibrio en términos de fugacidades f_i/p° , referidas al estado estándar de $p^\circ = 1 \text{ atm}$.

$$K_p^{++0} = \frac{f_{C^{++}}/p^\circ}{(f_A/p^\circ)(f_B/p^\circ)} \quad (\text{II-3})$$

Expresando la fugacidad como $f_i = \phi_i p x_i$ (coeficiente de fugacidad Φ_i , presión p y fracción molar x_i), se genera la siguiente expresión para la velocidad de aumento del producto P .

$$\frac{dx_p}{dt} = k^{++} \cdot K_p^{++0} x_A x_B \frac{p}{p^0} \cdot \frac{\phi_A \phi_B}{\phi_{C^{++}}} \quad (\text{II-4})$$

En la teoría de transición los dos primeros factores de la derecha son modificados (manteniendo sin variación el resultado de su producto), usando argumentos de mecánica estadística para dar lugar a la siguiente ecuación.

$$\frac{dx_p}{dt} = \frac{k_B T}{h} \cdot \overline{K_p^{++0}} x_A x_B \frac{p}{p^0} \cdot \frac{\phi_A \phi_B}{\phi_{C^{++}}} \quad (\text{II-5})$$

Donde k_B y h corresponden a las constantes de Boltzmann y Planck respectivamente. La barra sobre $\overline{K_p^{++0}}$ (que se refiere a la constante de equilibrio para el estado de gases ideales o mezclas de gases diluidas), indica la modificación de dicha constante en una pseudo constante de equilibrio, pero tratada como una constante de equilibrio normal.

La velocidad de reacción dada en términos de fracción molar y la constante de velocidad medida k_x , es:

$$dx_p / dt = k_x x_A x_B \quad (\text{II-6})$$

y, comparando las ecuaciones II-5 y II-6 se llega a la siguiente expresión para la constante de velocidad:

$$k_x = \frac{k_B T}{h} \cdot \overline{K_p^{++0}} \cdot \frac{p}{p^0} \cdot \frac{\phi_A \phi_B}{\phi_{C^{++}}} \quad (\text{II-7})$$

De esta manera la ecuación II-7, basada en la teoría de transición, proporciona el coeficiente de velocidad en términos apropiados para un fluido supercrítico.

La velocidad se observa claramente dependiente de:

- a) La presión y temperatura;
- b) La constante de equilibrio para la formación del complejo activado en condiciones de gas ideal;

c) La relación entre los coeficientes de fugacidad, lo que expone el efecto del fluido supercrítico.

Sobre la base de esta teoría, tomando el logaritmo natural de la ecuación anterior, e involucrando la función de Gibbs como: $\Delta \bar{G}_p^{++0} + RT \ln \bar{K}_p^{++0} = 0$ (donde $\Delta \bar{G}_p^{++0}$ corresponde a la energía de formación del complejo activado en condiciones de gas ideal), se arriba a la ecuación II-8

$$\ln k_x = \ln \left(\frac{k_B T}{h} \right) - \frac{\Delta \bar{G}_p^{++0}}{RT} + \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) + \ln \left(\frac{\phi_A \phi_B}{\phi_{C^{++}}} \right) \quad (\text{II-8})$$

El segundo y el cuarto término del lado derecho de la igualdad pueden combinarse para dar el cambio en la función de Gibbs, estándar en términos de fracción molar, pero aplicada a condiciones supercríticas, ΔG^{++} , y utilizando la relación termodinámica de $(\partial G / \partial p)_{T,x} = V$, resulta:

$$\ln k_x = \ln \left(\frac{k_B T}{h} \right) - \frac{\Delta G^{++}}{RT} + \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (\text{II-9})$$

Con la diferenciación parcial con respecto a la presión se llega al volumen de activación, como medida de la dependencia del coeficiente de la velocidad de reacción con la presión [19],[27].

$$RT \left(\frac{\partial \ln k_x}{\partial p} \right)_{T,x} = \left(\frac{\partial \Delta G^{++}}{\partial p} \right)_{T,x} = -\Delta V^{++} \quad (\text{II-10})$$

El volumen de activación (ΔV^{++}), representa el cambio de volumen que acompaña la formación del estado de transición, (la diferencia ente el volumen molar parcial del complejo activado y la suma de los volúmenes molares parciales de las especies reactivas ($\Delta V^{++} = V_C^{++} - V_A - V_B$)). En líquidos ΔV^{++} tiene valores típicos de $\pm 0-40 \text{ cm}^3/\text{mol}$. En mezclas supercríticas atractivas los valores de ΔV^{++} son del orden de litro por mol debido a

los grandes volúmenes negativos de los reactivos y el estado de transición, cerca del punto crítico del solvente [5]. Las reacciones con volumen de activación negativo, corresponden a un mecanismo disociativo y se ven favorecidas por un aumento en la presión, mientras que aquellas con volumen de activación positivo, implican un complejo activado de mayor empaquetamiento y se ven desfavorecidas. Los valores altamente negativos de los volúmenes de activación corresponden a mezclas diluidas cercanas al punto crítico del solvente. La magnitud del volumen de activación se hace menor a medida que se alejan las condiciones de las del punto crítico y se trabaja en condiciones de mezclas concentradas.

Estos valores extremadamente negativos reflejan el cambio abrupto de la densidad con la presión; como consecuencia, el coeficiente de velocidad de reacción crece rápidamente desde valores encontrados para reacciones en fase gas, a valores encontrados para reacciones en fase líquida.

La selectividad de la reacción en fluidos supercríticos es también sensible a cambios en la presión. La densidad local influye sobre la selectividad en fluidos supercríticos mediante cambios en la estabilidad relativa de los reactantes y del estado de transición. En el caso de que haya dos reacciones competitivas, existirán dos coeficientes k'_x y k''_x y la relación entre estos coeficientes indicará la relación entre los productos obtenidos, que pueden ser manipulados modificando las condiciones operativas en estado supercrítico.

$$RT \left(\frac{\partial \ln k'_x / k''_x}{\partial p} \right)_{T,x} = -\Delta V^{++'} + \Delta V^{++''} \quad (\text{II-11})$$

La velocidad de los productos generados es función de la densidad del fluido y de las interacciones moleculares entre el soluto (en este caso los estados de transición) y el solvente. Un aumento en la presión puede favorecer una reacción sobre las otras, dado que los volúmenes de activación no son iguales para todos los complejos activados, y es posible

controlar y mejorar la selectividad ajustando las condiciones del fluido supercrítico. Existe una densidad óptima (que no necesariamente es la crítica) donde la relación entre los componentes alcanza un máximo, como queda ejemplificado en la Figura II-1.

El tramo ascendente de la curva corresponde a fuerzas asociativas, mientras que la caída de la misma, a fuerzas de repulsión que se hacen notorias superando ciertos valores de densidad en el fluido.

En fluidos compresibles como los fluidos supercríticos es posible, ajustar la distancia entre las moléculas del solvente y el soluto controlando la densidad del medio.

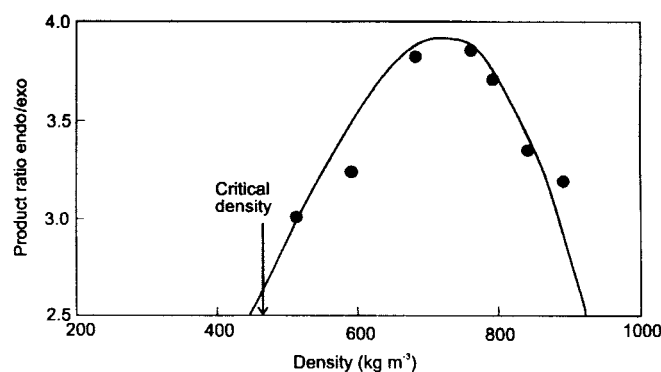


Figura II-1: Selectividad entre dos diferentes isómeros en función de los cambios de la densidad del fluido [27]

La energía de solvatación del soluto puede ser controlada por la densidad y eso da lugar a variaciones en el comportamiento físico-químico, y en la velocidad de reacción. La polaridad del complejo activado tiene influencia directa sobre la velocidad de reacción y la selectividad del proceso; el volumen molar parcial negativo del complejo activado puede ser mucho mayor al de las especies reactivas, es decir una mayor agrupación de moléculas de solvente (clustering) alrededor del complejo activado en función de que su polaridad afecta la interacción de éste con el solvente [28].

II.2.h. Tipos de reacciones

Una o más de las ventajas enumeradas han sido demostradas para varias clases de reacciones heterogéneas (con catalizador sólido), como alquilaciones, aminaciones, síntesis de Fischer-Tropsch, hidrofomilaciones, glicerólisis, hidrogenación, isomerización y

oxidación selectiva [18],[21],[29]-[36], en un gran abanico de procesos industriales incluyendo productos de la industria química, química fina, industria alimenticia y fármacos.

Catálisis Heterogénea

Los procesos catalíticos tradicionales cuentan con el catalizador en estado sólido y los reactivos en fase líquida o gaseosa o ambas a la vez. Se llevan a cabo preferentemente en reactores discontinuos (*batch*), donde los componentes son mezclados intensamente para favorecer el contacto con el catalizador que puede encontrarse en suspensión o en lecho fijo. Si los reactivos se encuentran en estado gas y líquido, la baja solubilidad del gas en el líquido y la resistencia al transporte de masa en la fase líquida y a través de las interfaces, restringe la concentración del gas en la superficie del catalizador.

La reacción es controlada difusionalmente y como consecuencia tienen lugar bajas velocidades de reacción. La resistencia al transporte de masa desde el gas hacia la superficie del catalizador involucrada en una reacción catalítica heterogénea es esquemáticamente mostrada en la Figura II-2

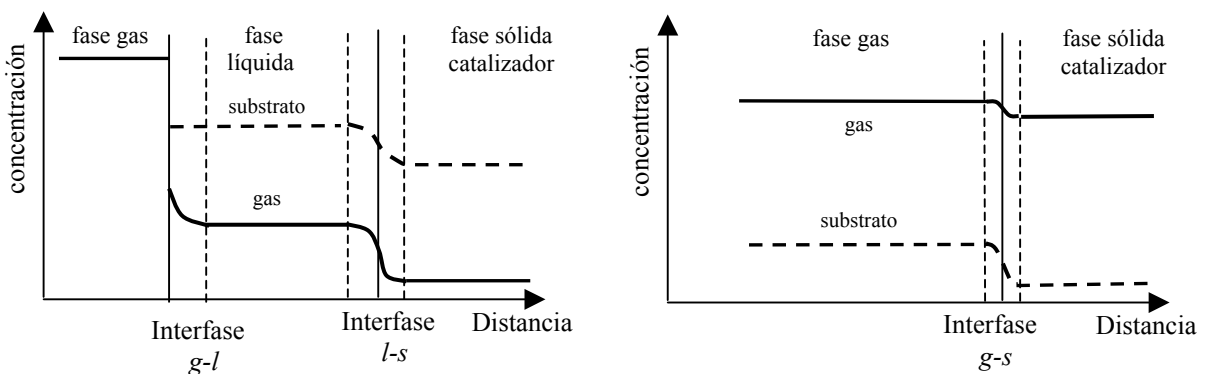


Figura II-2: Representación esquemática de las resistencias al transporte de masa y las interfases en reacciones del tipo gas líquido y en fase gaseosa, ambas en contacto con catalizador sólido [18]

Las reacciones en fase gaseosa, se limitan a componentes de bajo peso molecular, de manera que la elevada presión de vapor de los compuestos permita la operación en dicho régimen, de lo contrario el factor limitante en este caso sería la baja concentración del componente pesado en fase gaseosa.

Gases permanentes (como hidrógeno y nitrógeno), O₂, etc., presentan baja solubilidad en solventes orgánicos incluso a altas presiones, mientras que pueden ser totalmente miscibles con fluidos supercríticos. Una manera de incrementar la concentración del gas sobre la superficie del catalizador es introducir un solvente supercrítico a la mezcla reactiva. A cierta presión la concentración efectiva del gas sobre la mezcla supercrítica puede ser un orden de magnitud mayor que en los solventes convencionales, dando lugar a velocidades de reacción mucho mayores a las posibles en solventes líquidos convencionales [36],[38].

En los últimos años, la aplicación de tecnología supercrítica a reacciones catalíticas multifásicas se convirtió en una potencial alternativa para resolver los inconvenientes de los procesos convencionales, debido a los mejores niveles de conversión, selectividad y velocidad de reacción alcanzados.

Desde el punto de vista económico, es claro que, por los altos costos que implican los equipamientos de alta presión, esta tecnología debe ofrecer un mejor desempeño para hacerla competitiva con los procesos existentes [39].

Los solventes supercríticos en catálisis heterogénea, pueden ser utilizados de dos maneras diferentes basados en la misma propiedad. Puede agregarse un solvente supercrítico con alto poder solvente, a fines de aumentar la concentración de los componentes en la fase supercrítica en contacto con el catalizador o continuar operando en presencia de la fase gas bajo el régimen heterogéneo [36]-[41], o bien, solubilizar por completo a reactivos y

productos, llevando toda la mezcla reactiva al estado supercrítico y generar una *única fase homogénea* en contacto con el catalizador. Desaparecen en este último caso las diferencias entre el gas y el líquido de modo que se elimina la resistencia interfacial y se minimizan las limitaciones de transferencia de masa en la fase supercrítica ya que la resistencia a la difusión es menor en la región crítica que en fase líquida. Figura II-3. Se logra de esta manera un íntimo contacto entre los reactivos de la fase homogénea con el catalizador, y la concentración puede ser ajustada a las proporciones molares requeridas para la reacción, logrando una aceleración en la velocidad de reacción, comparada con la reacción tradicional gas-líquido, incrementando también la conversión y evitando la generación de subproductos.

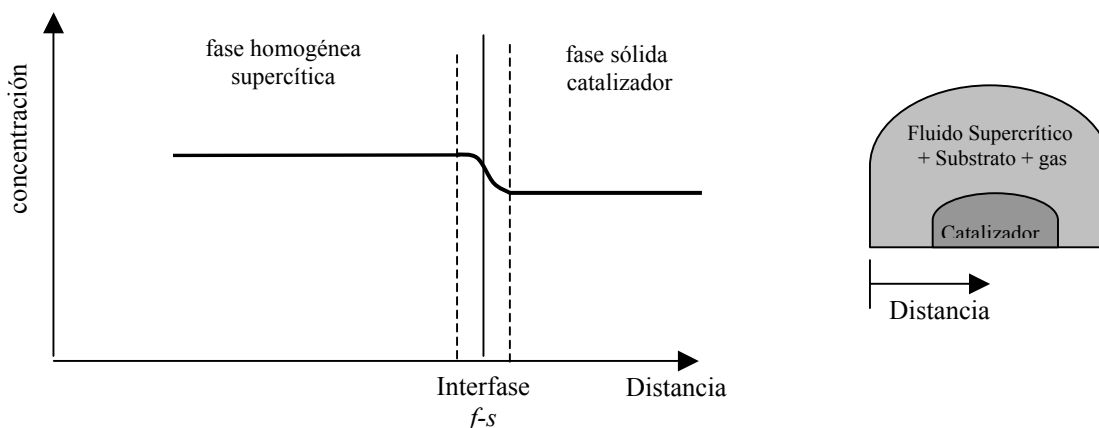


Figura II-3: Representación esquemática de la interfase fluido-sólido y la resistencia a la transferencia de masa en reacciones llevadas a cabo en fase homogénea de medio supercrítico

Las reacciones pueden además ser llevadas a cabo en condiciones de total homogeneidad en régimen supercrítico mediante la utilización de catalizadores completamente solubles en el medio supercrítico [22],[23],[41], los que ofrecen ventajas adicionales en cuanto a mayor selectividad, flexibilidad y sobre todo la posibilidad de controlar sus sitios activos.

Sin embargo un punto clave del proceso es saber cuándo, bajo las condiciones operativas, el régimen de operación en una fase fluida homogénea está realmente presente.

La región supercrítica de mezclas multicomponentes, presenta un comportamiento complejo con regiones de total miscibilidad, equilibrio líquido-fluido supercrítico y equilibrios multifásicos altamente sensibles a las condiciones de presión y temperatura del proceso. Es necesario un entendimiento del comportamiento de fases del sistema reactivo en la región de interés en términos de presión temperatura y composición, además debe considerarse que el punto crítico de la mezcla varía en presión y temperatura con el cambio de composición durante el avance de la reacción.

La región de homogeneidad de fases debe ser determinada con certeza, estableciendo sus límites, para poder establecer las condiciones que potencien las ventajas de la utilización de fluidos supercríticos y para entender los efectos causados sobre la velocidad y selectividad de las reacciones.

Hidrogenación e Hidrogenólisis de compuestos pesados.

Dentro del marco de esta tesis, se estudiarán reacciones de hidrogenación catalítica que involucran compuestos de elevado peso molecular, en particular: la hidrogenación de aceites vegetales (*Capítulo IV*) y la hidrogenólisis de metil ésteres de ácidos grasos (*Capítulo V*).

Los primeros estudios de dichas reacciones en medios supercríticos han sido llevados a cabo por el grupo de investigación de Härröd-Research [42], quienes reportan resultados cuantitativos referidos al incremento en la velocidad de reacción (varios ordenes de magnitud) y a la selectividad del proceso. Proponen en función de los resultados obtenidos, llevar a cabo las reacciones utilizando propano como solvente supercrítico para alcanzar el estado de homogeneidad de las fases. Sin embargo hacen hincapié, en que es todavía

necesario llevar a cabo investigación básica, para lograr un real entendimiento del proceso y de los factores que lo afectan. Datos de solubilidad de diferentes sistemas substrato/solvente/hidrógeno son necesarios para expandir esta tecnología a un amplio rango de productos.

La falta de información referida al equilibrio de fases de los compuestos que intervienen en dichas reacciones es una de las principales carencias para el diseño y optimización de estos procesos. Los modelos empleados para establecer el equilibrio entre fases dentro del reactor, requieren de información experimental confiable para verificar la calidad y precisión de las predicciones.

En base a dichos modelos y a la información disponible, es posible realizar estudios de ingeniería de equilibrio entre fases [43],[44], para explorar los distintos escenarios posibles y establecer las condiciones de operación mas favorables según los criterios aplicados.

II.2.i. Selección del solvente

Para seleccionar el solvente supercrítico son varios los aspectos a considerar. En primer lugar: la temperatura crítica del solvente, la misma debe hallarse cerca de la temperatura de operación del proceso, para trabajar en la zona crítica y de este modo hacer uso de los beneficios del estado de la materia. Y en segundo lugar: la naturaleza química del solvente, quien determina la solubilidad de los distintos componentes que intervienen en el proceso (similar disuelve similar) y el equilibrio de fases presente durante la reacción. La presión crítica, es el factor que determina los costos de equipamiento y operación, conjuntamente con la volatilidad del solvente supercrítico que establece las condiciones bajo las cuales puede llevarse a cabo la remoción del solvente.

Dentro de los parámetros mencionados el de mayor importancia en la elección del solvente es la solubilidad de los componentes involucrados en el proceso (gas y solutos pesados) en el fluido supercrítico. En ciertos sistemas las presiones y temperaturas requeridas para la homogeneidad de las fases con determinado solvente supercrítico (ej: CO₂, H₂O) supera los límites aceptables del proceso. Los solventes alternativos deben ser evaluados en función de su carácter hidrófobo o hidrofílico, sus propiedades críticas y las solubilidades esperadas [39]. Debe también considerarse la desactivación del catalizador a raíz de reacciones secundarias entre los componentes involucrados o mediante la formación de complejos con los propios catalizadores [45].

El CO₂, es el solvente más ampliamente usado, debido a su temperatura crítica, bajo costo, estabilidad química, y que no es tóxico ni inflamable. Es un sustituto adecuado para otros solventes químicos desde el punto de vista medioambiental. El CO₂ utilizado es obtenido en grandes cantidades como subproducto de fermentaciones, combustiones, etc. y sería de todas maneras eliminado a la atmósfera. La molécula de CO₂ es no polar en estructura, pero posee cierta afinidad con solutos polares debido a su momento dipolar. Es un atractivo solvente para síntesis orgánica (reacciones homogéneas y catalíticas), y para procesamiento de materiales. Es capaz de disolver gases y un amplio rango de compuestos orgánicos levemente polares de bajo peso molecular. Si una mayor polaridad es requerida en el medio, esta puede adicionarse con la utilización de modificadores.

Sin embargo CO₂ no es un buen solvente para polímeros u otros compuestos de alto peso molecular. En su lugar, etano, eteno y propano han sido propuestos, aunque poseen la desventaja de ser compuestos inflamables.

El agua supercrítica, no es perjudicial para el medio ambiente, sin embargo sus propiedades críticas, son mucho menos convenientes y presenta problemas de corrosión. El

H₂O supercrítica es utilizada como medio de reacción en reacciones de oxidación para la destrucción de residuos tóxicos. Es particularmente interesante tanto en condiciones supercríticas como cuasi-críticas, debido a que el valor de su constante dieléctrica cae notoriamente con el incremento de la temperatura, debido a que su estructura intermolecular (enlaces del tipo puente hidrógeno) se rompe; esto le confiere propiedades solventes particulares, siendo capaz de solubilizar compuestos orgánicos no polares en estado supercrítico.

El metanol también es utilizado ampliamente para reacciones como medio supercrítico, con propiedades entre el CO₂ y H₂O. Se lo utiliza tanto para síntesis como para descomposición. Sus propiedades solventes no son muy diferentes a las del H₂O supercrítica, pero sus menores parámetros críticos hacen que las condiciones operativas no sean tan severas.

La Figura II-IV, muestra las principales aplicaciones de los solventes supercríticos comúnmente utilizados [27],[33].

La ingeniería del equilibrio entre fases [43], analiza el comportamiento y las posibles interacciones de los reactivos y productos en varios solventes. Se estudian las condiciones del proceso así como la concentración de los compuestos y su variación durante el avance de la reacción. En base a la solubilidad de los mismos y el tipo de comportamiento de fases que presenten es posible determinar los márgenes operativos y buscar las condiciones óptimas del proceso, evaluando las distintas posibilidades y proporcionando la información requerida para evitar problemas frecuentes como la dilución del sistema por la elevada, excesiva concentración del solvente o trabajar dentro del régimen heterogéneo.

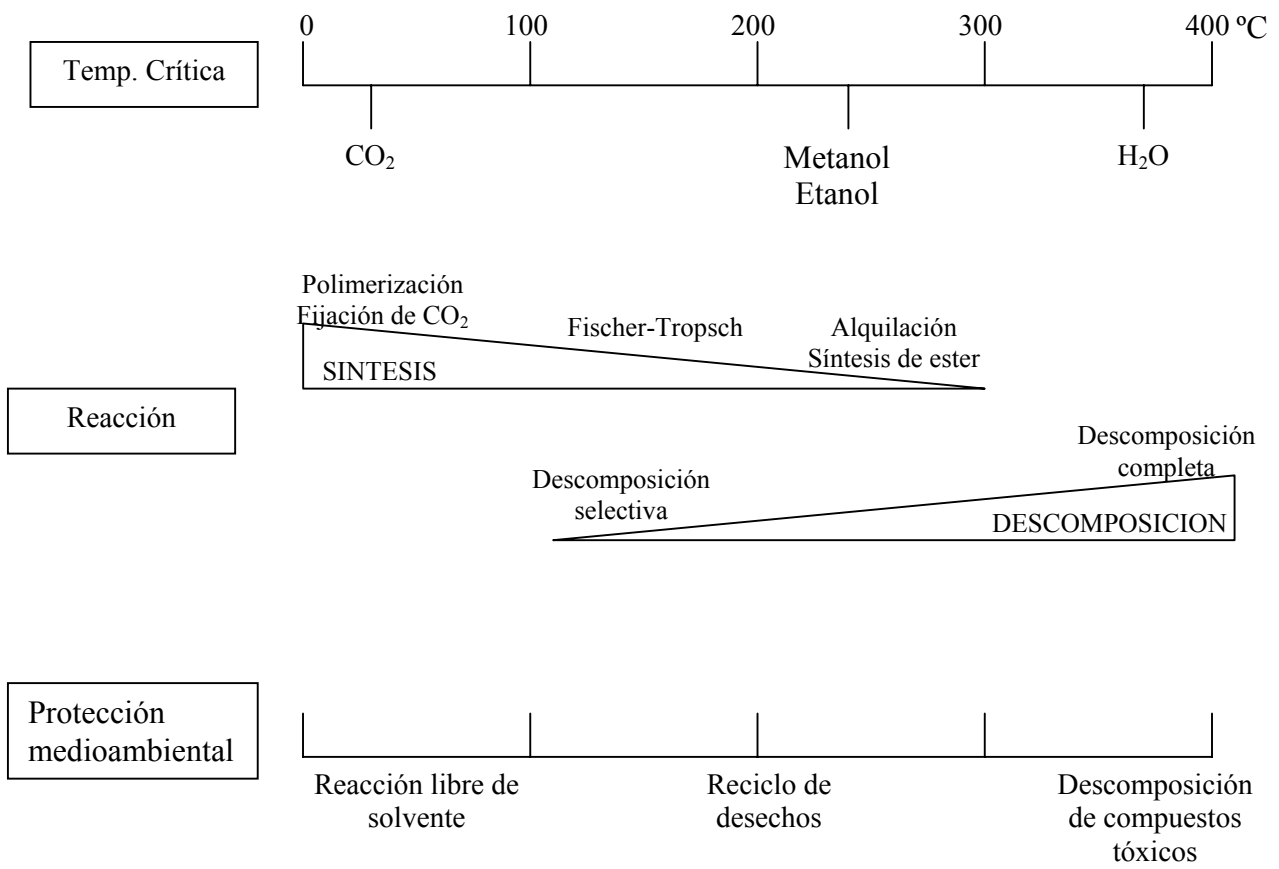


Figura II-4: Aplicabilidad de los fluidos supercríticos a reacciones químicas

Referencias

- [1] Brignole, E.A., (1986). Supercritical Fluid Extraction. *Fluid Phase Equilibria* 29:133-144
- [2] Reverchon, E., (1997) Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *Journal of Supercritical fluids* 10: 1-37
- [3] Zosel K., U.S. Pat. 3,969,382 (1976)
- [4] Brunner, G., (1987) Decaffeination of raw coffee by means of compressed nitrous oxide. *Proceeding International Symposium on Supercritical Fluids*, 2:691-698 Nice, France
- [5] Eckert, Ch.A., Knuston, B.L., Debenedetti, P.G., (1996) Supercritical fluids as solvents for chemical processing. *Nature* 383: 313-318
- [6] Brunner, G. (1994) Gas Extraction. Steinkopff Darmstad-Springer New York. Printed in Germany
- [7] Brunner, G., (1999) en *Chemical Synthesis using Supercritical Fluids*. Jessop P.G., Leitner, W. (Eds). Wile
- [8] Bertuco, A., (1999) en *Chemical Synthesis using Supercritical Fluids*. Jessop P.G., Leitner, W. (Eds). Wile
- [9] Gaila, A., (2000) General Aspects of Polimerization in Supercritical Fluids en Eurosummer school on CO₂ based supercritical fluids applications: Chemistry and Materials. Palermo, Italy
- [10] Scholsky, K.M., (1993) Supercritical Fluid Processing of Polymers Used in High Solids Paints and Coatings *J. of Supercritical Fluids*. 6:103
- [11] Amaro-González D., Mabe G., Zabaloy M., Brignole E.A. (2000) Gas antisolvent crystallization of organic salts from aqueous solutions. *Journal of Supercritical Fluids* 17: 249-258.
- [12] Saito, Sh., (1995) Research activities on Supercritical Fluid Science and Technology in Japan- A Review. *Journal of Supercritical Fluids* (1997) 8:177-204
- [13] Aaltonen, O., (1999) en *Chemical Synthesis using Supercritical Fluids*. Jessop P.G., Leitner, W. (Eds). Wile
- [14] Harrod, M., Elfman, I., (1995) Enzymatic Synthesis of Phosphatidylcholine with Fatty Acids, Isooctane, Carbon Dioxide, and Propane as Solvents. *JAOCs* 72:641-646
- [15] Jessop P.G., Leitner, W. (1999) en *Chemical Synthesis using Supercritical Fluids*. Jessop P.G., Leitner, W. (Eds). Wile
- [16] Subramaniam, B., McHugh, M.A., (1986) Reaction in Supercritical Fluids - A Review. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev* (25) 1-12
- [17] Savage P.E., Gopalan S., Mizan T.I., Martino C.J., Brock E.E. (1995). Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals. *AIChE Journal*, 41(7): 1723-1778.
- [18] Baiker A. (1999), Supercritical fluids in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews* 99: 453-473.
- [19] Tiltscher, H., Hofmann H., (1987) Trends in High-Pressure Reaction Engineering. *Chem. Eng. Sci.* 42: 959-997
- [20] Subramaniam, B. (2001) Enhancing the Stability of Porous Catalysts with Supercritical Reaction Media. *Applied Catalysis A: General* 212: 199-213
- [21] Hyde, J.R., Licence, P., Carter, D., Poliakoff, M., (2001) Continuous catalytic reactions in supercritical fluids *Applied Catalysis A: General*, 222: 119-131

- [22] Jessop, Ph.G. (1999), Homogeneous catalysis in Supercritical Fluids. *Chemical Reviews* 99: 475-493.
- [23] Jessop, Ph. G., Hsiao Y., Ikariya, T., Noyori, R., J. (1995) Homogeneous catalysis in Supercritical Fluids. *Science* 269: 1065-1069
- [24] Dahmen, N., Dinjus, E., Pitter, S., Schön, J., Wagner, K-D. (2002). Chem. Eng. Trans. Vol 2 *4th Int. Sym. on High Pressure Tech and Chem Eng.* Bertuccio. A. (ed.) Venice-Italy
- [25] Kajimoto, O., (2002) Solvation and its effects on Chemical Reactions in Supercritical Fluids *Proc. of the 8th meeting on SCF* Bordeaux – France, 31-40
- [26] Clifford, A., (1999) en *Chemical Synthesis using Supercritical Fluids.* Jessop P.G., Leitner, W. (Eds). Wiley
- [27] Clifford, T. (1998) *Fundamentals of Supercritical Fluids.* Oxford University Press. Printed in India
- [28] Johnston, K.P., Florsheim. W., Hrncjez. B., Metha, A., Fox, M., Bard, A., (1998) *Proceeding of the Int. Symp. on SCF* Nice - France. Perrut, M. (ed) tome II : 975-977
- [29] Subramaniam, B., Luon, Ch.J., Arunajatesan, V., (2002) Environmentally benign multiphase catalysis with dense phase carbon dioxide *Applied Catalysis B: Environmental* 37: 279-292
- [30] Yocota, K., Fujimoto, K., (1991) Supercritical Phase F-T Synthesis Reaction. 2. The effective Diffusion of Reactant and Products in the Supercritical Phase Reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30: 95-100
- [31] Guo. Y., Akgerman, A. (1999) Determination of Selectivity for Parallel Reactions in Supercritical Fluids *Journal of Supercritical Fluids* 15: 63-71
- [32] Temelli, F, King, J.W., List, G., (1996) Conversion of Oils to Monoglycerides by Glycerolysis in Supercritical Carbon Dioxide Media. *JAOCs* 73: 699-706
- [33] Arai, Y., Sako, T., Takebayashi, Y., (2002) *Supercritical Fluids: Molecular Interactions, physical Properties, and New Applications.* Springer.
- [34] Scheneider, G.M. (1994), Physico-chemical properties and phase equilibria of pure fluids and mixtures at high pressures, en *Supercritical Fluids: Fundamental for Application.* Kiran, E., Levet Sengers, J.M.H., (Eds) Kluwer Academic Publishers.
- [35] McHugh M.A. Krukonis, (1994). V.J. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice* 2nd Ed. Butterworth-Heinemann. Printed in Boston
- [36] Hitzler M.G., Smail F.R., Ross S.K and Poliakoff M. (1998) Selective catalytic hydrogenation of organic compounds in supercritical fluids as a continuous process. *Organic Process Research & Development*, 2:137-146.
- [37] Devetta, L., Giovanzana, A., Canu, P., Bertuccio, A, Minder B.J., *Catalysis Today* 1999 48: 337-345
- [38] Bertuccio A., Canu P., Devetta L., and Zwahlen A.G. (1997) Catalytic Hydrogenation in supercritical CO₂: kinetic measurements in a gradientless internal-recycle reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36: 2626-2633.
- [39] De Jong A., Eftaxias A., Trabelsi F. Recasens F. Sueiras J. and Stüber F. (2001). Solvent Screening for the Supercritical Hydrogenation of Polyunsaturated Hydrocarbons Using VLE Calculations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40: 3225.
- [40] Devetta, L., Canu, P., Bertuccio, Stiner, K., (1997) Modelling of a trickle-bed Reactor for a Catalytic Hydrogenation in Supercritical CO₂. *Chem. Eng. Sci* 52: 4163-4169

- [41] Brennecke, J.F., Eckert, Ch.A. (1989) Phase Equilibria for Supercritical Fluids Process Design. *AIChE Journal*, 9: 1409-1427
- [42] www.Härröd-Research.se
- [43] Pereda, S., Bottini, S.B., and Brignole, E.A. (2002) Phase Equilibrium Engineering of Supercritical Hydrogenation Reactors. *AIChE Journal*, 48: 2635-2645
- [44] Pereda S., Ingeniería del Equilibrio entre Fases: Aplicación a reactores de Hidrogenación Supercrítica. Tesis doctoral. Univ. Nacional del Sur, 2003
- [45] Arunajastesan, V., Subramaniam, B. , Hutchenson , K.W., Herkes, F.E. (2001) Fixed-bed Hydrogenation of Organic Compounds in Supercritical Carbon Dioxide. *Chem. Eng. Sci.* 56: 1363-1369

CAPÍTULO III

III. MÉTODOS EXPERIMENTALES	2
III.1. Métodos experimentales	2
III.1.a. Métodos analíticos (MA) o de muestreo directo	4
III.1.b. Métodos sintéticos (MS) o indirectos.	9
III.2. Equipos y procedimientos utilizados	11
III.2.a. Aparato “ <i>Cailletet</i> ”	11
III.2.b. Aparato “ <i>Gas Rack</i> ”	14
III.2.c. Preparación de la muestra	17
III.2.d. Determinación de puntos de equilibrio	18
III.2.e. Análisis de errores	25
III.2.f. Reactivos Utilizados	27
<i>Referencias</i>	29

III. MÉTODOS EXPERIMENTALES

El objetivo central de esta tesis es proporcionar datos de equilibrio entre fases de mezclas que involucran gases y compuestos pesados. Los métodos experimentales utilizados para la medición del equilibrio de fases a alta presión, para sistemas que contengan un fluido supercrítico o cuasi-crítico son descritos de manera general. Se detalla el equipamiento utilizado para el desarrollo de esta tesis, la metodología y procedimientos empleados.

III.1. Métodos experimentales

El objetivo de medir equilibrios de fases es el de determinar los valores de las variables temperatura, presión y las composiciones de las fases en condiciones de equilibrio termodinámico [1]. Esto es de primordial importancia para muchos procesos químicos, principalmente aquellos con operaciones de separación llevadas a cabo a altas presiones. También es necesaria la información acerca del equilibrio de fases, en simulaciones de reservorios de petróleo, recuperación de aceites, transporte y almacenamiento de gas natural, etc. En los últimos tiempos el desarrollo de la tecnología supercrítica en la industria farmacéutica, alimenticia, y química impulsó estudios sistemáticos sobre el efecto de las altas presiones en el equilibrio de fases de los sistemas involucrados; se incrementó en la cantidad de publicaciones de datos de equilibrio, así como también el desarrollo de nuevas metodologías para su determinación.

La mayoría de las aplicaciones de los fluidos supercríticos involucran mezclas diluidas de pequeñas moléculas del solvente supercrítico y uno o más solutos de baja volatilidad que difieren apreciablemente del solvente en peso molecular, tamaño, fuerzas de interacción polaridad y forma. Estas mezclas poseen interesantes y complejas propiedades basadas en los diferentes comportamientos de los compuestos y de la proximidad del solvente a su punto crítico.

La determinación de equilibrios de fases a alta presión es llevada a cabo mediante métodos experimentales. En la mayoría de los casos esos datos experimentales son correlacionados con modelos termodinámicos. El desarrollo de dichos modelos ayuda a disminuir el número de experimentos requeridos para un problema de diseño en particular, mediante predicciones en condiciones diferentes a las de los experimentos; de todas maneras siempre son necesarios datos experimentales, para ajustar los parámetros de interacción del modelo.

Sistemas multicomponentes y mezclas complejas de compuestos de baja volatilidad combinados con fluidos supercríticos imponen problemas particulares en el desarrollo de técnicas experimentales para la determinación del equilibrio de fases, debido al elevado número de componentes, las bajas presiones de vapor y las enormes diferencias entre las propiedades de los mismos. Experimentos en la región crítica, aún cuando se trate de un sistema binario de moléculas simples pueden mostrar un equilibrio de fases sorprendentemente complejo y variado; transiciones del tipo gas-líquido, líquido-líquido, equilibrios trifásicos, o la interferencia de la fase sólida pueden ocurrir [2]-[5].

Las técnicas experimentales usadas para investigar el equilibrio de fases pueden ser clasificadas según el método empleado para determinar las composiciones de las fases: métodos analíticos (MA) o métodos de muestreo directo (direct sampling methods – DSMs), y métodos sintéticos (MS) o métodos indirectos (indirect methods - IMs)[6] .

Los MA requieren el análisis de la composición de las fases, luego de que las mismas alcancen el equilibrio. Dichos métodos pueden además ser subdivididos, dependiendo de la técnica utilizada para alcanzar el estado de equilibrio, en estáticos o dinámicos (de circulación o flujo continuo). Los MS involucran la determinación indirecta de las composiciones en equilibrio sin muestreo del sistema. La Tabla III-1 muestra la clasificación completa de los métodos experimentales para el equilibrio de fases a alta presión.

Tabla III-1: Clasificación de los métodos experimentales para la determinación del equilibrio de fases a altas presiones [6].

<i>Métodos Analíticos (MA) o de muestreo directo</i>	Estáticos	Dinámicos	Circulación	Celda de volumen constante
				Celda de volumen variable
<i>Métodos Sintéticos (MS) o indirectos</i>	Estáticos	Dinámicos	Circulación	Circulación de gas puro
				Recirculación de fase gaseosa
				Recirculación de fase líquida
<i>Métodos Sintéticos (MS) o indirectos</i>	Estáticos	Dinámicos	Circulación	Recirculación de fase gaseosa y líquida
				Flujo continuo

Otras sub-clasificaciones de los métodos analíticos y sintéticos han sido propuestas, considerando si el equilibrio se alcanza de manera isotérmica o isobáricamente, o ambas a la vez [7],[8].

Existen muchas publicaciones científicas referidas a métodos experimentales a alta presión [9]-[15], algunas de ellas cubren la información disponible en períodos específicos de tiempo [6]-[8]; mas del 80% de dichas publicaciones se encuentra en el Journal of Chemical Engineering Data, Fluid Phase Equilibria y Journal of Supercritical Fluids.

III.1.a. Métodos analíticos (MA) o de muestreo directo

A altas presiones, el principal inconveniente de este método es la toma de muestras. Cerca de las condiciones críticas de la mezcla grandes perturbaciones al equilibrio pueden ocurrir cuando se toman muestras de la celda de equilibrio. Trabajando a elevadas presiones también es posible inferir en errores por muestreo selectivo de los componentes más volátiles de la

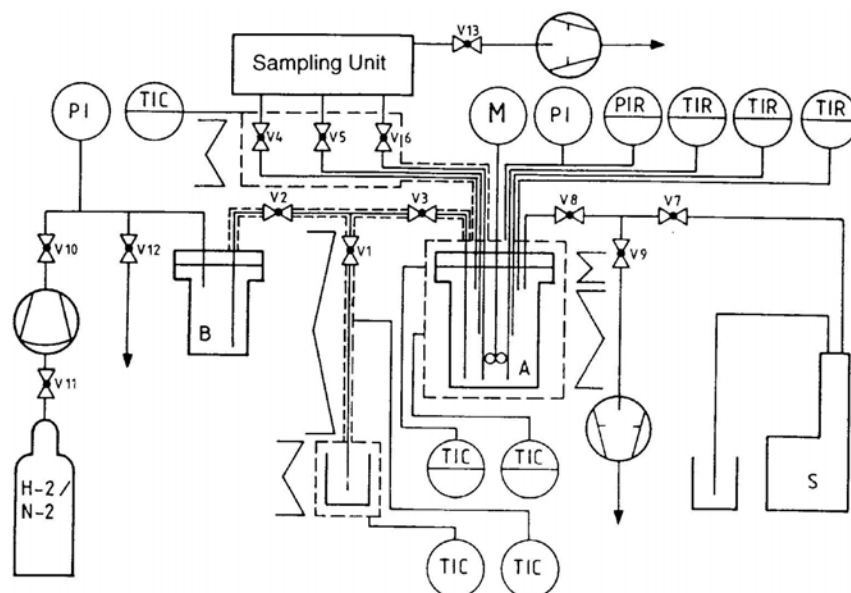
mezcla. Esto demuestra que los métodos analíticos funcionan bien para condiciones alejadas al punto crítico [17].

Métodos Estáticos

El método analítico estático con celdas de 1000cm^3 (aproximadamente), es el que cubre la mayoría de los requerimientos para obtener datos para el diseño de procesos, pero tiene serias limitaciones en la región crítica o de mezclas diluidas. Este método es uno de los más costosos, dado el volumen de celda empleado, el equipamiento para la alimentación y almacenamiento del gas comprimido y los sistemas de muestreo utilizados. El tiempo requerido para alcanzar el equilibrio en este método es mayor al del método sintético. Los errores en las composiciones en equilibrio son característicos de este método, debido a que no se ha alcanzado el estado de equilibrio al momento de la toma de muestras, insuficiente separación de las fases y cambios de composición durante el procedimiento de muestreo. La principal ventaja que posee, es la capacidad de poder determinar datos de equilibrio en sistemas con un ilimitado número de componentes [16].

Los equipos utilizados consisten básicamente en una celda de equilibrio resistente a alta presión, y los instrumentos para establecer, controlar y medir presión y temperatura, y aquellos necesarios para la toma de muestras de las fases y su análisis (Figura III-1). Los componentes se colocan en la celda de equilibrio y son intensamente mezclados (mediante algún mecanismo de agitación) manteniendo la temperatura deseada de manera constante. La presión es alcanzada normalmente por el agregado del compuesto volátil (el fluido supercrítico). Una vez que se establece el equilibrio, el sistema de agitación se detiene y las fases se separan de acuerdo con su densidad. Cuando el proceso de separación se considera completo, pequeñas muestras de las fases presentes son tomadas (mediante líneas capilares) y posteriormente analizadas. El análisis de las mismas, en el caso de compuestos puros, puede

ser mediante la expansión de las muestras y la determinación volumétrica de la fase gaseosa y de la fase líquida por pesada. Mientras que para mezclas multicomponentes es necesario un análisis cromatográfico de las muestras posterior, para determinar su composición, aunque es mas habitual que las válvulas de muestreo estén directamente acopladas con los cromatógrafos [6]-[8],[16]. La etapa crítica de los métodos analíticos estáticos es el procedimiento de muestreo, que debe ser ajustado específicamente a las a las mezclas en cuestión.



A : Equilibrium Cell; B : Expansion Autoclave; M : Magnetically Driven Rotating Stirrer; V1 to V13 : Valves; S : Long Stroke Pump; PI, TIR, PIR, TIC : Pressure and Temperature Indicators and Controllers

Figura III-1: Esquema de celda de equilibrio utilizada en métodos analíticos estáticos.

Las muestras tomadas deben ser lo suficientemente pequeñas, para no generar una caída de presión dentro de la celda que altere el estado de equilibrio del sistema; se adopta una secuencia de muestreo, tomando primero las muestras de la fase que influya menos sobre la caída de presión (generalmente la fase líquida). Es posible evitar la caída de presión mediante la utilización de celdas de equilibrio de volumen variable [18]-[22], contrarrestando este

efecto mediante el movimiento de un pistón. También se desarrollaron equipos que utilizan una segunda unidad de equilibrio [23],[24], o aislando un volumen importante de muestra antes de la reducción de presión [25].

Las líneas de muestreo deben además estar calefaccionadas para evitar la deposición de partículas sólidas en las líneas. Varias muestras (generalmente tres) son tomadas para asegurar valores promedio representativos [16].

También es posible la determinación analítica dentro de la celda a alta presión mediante métodos fisicoquímicos, como espectrometría, utilización de rayos X, infrarrojos, o análisis NMR (Nuclear Magnetic Resonance) [26],[30].

Métodos Dinámicos

Para evitar la problemática de la toma de muestras de los métodos analíticos estáticos, es posible recircular una o más fases, bajo un máximo control de la temperatura y presión de la línea de recirculación, para evitar la parcial vaporización o condensación de los componentes de la mezcla. Este método no es aplicable a la región crítica de la mezcla, dada la fuerte dependencia del equilibrio de fases con la presión y temperatura bajo dichas condiciones. La toma de muestras del sistema se realiza en las líneas de recirculación. Se utilizan básicamente para sistemas binarios, ya que en mezclas multicomponentes, debido a las diferentes solubilidades de los compuestos en el fluido supercrítico, la composición de la fase condensada puede cambiar. Estos métodos se aplican en el estudio de mezclas que contiene altas concentraciones de compuestos volátiles, para determinar solubilidades de gases en líquidos y de líquidos en gases [6]-[8],[16].

La fase recirculada puede ser la fase gaseosa, mientras la fase líquida permanece en la celda de equilibrio, o al revés, recirculando el líquido; durante el tiempo de residencia de la fase

recirculada en la celda de equilibrio, las concentraciones de equilibrio se reestablecen en ambas fases. El mayor error de éstos métodos se presenta cuando no se logran las condiciones de equilibrio. El sistema de recirculación puede también ser aplicado a ambas fases simultáneamente (Figura III-2.a) [31]-[35]. En algunos trabajos la recirculación de las fases es utilizada sólo para aumentar la transferencia de masa en el sistema y el muestreo se realiza del mismo modo que en el método estático [36].

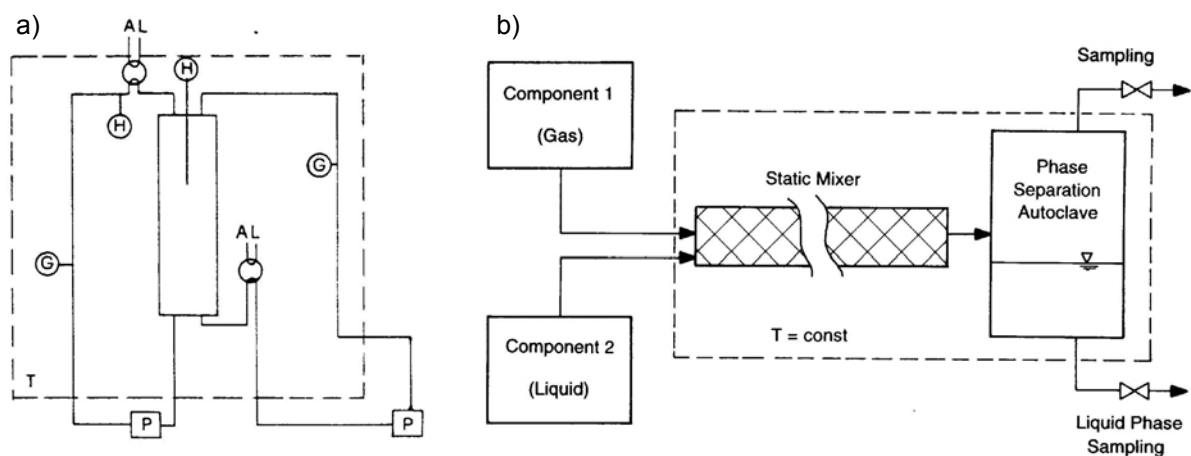


Figura III-2: Esquema de celdas de equilibrio de métodos analíticos dinámicos. **a)** Celda con recirculación gas y líquido. **b)** Celda de flujo continuo.

En los métodos de flujo continuo (Figura III-2.b), los componentes precalentados son alimentados a una unidad de mezclado mediante la utilización de bombas de alta presión; dentro del mezclador se alcanza la temperatura deseada. El mezclador promueve la transferencia de masa mediante agitación. La corriente de alimentación se separa luego en una celda de equilibrio en las fases gaseosa y líquida; efluentes de ambas fases son obtenidos en forma continua, se despresurizan, acumulan y analizan. Estos métodos tienen la ventaja de que el proceso de toma de muestras no afecta el equilibrio. Si grandes muestras son necesarias para análisis, el tiempo del experimento puede ser extendido hasta acumular

suficiente material. Mediciones a altas temperaturas son posibles sin degradación térmica de los componentes debido al corto tiempo de residencia dentro del mezclador. Los métodos de flujo continuo son utilizados para sistemas donde el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio es lo suficientemente corto [6]-[8],[21],[37]. Existen también sistemas de flujo semi-continuos que aplican el mismo principio pero sólo a una de las fases [8],[38]-[39].

III.1.b. Métodos sintéticos (MS) o indirectos.

En estos métodos, no se realiza la toma de muestras del sistema, de modo que los inconvenientes relativos a dicho proceso se evitan y los experimentos pueden ser llevados a cabo en condiciones críticas. El problema de *muestreo* de las mezclas es reemplazado por el de *sintetizado* de las mismas [17]. Los errores se acumulan en la determinación de la composición total de la mezcla y la presión de equilibrio.

Los métodos sintéticos son relativamente simples y son aplicados cuando los analíticos fallan, es decir cuando se dificulta la separación de las fases, por tener densidades parecidas o en condiciones cercanas a las críticas. Estos métodos son convenientes para determinar equilibrios de sistemas binarios y envolventes de fases de sistemas multicomponentes. Los equipos consisten en celdas de equilibrio generalmente con ventanas para observar el interior (Figura III-3). La celda es termostatzada mediante camisas calefactoras o por inmersión en medios líquidos de temperatura controlable o en baños de aire caliente. El volumen de la celda puede hacerse variable mediante mercurio líquido o la utilización de un pistón dentro de la celda. El contenido de la celda es mezclado con un agitador, generalmente movido magnéticamente. Los volúmenes de las celdas suelen ser muy pequeños (del orden de los cm^3) dado que no se retira material para análisis. De acuerdo con el procedimiento de los métodos sintéticos, la mezcla colocada en la celda de equilibrio se realiza con cantidades de los componentes exactamente conocidas, de manera que la concentración total del sistema

puede establecerse con precisión. Para determinar un punto de la envolvente de fases del sistema, la presión es variada a temperatura constante, o viceversa, se varía la temperatura a presión constante hasta que la aparición o desaparición de una fase pueda ser detectada. La transición de fases se determina de manera directa, observando en el interior de la celda, la primera o última burbuja de gas, gota de líquido o cristal de sólido, que exista en el sistema [17],[20],[40]-[44]. Otro modo de establecer el cambio de fases (sin visión del interior de la celda), es mediante el monitoreo de cambios en las propiedades físicas de la muestra, que cambian marcadamente cuando una fase aparece o desaparece. Se establece por ejemplo, el cambio de volumen de la fase presente en la celda con el aumento de la presión a temperatura constante, este proceso presenta una dependencia lineal, al producirse la aparición de la segunda fase, dicha dependencia se mantiene lineal, pero su pendiente cambia. La intersección entre ambas curvas conforma el límite entre las regiones [16],[45],[46]. Rayos X, cambios en la capacidad calorífica (a presión constante), en señales acústicas o dieléctricas son también utilizados como parámetros para establecer el cambio de fases [7],[30],[47],[48].

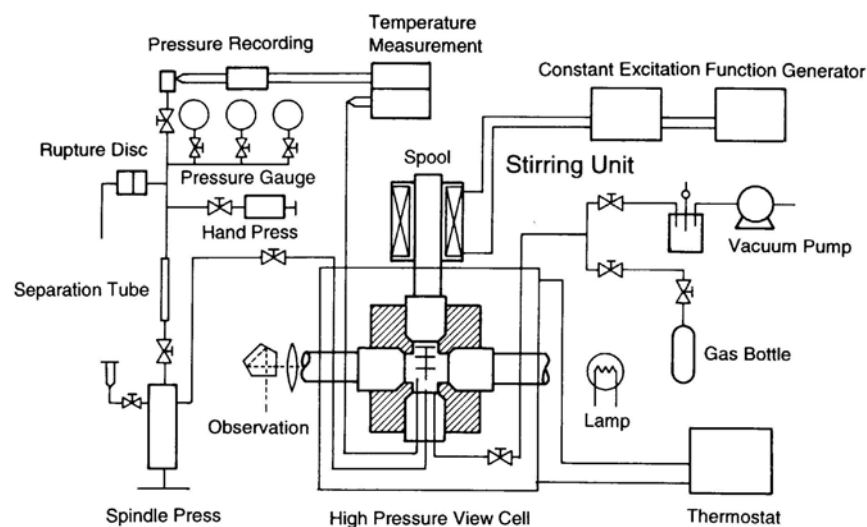


Figura III-3: Esquema de celda de equilibrio de métodos sintéticos.

Éste método provee información de las envolventes de fases del tipo p - T - x , pero no proporciona las líneas de equilibrio. Para sistemas con dos grados de libertad (esto es sistemas de dos fases para mezclas binarias o de tres fases para mezclas ternarias), si se miden las densidades y los volúmenes de las fases, es posible calcular la composición en equilibrio de las mismas mediante un balance de masa [49],[50].

III.2. Equipos y procedimientos utilizados

El trabajo experimental fue llevado a cabo en colaboración con la Universidad Tecnológica de Delft (Holanda), utilizando las facilidades provistas por el Laboratorio de Termodinámica Aplicada y Equilibrio de Fases de Alta Presión, bajo la supervisión del Dr. Cor J. Peters.

Para analizar el equilibrio entre fases en procesos de hidrogenación supercrítica, se requiere de información en la zona crítica o cuasi-crítica de la mezcla, donde el equilibrio es altamente sensible a cambios en la presión del sistema; razón por la cual se emplea el método sintético para obtener los datos experimentales necesarios para dicho estudio.

III.2.a. Aparato “Cailletet”

Todas las mediciones de equilibrio fueron tomadas en el llamado “Cailletet Aparatus” [51],[52]. Una representación esquemática del mismo se muestra en la Figura III-4, mientras que una imagen puede observarse en la Figura III-5. Este equipo opera bajo el método sintético, es decir, para una muestra de composición conocida, los equilibrios de fases son determinados de manera visual.

La celda de equilibrio del aparato, consiste en un tubo construido en vidrio Pyrex (el tubo *Cailletet*), con un extremo cerrado y otro abierto, cuyos diámetros interno y externo tienen 3 y 8 mm, respectivamente y posee una longitud aproximada de 400 mm.

La muestra a analizar, cuya composición ha sido fijada y es conocida, se coloca bajo condiciones de vacío en el extremo cerrado del tubo y se sella con mercurio. El extremo abierto del tubo *Cailletet* se encuentra inmerso en el baño de mercurio y es colocado dentro del autoclave del *Aparato Cailletet*. El autoclave está conectado a un sistema hidráulico de alta presión, que utiliza aceite. El mercurio además de aislar la muestra, es usado simultáneamente como fluido para transmitir la presión entre el aceite hidráulico y la muestra a medir. La presión dentro del tubo se modifica mediante una bomba de tipo rosca y es medida a través de una balanza de pesos muertos. Las mediciones en la presión tienen una exactitud de 0.03% de lectura.

La muestra dentro del tubo es agitada por una bolilla de acero inoxidable, la cual es movida hacia arriba y abajo mediante dos imanes superiores activados por un disco montado en un motor agitador.

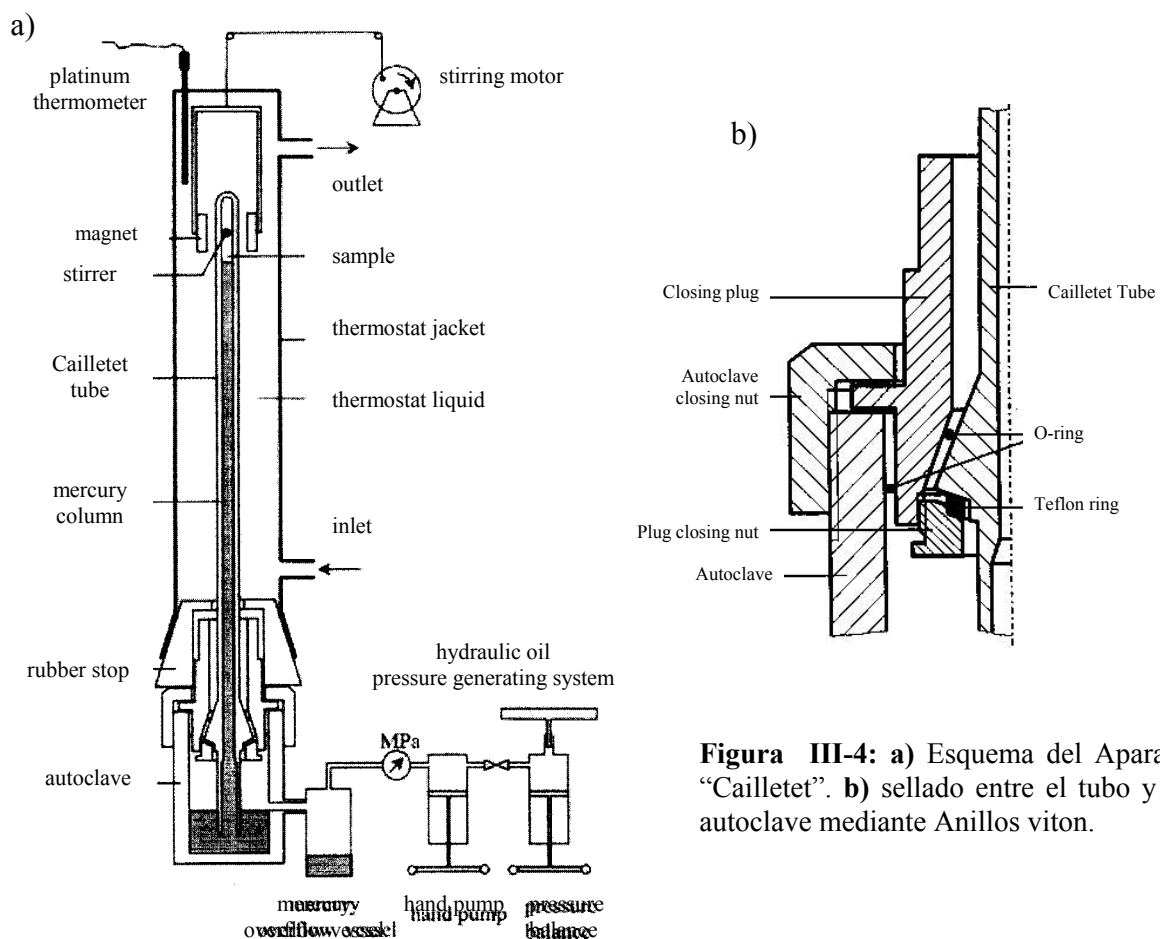


Figura III-4: a) Esquema del Aparato "Cailletet". b) sellado entre el tubo y el autoclave mediante Anillos viton.



Figura III-5: Fotografías del Aparato “Cailletet” utilizado durante los experimentos y de la cabeza del tubo Cailletet conteniendo una muestra (con bolilla de agitación)

El tubo Cailletet es termostatzado mediante un baño de aceite de silicona, contenido en una carcasa de vidrio en recirculación continua. La temperatura del baño es mantenida constante en el valor deseado y controlado dentro de ± 0.02 K por el termostato. Un termómetro de resistencia de platino (Pt 100) mide la temperatura del fluido en la zona cercana al tubo con una precisión de 0.01K.

Un rango de temperaturas entre 310 y 450 K y de presión entre 1.5 a 15 MPa fue cubierto durante las mediciones (los máximos corresponden a los máximos operativos admitidos por el equipo).

Se obtienen datos de envolventes de fases del tipo p - T . Para cada una de las mediciones, se fija la temperatura y la presión se varía (aumentándose o disminuyendo paso a paso) hasta

que el cambio de fases es observado. Para una determinada muestra, todo el procedimiento se repite varias veces a cada temperatura hasta que se obtiene la curva de equilibrio de determinada isopleta (muestra de composición fija) [40].

III.2.b. Aparato "Gas Rack"

Los sistemas analizados están compuestos por sustancias que a temperatura ambiente se encuentran en diferente estado de agregación. Dentro del tubo Cailletet se colocan los compuestos sólidos o líquidos, y su concentración se determina por pesada (como se explica en la sección III.2.c, Preparación de muestra). Por otro lado, los gases son agregados al tubo mediante el equipo dosificador de gases, llamado Gas-Rack; y su concentración en la muestra se determina de manera volumétrica (sección III.2.c). Un esquema del Gas Rack se muestra en la Figura III-6 y una fotografía del mismo puede apreciarse en la Figura III-7.

Para el agregado de los gases, en primer lugar se evacua todo el sistema, abriendo la válvula V3 (Figura III-6) conectada a la bomba de vacío, manteniendo las válvulas V1, V2 y V6 cerradas, para eliminar el aire dentro del equipo. El tubo Cailletet que contiene la muestra es colocado en la conexión C, sellando dicha conexión con grasa para alto vacío. Luego V6 es abierta y el vacío se extiende hacia el interior del tubo. Se cierra nuevamente V6 y la muestra sólida es fundida mediante aplicación calor, para eliminar el aire atrapado en su estructura. El procedimiento completo se repite 3 veces y la muestra es desgasada completamente.

Una vez que la muestra se encuentra libre de aire se interrumpe el vacío (cerrando V3) y se procede a la incorporación del o los gases. Cerrando la válvula V4, dos diferentes secciones son creadas. El gas (propano o hidrógeno), puede ingresar al lado del gas, mediante la apertura de la válvula V1 que abre la línea conectada a A, correspondiente al reservorio del gas (manteniendo V7 cerrada). El gas alcanza al bulbo de llenado D, cuyo volumen es

conocido ($V=67.42 \text{ cm}^3$) dado a que V5 se encuentra también abierta. La boquilla del bulbo D es sellada con mercurio, el cual es empujado hasta esa posición (líneas punteadas en la figura) por el nitrógeno gaseoso que ingresa a la otra sección, al abrirse la válvula V2, la que permite el paso del gas desde B. La presión del lado del gas puede ser leída por el manómetro de mercurio E. Se cierra también V5 para evitar que el mercurio ingrese a las conexiones del lado del gas. Cuando la válvula V6 es abierta, el nivel del mercurio asciende a través del bulbo D hacia el tubo Cailletet que se encuentra conectado a C, por la diferencia de presión. Seguidamente se abre la válvula V2 y se llena de gas la sección de nitrógeno, el cual continua empujando el mercurio, hasta que dentro del tubo Cailletet (que se encontraba en vacío), se alcance la presión atmosférica. De esta manera el gas correspondiente a la muestra a medir, queda atrapado en el tubo Cailletet por el mercurio.

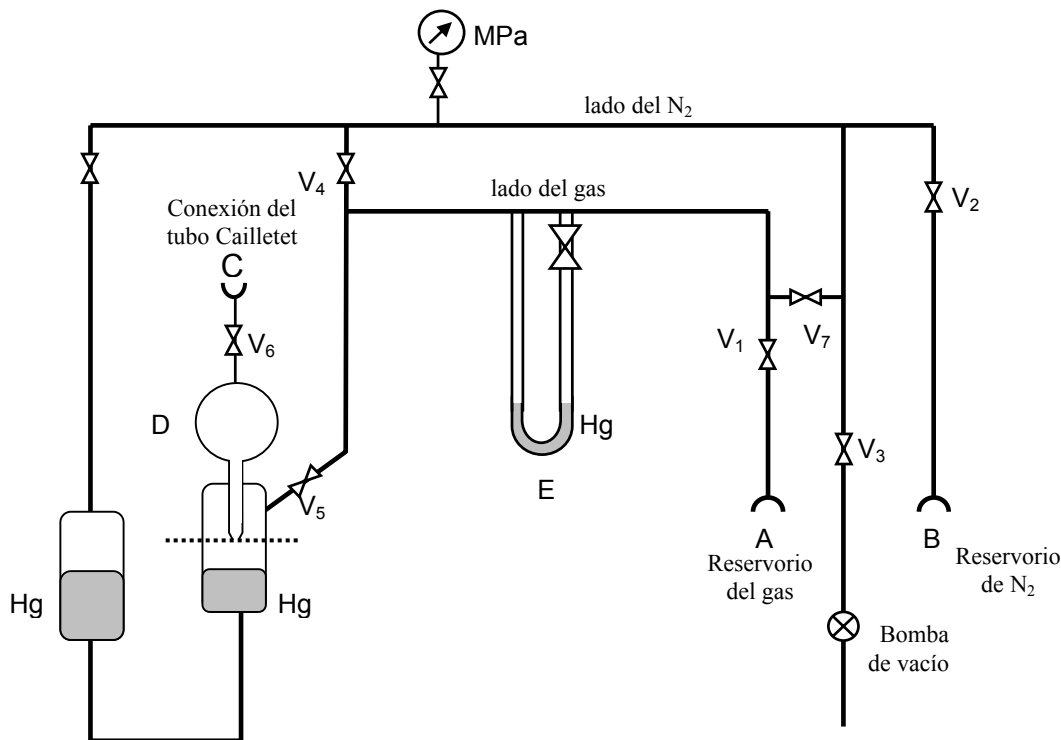


Figura III-6: Esquema del Aparato “Gas Rack” utilizado para la dosificación de los gases en el tubo Cailletet.

En el caso de que la muestra emplee dos gases, V6 se cierra aislando el tubo Cailletet del gas rack y se evacua el equipo y el proceso de llenado comienza nuevamente para el llenado del segundo gas.

Finalmente cuando el gas o ambos gases están confinados dentro del tubo (V6 cerrada), se desconecta el tubo del Gas-Rack y se coloca dentro del baño de mercurio que tiene el autoclave del aparato Cailletet. El sellado entre el tubo y el autoclave del Cailletet es mediante anillos Viton, como se muestra en la Figura III-4b.

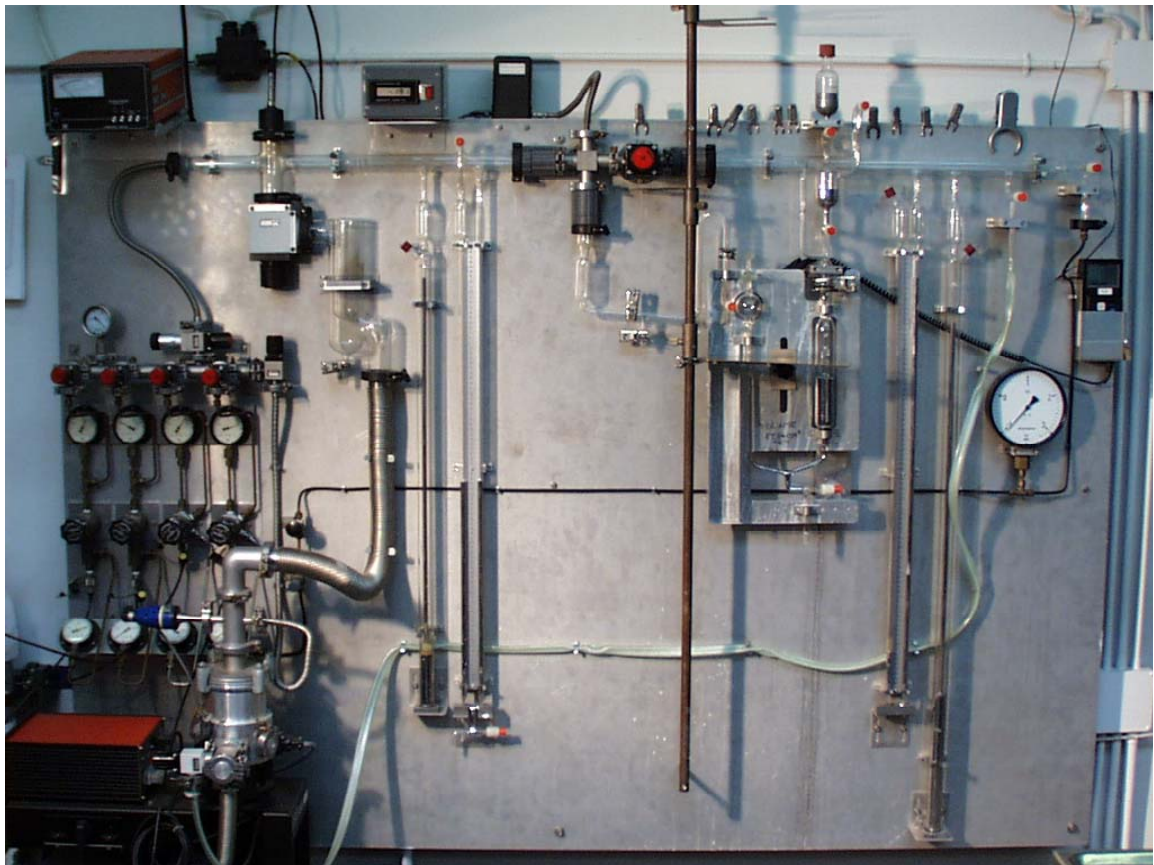


Figura III-7: Fotografía del Aparato “Gas Rack” utilizado para la dosificación de los gases en el tubo Cailletet, utilizados en este estudio.

III.2.c. Preparación de la muestra

Muestras sólidas o líquidas

Para preparar la muestra, la cantidad de sólido (o sólidos o líquido) requerido según la composición a estudiar es determinada por diferencia de pesada. La muestra sólida (generalmente en forma de polvo) es manipulada para de obtener pequeños pellets de material, de manera que al introducir el sólido en el tubo, los pellets ingresen de manera directa al fondo del tubo si ensuciar las paredes. El tubo Cailletet seco y limpio, se coloca en la balanza, cuya precisión es de 0.3 mg. Se toman 6 valores de su peso y se promedia. Luego los pellets son introducidos cuidadosamente dentro del tubo Cailletet, y se repite el procedimiento de pesada. Por diferencia entre los promedios de las dos series de pesada, se determina la cantidad del material contenido en el tubo (que se denomina *peso_{sólido}*).

Se trabajó con compuestos puros, con lo cual el peso molecular de los mismos era exactamente conocido, y mediante la simple relación $n_{sólido} = \text{peso}_{sólido} \text{ (gr)} / \text{peso molecular}_{sólido} \text{ (mol/gr)}$ se puede establecer el número de moles del compuesto.

El mismo procedimiento fue utilizado para incorporar un segundo sólido o un líquido, utilizando en este último caso jeringas de aguja larga para introducir el líquido en el fondo del tubo sin mojar las paredes del mismo y estableciendo su concentración del mismo modo que para los sólidos.

Composición de la muestra

Los gases del sistema se incorporan al tubo Cailletet del mediante el Gas Rack de la manera explicada en la sección II.2.b. El número total de moles de gas se establece por la Ley Gases Ideales, dado a que todas las variables son conocidas. La temperatura corresponde a valor ambiente (T_{amb} [K]), la presión se mide por la diferencia entre las columnas de mercurio

del manómetro E del Gas Rack (P_{gas} [atm]), mientras que el gas que ejerce dicha presión se encuentra en un volumen calibrado de 67.42 cm^3 . (V_{gas} [lt]), asumiendo el factor de compresibilidad $Z=1$, se determina el número de moles del gas. (Ecuación III-1)

$$n_{\text{gas}} = \frac{Z \cdot P_{\text{gas}} \cdot V_{\text{gas}}}{R \cdot T_{\text{amb}}} \quad (\text{III-1})$$

III.2.d. Determinación de puntos de equilibrio

Medición de puntos de burbuja

Los puntos de burbuja corresponden a las condiciones de temperatura y presión bajo las cuales desaparece la última burbuja de la fase vapor en la celda de equilibrio ($LV \rightarrow L$). El procedimiento para alcanzar éste punto de equilibrio consiste en calentar la muestra hasta la temperatura deseada; en este punto inicial, la muestra no se encuentra presurizada y generalmente, se observa un equilibrio líquido-vapor dentro de la celda (como se observa en la representación de la Figura III-8.a). La muestra se mantiene a temperatura constante y la presión del sistema se va aumentando mediante incrementos discretos de presión, durante los cuales la fase vapor va disminuyendo su volumen hasta llegar al punto en el cual desaparece la última burbuja del medio (Figura III-d). Una vez alcanzado dicho punto, la presión se disminuye hasta observar la aparición de la fase vapor nuevamente (secuencia d, c, b). De manera sistemática la presión se aumenta y disminuye varias veces, atravesando de manera isotérmica la envolvente de fases en cada trayecto, achicando los intervalos de presión aplicados, hasta lograr que el sistema manifieste la transición de fases con un cambio de presión muy bajo. La presión en que desaparece la fase vapor por un incremento neto de presión de 0.005 MPa , se establece como el *punto de burbuja*.

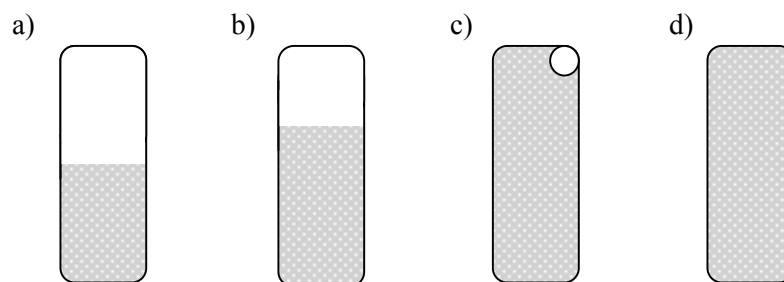


Figura III-8: Esquema representativo de la determinación visual de un punto de burbuja (LV→V). **a)** equilibrio bifásico LV, **b)** equilibrio bifásico LV con disminución de la fase vapor, **c)** presión cercana a la presión de burbuja, un incremento de 0.005MPa, hace desaparecer dicha burbuja. **d)** fase líquida

Estas mediciones suelen ser lentas, dependiendo de las condiciones de equilibrio (como bajas temperaturas) y de las concentraciones de los productos (como una alta concentración del componente pesado), que hagan del sistema un medio viscoso. Otra de las dificultades que el observador encuentra, es el volumen microscópico de la burbuja (o fase vapor), que a su vez suele encontrarse no en el tope del tubo, como es de esperarse dada la densidad de la fase, sino que se encuentra en constante movimiento dentro de la fase líquida por acción del agitador.

Medición de puntos de rocío

Los puntos de rocío corresponden a las condiciones de temperatura y presión bajo las cuales desaparece la última gota de líquido en la celda de equilibrio (LV→V). La estrategia para determinar este punto de equilibrio es la misma explicada en los párrafos anteriores. Una vez alcanzada la temperatura de equilibrio, donde se observan las dos fases en equilibrio (Figura III-9.a), la presión del sistema comienza a disminuirse (o aumentarse, según la ubicación del punto crítico) aumentando el volumen de la fase vapor y disminuyendo la fase líquida (Figura III-9.b), hasta alcanzar la presión en la que la fase líquida desaparece

completamente (Figura III-9.d). Del mismo modo que para la determinación de los puntos de burbuja, la presión se aumenta y disminuye varias veces, atravesando de manera isotérmica la envolvente de fases en cada trayecto, hasta alcanzar una precisión de 0.005 MPa. La presión en que desaparece la fase líquida con una disminución neta de 0.005 MPa, se establece como el *punto de rocío*.

La determinación visual de la desaparición de la fase líquida es más compleja que la fase vapor, ya que la condensación del líquido en cantidades infinitesimales no alcanza para formar una gota propiamente dicha en la parte inferior del tubo; sino que en ciertos casos, sólo alcanza para producir una distorsión de la luz sobre las paredes del tubo por efecto de la condensación. No se observa la desaparición de ninguna gota, sino la desaparición de una coloración del tipo *arco iris* sobre las paredes internas del tubo, resultado de la condensación incipiente de la fase líquida.

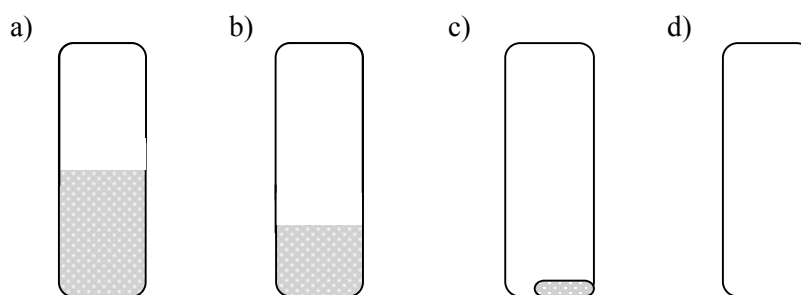


Figura III-9: Esquema representativo de la determinación visual de un punto de rocío (LV→V). **a)** equilibrio bifásico LV, **b)** equilibrio bifásico LV con disminución de la fase líquida, **c)** presión cercana a la presión de rocío, un incremento de 0.005 MPa, hace desaparecer la fase líquida. **d)** fase vapor

Medición de puntos críticos

El punto crítico de una mezcla corresponde a los valores de presión y temperatura, bajo los cuales las fases presentes se hacen iguales en sus propiedades físicas, fundiéndose ambas en una única fase de propiedades intermedias (L=V). Los puntos críticos son determinados con

un número mayor de criterios, que incluyen la opalescencia crítica e igualdad de los volúmenes de ambas fases.

Si bien el procedimiento es básicamente el mismo explicado anteriormente, no es en este caso, ni una burbuja ni una gota quien desaparece del sistema. Por el contrario, ambas fases se encuentran presentes y a medida que la presión se acerca a la presión crítica de la muestra, dichas fases se parecen más en densidad y alcanzan volúmenes parecidos. Por un incremento en la presión, la integración de las fases se determina mediante la desaparición del menisco entre las mismas, y a medida que las condiciones se acercan más a las críticas dicho menisco pierde definición, se torna difuso y de aspecto opaco (como una pequeña nube). Si el menisco se ubica más cerca del tope del tubo, los puntos que se determinan son puntos de burbuja (ya que la fase vapor posee un menor volumen), si por el contrario está más cerca del fondo de la muestra corresponden a puntos de rocío. Cuando los volúmenes de ambas fases son totalmente iguales se está frente al punto crítico. Este punto posee además otras características que lo definen, si bien el menisco entre las fases se torna cada vez más indefinido en las cercanías del punto crítico, en dicho punto suele observarse una transformación total y repentina del sistema, y su apariencia es la de una única fase densa de coloración blanquecina (o lechosa). Ese fenómeno se conoce como opalescencia crítica. La causa de esto es el aumento de la dispersión que sufre la luz al atravesar el fluido. Este efecto muestra que existen fuertes fluctuaciones en el grado de empaquetamiento de las moléculas (densidad), que se extienden a zonas de tamaño comparable con la longitud de onda visible (390 a 790 nm); dichas fluctuaciones tienen lugar a lo largo de distancias del orden de 10^3 diámetros moleculares [53],[54]. Algunos sistemas presentan además cierta coloración (naranja o azul).

La determinación de un punto crítico es rápida desde el punto de vista del tiempo empleado para alcanzar el equilibrio; pero a su vez puede consumir mucho tiempo, debido a la alta sensibilidad del sistema en la zona crítica frente a los cambios en la presión.

Por lo enunciado anteriormente, el proceso de determinación de puntos críticos es del tipo iterativo, entre valores de puntos de burbuja y de rocío (Figura III-11). En la determinación de una envolvente de fase la temperatura se aumenta y se obtienen los puntos de equilibrio bajo diferentes condiciones. Según las características de la desaparición de fases, se trata de puntos de burbuja o rocío. Si por incrementos en la temperatura, la curva de rocío se alcanza sin haberse observado el punto crítico (Figura III-11, pasar del punto 1 correspondiente a un punto de burbuja al punto 2 de rocío), entonces la temperatura se disminuye hasta volver a “caer” en la curva de puntos de burbuja (Figura III-11 punto 3, punto de burbuja). Los intervalos de temperatura utilizados se achican (Figura III-11 puntos 4-5-6) hasta encontrar la temperatura (con un máximo de precisión de 0.02K) cuya transformación de fases concuerde con las características del punto crítico.

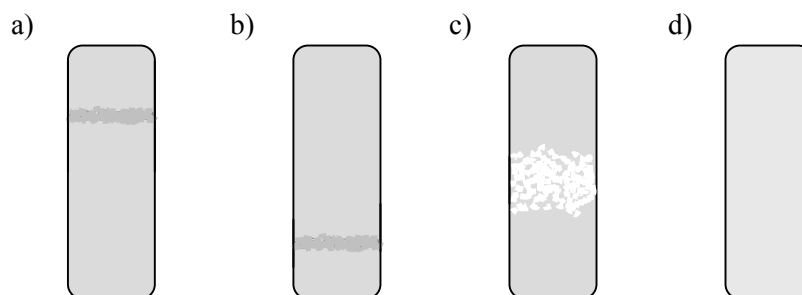


Figura III-10: Esquema representativo de la determinación visual del punto crítico ($L=V$). **a)** punto de burbuja en la zona crítica, correspondiente al punto 5 de la Figura III-10, **b)** punto de rocío en la zona crítica, correspondiente al punto 6 de la Figura III-11, **c)** estado intermedio antes de alcanzar el punto crítico. **d)** apariencia del fluido supercrítico.

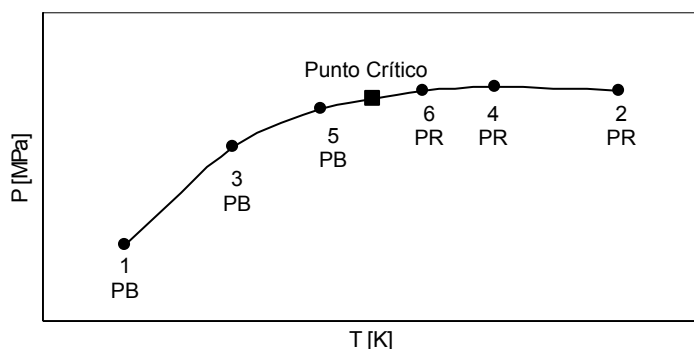


Figura III-11: Esquema de la estrategia empleada para encontrar el punto crítico de la mezcla (L=V). Puntos 1-3-5 corresponden a puntos de burbuja. Puntos 2-4-6 corresponden a puntos de rocío.

Para ciertas composiciones de los sistemas estudiados en el desarrollo de esta tesis, se encontraron regiones de tres fases. El primer indicio de la existencia de la zona de tres fases es un cambio de pendiente abrupto entre los puntos medidos como burbuja y “rocío”, un “quiebre” en la envolvente de fases (Figura III-12). Considerando que las densidades de las fases medidas en la zona crítica son muy parecidas no es posible distinguir claramente si se trata de un líquido o un gas, ya que ambas fases se comportan como fluido denso. Los supuestos puntos de rocío hallados, no son tales, sino que corresponden a una transición del tipo $LL \rightarrow L$. Una vez establecida la presión (para la temperatura fijada), de la transición de dos fases a una, se disminuye la presión isotérmicamente, hasta observar la aparición de una nueva fase de densidad diferente (Figura III-12). Dentro del tubo existe entonces un equilibrio del tipo L_1L_2V . Los bordes de la región trifásica se determinan con el procedimiento utilizado hasta el momento, es decir con un aumento o disminución de la presión hasta observar que una fase desaparezca, en este caso, en presencia de las otras dos. La densidad de las fases proporciona un ordenamiento dentro del tubo. Partiendo de la región de tres fases, según cual sea la fase que desaparezca se tienen puntos de equilibrio del tipo $L_2+L_1=V$ y $L_1=V+L_2$, donde por un incremento de la presión desaparecen el vapor V o el líquido liviano L_1 en presencia del líquido pesado L_2 (esto es, a la izquierda o derecha del

UCEP respectivamente); o bien transiciones del tipo $L_2=L_1+V$, $L_1=L_2+V$, donde por una disminución de la presión pueden desaparecer el líquido pesado L_2 o el líquido liviano L_1 en presencia del vapor V (esto es, a la izquierda o derecha del LCEP respectivamente); Figura III-13.

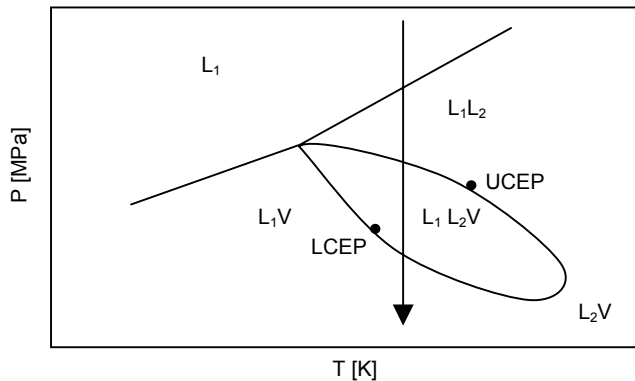


Figura III-12: Determinación de los bordes de la región trifásica. Descenso isotérmico de la presión a través de los equilibrios $L_1 \rightarrow L_1L_2$. Desde la región de dos fases ingreso a la zona trifásica mediante $L_1L_2 \rightarrow V=L_1+L_2$. Y salida de la zona trifásica a través de $VL_1L_2 \rightarrow L_1=L_2+V$

Dichas transformaciones se determinan visualmente por la desaparición uno de los dos meniscos presentes. Cuando los volúmenes de las fases que separa dicho menisco son iguales, se determina un punto crítico. Si por el aumento de la presión desaparece el menisco superior que separa V de L_1 (en el momento en que sus volúmenes son exactamente iguales), se determina el UCEP; de igual modo si por disminución de la presión desaparece el menisco inferior que separa L_1 de L_2 , se determina el LCEP.

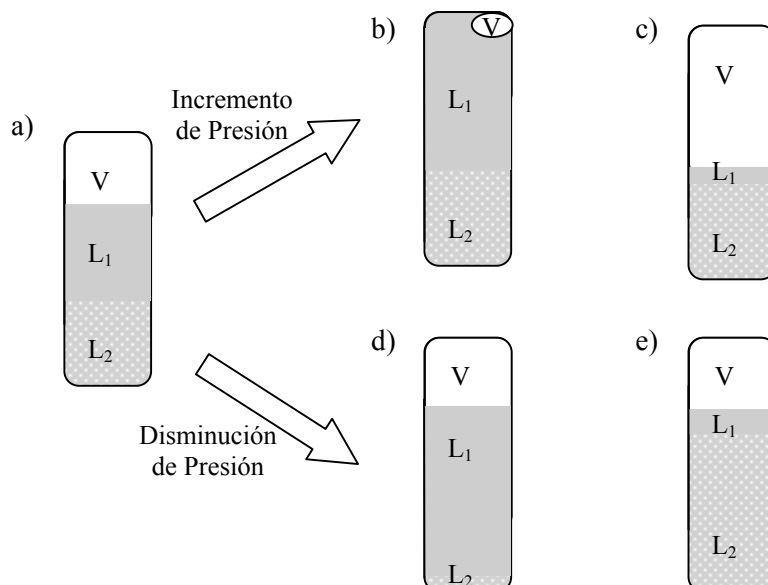


Figura III-13: a) región de tres fases VL_1L_2 . b) desaparición del Vapor por aumento de presión. c) desaparición del L_1 por aumento de presión. d) desaparición del L_2 por disminución de presión. e) desaparición del L_1 por disminución de presión

III.2.e. Análisis de errores

El método utilizado para la determinación de los puntos de equilibrio es el método sintético. Para éstos métodos los errores en las mediciones se deben a errores en el proceso de “sintetizado de la muestra”.

El mayor error para todos los casos de los sistemas medidos, está asociado a la carga de los compuestos gaseosos. En el procedimiento de carga del gas, hay un error estimado al realizar la lectura de la presión en el manómetro del Gas Rack, correspondiente a 0.06 cm Hg; dicho error es muy marcado para aquellas muestras que contienen baja concentración de gas, donde la presión mínima medida del gas ingresado al tubo Cailletet es de aproximadamente 2 cm Hg. La menor alimentación de H₂ pertenece al sistema hexadecanol + hidrógeno + propano, con una fracción molar de hidrógeno igual a 0.0272 (Tabla A-II.13, Apéndice II), el error en el cálculo de la fracción molar de dicho componente es del orden de ± 0.001 en fracción molar de H₂, que corresponde a un error relativo de ± 0.04 .

Aunque la misma incertidumbre corresponde al agregado de propano, el error en la fracción molar de éste, es totalmente despreciable, ya que las presiones medidas en el procedimiento de carga del propano alcanzan valores entre 22 y 53 cm Hg, con lo cual el error es un orden de magnitud menor que para el caso del hidrógeno.

Para las composiciones definidas por pesada (líquido y sólidos), si se considera la precisión de la balanza como la máxima desviación del valor (correspondiente a 0.3mg), el error máximo alcanzado para la fracción molar del componente sólido es de ± 0.0006 tanto en fracción molar de hexadecanol como de metil palmitato (ambas correspondientes a la composición de 97.35% de propano del sistema metil palmitato + hexadecanol + propano, Tabla A-II.8, Apéndice II). Para el caso del metanol utilizado en este estudio, los errores fueron mayores, debido a que durante el proceso de pesada de la muestra, se producía la

evaporación de líquido, en cuyo caso el mayor error en composición molar alcanzado corresponde a ± 0.006 en fracción molar de metanol (Tabla A-II.10, Apéndice II).

Sin embargo, dichos errores, asociados al sintetizado de la muestra se encuentran por debajo de los valores estándares para determinaciones experimentales.

Se realizó además un estudio de propagación de errores, analizando cómo influye en la composición de cada componente en particular, de determinado sistema, el error asociado a todas las variables en conjunto. Tomando como referencia el sistema hexadecanol + hidrógeno + propano, con una fracción molar de hidrógeno igual a 0.0272 (Tabla A-II.13, Apéndice II), cuya concentración de hidrógeno corresponde al límite de la mínima cantidad suministrada de gas. Se consideran: la incertidumbre en la lectura de la presión de los gases y la precisión de la balanza como los errores máximos en las mediciones de cantidades incorporadas de cada compuesto. Se establece la función matemática mediante la cual la composición de cada compuesto es calculada, en este caso la del hidrógeno como $f(x)$ (Ecuación III-2) y para determinar la influencia cada variable sobre esa composición se deriva dicha expresión con respecto a cada una de sus variables (x_{H_2} , $x_{C_3H_8}$ y x_{HD}) y se multiplica en cada caso con el error asociado a dicha variable ($A=0.06$ cm Hg, $B=0.3$ mg), estos errores se suman y se obtiene como resultado la propagación de errores sobre la composición analizada (en este caso, hidrógeno) (Ecuación III-3)

$$f(x_1) = x_{H_2} \rightarrow \frac{\frac{P_{H_2} \cdot V_{H_2}}{R \cdot T_{amb}}}{\frac{P_{H_2} \cdot V_{H_2}}{R \cdot T_{amb}} + \frac{P_{C_3H_8} \cdot V_{C_3H_8}}{R \cdot T_{amb}} + \frac{pesada_{HD}}{PM_{HD}}} \quad (III-2)$$

$$e_{(H_2)} = \frac{\partial f(x_{H_2})}{\partial x_{H_2}} \cdot A + \frac{\partial f(x_{H_2})}{\partial x_{C_3H_8}} \cdot A + \frac{\partial f(x_{H_2})}{\partial x_{HD}} \cdot B \quad (\text{III-3})$$

Estas determinaciones ofrecen una idea del error potencial de cada variable sobre la composición final del sistema. Se encontró por medio de este análisis, que los errores obtenidos corresponden a valores mucho menores que los establecidos de manera directa anteriormente, para el caso detallado arroja un valor de 0.0001.

Pero los errores asociados a la composición de la mezcla, si bien son los de mayor influencia no son los únicos. Existe también cierto error asociado a la medición de la presión. Considerando la precisión de la balanza de peso muerto (0.005MPa) y los rangos de presiones medidos (salvo algunos casos específicos) ubicados entre 3 y 15 MPa, la incertidumbre asociada a la medición de la presión de equilibrio asciende como máximo a 0.03 %. Respecto a la temperatura, todos los recaudos fueron tomados para obtener una medición lo más exacta posible de las condiciones dentro del tubo. El termómetro posee una precisión de 0.01 K y para las altas temperaturas (entre 100 y 150), donde la pérdida de calor del medio calefactor era mas marcada, una oscilación en la temperatura de 0.02 K fue observada. Considerando dichos valores puede existir un error máximo de 0.02% a altas temperaturas.

III.2.f. Reactivos Utilizados

Para el estudio del equilibrio entre fases en procesos de hidrogenación supercrítica se escogieron reactivos puros, representativos de los substratos a hidrogenar. En ambos sistemas se utilizó propano como solvente supercrítico.

Para la hidrogenación de aceites vegetales, se empleó como sustrato representativo de los mismos, un triglicérido saturado de 51 átomos de carbono, el tripalmitin (PM= 807.35) para evitar posibles interferencias de reacción durante las mediciones.

PPP: El Tripalmitin fue provisto por Fluka con una pureza mayor al 99 % en base molar.

H₂: Hidrógeno de alta pureza (99.999% molar) fue suministrado por Hoek Loos.

C₃H₈: El Propano utilizado fue suministrado por Scott Specialty Gases y posee una pureza mayor al 99.95% molar.

Para la hidrogenólisis de metil esteres de ácidos grasos se empleó el metil palmitato (*cn*=17, PM=270.46) como sustrato y el hexadecanol (PM=242.44) conjuntamente con el metanol, como productos resultantes de la reacción.

MP: el metil palmitato utilizado corresponde a la firma Aldrich con pureza mayor al 99%.

HD: 1-hexadecanol con pureza aproximada de 99% de la firma Fulka fue utilizado

MeOH: metanol (de bajo contenido de humedad) con pureza de 99.5% de J.T. Baker. Fue empleado.

H₂: Hidrógeno de alta pureza (99.999% molar) fue suministrado por Hoek Loos.

C₃H₈: El Propano utilizado fue suministrado por Scott Specialty Gases y posee una pureza mayor al 99.95% molar.

Referencias

- [1] Smith, J.M., van Ness, H.C. (Eds), (1987) Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. Mc Graw-Hill. 4th edition Printed in Singapore.
- [2] Wichterle. I., (1977) High pressure vapour-liquid equilibrium. I: Phenomenological description. Part 1. *Fluid Phase Equilibria*. 1: 161-172
- [3] Wichterle I., (1977/78) High pressure vapour-liquid equilibrium. II: Phenomenological description. Part 2. *Fluid Phase Equilibria*. 1: 225-245
- [4] Streett, W.B. (1983) Chapter 1. Chemical Engineering at Supercritical Fluids Conditions. Paulaitis, M.E., Penninger, J.M.L., Gray, R.D. Eds. AASP
- [5] Peters C.J. (1994) Multiphase Equilibria in Near Critical Solvents. In Supercritical Fluids: Fundamental for Application. Kiran, E., Levet Sengers, J.M.H.,(Eds) Kluwer Academic Publishers
- [6] Fornari, R.E., Alessi, P., Kikic, I. (1990) High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978–1987), *Fluid Phase Equilibria* 57: 1-33
- [7] Dohrn, R., Brunner, G., (1995) High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988–1993), *Fluid Phase Equilibria* 106: 213-282
- [8] Christov, M., Dohrn, R. (2002) High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994–1999), *Fluid Phase Equilibria* 202: 153-218
- [9] Saito, SH., (1995). Research Activities on Supercritical Fluid Science and Technology in Japan – A Review. *J. of Supercritical Fluids*, 8: 177-204
- [10] Schneider, G.M., (1998) High-pressure investigations of fluid mixtures — review and recent results *J. of Supercritical Fluids*, 13: 5-14
- [11] Reverchon, E., (1997) Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products *J. of Supercritical Fluids*, 10:1-37
- [12] Adrian, T., Wendland, M., Hasse, H., Maurer, G., (1998) High-pressure multiphase behaviour of ternary systems carbon dioxide–water–polar solvent: review and modeling with the Peng–Robinson equation of state, *J. of Supercritical Fluids*, 12:185-221
- [13] Ambrose, D., Young, C.L., (1995) Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 1. An Introductory Survey. *J. Chem. Eng. Data* 40: 345-357
- [14] Daubert, Th. E., (1996) Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 5. Branched Alkanes and Cycloalkanes *J. Chem. Eng. Data* 41: 365-372
- [15] Tsonopoulos, C., Ambrose, D., (1996) Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 6. Unsaturated Aliphatic Hydrocarbons *J. Chem. Eng. Data* 41: 645-656
- [16] Brunner, G. (1994) Gas Extraction. Steinkopff Darmstad-Springer New York.. Printed in Germany
- [17] Deiters, U.K., Schneider, G.M.,(1986) High pressure phase equilibria: experimental methods. *Fluid Phase Equilibria* 29: 145-160
- [18] De la Fuente, J.C., Mabe, G.D., Brignole, E.A., Bottini, S.B., (1994) Phase equilibria in binary mixtures of ethane and propane with sunflower oil, *Fluid Phase Equilibria*, 101: 247-257
- [19] Staby, A., Mollerup, J., (1991) *J. of Supercritical Fluids*, 4:233-237

- [20] Crampon, C., Charbit, G., Neau, E., (1999) High-pressure apparatus for phase equilibria studies: solubility of fatty acid esters in supercritical CO₂ *J. of Supercritical Fluids*, 16:11-20
- [21] Richon, D. (1996) New experimental developments for phase equilibrium measurements *Fluid Phase Equilibria*, 116:421-428
- [22] Borch-Jensen, CH., Mollerup, (1997) Phase equilibria of fish oil in sub- and supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria* 138: 179-211
- [23] Pfohl, O., Avramova, P., Brunner, G.,(1997) Two- and three-phase equilibria in systems containing benzene derivatives, carbon dioxide, and water at 373.15 K and 10–30 MPa, *Fluid Phase Equilibria* 141: 179-206
- [24] Brunner, G., Steffen, A., Dohrn, R., (1993) High pressure liquid-liquid equilibria in ternary systems containing water, benzene, toluene, n-hexane and n-hexadecane *Fluid Phase Equilibria* 82:157-164
- [25] Schulze, W.,(1997) Vapor-liquid equilibria and saturation densities in the ternary system helium-nitrogen-methane *Fluid Phase Equilibria* 134: 213-224
- [26] Marteau, PH., Tobaly, P., Ruffier-Meray, V., Barreau, A.,(1996) In situ determination of high pressure phase diagrams of methane-heavy hydrocarbon mixtures using an infrared absorption method *Fluid Phase Equilibria* 119: 213-230
- [27] Yonker, C.R., Linehan, J.C., Fulton, J.L.(1998) The use of high pressure NMR for the determination of phase behavior for select binary solvent systems *J. of Supercritical Fluids*, 14:9-16
- [28] Konrad, R., Swaid, I., Schneider, G.M., (1983) High-pressure phase studies on fluid mixtures of low-volatile organic substances with supercritical carbon dioxide *Fluid Phase Equilibria* 10: 307-314
- [29] Grunwaldt, J-D., Wandeler, R., Baiker, A., (2003) Supercritical Fluids in Catalysis: Opportunities of In Situ Spectroscopic Studies and Monitoring Phase Behavior. *Catalysis Reviews*, 45:1-96
- [30] Abedi, S.J., Cai, H.-Y. , Seyfaie, S., Shaw, J.M., (1999) Simultaneous phase behaviour, elemental composition and density measurement using X-ray imaging *Fluid Phase Equilibria* 158-160: 775-781
- [31] Tsang, C.Y., Street, W.B., (1981) Vapor-liquid equilibrium in the system carbon dioxide/dimethyl ether *J. Chem. Eng. Data*, 26:155-159
- [32] Kim, C.H., Clarck, A.B., Vimalchand, P., Donohue, M.D. (1989) High-pressure binary phase equilibria of aromatic hydrocarbons with carbon dioxide and ethane . *J Chem. Eng. Data*, 34: 391-395
- [33] Brunner, G., Teich, J., Dohrn, R., (1994) Phase equilibria in systems containing hydrogen, carbon dioxide, water and hydrocarbons *Fluid Phase Equilibria* 100:253-258
- [34] Weber, W., Zek, S., Knapp, H., (1984) Gas solubilities in liquid solvents at high pressures: apparatus and results for binary and ternary systems of N₂, CO₂ and CH₃OH . *Fluid Phase Equilibria*, 18: 253-258
- [35] Chang, C.J. (1992) The solubility of carbon dioxide in organic solvents at elevated pressures, *Fluid Phase Equilibria* 74:235-242
- [36] Radoz, M (1986) Vapor-liquid equilibrium for 2-propanol and carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, 31: 43-45
- [37] Thies, M.C., Paulaitis, M.E., (1986) Vapor-liquid equilibrium for 1-naphthol-methanol and naphthalene-methanol mixtures at elevated temperatures and pressures. *J. Chem. Eng. Data*, 31:23-25

- [38] Simnick, J.J., Lawson, C.C., Lin H.-M., Chao, K.C., (1977) Vapor-Liquid Equilibria for Hydrogen/Tetralin System at Elevated Temperatures and Pressures. *AIChE J.*, 23: 469-476
- [39] Lin, H.-M., Lee, M.-J., Lee, R.-J., (1995) High-Temperature Phase Equilibria for Asymmetric Mixtures of Helium + m-Xylene and Nitrogen + m-Xylene *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34: 4524-4530
- [40] Straver, E.J.M., de Roo, J.L., Peters, C.J., and de Swaan Arons, J., (1998) Phase behaviour of the binary system propane and tristearin *J. of Supercritical Fluids*. 11: 139-150
- [41] Peters, C.J., De Roo, J.L. Lichtenthaler R.N. (1987) Measurements and calculations of phase equilibria of binary mixtures of ethane + eicosane. Part I: vapour + liquid equilibria. *FluidPhase Equilibria*. 34: 287-308
- [42] De Loos, T.W., van der Kooi, H.-J., Ott, P.L., (1986) Vapor-liquid critical curve of the system ethane + 2-methylpropane *J. Chem. Eng. Data*, 31:166-168
- [43] Yang, T., Chen, W.-D, Guo, T.-M. (1997) Phase behavior of a near-critical reservoir fluid mixture *Fluid Phase Equilibria*, 128: 183-197
- [44] Choi, E.-J., Yeo, S.-D., (1998) Critical Properties for Carbon Dioxide + n-Alkane Mixtures Using a Variable-Volume View Cell *J. Chem. Eng. Data*, 43: 714-716
- [45] Le Roy, S., Behar, E., Ungerer, P., (1997) Vapour-liquid equilibrium data for synthetic hydrocarbon mixtures. Application to modelling of migration from source to reservoir rocks, *Fluid Phase Equilibria* 135: 63-82
- [46] Japas, M.L., Kao, Ch., Paulaitis, C.-P., (1992) Experimental determination of molecular hydrogen solubilities in liquid fluorocarbons *J. Chem. Eng. Data*, 37:423-426
- [47] Takagi, T., Sakura, T., Tsuji, T., Hongo, M., (1999) Bubble point pressure for binary mixtures of difluoromethane with pentafluoroethane and 1,1,1,2-tetrafluoroethane *Fluid Phase Equilibria* 162: 171-179
- [48] Stepanov, G.V., Rasulov, A.R., Malysheva, L.V., Shakhbanov, K.A., (1999) Temperature dependence of heat capacity and pressure for one ternary mixture of water+n-hexane+1-propanol *Fluid Phase Equilibria* 157: 309-316
- [49] Tanaka, H., Yamaki, Y., Kato, M. (1993) Solubility of carbon dioxide in pentadecane, hexadecane, and pentadecane + hexadecane *J. Chem. Eng. Data*, 38: 386-388
- [50] Hong, S.-P., Patton, C.L., Lucks, K.D., (1994) Multiphase equilibrium behavior of the mixture carbon dioxide + ethane + methanol *J. Chem. Eng. Data*, 39:90-94
- [51] Van der Kooi, H.J., (1981) Metingen en berekeningen aan het systeem methaan - n-eicosaan. Ph. D tesis, TU Delft
- [52] De Loos, Th.W., Van der Kooi, H.J., Poot, W., Ott, P.L.M (1983) Progress Report, Delft, 8:200
- [53] Fernandez. D.P. Fernandez Prini, R. (1997) Fluidos Supercríticos. *Ciencia Hoy*. 8: 43
- [54] Clifford, T. (1998). *Fundamentals of Supercritical Fluids*. Oxford University Press. Printed in India

IV.	HIDROGENACIÓN DE ACEITES	2
IV.1.	Historia y Panorama Actual	2
IV.2.	Proceso Tradicional de Hidrogenación	4
IV.3.	Hidrogenación Supercrítica	12
IV.3.a.	Selección del Solvente	20
IV.4.	Revisión de datos experimentales disponibles	24
IV.4.a.	H ₂ – Aceite:	24
IV.4.b.	H ₂ – C ₃ H ₈ :	26
IV.4.c.	Triglicéridos – C ₃ H ₈ :	26
IV.5.	Resultados del sistema binario H ₂ + PPP	29
IV.6.	Resultados del sistema ternario H ₂ + PPP +C ₃ H ₈	34
IV.6.a.	Efecto de adición de hidrógeno	34
IV.6.b.	Efecto de adición de propano	35
IV.6.c.	Región L ₁ L ₂ V	37
IV.7.	Análisis de los resultados obtenidos	40
IV.7.a.	Diagramas de fases	40
IV.8.	Conclusiones	53
	<i>Referencias</i>	55

IV. HIDROGENACIÓN DE ACEITES

Es el objetivo de este trabajo, en base a la problemática de la hidrogenación tradicional de aceites vegetales, analizar el equilibrio entre fases con fluidos supercríticos para la aplicación de esta tecnología. Proporcionar datos experimentales del equilibrio entre fases de los componentes involucrados en la reacción, que ayuden a identificar el comportamiento de este sistema y establecer de esta manera lineamientos generales aplicables a diferentes procesos. En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos y se analizan los equilibrios entre fases para sistemas involucrados de manera directa con la hidrogenación de aceites vegetales.

IV.1. Historia y Panorama Actual

A principios del 1900 Wilhem Normann patenta primero en Alemania y luego en Inglaterra una metodología para producir grasas de un determinado punto de fusión, mediante la combinación de hidrógeno con aceites, grasas, o ácidos grasos en estado líquido, en presencia de un metal finamente dividido (níquel) que actúa como catalizador de la reacción. La primera planta de hidrogenación a nivel industrial fue puesta en marcha en el año 1906 y luego, sucesiva y rápidamente otras plantas de hidrogenación se desarrollaron alrededor del mundo[1].

La hidrogenación (el proceso de incorporar uno o más átomos de hidrógeno a una molécula) es una de las transformaciones más importantes dentro de la industria química, y ampliamente utilizada para la producción de compuestos químicos intermediarios, productos de química fina, fármacos, aditivos de alimentos y productos del petróleo [2]. Desde el desarrollo de este proceso hasta el día de hoy, muy pocos procesos químicos han tenido tal impacto económico en la industria química. El gran valor económico de esta reacción radica en la habilidad de modificar el comportamiento químico y físico de las sustancias de acuerdo a las demandas del mercado y de generar productos con nuevas características. [1]

La FAO afirma que la producción mundial de las principales semillas oleaginosas acusa durante la campaña 2002/2003 un leve incremento respecto de la anterior; se estima también que el consumo mundial de aceites y grasas aumentará moderadamente [3]. Una importante proporción de los aceites vegetales destinados a consumo interno se consumen en la elaboración de aceites vegetales hidrogenados y margarinas, quienes conforman dentro de los alimentos grasos, un conjunto de productos *de elevado valor agregado*. La producción mundial de margarina en el año 2000 superó las 12.000.000 toneladas (siendo EE.UU. el principal productor); en el año 1999 un volumen 1.125 millones de dólares se movilizaron en el comercio exterior relativos a 1.400.000 toneladas de margarina. Si bien el total negociado representa sólo el 12 % de la producción, el comercio mundial creció el 170 % en la última década. En cuanto a aceites hidrogenados la producción mundial alcanzó durante el año 2000, 2.300.000 toneladas (siendo el principal productor Canadá) incrementándose la producción mundial un 19 % en la última década; el comercio internacional se incrementó en 1999 un 96 % manejando un total de 1.200 millones de dólares. En nuestro país la demanda total de aceite comestible se estima en 500.000 toneladas, el 75% para consumo directo y el resto para uso industrial principalmente en la producción de margarinas y mayonesas [4]. Los sectores industriales que utilizan estos productos como materias primas presentan también una tendencia de crecimiento en los últimos años, dicha situación plantea un escenario favorable para la demanda de estos productos [5].

Las tendencias del consumo mundial, fuertemente apoyadas en aspectos nutricionales, se orientan hacia la elaboración de productos con una mayor utilización de aceites vegetales y productos libres de colesterol. Productos con bajo contenido de ácidos grasos *trans* son requeridos por el mercado actual, debido a que distintos estudios sobre la salud realizados durante los últimos años, han sugerido que el consumo de los mismos presenta un efecto

perjudicial sobre el sistema cardiovascular [6]. Es necesario poder integrar la calidad nutricional con aspectos como funcionalidad del producto, costo, tecnologías y materias primas disponibles.

IV.2. Proceso Tradicional de Hidrogenación

Desde que el primer diseño de Norman en 1906 fuera puesto en marcha, diferentes modificaciones fueron implementadas al proceso tradicional y se siguen haciendo hasta el día de hoy [2]. Los procesos “*batch*” (con volúmenes entre 5 y 20 m³), son los comúnmente más utilizados en la industria de los aceites vegetales, gracias a la simplicidad y flexibilidad de su diseño para uso con materias primas diversas y no homogéneas como los aceites vegetales. Consisten básicamente en reactores (generalmente de lecho fluidizado) que pueden soportar presiones de hasta 10 bar, con agitadores y sistemas de intercambiadores de calor, dispositivos para suministro del gas, transporte y bombeo del aceite y bocas de muestreo para llevar el control del proceso [7].

Los sistemas de hidrogenación que operan en la actualidad pueden ser divididos esencialmente en dos tipos: *Sistemas de recirculación*, en los cuales la agitación y dispersión del hidrógeno dentro del aceite es alcanzado mediante continuo reciclo del gas en volúmenes importantes; y el *Dead-end system*, en el cual el suministro de hidrógeno corresponde sólo al que va a ser absorbido y permanece en el reactor hasta que es consumido, en este caso la dispersión del gas es asistida con agitación mecánica. También se han desarrollado sistemas de reciclo del aceite [6], [8], [9]. Por otro lado, los equipamientos continuos no son muy populares para procesos de hidrogenación ya que dicho proceso requiere de gran flexibilidad, dada la diversidad de las variables operativas y variabilidad de la materia prima, requerimientos que los procesos continuos raramente pueden proporcionar. Todas las

tendencias apuntan lógicamente a automatizar equipamiento y disminuir costos energéticos sin sacrificar la uniformidad del producto especialmente en procesos batch. [10]

Catalizadores a base de níquel (Ni) soportado en sílice o alúmina (o mezcla de ambos) son normalmente utilizados para la hidrogenación de aceites vegetales. Permanentemente se llevan a cabo estudios sobre el desarrollo de nuevos catalizadores con diferentes propiedades, con metales preciosos, a base de paladio, platino o cobre pero en escala muy limitada [6]-[8], [11].

Dos, son las principales razones por las cuales es llevado a cabo el proceso de hidrogenación en aceites vegetales: una es cambiar las propiedades físicas de los triglicéridos, básicamente incrementar el punto de fusión requerido de los componentes para aplicaciones específicas; y la segunda es para aumentar la estabilidad oxidativa de la molécula. De manera simplificada se describe la reacción de hidrogenación como la simple saturación del doble enlace de la cadena de ácido graso del triglicérido por hidrógeno (Figura IV-1.a). Sin embargo esta es sólo una de las complejas reacciones que pueden ocurrir. Durante la reacción la molécula de hidrógeno se disocia en átomos adsorbiéndose químicamente sobre la superficie del catalizador, los dobles enlaces de las moléculas de triglicérido (preferentemente los ácidos poliinsaturados en primer lugar) se adsorben sobre el catalizador y se abren, la molécula puede desorberse sin cambio neto alguno o reaccionar con un átomo de hidrógeno dando lugar a un intermediario semi-hidrogenado, en este punto diferentes situaciones pueden ocurrir [6],[7],[12]-[16] y están esquematizadas en la Figura IV-1.b:

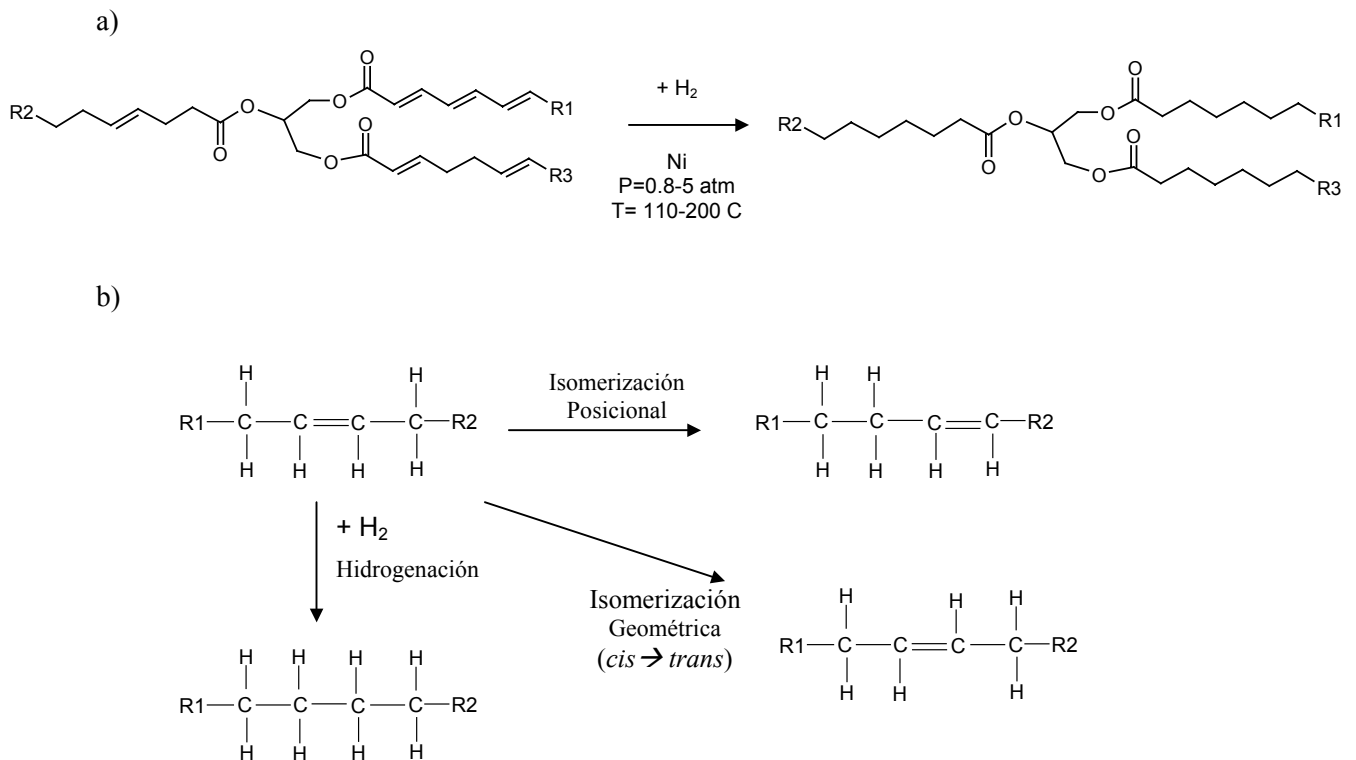


Figura IV-1: a) Hidrogenación de triglicéridos de aceites vegetales. b) Mecanismos de hidrogenación e isomerización que pueden ocurrir sobre los dobles enlaces de las cadenas de ácidos grasos de los triglicéridos.

- a) La molécula reacciona con un segundo átomo de hidrógeno, el doble enlace es saturado y la molécula se desprende en su forma saturada
- b) La disponibilidad de hidrógeno sobre la superficie del catalizador no es suficiente para hidrogenar el doble enlace, sin embargo el doble enlace $C=C$ se encuentra abierto, la molécula puede rotar libremente y abandonar el catalizador habiendo cambiado su configuración a isómero *trans*, que es más favorable estéricamente para las cadenas de carbono. Dichos isómeros presentan un punto de fusión más elevado.

- c) La molécula libera un átomo de hidrógeno, y de esta manera el doble enlace migra desde su posición original a la vecina, resultando isómeros posicionales, también debido a la escasez de hidrógeno sobre la superficie del catalizador.

El sustrato a hidrogenar puede ser líquido, sólido o líquido disuelto en un solvente o en fase gaseosa. Debido a que el hidrógeno es muy poco soluble en fase líquida, el proceso de hidrogenación tradicional es siempre una reacción multifásica. En catálisis heterogénea se obtiene un sistema gas-líquido-sólido [2].

Para llevar a cabo la hidrogenación en fase gaseosa, es necesario vaporizar al sustrato; este proceso es aplicable sólo a sustancias con elevada presión de vapor o bajo peso molecular, de lo contrario la concentración de sustrato en la fase gas es insuficiente para alcanzar una productividad aceptable. En el marco de esta tesis, se analiza la hidrogenación de aceites vegetales, componentes de elevado peso molecular y escasa presión de vapor; para dichos componentes la hidrogenación en fase gaseosa no es un mecanismo adecuado, por lo que dicho proceso no será detallado.

El mecanismo de hidrogenación tradicional en fase líquida, involucra diferentes pasos de carácter físico-químico y la velocidad global de reacción está compuesta por la velocidad individual en el que ocurren cada uno de ellos. En la Figura IV-2, se representa esquemáticamente la secuencia de dichos pasos [16]-[20]. A saber:

1. Transferencia del hidrógeno desde el seno de la fase gas hacia la interfase gas-líquido (difusión)
2. Transferencia o disolución del hidrógeno desde la interfase gas-líquido hacia el seno del líquido (absorción y difusión)

3. Transferencia de ambos reactantes desde el seno de la fase líquida hacia la superficie externa de la partícula del catalizador (difusión en la capa límite que rodea la superficie del catalizador)
4. Transferencia de ambos reactantes dentro de la partícula del catalizador (difusión interna).
5. Simultánea adsorción de los reactantes a la superficie el catalizador.
6. Reacción del hidrógeno y sustrato en el sitio activo del catalizador.
7. Desorción de los productos de reacción.
8. Transferencia interna de los productos dentro del poro del catalizador.
9. Difusión externa desde la capa límite del catalizador al seno del líquido o a la fase gaseosa.

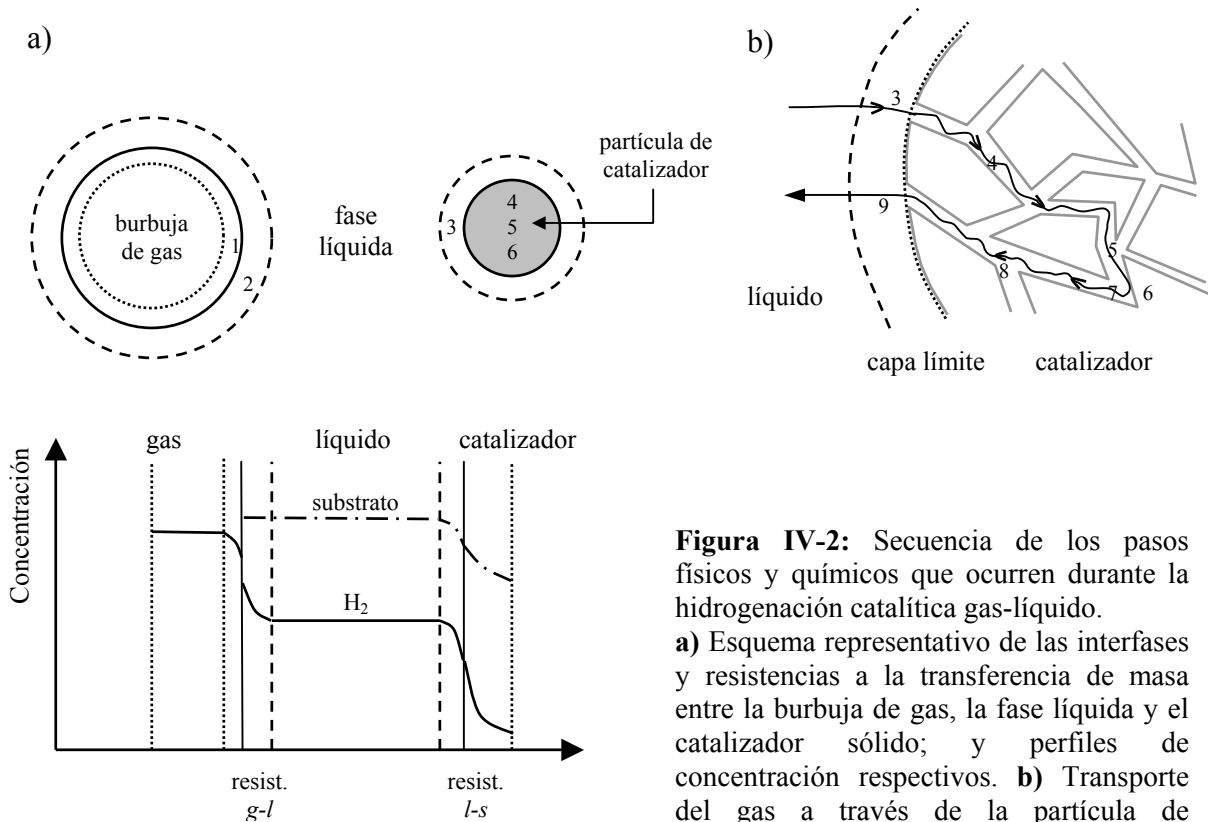


Figura IV-2: Secuencia de los pasos físicos y químicos que ocurren durante la hidrogenación catalítica gas-líquido.

a) Esquema representativo de las interfases y resistencias a la transferencia de masa entre la burbuja de gas, la fase líquida y el catalizador sólido; y perfiles de concentración respectivos. **b)** Transporte del gas a través de la partícula de catalizador.

(Los números del esquema se corresponden con las etapas enumeradas en el texto)

De los factores que afectan el proceso, la clave es analizar aquellos que influyen marcadamente en la concentración de hidrógeno sobre la superficie del catalizador.

En cuanto a la velocidad de reacción, se presentan dos situaciones a ser analizadas, (considerando la cinética mas simple para la reacción de hidrogenación, es decir directamente proporcional a la concentración de los reactivos). La Figura IV-3 representa esquemáticamente la relación entre el control cinético y/o de transporte de masa, respecto a la velocidad de reacción con el aumento de la concentración de sustrato. Para dicho esquema, un incremento en la agitación elevaría la curva a niveles mayores de velocidad de reacción, manteniendo la misma tendencia [2].

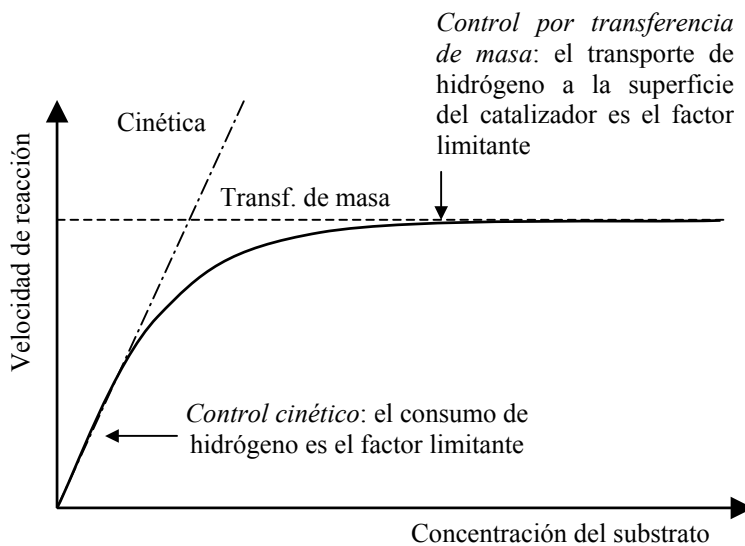


Figura IV-3: Velocidad de reacción vs. concentración de sustrato en la hidrogenación catalítica heterogénea. Efectos del control cinético o de transporte de masa.

Existen dos etapas bien diferenciadas: *La zona de control cinético*: donde la cantidad de hidrógeno disuelto, difundido a través de la capa límite circundante al catalizador, y adsorbido sobre la superficie del mismo es despreciable comparado con la velocidad de consumo del hidrógeno y al aumentar la concentración de sustrato en el sistema, la velocidad de reacción se incrementa de manera proporcional; y *la zona de control por transporte de masa*: donde no se observan incrementos en la velocidad de reacción con agregado de sustrato al sistema, esto es debido a la resistencia de transferencia de masa del

hidrógeno en la fase líquida, convirtiéndose el transporte de materia, en el paso controlante de la reacción.

La solubilidad del gas H₂ en la fase líquida (y en la mayoría de solventes orgánicos) es muy baja, dicha solubilidad aumenta con la temperatura dentro de los rangos operativos del proceso y de manera casi lineal con la presión [1]. En los reactores comerciales la disolución del hidrógeno es el paso controlante de la reacción [21].

La reacción de hidrogenación procede por caminos determinados y no mediante solvatación aleatoria de los ácidos grasos de la molécula de triglicérido [8],[15],[22]. La selectividad de la reacción, se vincula con las diferentes velocidades de reacción de hidrogenación de los enlaces triples, dobles o simples de las cadenas de ácidos grasos de la molécula de triglicérido y se corresponde con la tendencia del proceso a remover un determinado tipo de doble enlace respecto de otro. También puede ser utilizada, para referirse al grado de isomerización *trans* comparado con la configuración *cis*, que alcanza prácticamente el 100% en los componentes naturales sin procesar [6],[9]. La selectividad, contrariamente a la velocidad de reacción, se ve favorecida con una baja disponibilidad del H₂ sobre la superficie del catalizador.

Una vez establecido el objetivo del proceso, el óptimo se busca a través del compromiso entre diferentes variables operativas, que generalmente suelen trabajar en direcciones opuestas. Los cuatro parámetros de mayor importancia que afectan estas variables del proceso son: temperatura, presión, agitación y concentración del catalizador. Claro está, que el tipo de materia prima y catalizador empleados también afecta el producto final de la reacción [8],[13],[14],[18],[19],[23]-[25].

Presión: Las reacciones de hidrogenación de aceites vegetales son llevadas a cabo generalmente a presiones entre 0.8 y 5 atmósferas [7],[8],[16]. La solubilidad del H₂ en el aceite se incrementa de manera casi lineal con la presión (hasta 10 atm. aproximadamente). De la dependencia de la velocidad de reacción con la presión parcial del hidrógeno, se desprende que a mayores presiones mas se verá favorecida la reacción en términos de velocidad, por otro lado, los costos operativos y de diseño aumentan con la presión requerida para el proceso. A altas presiones la disponibilidad del hidrógeno sobre la superficie del catalizador para la saturación de la molécula ocasiona una disminución de isómeros *trans* y una baja selectividad.

Temperatura: La temperatura del proceso esta generalmente condicionada por al temperatura de activación del catalizador, (normalmente se trabaja entre 110-200 °C). La reacción de hidrogenación es altamente exotérmica y la velocidad de reacción aumenta con la temperatura (en proporción $e^{-E/RT}$), por esto es primordial en el proceso un mecanismo de control de temperatura y remoción del calor generado; cuando la temperatura aumenta 10°C la velocidad de reacción se incrementa en un factor de 2 [26]; La temperatura aumenta aproximadamente 1.6 °C por cada unidad del índice de Iodo que disminuye durante la hidrogenación. El incremento de la temperatura aumenta la solubilidad del gas en el aceite y a su vez disminuye la viscosidad de la fase líquida, permitiendo así, una mayor difusión del hidrógeno; aunque la temperatura influye más sobre la velocidad de reacción que sobre las propiedades de transporte. La productividad y selectividad de la reacción dependen fuertemente de la temperatura de operación y pueden caer dramáticamente si no se mantiene un adecuado control de la misma [2]. La formación de isómeros *trans* insaturados presenta una dependencia prácticamente lineal con la temperatura.

Catalizador: La concentración del catalizador puede variar en amplios rangos, pero consideraciones de tipo económico dictaminan una utilización de la menor cantidad posible del mismo. A bajos niveles, la velocidad de reacción aumenta linealmente con respecto a la masa de catalizador utilizado por volumen de reactor hasta que dicho nivel se vuelve estacionario, debido a que el hidrógeno no se disuelve lo suficientemente rápido como para suplir las exigencias del catalizador. Esto favorece una mayor selectividad y concentración de isómeros *trans*.

Agitación: La agitación promueve el transporte de masa y funciona como complemento para la disipación de calor dentro del reactor. A bajos niveles de agitación el transporte de hidrógeno hacia el catalizador es el paso limitante y la velocidad de reacción aumenta con el incremento de la agitación; pero a muy altos niveles de agitación, la reacción es controlada por la cinética química, pasado cierto punto, un mayor grado de agitación ya no produce aumento alguno sobre la velocidad de reacción. Los mayores niveles de agitación favorecen la disponibilidad del hidrógeno con lo cual disminuye la selectividad y la isomerización.

IV.3. Hidrogenación Supercrítica

La sección anterior referida al proceso tradicional de hidrogenación de aceites vegetales expone la principal problemática del proceso: La resistencia a la transferencia de masa en la interfase gas-líquido, a través del líquido y en la interfase líquido-catalizador, que limita la concentración de hidrógeno sobre la superficie del catalizador ocasionando bajas velocidades de reacción e incluso generación de subproductos indeseados (como por ejemplo, resultado de la isomerización).

Una de las posibilidades para resolver esta problemática, es la utilización de solventes. Dichos solventes (generalmente líquidos orgánicos) mejoran las etapas de transferencia de masa y disolución del H₂, logrando de esta manera incrementar la concentración de los

mismos alrededor de la partícula de catalizador, actuando incluso en algunos casos, como donores de H₂. Existen datos de algunas aplicaciones de este tipo, sin embargo esta alternativa presenta un inconveniente, se introduce al proceso una operación de separación entre el solvente y los componentes de la reacción [16]; se involucran reactores de gran volumen, grandes reciclos de solvente y los costos asociados a la separación. Este paso suele ser complicado, requiere mas inversión y representa mayores costos operativos. La elección entre el beneficio alcanzado en el proceso de hidrogenación con solventes y la complejidad incorporada al proceso debe ser cuidadosamente analizada.

Por otro lado, en el Capítulo I de esta tesis se detallaron las características de los fluidos supercríticos, con su comportamiento entre gas y líquido, lo que le asigna propiedades físicas particulares y potencialmente atractivas para entre otros procesos, llevar a cabo reacciones en medio supercrítico.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto: la problemática de las reacciones de hidrogenación, la utilización de solventes como alternativa tecnológica y las propiedades físicas de los fluidos supercríticos, surge la posibilidad de combinar estos tres dando lugar a *procesos de hidrogenación supercrítica*.

El pionero en proponer la reacción de hidrogenación de aceites vegetales en medio supercrítico, utilizando CO₂ como solvente fue Zosel en 1976 [27]. El H₂ es miscible con el CO₂ supercrítico, sin embargo la solubilidad del triglicérido en el CO₂ es muy pobre [28]-[31]. En el trabajo de Zosel, la introducción de CO₂ como solvente en estado supercrítico disminuye la viscosidad del medio reactivo; este fenómeno facilita los mecanismos de difusión, incrementando la velocidad de reacción. Al igual que Zosel, otros investigadores trabajaron con la incorporación de solventes supercríticos a distintas mezclas reactivas, para

generar una amplia gama de productos, reportando mayores velocidades de reacción, mejor productividad y selectividad en el proceso, atribuyendo estos resultados a las mejoras en el transporte de masa, [26],[32]-[37] Algunos investigadores disienten con estos resultados y aunque obtienen mejor selectividad, reportan menores velocidades de reacción [38]. Pero pocos trabajos hacen referencia al estado del equilibrio de fases presente entre los componentes del sistema durante la reacción.

Si el solvente adicionado a la mezcla reactiva se encuentra en condiciones supercríticas, es posible que éste, solubilice al hidrógeno y al substrato de manera de llevar a toda la mezcla reactiva a un estado supercrítico o cuasi-crítico, generando una *única fase homogénea* en contacto con el catalizador. De esta manera la interfase gas-líquido es eliminada y aprovechando las propiedades de dicho estado el transporte de masa a través de la fase fluida y dentro de los poros del catalizador es mejorado. Se espera obtener un perfil de concentraciones como el mostrado en la Figura IV-4, donde las resistencias a la transferencia de masa son notablemente minimizadas y la concentración de H₂ sobre la superficie del catalizador puede ser aumentada lográndose velocidades de reacción mucho mayores [17],[39],[40].

En hidrogenación supercrítica, el reactivo limitante pasa a ser el substrato, y ello puede ser utilizado para controlar la cinética de la reacción [26].

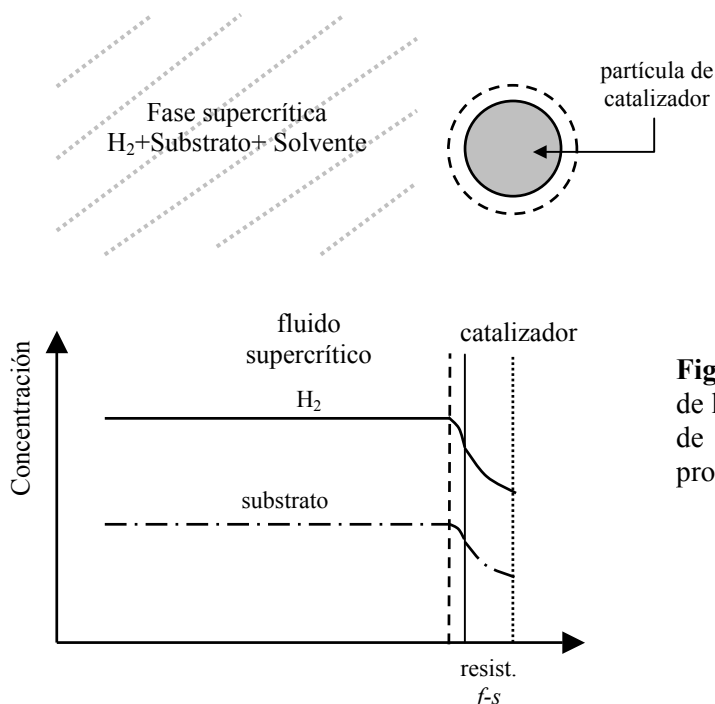


Figura IV-4:Esquema representativo de hidrogenación supercrítica y perfil de concentración de reactivos en el proceso

Es necesario analizar los diagramas de fases que pueden ocurrir en este proceso, y determinar el comportamiento entre el H_2 , el solvente supercrítico y el aceite vegetal. Se esperan obtener diagramas como los representados en la Figura IV-5, esquematizados a partir de los diagramas binarios $P-x$ a una temperatura fija mayor que la temperatura crítica del solvente. A partir de los mismos, y fijando la presión del sistema se construyen los diagramas ternarios, en el caso (a) la presión establecida corresponde a un equilibrio líquido vapor para el binario H_2 -substrato y propano substrato, sin embargo el binario H_2 -propano se encuentra totalmente miscible. Si la presión es aumentada superando la inmiscibilidad en el par substrato-propano, el diagrama de fases adopta la forma del esquema del caso (b) [26],[41]-[43].

Si se toma para el análisis como punto de partida este último caso (Figura IV-5.b) con temperatura mayor a la temperatura crítica del solvente y presión suficiente para superar la inmiscibililidad entre el solvente y el substrato se observa un diagrama como el de la Figura

IV-5.c, donde se esquematizaron una estrecha región homogénea (zona sombreada) y una zona de inmiscibilidad.

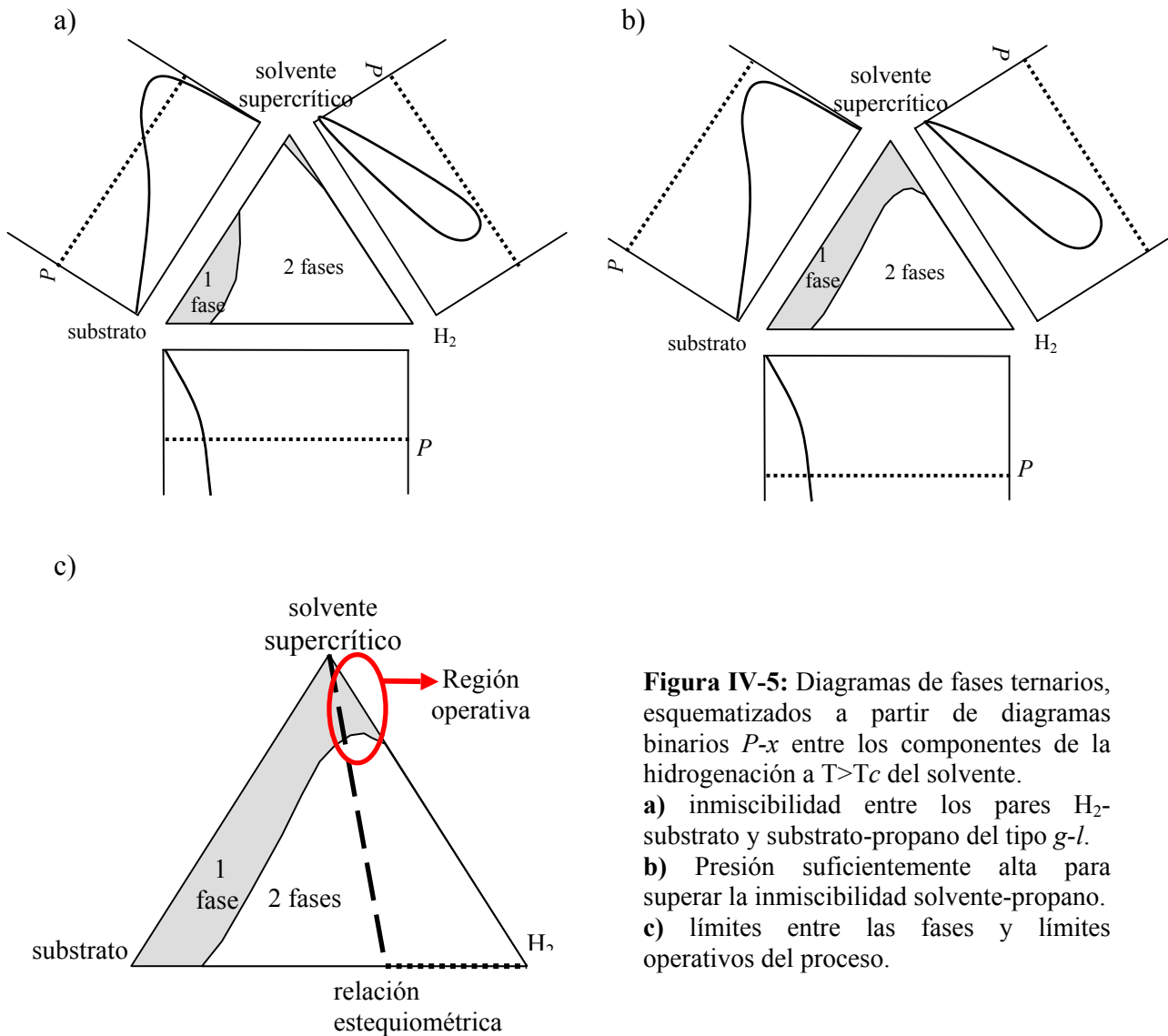


Figura IV-5: Diagramas de fases ternarios, esquematizados a partir de diagramas binarios P - x entre los componentes de la hidrogenación a $T > T_c$ del solvente.
a) inmiscibilidad entre los pares H_2 -substrato y substrato-propano del tipo $g-l$.
b) Presión suficientemente alta para superar la inmiscibilidad solvente-propano.
c) límites entre las fases y límites operativos del proceso.

Además de considerar las solubilidades entre los componentes, hay que tener en cuenta que los requerimientos estequiométricos para reacciones de hidrogenación son de al menos 2 a 1, hidrógeno/substrato, y dicha relación debe mantenerse con el agregado del solvente a la mezcla. La Figura IV-5.c muestra claramente como las variables operativas condicionan al proceso a ser desarrollado del lado derecho de la línea que marca las necesidades

estequiométricas de la reacción y en la región homogénea, esto delimita el proceso a la zona de alta concentración de solvente, como se observa claramente en dicho diagrama [43]. La miscibilidad del H₂ con solventes supercríticos es total, pero es necesario determinar además la miscibilidad parcial que presenta el sustrato con el solvente. El equilibrio de fases es función de la composición, presión y temperatura, dichas variables deben manipularse de manera controlar y disminuir dicha zona de inmiscibilidad.

Para aplicar el concepto de hidrogenación supercrítica dos criterios deben ser satisfechos: a) la homogeneidad de las fases y b) la concentración de H₂ mínima requerida por la estequiometría de la reacción. Se deben analizar el comportamiento entre fases y los efectos de las interacciones entre el sustrato, el solvente y el hidrógeno a diferentes concentraciones y condiciones de presión y temperatura.

Las ventajas de la utilización de fluidos supercríticos y de llevar a cabo la reacción en zona homogénea se revelan en diferentes aspectos [40],[43]-[46]

1) Mediante la incorporación del solvente supercrítico es posible alcanzar la homogeneidad de fases, en dicho caso ya no existen diferencias entre el gas y el líquido y la interfase gas-líquido es eliminada. La menor viscosidad y mayor difusividad que proporciona el fluido supercrítico minimiza la resistencia de masa del H₂; esta resistencia es el factor controlante de la velocidad en el proceso tradicional en reactores de lecho fijo. Se logra aumentar la concentración de hidrógeno alrededor de la partícula del catalizador, lo que repercute de manera directa en un incremento de la velocidad de reacción.

2) Las concentraciones efectivas de H₂ y sustrato en la superficie del catalizador pueden ser incrementadas de manera independiente respecto a otras variables del

proceso. No responde de la misma manera un sistema multifásico frente a un incremento de presión que un sistema homogéneo. Se permite entonces un control independiente de las variables operativas del proceso. Esto ofrece una mayor selectividad en las reacciones y calidad del producto obtenido (ej. isómeros *trans* o generación de subproductos).

3) El solvente supercrítico ofrece una mayor conductividad térmica, actuando de este modo como disipador de calor en las reacciones de hidrogenación que son altamente exotérmicas. El incremento de la temperatura es función de la concentración de substrato, controlando dicha concentración es posible acotar el máximo incremento de temperatura que presente el sistema.

4) La mayor velocidad alcanzada, significa un menor tiempo de reacción y a través de ello la intensificación del proceso, puede producirse la misma cantidad de producto en menos tiempo o utilizando reactores más pequeños. Lo primero evita la degradación térmica que pueden sufrir ciertos productos sometidos durante largos tiempos a altas temperaturas o bien la reacción del producto generado para dar subproductos; los reactores mas pequeños disminuyen el riesgo de trabajar con grandes volúmenes de reactivos.

5) La vida útil del catalizador se ve incrementada, ya que los solventes supercríticos son capaces de disolver los precursores de la deposición de carbón sobre la superficie del catalizador, evitando de esta manera la obstrucción de sus poros y una mayor actividad del mismo.

La hidrogenación supercrítica puede ser aplicada a un amplio rango de compuestos orgánicos incluyendo alquenos, alquinos, cetonas y aldehídos aromáticos y alifáticos, fenoles, nitrobenenos, bases de Schiff y nitrilos entre otros [36],[40],[46],[47]. El aprovechamiento

de esta innovación tecnológica depende principalmente del conocimiento del equilibrio entre fases, su dependencia con las variables operativas y su efecto sobre los parámetros del proceso.

Además de enumerar las ventajas probables del proceso de hidrogenación supercrítica es necesario también, detallar aquellas cuestiones inherentes al proceso que no son tan ventajosas, especialmente desde el punto de vista económico.

La recuperación del solvente representa una desventaja en el proceso, es necesario fijar el consumo de solvente lo mas bajo posible. Aumentando la presión del sistema es posible aumentar la concentración del sustrato y así disminuir los requerimientos de solvente en el proceso. Un trabajo reciente de ingeniería de fases para estos sistemas, establece una sencilla relación que determina la proporción de solvente necesario, considerando las variables del proceso; así por ejemplo a 373 K y 12 MPa, se requiere una alimentación igual a 0.45 Kg. de propano por cada Kg. de aceite [48],[49].

Las presiones necesarias para mantener la operación del reactor dentro de la zona de homogeneidad oscilan entre los 15 a 30 MPa (30 MPa corresponde al máximo técnico-económico industrial). Sin embargo para algunas reacciones de hidrogenación, los valores máximos de presión coinciden con las del proceso tradicional, mientras que en otros es menor. En la etapa de recuperación del solvente la presión es reducida, por eso un importante factor dentro de la economía del proceso es el ciclo de recirculación del solvente. La utilización de altas presiones sugiere un aumento en los riesgos del proceso, sin embargo, la posibilidad de trabajar con reactores de menor tamaño compensa esa idea.

No obstante los aspectos brevemente discutidos en los párrafos anteriores, el factor decisivo en este proceso encuentra su fundamento básico en la calidad y pureza del producto obtenido.

Ejemplos claros de que existe una ventaja económica en esta tecnología son: la plantas de hidrogenación de productos de química fina puesta en marcha en el 2002 por la compañía Thomas Swan & Co. Ltd. en Inglaterra, con una capacidad máxima de producción de 1000 ton/año (cerca de 125 kg_{prod}/hr) [50] ; y la planta piloto puesta en marcha en el mismo año por el grupo de investigación de Härröd- Research, para hidrogenar metil ésteres de ácidos, con una producción de 10 kg_{alcohol}/hr. [51]

IV.3.a. Selección del Solvente.

Para determinar el solvente adecuado para las reacciones de hidrogenación es necesario conocer el equilibrio entre fases de la mezcla multicomponente (reactivos, productos, H₂ y solvente). Las condiciones operativas del proceso, que dictaminan el equilibrio entre fases presente o posible para la mezcla reactiva, están sujetas a su vez a diversos factores.

El catalizador utilizado es quien determina el rango operativo de temperatura para la reacción. Los posibles solventes deben ser evaluados considerando que su temperatura crítica se encuentre por debajo de la temperatura de activación del catalizador, de manera de encontrarse en estado supercrítico en las condiciones de reacción (situación en la cual el solvente y el H₂ son totalmente miscibles), pero a su vez no muy alejado del mismo para poder utilizar las ventajas del estado supercrítico. Para mantener la alta sensibilidad de las propiedades físicas de la mezcla con la presión, es necesario que la temperatura se encuentre en la zona inmediata a la temperatura crítica de la mezcla, en general 1.05-1.2 T_c, [45]. Es

posible alcanzar estos valores incorporando co-solventes inertes a la mezcla para modificar las propiedades de la misma.

El solvente debe ser inerte y no influir en el proceso de hidrogenación, la toxicidad del producto o pérdidas de solvente deben ser evitadas (esto es mas difícil de conseguir con solventes líquidos como hexano). La naturaleza química del solvente debe ser considerada (“similar disuelve similar”) ya que las interacciones entre los grupos funcionales de las moléculas determinan sus propiedades. También la volatilidad del solvente es de importancia, debido a que influye en la etapa de separación, aguas abajo del reactor.

El poder solvente del fluido supercrítico respecto al substrato es otra clave del procedimiento de elección, de modo de no requerir por ejemplo muy altas presiones para lograr la miscibilidad entre este par de componentes (solvente+substrato) y así alcanzar un diagrama de fases como el de la Figura IV-5.b. La presión crítica del solvente también debe ser considerada desde el punto de vista de costos de inversión y operativos. En el Capítulo I se reportan las propiedades críticas de solventes potenciales para reacciones supercríticas (Tabla I-1).

Aunque el dióxido de carbono (CO_2) es un solvente supercrítico atractivo y el más ampliamente utilizado en todos los campos de aplicación, debido a su bajo costo, no-toxicidad, no-inflamabilidad, etc., el propano (C_3H_8) genera una especial atención como solvente para casos en que se encuentran involucrados componentes de alto peso molecular.

Mezclas de CO_2 y n-parafinas con número de carbono mayor que 7 muestra una separación de fases líquido-líquido [52],[53], mientras que C_3H_8 y n-parafinas con número de carbono hasta 30 son completamente miscibles en estado líquido [54]. Aunque las mezclas C_3H_8 -triglicérido exhiben una región de miscibilidad parcial, a altas concentraciones de

solvente y temperaturas cercanas a la T_c del C_3H_8 , la completa miscibilidad es alcanzada por incremento de la presión [55]-[57]. En mezclas CO_2 – triglicérido sin embargo, la miscibilidad parcial persiste hasta muy altas presiones [28]-[30],[58] y la región de completa miscibilidad se encuentra limitada a altas concentraciones de triglicérido. La Figura IV-6 muestra diagramas de fases del tipo P - x , correspondientes a diferentes solventes con triglicéridos (tripalmitin y aceite de palma) [48].

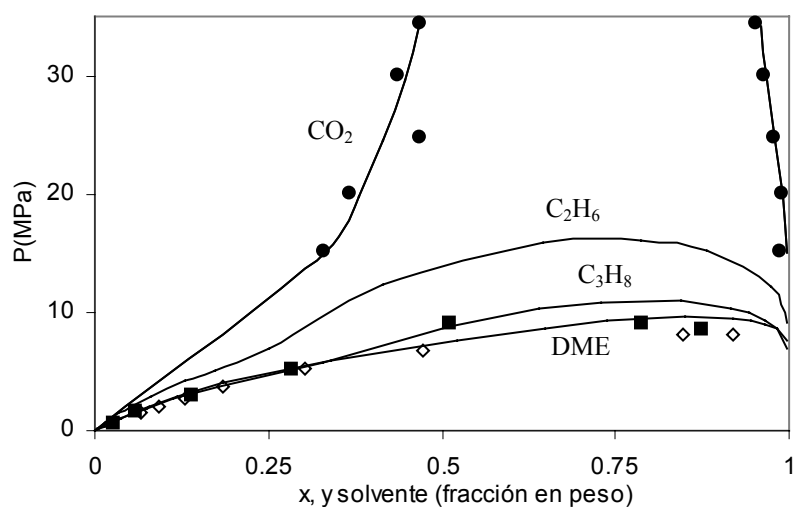


Figura IV-6: Equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido para triglicéridos con diferentes solventes (● CO_2 , — C_2H_6 , ■ C_3H_8 , ◇ DME) a $T_r=1.05$

La naturaleza química de los aceites vegetales, mezclas de triglicéridos con cadenas de ácidos grasos insaturados, resulta en una mezcla de moléculas de cadena larga ligeramente polares con elevado peso molecular. Es razonable entonces pensar en los triglicéridos como un pseudo-alcano, esto hace del C_3H_8 un mejor solvente para aceites vegetales que el CO_2 . Por otro lado la temperatura de reacción es cercana o mayor que la temperatura crítica (T_c) del C_3H_8 y bajo esas condiciones H_2 y C_3H_8 son completamente miscibles.

El manejo de propano a escala industrial es bien conocido principalmente por la industria petroquímica, y la introducción del propano dentro de los procesos no incrementa el riesgo en

plantas de hidrogenación, dado que dichas plantas ya cuentan con la infraestructura necesaria para prevenir explosiones debido al hidrógeno utilizado en el proceso. El riesgo por altas presiones se compensa con el menor volumen de los reactores.

Recientemente, las condiciones para una única fase homogénea fue alcanzada mediante el uso de C_3H_8 como solvente supercrítico por el grupo de investigaciones de Härröd Research [51] para diferentes sistemas. Dichas regiones de homogeneidad para el sistema en cuestión han sido predichas mediante el modelo termodinámico GCA-EoS basado en ecuaciones de estado a contribución grupal [48],[49].

El grupo de investigación sueco, dirigido por Härröd [59] reporta resultados de hidrogenación de aceite de palma en condiciones supercríticas, utilizando un reactor continuo y propano como solvente. Las conclusiones de dicho trabajo indican que a mayor tiempo de residencia y mayor temperatura se obtiene, como era de esperarse, una mayor velocidad de reacción. Sin embargo manifiestan que incrementos en la relación H_2 :aceite no tienen un efecto marcado sobre la velocidad de reacción; esto debido a que la mezcla con exceso de H_2 sale de la región de fase homogénea o bien los sitios activos del catalizador se encuentran saturados, por lo que un incremento en la concentración de H_2 no produce una mayor velocidad de reacción. Hay que destacar que dicha relación supera ampliamente los requerimientos estequiométricos de la reacción, los resultados reportan una relación H_2 :aceite de 13 a 40.

Recientes investigaciones reportan logros similares, con mayores velocidades de reacción y selectividad en reactores continuos, con solventes supercríticos para la hidrogenación de otros compuestos orgánicos [60],[61]. Sin embargo gran discrepancia existe entre estos resultados, sobretodo respecto a las velocidades obtenidas para dichas reacciones, y esto es fundamentalmente debido a que se carece de información del equilibrio entre fases presente

en cada sistema bajo las condiciones operativas. Asegurar la *homogeneidad de fases* es el requerimiento esencial para tomar ventaja de esta nueva tecnología, sin descuidar claro está, la relación estequiométrica necesaria para que la reacción tenga lugar de la manera esperada, de lo contrario, la introducción del solvente puede estar simplemente diluyendo la mezcla reactiva [49],[62].

IV.4. Revisión de datos experimentales disponibles

El conocimiento del equilibrio entre fases es la clave del proceso [39],[46]; es necesario en primera instancia, recopilar los datos experimentales disponibles en la literatura abierta, que puedan proporcionar alguna información preliminar para los sistemas de interés en este estudio.

IV.4.a. H₂ – Aceite:

El primer problema a estudiar es el de la solubilidad del gas H₂ en el medio, principalmente en el substrato que corresponde a un aceite de alto peso molecular.

En literatura existen numerosos sistemas estudiados respecto a la solubilidad del H₂, ya que por ser un “gas permanente” presenta un interesante comportamiento, pero muy pocos de estos estudios se refieren a componentes de alto peso molecular como los aceites vegetales.

Las condiciones críticas del H₂ ($T_c=33\text{K}$ $p_c=12.8$ bar) se encuentran tan alejadas de las propiedades físicas de los demás componentes que su comportamiento en distintos sistemas es muy particular, y las tendencias que presenta no siempre pueden ser generalizadas en amplios rangos de condiciones.

Suele ser de ayuda analizar el comportamiento con otros componentes de alto peso molecular como las parafinas ya que la estructura molecular del aceite consiste

principalmente en cadenas parafínicas y el grupo glicerol; este último corresponde sólo a una porción menor de la molécula y su interacción queda en principio subordinada al de las grandes cadenas parafínicas del triglicérido, el cual puede entonces considerarse como una pseudo-parafina para los estudios en cuestión.

Algunos datos experimentales y predicciones disponibles de solubilidad de H₂ en parafinas (o alcanos) de alto peso molecular (esto es, $10 < c_n < 100$) [63]-[68], revelan que la solubilidad del H₂ en la fase líquida aumenta con la temperatura y la presión y con el incremento en el peso molecular del compuesto orgánico.

En cuanto a aceites vegetales o triglicéridos la disponibilidad de datos experimentales en las condiciones de temperatura y presión interés es aún mucho mas escasa y acotada. La Tabla IV-1 resume la información disponible.

Tabla IV-1: Información disponible de solubilidad de H₂ en aceites vegetales

Aceite	Rango de T	Rango de P	Referencia
Aceite de algodón	323 - 413	0.7 – 10 MPa	Wisniak J. Y col (1961) [21]
Aceite de jojoba	323 - 523	0.7 – 5.5 MPa	Wisniak J. Y col (1974) [69]
Aceite de girasol	313 - 373	0.1 – 12.5 MPa	Schieman H. (1993) [41]
Aceite de soja	373 - 403	3.5 – 20 MPa	Richter, D. (2000) [42]

Para llevar a cabo este estudio, el tripalmitin (PPP), un triglicérido cuyas cadenas corresponden a tres ácidos grasos saturados de 16 átomos de carbono (ác. palmítico), fue utilizado como molécula modelo representativa de los triglicéridos presentes en los aceites vegetales. Sus propiedades críticas (estimadas) corresponden a T_c=1020.3K y P_c=8.14 bar [70].

IV.4.b. $H_2 - C_3H_8$:

El propano en estado supercrítico es el compuesto escogido en este estudio, para ser utilizado como solvente de los reactivos, en base a los fundamentos ya expuestos. La solubilidad del H_2 gaseoso es relativamente baja en la mayoría de los solventes orgánicos, pero si la temperatura de reacción es cercana o mayor que la crítica del propano, bajo esas condiciones, H_2 ($T_c=33.18K$; $P_c=13.1$ bar) y C_3H_8 ($T_c=369.83K$; $P_c=42.48$ bar) son completamente miscibles [71],[72]. Existe un rápido incremento en la presión crítica del sistema a menores temperaturas y al aumentar la concentración de H_2 . Este tipo de comportamientos es esperado considerando las grandes diferencias entre los parámetros críticos de ambos gases.

IV.4.c. Triglicéridos – C_3H_8 :

Existe limitada información experimental sobre el comportamiento a altas presiones del propano con triglicéridos, por lo que es también de utilidad en este caso, tomar como referencia el comportamiento entre fases de propano con parafinas de alto peso molecular.

Los sistemas binarios similares en naturaleza química, pero diferentes en tamaño como en este caso, pueden presentar inmiscibilidad líquido-líquido en la región cercana a la crítica del componente más liviano. El estudio sistemático de series homólogas de mezclas de propano-parafinas permite predecir el cambio en el equilibrio de fases en función del número de carbonos de los componentes de una determinada familia [73].

Los sistemas binarios propano-parafinas de alto peso molecular, presentan comportamiento de fases *Tipo V* (detallado en el Capítulo I de esta tesis). En consecuencia, con componentes con mas de 32 átomos de carbono presentan una región de inmiscibilidad L_1L_2V cerca del punto crítico del propano. Se cuenta con información experimental de los

límites de esta región de tres fases, para componentes entre 32 y 60 átomos de carbono, presentando este último comportamiento *Tipo V'* [54],[74],[75]. La región de inmiscibilidad se hace mas grande y disminuye en valores de temperatura, a medida que el número de carbonos aumenta, información que se resume en la Figura VI-7.

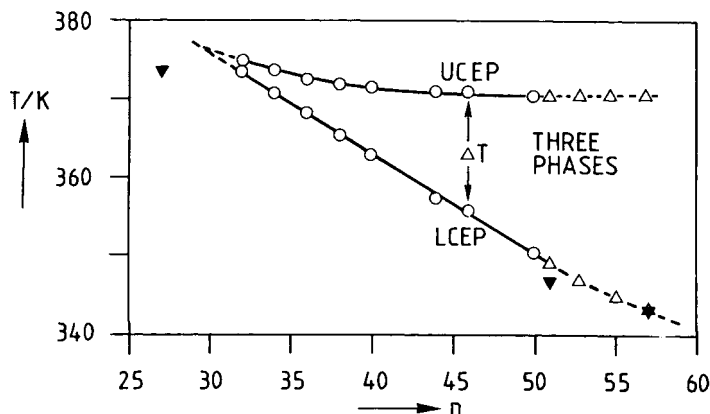


Figura IV-7: Extensión de la región de tres fases en temperatura según el número de átomos de carbono del componente pesado [77]. Datos experimentales de LCEP y UCEP de binarios propano + parafinas (círculos) y propano + triglicéridos (triángulos). Continuidad de los límites de la región de tres fases.

Los sistemas propano-triglicéridos presentan también comportamiento *Tipo V* [55],[57],[76],[77]; se encontró que para sistemas binarios (triglicérido-propano) o pseudo binarios (aceite-propano), los límites de la región de tres fases L_1L_2V (esto es, $\Delta T = T_{(UCEP)} - T_{(LCEP)}$)

prácticamente coinciden con aquellos correspondientes a parafinas de igual número de carbonos en el caso de más de 50 átomos de carbono.

La Figura IV-7 [77], muestra la continuidad de la línea que conecta puntos críticos finales para los diferentes sistemas. Esto sugiere que el comportamiento de los sistemas binarios de propano con triglicéridos no es influenciado por la presencia del grupo funcional glicerol o la ramificación de las cadenas parafínicas y se comportan como alcanos, a medida que aumenta el peso molecular del componente. Las diferencias encontradas entre los LCEP de ambos sistemas se hace notoria sólo para sistemas que involucran parafinas o triglicéridos de bajo peso molecular [82].

Existe además una correlación del tipo lineal entre el aumento en el peso molecular del triglicérido y la disminución de temperatura para el LCEP del sistema [78],[79], para componentes entre 27 (tricaprilín) y 57 (trioleín) átomos de carbono. Dicha relación se observa en la Figura VI-8.

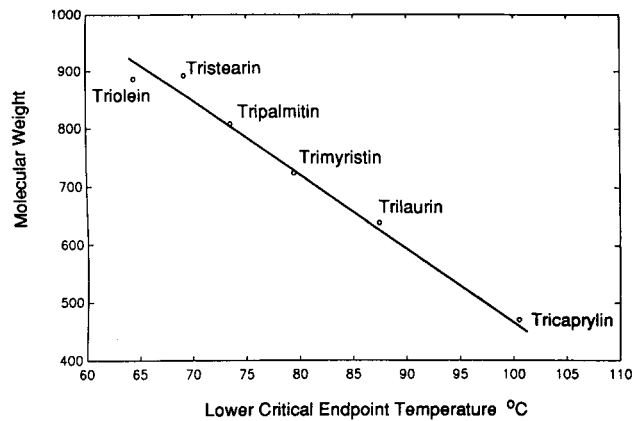


Figura IV-8: Relación lineal entre la temperatura del LCEP de diferentes triglicéridos y el peso molecular de los mismos [78]

Además de los datos de equilibrio de compuestos puros mostrados en los gráficos anteriores, existen algunos trabajos que involucran sistemas con aceites vegetales

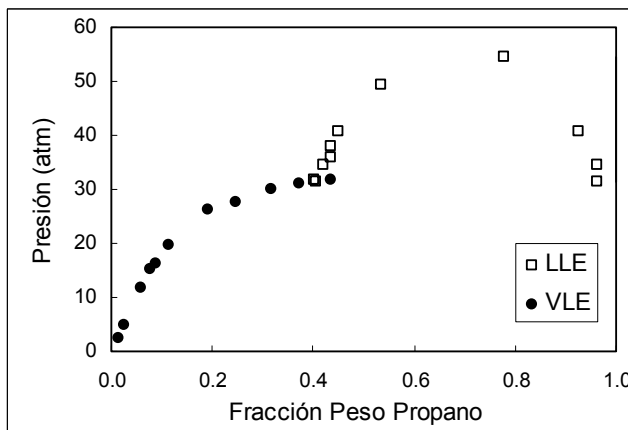


Figura IV-9: Inmiscibilidad líquido-vapor (●) y líquido-líquido (□) para el sistema aceite de girasol+propano [57].

[42],[56],[57]. La información disponible muestra para los aceites regiones de inmiscibilidad líquido-líquido a altas concentraciones de propano (Figura IV-9).

IV.5. Resultados del sistema binario H_2 + PPP

Una de las prioridades establecidas en este estudio, fue determinar el comportamiento del sistema tripalmitin – hidrógeno, determinando la solubilidad de este último en el triglicérido. Para ello se midieron puntos de burbuja según la metodología detallada en el Capítulo III de esta tesis, en un rango de temperaturas entre 350 y 450 K con intervalos de 5 grados cada punto, alcanzando presiones de hasta 12 MPa.

Este sistema en particular presentó inconvenientes en la determinación del cambio de fases medido (del tipo líquido+vapor \rightarrow líquido), debido a la alta viscosidad del triglicérido y el tiempo necesario para que el sistema alcance el estado de equilibrio. Se observó cierto grado de metaestabilidad¹ de fases, por ejemplo, la persistencia de dos fases líquido-vapor, aún cuando las condiciones habían sido modificadas y correspondían sólo al estado líquido; el sistema no manifestaba el cambio de fases sino hasta que la perturbación ejercida fuera lo suficientemente importante. Esto trajo inconvenientes en el tiempo de determinación de los puntos de equilibrio, llegando incluso a obtenerse no más de 2 puntos de equilibrio por día de medición.

La repetitividad de los puntos presentó una tendencia siempre descendente, lo cual llevó a pensar en la posible migración del H_2 a través de las paredes de vidrio del tubo Cailletet que contenía la muestra o a través del sello de mercurio, así como la posible reacción o degradación de la muestra, de modo que se alteraba la composición de la muestra. Estas últimas posibilidades fueron descartadas mediante análisis de resonancia magnética nuclear (NMR), comparando los resultados obtenidos entre el tripalmitin puro y una muestra de tripalmitin que había sido sometida a condiciones experimentales (esto es, elevada presión y

¹ Metaestabilidad: estabilidad aparente y momentánea de un estado de equilibrio, cuando en realidad las condiciones corresponden a otro diferente.

temperatura por un par de días). En los resultados obtenidos no se observaron diferencias, arribando a la conclusión de que la muestra no sufre cambios químicos durante el proceso de medición. La migración de H₂, fue también descartada, dado que las condiciones de trabajo no eran tan severas como para inducir dicho proceso [80].

El problema se resume entonces al tiempo requerido para que el sistema alcance el estado de equilibrio, siendo más prolongado a altas concentraciones de triglicérido y bajas temperaturas, donde el sistema es más viscoso. La tendencia descendente de la curva de equilibrio fue cuantificada, determinando la variación de la presión de una muestra mantenida a temperatura fija; una variación total de 0.069 MPa fue alcanzada para un punto de equilibrio, en un período de 600 minutos. Dicho valor corresponde a un error máximo de aproximadamente 1.6 % en presión, y no afecta la calidad de los puntos obtenidos; razón por la cual se continuó con los experimentos manteniendo el procedimiento establecido, con los tiempos de espera requeridos para alcanzar el equilibrio, y evitando tiempos muertos, de manera de minimizar este efecto.

Para este sistema binario se determinaron experimentalmente los puntos de burbuja del equilibrio líquido-vapor de tres diferentes composiciones: 10.9%, 15.3% y 20.23% molar de H₂ en PPP. Mediante el procedimiento de preparación de la muestra (detallado en el Capítulo *III*), para lograr las concentraciones deseadas para este sistema, el volumen de gas adicionado al tubo Cailletet, corresponde a valores muy pequeños de presión (entre 2 y 3 cm de Hg), esto se traduce en el mayor aporte al error total de la composición molar de la muestra. El máximo error en la composición del gas alcanza valores de ± 0.0025 en fracción molar y para el sólido de ± 0.0001 .

Los datos experimentales medidos se reportan en la Tabla A.1-1 del Apéndice I y se encuentran graficados en la Figura IV-10, junto con datos de composiciones similares informados en la de la literatura [21],[41],[42],[69]. La Figura IV-11 muestra algunas isotermas del sistema.

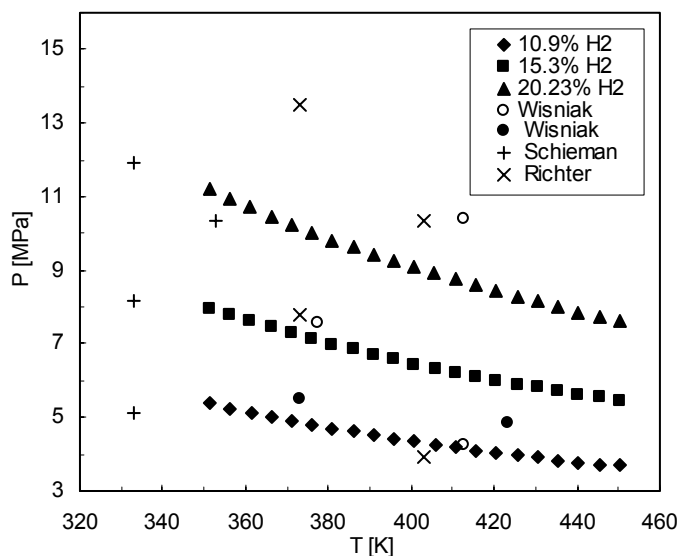


Figura IV-10: Puntos de burbuja de determinadas isopletras del sistema binario $H_2 + PPP$ (composiciones en % molar). Comparación con datos de la literatura.

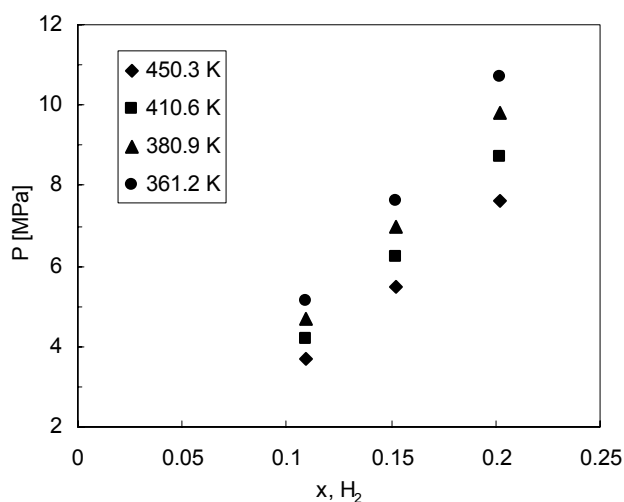


Figura IV-11: Isotermas del sistema binario $H_2 + PPP$ a bajas concentraciones de H_2 (composición en fracción molar de H_2).

La baja solubilidad del gas en el compuesto pesado queda expuesto al observar las altas presiones requeridas para lograr el estado de saturación.

La solubilidad de algunos gases en líquidos aumenta con la temperatura mientras que para otros disminuye. En este tipo de sistemas, un incremento en la temperatura favorece la solubilidad del gas (soluto) en el aceite (solvente), dicho fenómeno se presenta en mezclas cuyo soluto se encuentra muy por encima de su temperatura crítica, de manera que dicho compuesto sólo existe como gas en su estado puro.

Para explicar dicho comportamiento es necesario analizar el efecto de la temperatura sobre la solubilidad, a partir del concepto de isofugacidad de los componentes involucrados en estado de equilibrio [81].

$$\bar{f}_i^L(T, P, x) = \bar{f}_i^V(T, P, x) \quad i = 1, 2, \dots \quad (\text{IV-1})$$

Que luego de aplicar la regla de Lewis–Randal para la fase vapor y la definición de coeficiente de actividad se reduce a

$$x_i \gamma_i(T, P, x) f_i^L(T, P) = y_i P (f/P)_i \quad (\text{IV-2})$$

Tomando la derivada de dicha expresión para el soluto (1) respecto a la temperatura, a presión y composición del gas constante se arriba a la ecuación IV-3 (despreciando la dependencia del coeficiente de fugacidad con la temperatura).

$$0 = \left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \ln f_1^L}{\partial T} \right)_P \quad (\text{IV-3})$$

Asumiendo que para el soluto (gas), la fugacidad del líquido hipotético (ya que se encuentra en estado gaseoso bajo las condiciones de la mezcla), se obtiene por extrapolación de la presión de vapor del líquido real, y mediante la utilización de la ecuación de Clausius-Clapeyron, se arriba a la ecuación IV-4,

$$\left(\frac{\partial \ln f_1^L}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln P_1^{vap}}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_1^{vap}}{RT^2} \quad (\text{IV-4})$$

Por otro lado debe considerarse la siguiente relación,

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T}\right)_P = -\frac{\bar{H}_1^{ex}(T, P, x)}{RT^2} \quad (\text{IV-5})$$

De esta manera combinando las ecuaciones IV-3, 4 y 5, se tiene que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T}\right)_P &= \frac{-\Delta H_1^{vap} + \bar{H}_1^{ex}}{RT^2} \\ &= \frac{-(H_1^V - H_1^L) + (\bar{H}_1^L - H_1^L)}{RT^2} \\ &= \frac{-(H_1^V - \bar{H}_1^L)}{RT^2} \\ &\approx \frac{-\Delta H_1^{vap}}{RT^2} \end{aligned} \quad (\text{IV-6})$$

Dado que generalmente la entalpía molar de exceso es mucho menor que la entalpía molar de vaporización de un soluto puro.

Para todos aquellos fluidos que se encuentren por debajo de su temperatura crítica, ΔH^{vap} es positiva, es decir, que requieren energía para la transición del estado líquido al gaseoso. Para temperaturas por encima de su temperatura crítica es necesario evaluar el ΔH^{vap} , y se encuentra que para la zona cercana a la crítica y por debajo de su presión crítica, es aún un término positivo, pero que disminuye su valor a medida que la temperatura

aumenta. A temperaturas muy por encima de la temperatura crítica el valor extrapolado de entalpía cambia de signo y se hace negativo.

De este modo se explica cómo para gases muy por encima de sus condiciones críticas (caso del hidrógeno, cuya $T_c=33.2$ K y considerado gas permanente), la solubilidad aumenta con el incremento de la temperatura.

Se observa, a partir de la información obtenida, que el mismo grado de solubilidad del H_2 en el triglicérido, puede lograrse con un incremento de temperatura de 100° , requiriendo una presión 2 MPa por debajo del valor inicial.

IV.6. Resultados del sistema ternario $H_2 + PPP + C_3H_8$

IV.6.a. Efecto de adición de hidrógeno.

Dada la baja solubilidad del H_2 en la fase líquida, del mismo modo que para el sistema binario, un pequeño incremento en la fracción molar del H_2 , produce un gran incremento en la presión del sistema ternario para alcanzar el estado de saturación. Para determinar este efecto en sistemas ternarios, se toma como base una de las isopletras del sistema binario PPP- C_3H_8 [77], de composición 12.15 % molar PPP y 87.85 % molar C_3H_8 ; manteniendo constante la relación entre ambos componentes $PPP/C_3H_8=0.14$ se incorpora al sistema el H_2 , en concentraciones de 4.5 y 7.5 % molar. Los datos de equilibrio obtenidos se reportan en la Tabla A.1-2. Es posible observar en la Figura IV-12, como un incremento menor al 5% molar en composición de gas, repercute sobre el sistema con un aumento de presión de aproximadamente 5 MPa promediados en todo el rango de temperatura.

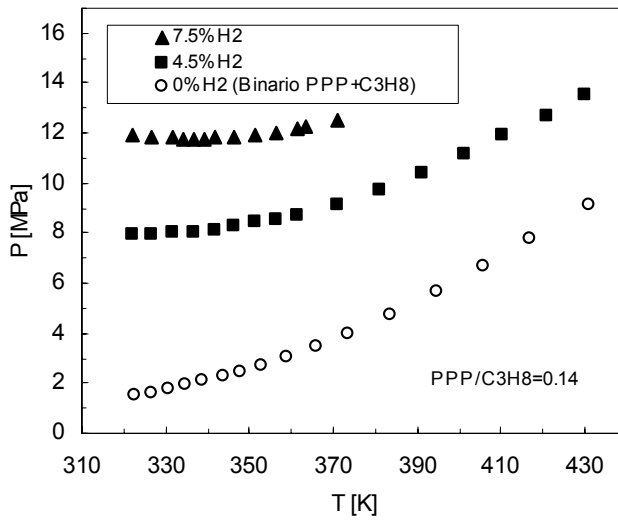


Figura IV-12: Efecto de la adición de H₂ al sistema binario C₃H₈+PPP [76]. Relación PPP/C₃H₈ = 0.14. Composición en % molar de H₂

IV.6.b. Efecto de adición de propano.

La pendiente de la curva de presión de vapor del sistema binario PPP-H₂ es negativa, esto significa que a mayores temperaturas la solubilidad del H₂ será mayor, mientras que el equilibrio PPP-C₃H₈ presenta pendiente positiva, manifestando el comportamiento opuesto.

Para analizar el efecto de la adición de C₃H₈ como solvente en sistemas de hidrogenación, una de las isopletas del sistema binario PPP-H₂ fue escogida, y manteniendo constante la relación entre PPP/H₂ ≈ 4, se estudiaron sistemas ternarios agregando C₃H₈ e incrementando su concentración en el sistema desde el 0% a 72% molar. La transición de fases LV → L fue determinada para ocho diferentes isopletas, cuyos datos se reportan en la Tabla A.1-3.

La Figura IV-13, muestra un punto de inflexión en el comportamiento del sistema a temperaturas entre 400 y 415 K y presiones entre 8.5 y 9.5 MPa. Para concentraciones crecientes de propano de hasta aproximadamente el 60% molar en la fase líquida, la curva de equilibrio muestra una pendiente negativa en el espacio *p-T*, y presenta un comportamiento *tipo-hidrógeno*, dado que un incremento en la temperatura produce una disminución en la

presión de saturación del sistema para el mismo grado de solubilidad. Pero a medida que se incrementa la concentración de propano, se observa un cambio sistemático en la pendiente de la curva y para niveles superiores al 60% molar de propano, la pendiente es positiva y muestra un comportamiento *tipo-propano*. Para concentraciones de propano aproximadas al 50% molar, el efecto de la temperatura sobre la presión de equilibrio es prácticamente despreciable.

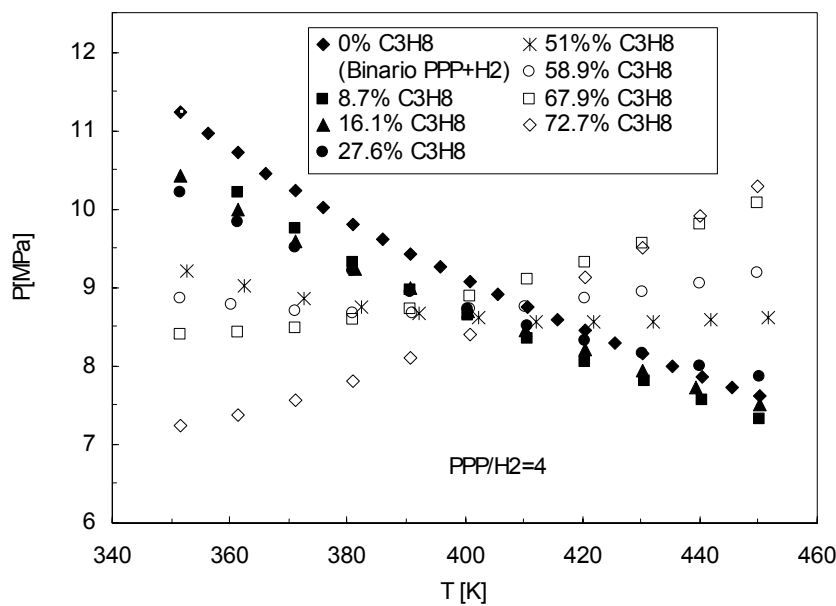


Figura IV-13: Puntos de burbuja del sistema ternario $C_3H_8+H_2+PPP$ Efecto de la adición de C_3H_8 . Composición en % molar de propano.

En la Figura IV-14 se observa este comportamiento en el plano $p-x$ (los puntos corresponden a una simple interpolación polinomial de segundo orden, con el objetivo de ajustar los valores a una temperatura exacta), mientras que una visión conjunta tridimensional de este efecto de inversión se presenta en la Figura IV-15.

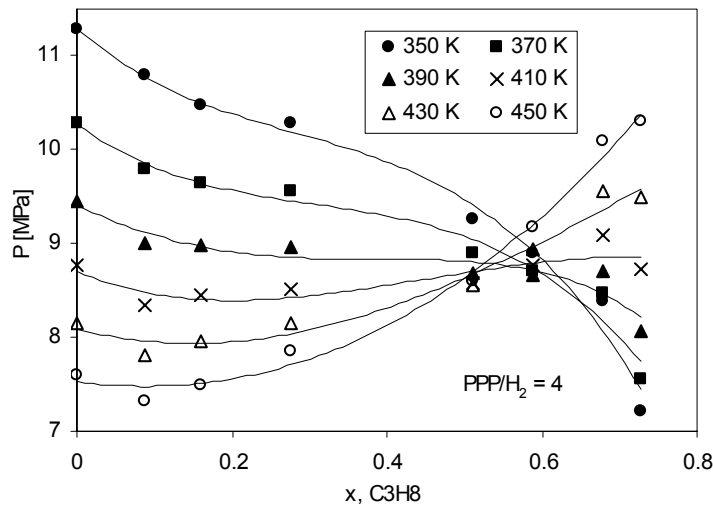


Figura IV-14: Isotermas del sistema ternario $C_3H_8+H_2+PPP$ (molar %). Efecto de inversión

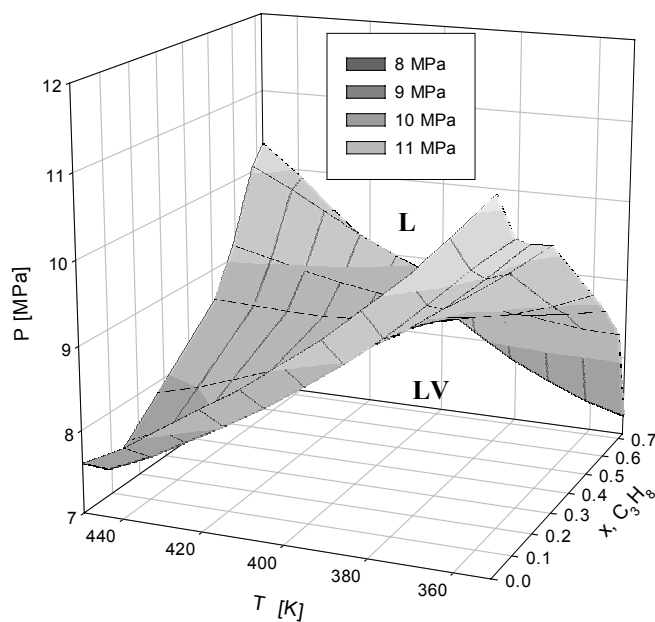


Figura IV-15: Proyección 3D del sistema ternario $C_3H_8+H_2+PPP$. Efecto de la adición de C_3H_8 . Composición en fracción molar de propano.

IV.6.c. Región L_1L_2V

El sistema binario $PPP-C_3H_8$, presenta comportamiento *Tipo V* como se observa en las proyecciones $p-T$ y $p-x$ de la Figura IV-16 [76],[84]. La región L_1L_2V ha sido determinada para composiciones de triglicérido cuya fracción molar es menor a 0.05 y se encuentra

limitada por el UCEP (a 370.31K y 4.258 MPa) y LCEP (a 348.99K y 2.876 MPa) [76],[77]. El mismo comportamiento se espera para el sistema ternario con adición de hidrógeno.

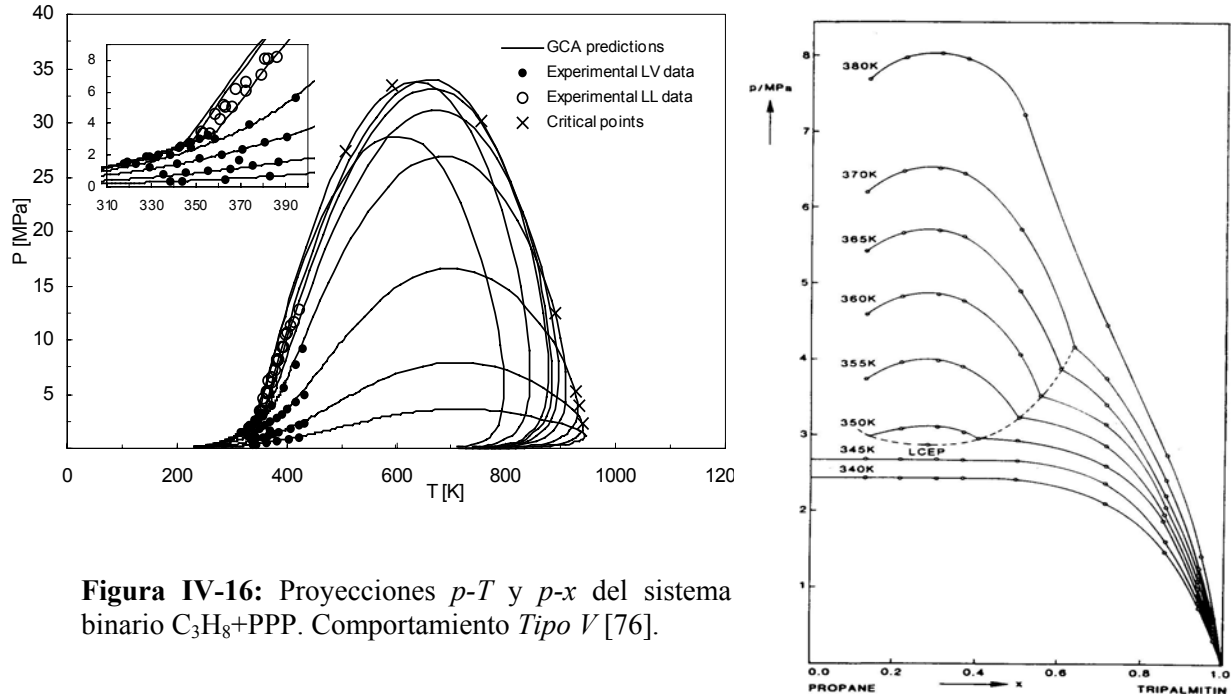


Figura IV-16: Proyecciones p - T y p - x del sistema binario C_3H_8 +PPP. Comportamiento *Tipo V* [76].

Se realizaron mediciones para nueve composiciones diferentes manteniendo constante la relación molar $H_2/C_3H_8 \approx 0.1$, y variando la composición de PPP entre 2.78 y 10.29% molar. La Tabla A.1-4 resume los datos de equilibrio determinados para este sistema.

Para composiciones menores al 84% molar en propano el equilibrio líquido-vapor fue encontrado en todo el rango de temperatura estudiado mostrando un mínimo en el espacio p - T alrededor de los 333 K. Seis de las composiciones medidas (con fracción molar de PPP menor a 0.072) presentan equilibrio del tipo L_1L_2 , dichos datos se encuentran en la Tabla A.1-5 del Apéndice I. El punto de intersección entre las curvas de equilibrio LV y L_1L_2 corresponde al equilibrio trifásico L_1L_2V . La presencia de H_2 en el sistema induce la expansión de la región L_1L_2V en el espacio p - T hacia mayores presiones y menores temperaturas que el equilibrio L_1L_2V que presenta el binario C_3H_8 -PPP.

La Figura IV-17 muestra una superficie en el espacio p - T - x construida a partir de los datos de equilibrio obtenidos; representando el límite entre la región homogénea (L_1) que se encuentra por encima de dicha superficie y la zona heterogénea (equilibrios L_1V y L_1L_2) que se hallan por debajo de la misma. La Figura IV-18 muestra la proyección p - T de los mismos datos, pudiéndose observar claramente el cambio de pendiente (para una misma composición) y el quiebre de la envolvente de fases al comenzar el equilibrio líquido-líquido. Este marcado aumento en la presión de saturación del sistema es consecuencia de la menor compresibilidad del medio (líquido-líquido comparado con la región de dos fases líquido-vapor). La proyección sobre el plano p - x de algunas isothermas se muestra en la Figura IV-19.

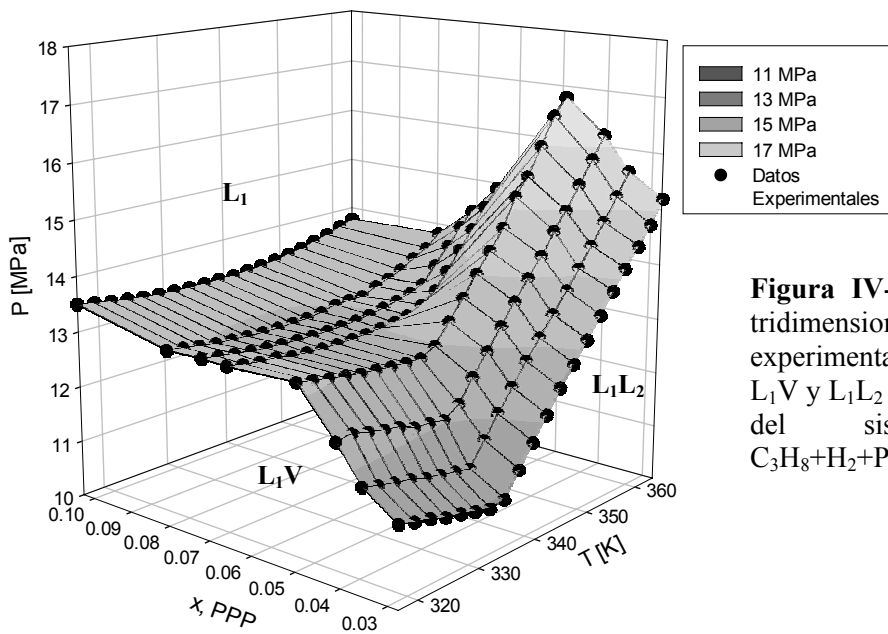


Figura IV-17: representación tridimensional de datos experimentales del equilibrio L_1V y L_1L_2 en el espacio p - T - x del sistema ternario $C_3H_8+H_2+PPP$.

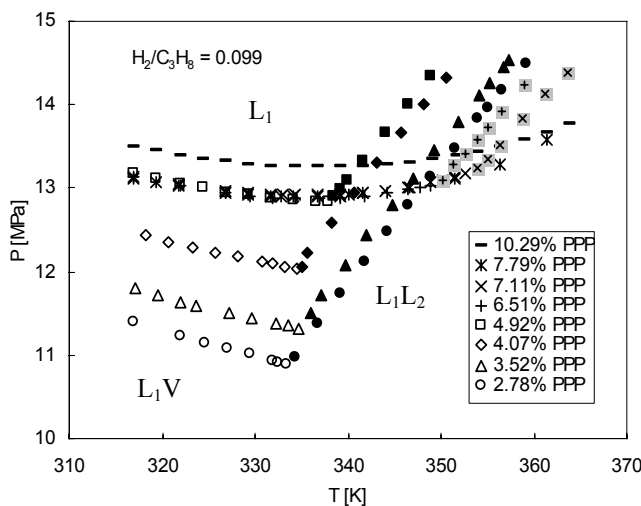


Figura IV-18: Proyección sobre el plano p - T del equilibrio L_1V y L_1L_2 del sistema ternario $C_3H_8+H_2+PPP$. Composiciones en % molar de PPP. (símbolos llenos: L_1L_2 , símbolos vacíos: L_1V)

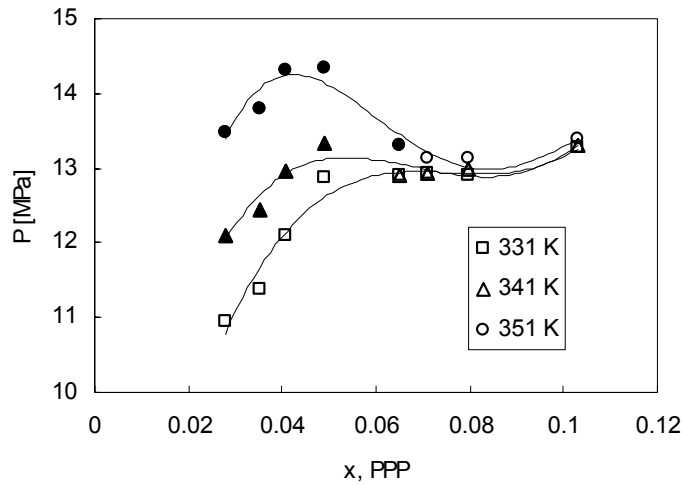


Figura IV-19: Equilibrios L_1V y L_1L_2 en función de la fracción molar de PPP (símbolos llenos: L_1L_2 , símbolos vacíos: L_1V)

IV.7. Análisis de los resultados obtenidos.

IV.7.a. Diagramas de fases

Sobre la base de la información del equilibrio de fases de las mezclas binarias entre los componentes en un diagrama $p-T$, es posible delinear el comportamiento entre fases que presentará el sistema ternario a diferentes presiones y temperaturas.

La Figura IV-20, muestra una representación esquemática de las curvas de equilibrio líquido vapor de los componentes puros, sus puntos triples y críticos, así como las curvas correspondientes a locus críticos de las mezclas $H_2-C_3H_8$, H_2-PPP y $PPP-C_3H_8$. En esta representación han sido omitidas las posibles curvas de equilibrio con fases sólidas y puntos cuádruples con el objetivo de simplificar la representación e interpretación, ya que la zona de interés para este análisis se encuentra a altas temperaturas y presiones. Se observa en dicho esquema la región LLV (característica de mezclas con comportamiento de fases *Tipo V*) del $PPP-C_3H_8$ [76], que se desarrolla muy cerca del punto crítico del componente más volátil ($CP_{C_3H_8} = 369K, 4.248MPa$).

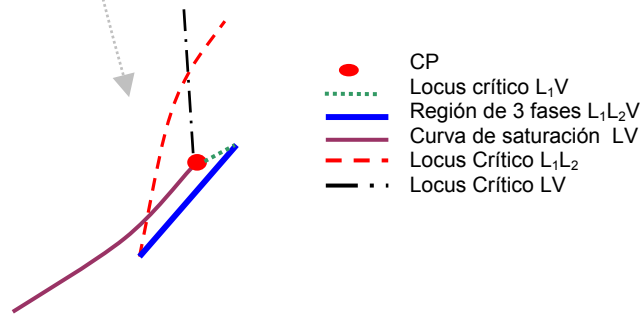
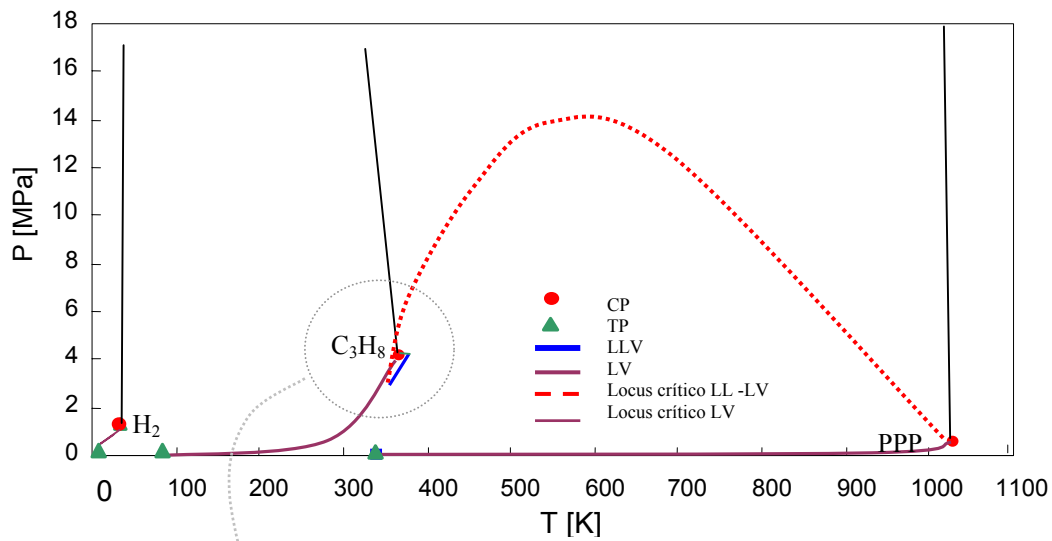


Figura IV-20:
Representación esquemática combinada para altas temperaturas y presiones, de los sistemas binarios H₂-C₃H₈, PPP-C₃H₈ y PPP-H₂

A partir de este esquema, se fijan distintas isobaras y se construyen diagramas $T-x$, para sistemas binarios, utilizando además la información reportada en la sección anterior (Figura IV-10), de manera de determinar el efecto de la temperatura sobre el comportamiento de fases. Se analizan los datos a temperaturas mayores a 330 K, para evitar interferencia en el análisis por la formación de las fases sólidas.

La figura IV-21 muestra el comportamiento del equilibrio entre fases para a seis diferentes presiones de interés.

Figura IV-21:

1. $P_{c_{PPP}} \text{ "estimada"} < P < LCEP$, de esta manera se supone un equilibrio del tipo LV para cada binario involucrado hasta la región supercrítica supuesta del PPP, dicha región no existe debido a la descomposición térmica que presenta el componente pesado.
2. $P=LCEP$, a partir de este punto la fase líquida del sistema C_3H_8 -PPP se divide en dos fases líquidas de composición diferente y ricas en C_3H_8 a la temperatura de 348.99 K
3. $LCEP < P < P_{c_{C_3H_8}}$, existen en este caso dos regiones de equilibrio L_1V y L_1L_2 , en un estrecho rango de temperaturas cercanas a la crítica del propano.
4. $P_{c_{C_3H_8}} < P < UCEP$, el propano se encuentra en este punto en estado supercrítico. A medida que la presión aumenta, la región L_1V del sistema binario C_3H_8 -PPP se hace cada vez más pequeña mientras que la L_1L_2 incrementa su volumen. Con respecto al sistema binario C_3H_8 - H_2 , la región bifásica se hace cada vez menor y a temperaturas y presiones mayores son totalmente miscibles en estado supercrítico.
5. $P=UCEP$, a la temperatura de 370.31 K la fase vapor del sistema binario C_3H_8 -PPP se hace igual en propiedades físicas y termodinámicas a la fase L_1 , desaparece la región de tres fases de dicho sistema y a mayores temperaturas sólo la región LV existe para este sistema binario.
6. $P=12 \text{ MPa}$, las regiones de inmiscibilidad se hacen menores y restringidas a rangos de composición más acotados. Queda entonces una "*banda de operación*" o rango de temperaturas donde los sistemas binarios C_3H_8 -PPP y C_3H_8 - H_2 son totalmente miscibles en estado supercrítico; dichas condiciones son las requeridas por el proceso para ser llevado a cabo en fase homogénea.

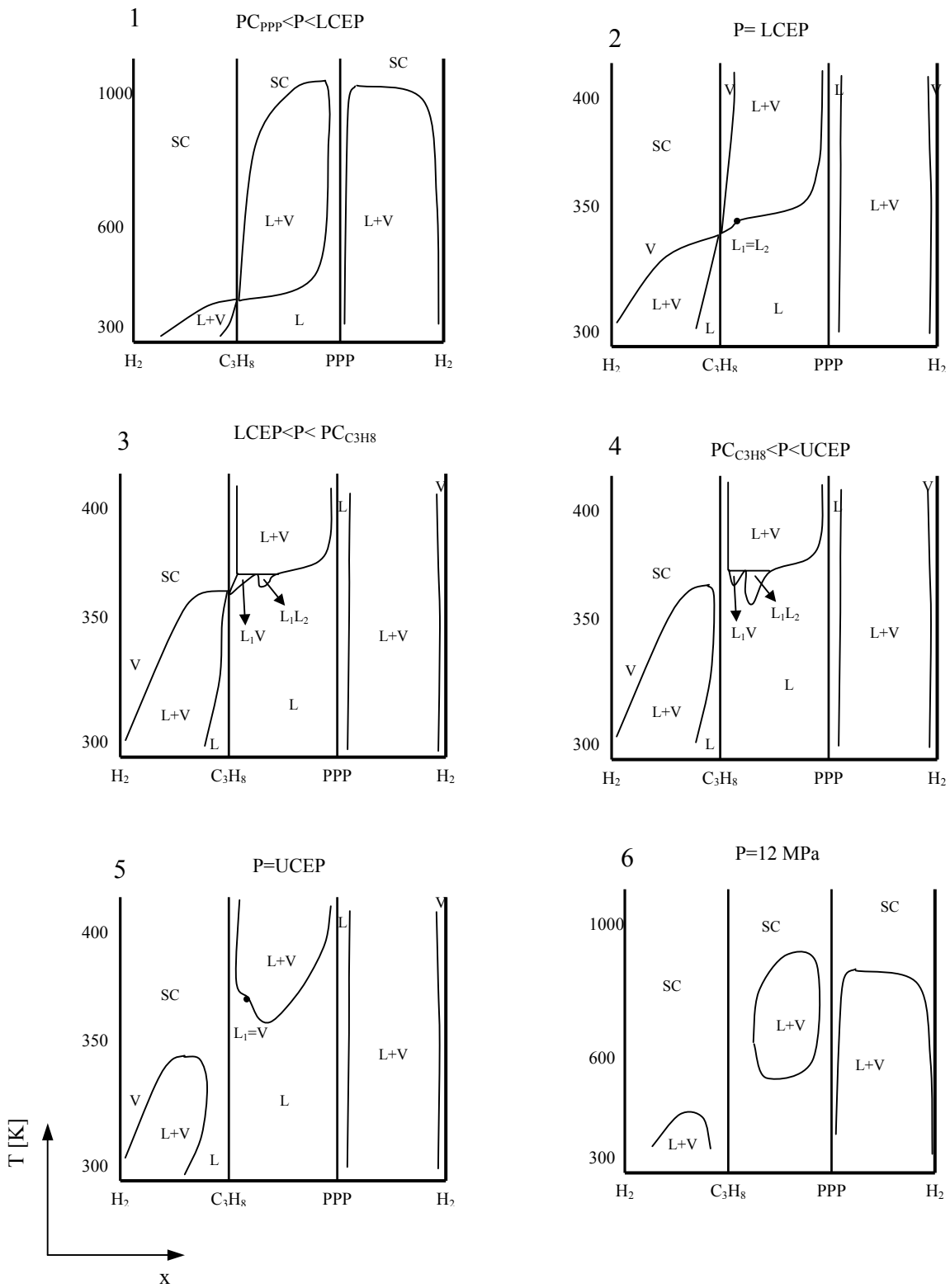


Figura IV-21 : Análisis de la evolución del comportamiento de fases con la temperatura en secuencias sucesivas de presión constante.

El mismo análisis se realiza manteniendo la temperatura constante dentro del rango de interés y observando el comportamiento de las fases con el aumento de la presión.

Figura IV-22:

1. $T=LCEP$ (348.99K), existe un equilibrio del tipo LV para cada binario involucrado, sin embargo a la presión de 2.8 MPa, la fase líquida del sistema C_3H_8 -PPP se divide en dos fases líquidas distintas.
2. $LECP < T < TC_{C_3H_8}$ (360K), la región de inmiscibilidad entre H_2 y C_3H_8 se hace mas reducida en composición y la región L_1L_2 del sistema C_3H_8 -PPP aumenta en tamaño.
3. $TC_{C_3H_8} < T < UCEP$ (370K), el propano se encuentra en estado supercrítico y el sistema binario H_2 - C_3H_8 es completamente homogéneo en todo el rango de composiciones y presión; la región L_1L_2 del sistema C_3H_8 -PPP se extiende hasta presiones mayores, mientras que la L_1V tiende a desaparecer.
4. $T=UCEP$ (370.31K), la fase vapor se hace igual en propiedades físicas y termodinámicas a la fase L_1 , desapareciendo la región de tres fases del sistema.
5. $T>UCEP$ (500 K) la región bifásica del sistema C_3H_8 -PPP permanece para bajas composiciones de PPP y se extiende hasta altas presiones.

En cada uno de los análisis (sea P o T constante) se pone de manifiesto la limitada concentración de H_2 disuelto en el triglicérido.

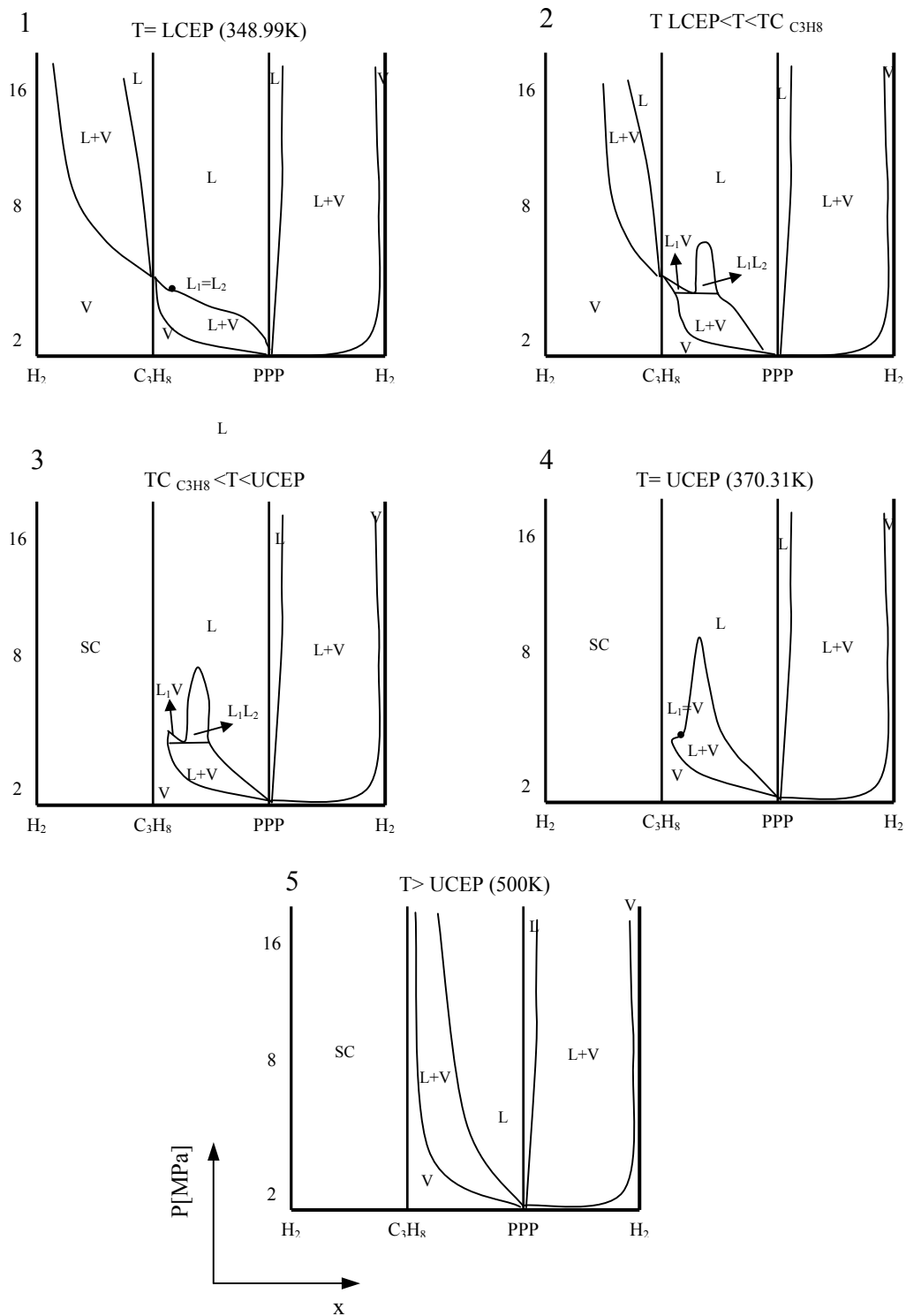


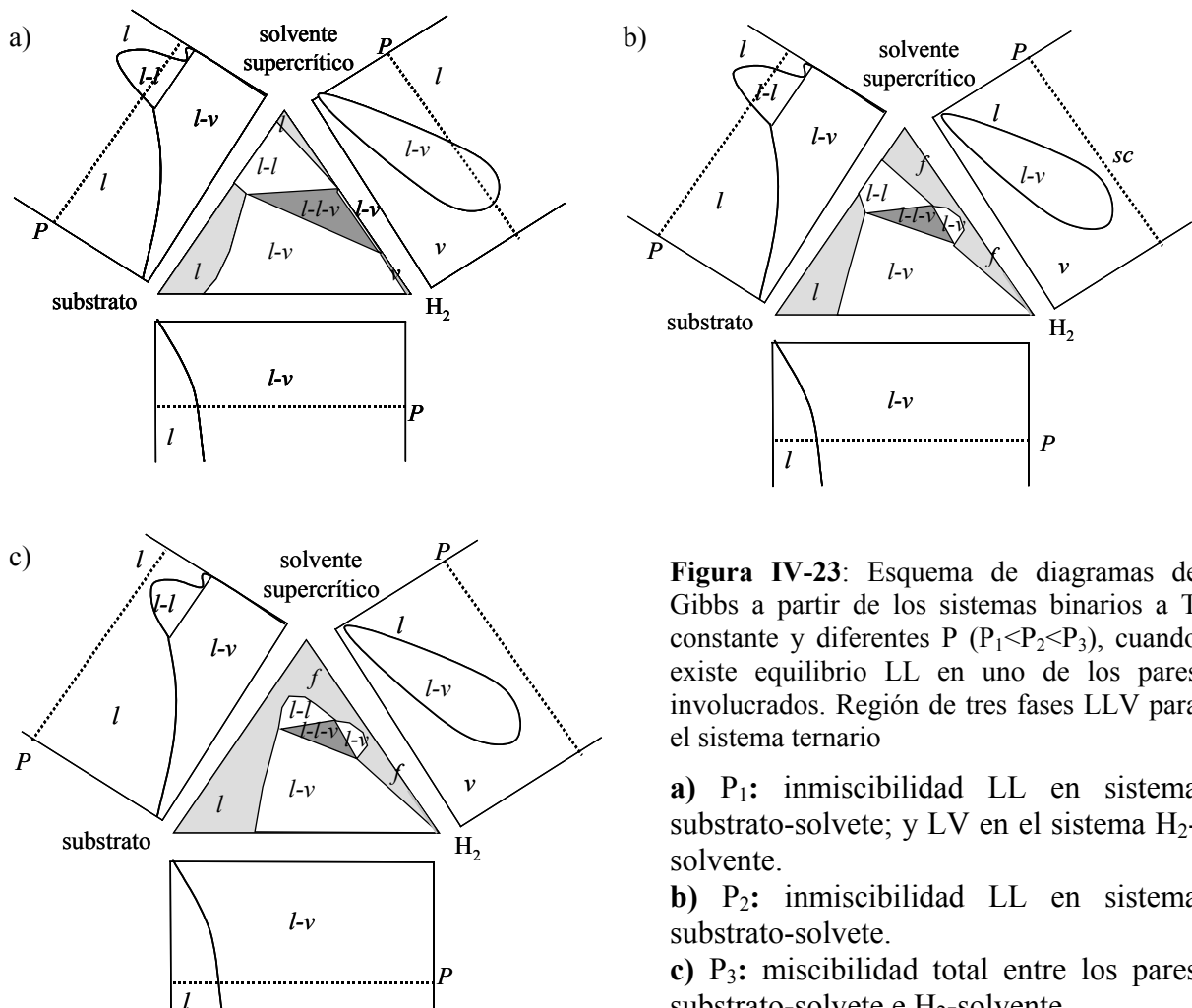
Figura IV-22: Análisis de la evolución del comportamiento de fases con la presión en secuencias sucesivas de temperatura constante.

En base la información arrojada por los sistemas binarios del estudio sistemático planteado anteriormente, es posible avanzar más en el análisis del comportamiento ternario,

determinando las condiciones bajo las cuales los distintos tipos de equilibrio entre fases ocurren o pueden llegar a producirse.

Se desarrolla el estudio ternario en los llamados diagramas de Gibbs, fijando presión y temperaturas constantes para cada caso en particular. Como fuera explicado en el Capítulo I de esta tesis, al introducir un tercer componente al sistema, líneas de equilibrio en el espacio p - T se transforman en regiones, dado que existe un grado más de libertad.

De manera general el procedimiento para el análisis del equilibrio de las fases de los sistemas ternarios, es el desarrollado para la Figura IV-5. La Figura IV-23 muestra el caso en el cual uno de los pares binarios del sistema presenta inmiscibilidad del tipo líquido-líquido, quedando entonces definida dentro del área del triángulo de Gibbs la región L_1L_2V .



Los datos experimentales, verifican los métodos predictivos utilizados para extrapolar o interpolar las infinitamente variadas condiciones de los procesos reales. Se utiliza el modelo termodinámico por contribución grupal GCA-EoS [49] (Apéndice III), para establecer la composición de las fases en equilibrio para cada par de condiciones fijadas. Dichos resultados son comparados con la información que se desprende del análisis previo de los sistemas binarios y con los datos experimentales recabados en este estudio. El modelo es capaz de predecir satisfactoriamente el equilibrio de fases del sistema.

Los datos experimentales introducidos en los diagramas presentan un margen de $\pm 1\text{K}$ y $\pm 0.5\text{ MPa}$ en temperatura y presión.

Se analizan dos casos particulares: en el primero de ellos se fija la temperatura en 353 K y se determina el equilibrio de fases que presenta el sistema para distintos valores de presión en aumento, de manera de observar el efecto de la misma sobre el sistema. La Figura IV-24 muestra que a 353 K y 3.5 MPa existe inmiscibilidad del tipo L_1L_2 en el sistema binario PPP- C_3H_8 [76], mientras que los sistemas $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$ y PPP- H_2 presentan equilibrio del tipo LV. En base a esta información binaria es posible predecir la existencia de la región trifásica, mostrada anteriormente en el esquema de la Figura IV-23. Al incrementar la presión del sistema, desaparece la inmiscibilidad del binario PPP- C_3H_8 , mientras que el equilibrio LV del sistema $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$ se desplaza hacia mayores concentraciones de H_2 , manteniéndose presente la región de tres fases L_1L_2V para mezclas ternarias en la zona de bajas concentraciones de PPP. A presiones cercanas a los 13 MPa , datos experimentales de transiciones del tipo $LL \rightarrow L$ y $LV \rightarrow L$ corroboran este fenómeno; y según las predicciones realizadas dicha inmiscibilidad se mantiene hasta presiones de 16 MPa .

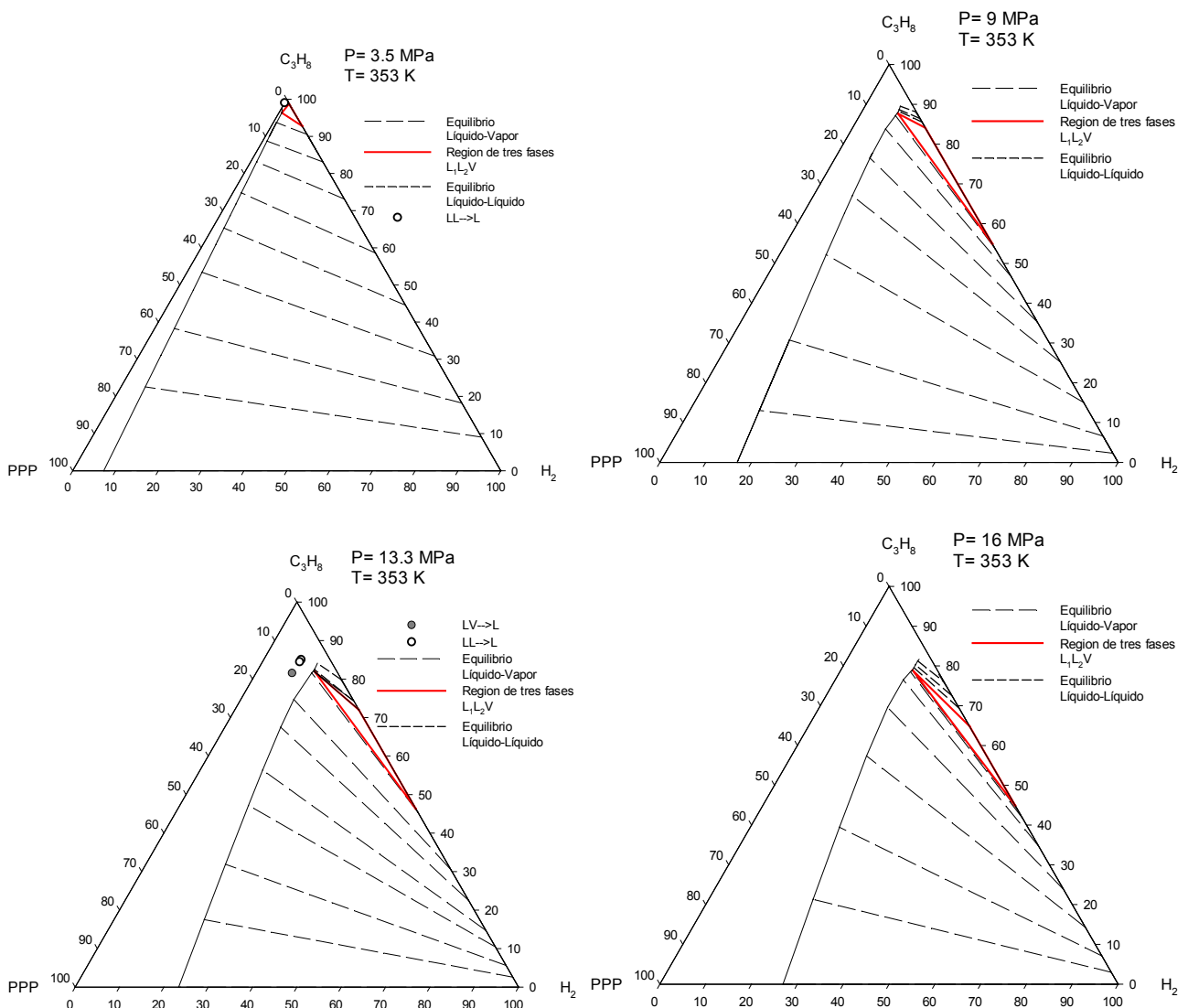


Figura IV-24: Diagramas ternarios de Gibbs. Aumento de tamaño de la región L_1L_2V en el sistema ternario con el incremento de la presión a 353 K

En la Figura IV-25: se observa un caso a menor temperatura (341 K), en el cual a bajas presiones (2 MPa), existe inmiscibilidad del tipo LV en el sistema binario PPP+ C_3H_8 a bajas concentraciones de PPP, y en el sistema binario PPP+ H_2 prácticamente en todo el rango de composiciones, evidenciando la baja solubilidad del gas en el triglicérido. Bajo estas condiciones existe miscibilidad total de los gases en fase vapor. Al aumentar la presión (8 MPa), el sistema binario C_3H_8 -PPP es totalmente miscible en fase líquida, mientras que el binario C_3H_8 - H_2 presenta equilibrio líquido-vapor. A presiones de aproximadamente 12 MPa, cada par binario presenta un comportamiento análogo al anterior, sin embargo, la información

experimental obtenida en este trabajo, pone de manifiesto que bajo esas condiciones, a altas concentraciones de propano existe una región del tipo líquido-líquido, que debe necesariamente estar delimitando una región L_1L_2V . Sin esta información experimental y analizando sólo los sistemas binarios presentes a estas condiciones, el equilibrio trifásico no sería considerado. Las predicciones del modelo, concuerdan con datos experimentales, mostrando una pequeña desviación. A mayores presiones se espera que la región de inmiscibilidad desaparezca y el área encerrada por la curva binodal (equilibrio LV) comience a achicarse manteniendo su base en el eje del sistema binario PPP- H_2 .

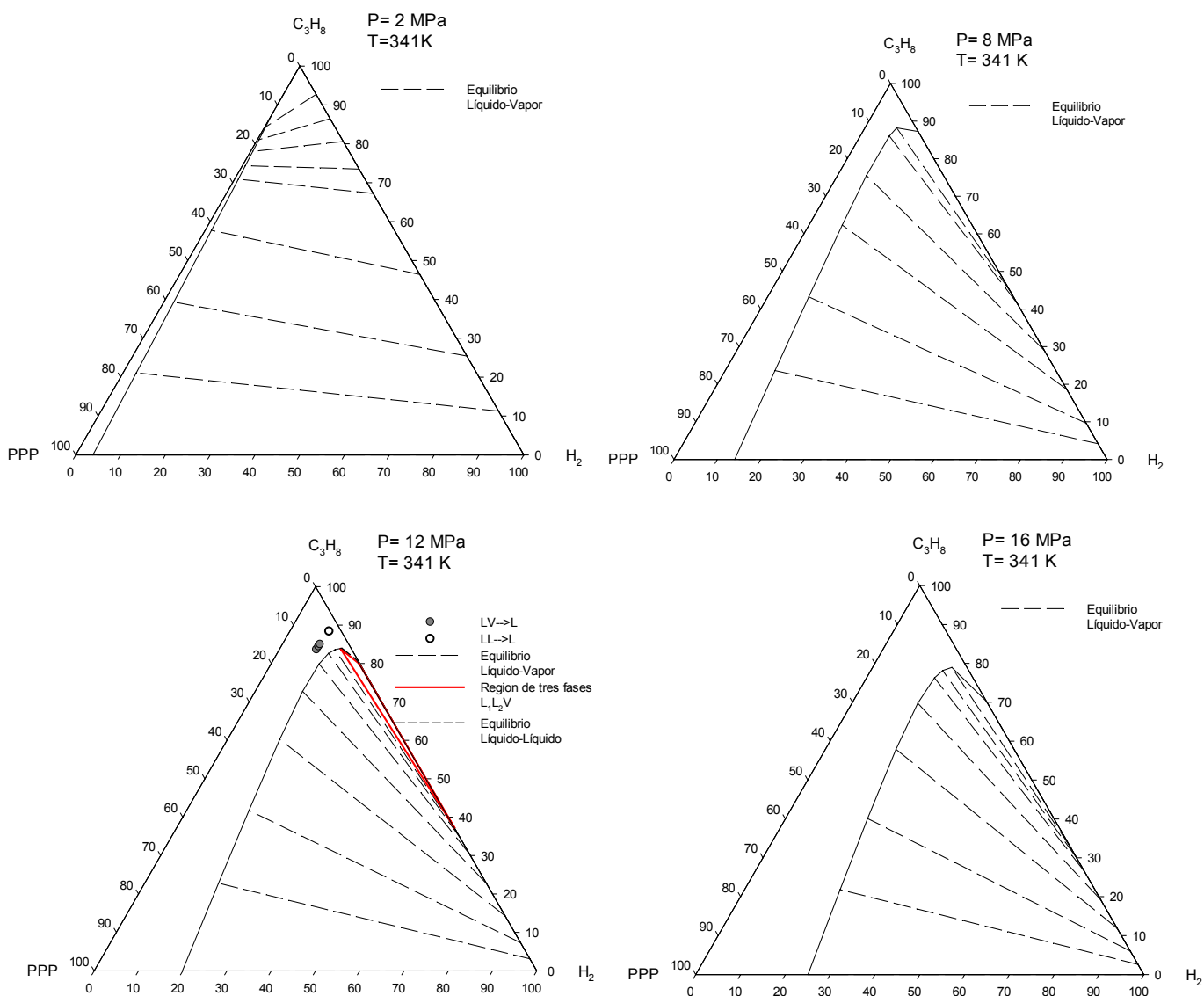


Figura IV-25: Diagramas ternarios de Gibbs. Aparición de la región L_1L_2V en el sistema ternario con el aumento de la presión a 341 K

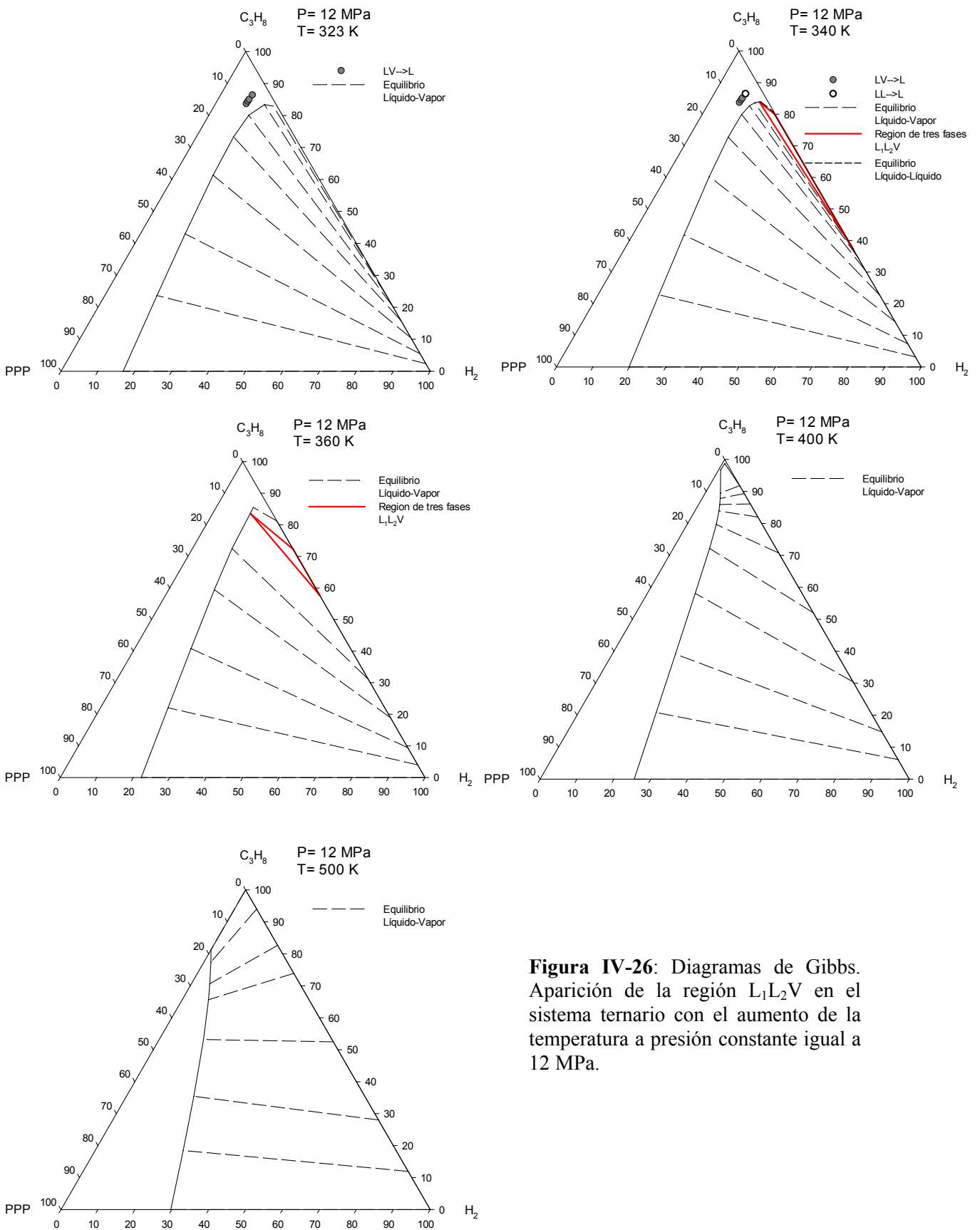


Figura IV-26: Diagramas de Gibbs. Aparición de la región L_1L_2V en el sistema ternario con el aumento de la temperatura a presión constante igual a 12 MPa.

El mismo análisis puede llevarse a cabo a presión fija, con aumentos graduales de temperatura. La Figura IV-26 muestra a una presión de 12 MPa el efecto del incremento de la temperatura desde 323 a 500 K. Como es de esperarse, dicho aumento disminuye la miscibilidad del sistema.

A bajas temperaturas (323 K), existe equilibrio líquido vapor para los sistemas binarios que involucran al H₂, mientras que el par PPP+C₃H₈ es totalmente miscible en fase líquida; sin embargo, al incrementar la temperatura la inmiscibilidad líquido-líquido-vapor se hace presente en el sistema (a temperaturas de 340K).

Un mayor incremento en la temperatura (400 y 500 K) hace que desaparezca del sistema el equilibrio trifásico L₁L₂V, y a su vez disminuye la solubilidad del PPP en C₃H₈, presentando este par binario equilibrio líquido-vapor para altas concentraciones de propano.

Queda manifestado que la información experimental ternaria juega un rol fundamental en el análisis del comportamiento de fases, pues de otro modo, utilizando sólo la información binaria disponible, es posible arribar a conclusiones erróneas.

Algunos trabajos previos [41],[42] en el área de hidrogenación supercrítica de aceites vegetales, reportan un abrupto incremento de la solubilidad. Dicho comportamiento, no concuerda con el trabajo desarrollado en esta tesis y marcadas discrepancias existen entre los sistemas ternarios presentados en las Figuras IV-27 y 28 donde bajo condiciones similares, se comparan los equilibrios encontrados para el sistema PPP-H₂-C₃H₈ con sistemas de aceite de soja y girasol. Los puntos experimentales graficados marcan el límite entre la zona de dos fases (a la derecha de dichos puntos) y la zona de homogeneidad (a la izquierda). La información obtenida en esta tesis manifiesta un aumento progresivo en la relación H₂: PPP con la adición del propano; mientras que la tendencia de los datos reportados por Schieman y

Richter presenta un sorprendente incremento en la solubilidad del aceite especialmente a bajas concentraciones de propano (entre 10 y 50% molar). Dichos datos no pudieron ser reproducidos por el sistema con tripalmitin, ya que para mezclas de composición similar a las reportadas por dichos autores, el estado de saturación no pudo ser alcanzado, sometiendo la mezcla incluso a presiones de hasta 15 MPa.

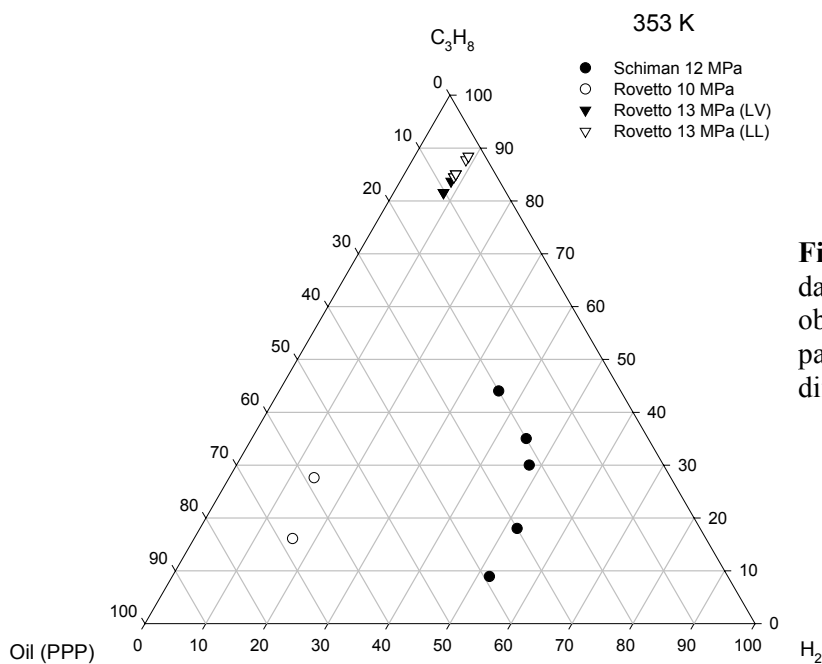


Figura IV-27: Comparación de datos experimentales con los obtenidos por Schieman [41] para aceite de girasol a 353 K a diferentes presiones.

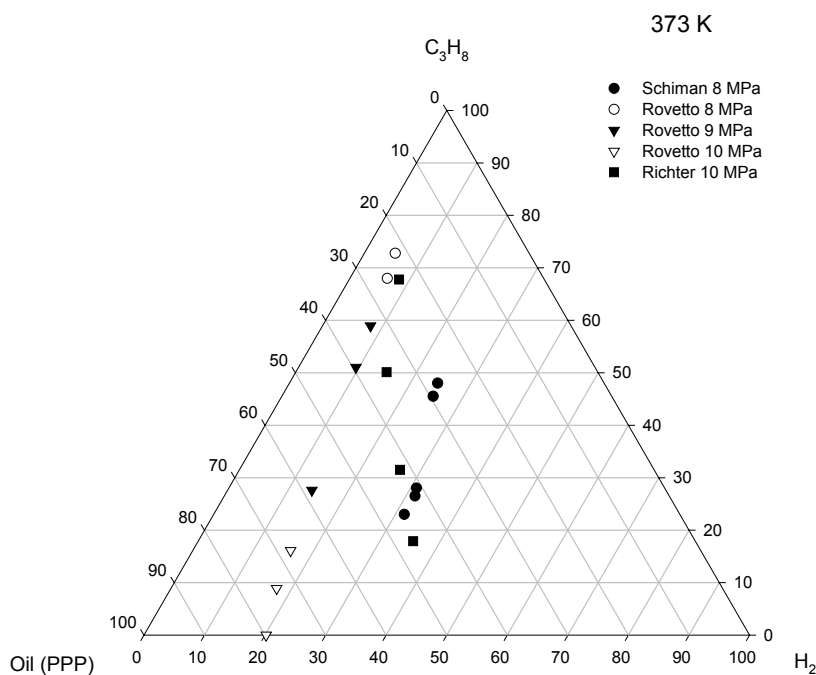


Figura IV-28: Comparación de datos experimentales con los obtenidos por Schieman [41] y Richter [42] para aceite de girasol y soja respectivamente a 373 K a diferentes presiones.

IV.8. Conclusiones

Los datos obtenidos amplían la base de datos referidos a sistemas fuertemente asimétricos con gases livianos y compuestos de elevado peso molecular. Aportan información útil para evaluar las condiciones bajo las cuales los procesos de hidrogenación supercrítica pueden ser llevados a cabo.

La baja solubilidad del hidrógeno en los aceites se manifiesta en las elevadas presiones requeridas para alcanzar el estado de saturación (o región homogénea) del sistema. Dichos datos además, pueden ser utilizados para estimar la pérdida de hidrógeno por disolución del mismo en el aceite bajo condiciones de operación.

El equilibrio líquido-líquido y líquido-líquido-vapor, presente en el sistema binario triglicérido-propano, también se halla presente en el sistema ternario con hidrógeno. La presencia de hidrógeno en el sistema y su concentración afecta fuertemente las presiones requeridas para alcanzar la homogeneidad de las fases e influye en el tipo y número de fases presentes en la mezcla reactiva. El agregado de hidrógeno desplaza el equilibrio trifásico hacia menores temperaturas y mayores presiones.

Dentro de la región operativa estimada (a elevadas concentraciones de propano), existe un amplio rango de composiciones que manifiestan el equilibrio trifásico, el cual persiste aún a elevadas presiones. El equilibrio líquido-líquido presente en dichas mezclas, requiere de mayores presiones para superar la miscibilidad parcial. Se observó también el efecto del aumento de la temperatura en dichos sistemas ternarios, incrementando la región de miscibilidad parcial; sin embargo a temperaturas muy por encima de la temperatura crítica del propano, el equilibrio trifásico líquido-líquido-vapor ya no se hace presente. Como es de esperar, la miscibilidad parcial en el sistema ternario (del tipo líquido-líquido o líquido-

vapor) a altas concentraciones de propano disminuye con el incremento de la presión, y aumenta con el incremento de la temperatura hasta alcanzar la temperatura de máxima inmiscibilidad presente en el sistema propano-triglicérido, a partir de la cual comienza a disminuir.

La complejidad de los posibles escenarios de equilibrio de fases y su dependencia con las variables del proceso (presión, temperatura y composición), queda evidenciado a partir del análisis realizado para el sistema tripalmitin-propano-hidrógeno.

El conocimiento del equilibrio de fases presente en el sistema bajo condiciones operativas es clave en la instrumentación del proceso de hidrogenación supercrítica; y es necesario para una correcta interpretación de los cambios que se producen en la selectividad, velocidad de reacción y productividad de las reacciones llevadas a cabo en medio supercrítico.

Los datos experimentales proporcionados permiten verificar los modelos termodinámicos que (una vez corroborada la precisión de sus predicciones) son utilizados para extender el análisis a rangos de presión y temperatura más amplios (donde no es posible llevar a cabo mediciones experimentales) y a condiciones operativas reales. Con la utilización de dichos modelos es posible acotar el trabajo experimental requerido para el desarrollo del análisis de equilibrio de fases y son utilizados para el diseño y optimización de procesos.

La información experimental es el puente necesario entre las predicciones y la realidad.

Referencias

- [1]. Patterson H.B.W. (1983) Hydrogenation of Fats and Oils. Applied Science Publishers.
- [2]. Murthy, A.K.S. (1999) Design and Scale Up of Slurry-Hydrogenation Systems. *Chemical Engineering*, 94:107
- [3]. www.alimentosargentinos.gov.ar
- [4]. www.asagir.org.ar
- [5]. www.sagpya.mecnn.gov.ar
- [6]. Aceites y Grasas, (1998) Tomo VIII, vol 3
- [7]. O'Brien, R.D., Farr W.E., Wan, P.J. (2000). Introduction to Fats and Oils Technology. AOCS Press
- [8]. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. (1979), Swern, D., Jungermann, E., Formo, M.W. (Eds.) John Wiley Ed. 4th edition. Tomo 1.
- [9]. Gunstone, F.D., Norris, F.A. (1983) Lipids in Foods Chemistry, Biochemistry and Technology. Oxford: Pergamon Ed.
- [10]. Grothues, B.G.M. (1985) Hydrogenation of Palm and Lauric Oils. *JAOCS*, 62: 390-399
- [11]. Mounts, T.L. Koritala, S., Friedreich, J.P., Dutton, H.J., (1978) Selective Hydrogenation of Soybean Oil: IX Effect of Pressure in Cooper Catalyst. *JAOCS*, 75: 402-406
- [12]. Allen, R.R. (1987) Theory of Hydrogenation and Isomertization. Hydrogenation. Proceedings of an AOCS Colloquium. Hastert R. Editor
- [13]. Albright, L.F., (1970) Transfer and Adsorption Steps Affecting Partial Hydrogenation of Triglyceride Oils. *JAOCS*, 47:490-493
- [14]. Allen, R.R., (1978) Principles and catalyst for hydrogenation of fats and oils. *JAOCS*, 55: 792-795
- [15]. Rylander P.N. (1985) Hydrogenation Methods, Academic Press.
- [16]. Veldsink, J.W., Bouma, M.J., Schön, N-H., and Beenackers, A.A.C.M. (1997). Heterogeneous Hydrogenation of Vegetable Oils: A Literature Review. *Catal.Rev-Sci.Eng.* 39 (3): 253.
- [17]. Baiker A. (1999), Supercritical fluids in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews* 99: 453-473.
- [18]. Bern, L., Hell, M. Schoon, N-H. (1975) Kinetics of Hydrogenation of Rapeseed Oil: I. Influence of Transport Steps in Kinetic Study. *JAOCS*, 52:182-187
- [19]. Eldib, I.A. Albright L.F. (1957) Operating variables in Hydrogenation of Cottonseed Oil. *Chemical Process.* 49: 825-831
- [20]. Albright, L.F. (1987) Partial Hydrogenation of Triglycerides Oils: Relationship Between Chemical Reactions Physical Transfer Steps, and Adsorption Step. Proceedings of an AOCS Colloquium. Hastert R. Editor.
- [21]. Wisniak J. and Albright L.F. (1961) Hydrogenating cottonseed oil at relatively high pressure. *Ind. Eng. Chem.* 53: 375-380
- [22]. List, G.R., Neff, W.E., Holliday, R.L., King, J.W., Holser, R. (2000) Hydrogenation of Soybean Oil Triglycerides: Effects of Pressure on Selectivity. *JAOCS*, 77: 311-314
- [23]. Allen, R.R., Covey Jr. J.E., (1970) The effects of process variables on the formation of trans-unsaturation during hydrogenation. *JAOCS* 47:494-496
- [24]. Allen, R.R., (1986) Hydrogenation Research. *JAOCS* 63:1328-1332

- [25]. Trivedi, R.K., Vasishtha, A.K. (1997) Effect of Agitation in the Hydrogenation of Castor Oil. *JAOCS* 74: 957-962
- [26]. Härröd, M., Macher, M-B., van den Hark, S., Moller, P. (1999), Hydrogenation at supercritical conditions. *Proc. 5th Conference on Supercritical Fluids and Their Applications*, Garda (Italy), 319-324
- [27]. Zosel, K., U.S. Pat. 3,969,382 (1976)
- [28]. Stold, J., Brunner, G., (1998) Phase equilibrium measurements in complex systems of fats, fat compounds and supercritical carbon dioxide *Fluid Phase Equilibria* 146:269-295
- [29]. Bamberger, T., Erickson, J.C., Cooney, C.L. (1988) Measurement and model prediction of solubilities of pure fatty acids, pure triglycerides, and mixtures of triglycerides in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, 33:327-333
- [30]. Weber, W., Petkov, S., Brunner, G., (1999) Vapour-liquid-equilibria and calculations using the Redlich-Kwong-Aspen-equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO₂ and propane. *Fluid Phase Equilibria* 158-160: 695-706
- [31]. Bharath, R., Yamene S., Inomata, H., Adschiri, T., Arai, K. (1993) Phase Equilibria of Supercritical CO₂-Fatty oil Component Binary Systems. *Fluid Phase Equilibria*. 83: 183-192
- [32]. Tacke, T., Wieland, S., Panster, P. (1996) *High Pressure Chemical Engineering*. R.van Rohr, Treoo Ch., (eds) 17:21
- [33]. Bertucco A., Canu P., Devetta L., and Zwahlen A.G. (1997) Catalytic Hydrogenation in supercritical CO₂: kinetic measurements in a gradientless internal-recycle reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36:2626-2633
- [34]. Härröd, M., van den Hark, S., Holmqvist, A., Møller, P., (2002) Hydrogenation at supercritical single phase conditions. *Proc. 4th International Symposium on High Pressure Technology and Chemical Engineering*, Venice (Italy), 537-542.
- [35]. Burk, M.J., Feng, Sh., Gross, M.F.Tumas, W., (1995) Asimetric Catalytic Hydrogenation Reaction in Supercritical Carbon Dioxide. *J.Am.Chem.Soc* 117: 8277-8278
- [36]. Chouchi, D., Nunes da Ponte M., Vital, J., (1999) CISF 99, *Proc. 5th Conference on Supercritical Fluids and Their Applications*, Garda (Italy), 407:408
- [37]. Phiong, H-S., Lucien, F.P., Adesina, A.A., (2003) Three-phase Hydrogenation of alfa-methylstyrene in Supercritical Carbon Dioxide. *J. of Supercritical Fluids*. 25: 155-164
- [38]. King, J.W., Holliday, R.L., List, G.R., Snyder, J.M. (2001) Hydrogenation of Vegetable Oils Using Mixtures of Supercritical Carbon Dioxide and Hydrogen. *JAOCS*, 78: 107-113
- [39]. Grunwaldt, J-D., Wandeler, R., Baiker, A., (2003) Supercritical Fluids in Catalysis: Opportunities of In Situ Spectroscopic Studies and Monitoring Phase Behavior. *Catalysis Reviews*, 45: 1-96
- [40]. Tschan, R., Wandeler, R., Schneider, M.S., Burgener, M., Schubert, M.M., Baiker, A., (2002) Semihydrogenation of a propargylic alcohol over highly active amorphous Pd₈₁Si₁₉ in "supercritical" carbon dioxide *Applied Catalysis A: General*, 223: 173-185
- [41]. Schieman H. (1993) Interfacial tension of lipids in the presence of dense gases. Ph.D. Thesis; Univ. Erlangen-Nurnberg, Erlangen

- [42]. Richter, D. (2000) Phasenverhalten und Viscositat in Systems aus Triglyceriden, Wasserstoff Kohlendioxid, Propan und Dimethylether"; Ph.D. Thesis; Univ.Erlangen-Nurnberg, Erlangen
- [43]. Härröd, M., Macher, M-B., van den Hark, S., Møller, P. (2000), Hydrogenation at supercritical single-phase conditions. *ISSF 2000*. Atlanta (USA).
- [44]. Härröd, M., van den Hark, S., Holmqvist, A, Møller, P., (2002)Hydrogenation at Supercritical Phase Conditions., *Proc. of the 8th meeting on SCF* Bordeaux-France tome I:133
- [45]. Subramaniam, B. (2001) Enhancing the Stability of Porous Catalysts with Supercritical Reaction Media . *Applied Catalysis A:General* 212:199-213
- [46]. Wandeler, R., Künzle, N., Schneider, S., Mallat, T., Baiker, A. (2000) Continuous Enantioselective Hydrogenation of Ethyl Pyruvate in "Supercritical" Ethane: Relation between Phase Behavior and Catalytic Performance. *Journal of Catalysis* 200: 377-388
- [47]. Hitzler M.G. and Poliakoff M. (1997) Continuous hydrogenation of organic compounds in supercritical fluids. *Chemical Communication*, 17, 1667-1668.
- [48]. Pereda, S., Bottini, S.B., and Brignole, E.A. (2002) Phase Equilibrium Engineering of Supercritical Hydrogenation Reactors. *AIChE Journal*, 48: 2635-2645.
- [49]. Pereda, Selva., Ingeniería del equilibrio entre fases: Aplicación a reactores de hidrogenación Supercrítica. (2003). Tesis de Doctor. Univ. Nacional del Sur.
- [50]. www.Thomas-swan.co.uk
- [51]. www.Harrod-research.se
- [52]. Fall, D.J., Lucks, K.D. (1985) Liquid-liquid-vapor phase equilibria of the binary system carbon dioxide + n-tridecane. *J. Chem Eng. Data*, 30:276-279.
- [53]. Fall, D.J., Fall, J.L., Lucks, K.D. (1985) Liquid-liquid-vapor immiscibility limits in carbon dioxide + n-paraffin mixtures. *J. Chem Eng. Data*, 30 : 82-88.
- [54]. Peters, C.J., Van der Kooij, H.j. De Roo, J.L. de Swaan Arons, J. Gallagher, J.S., Levet Sengers J.M.H. (1989) The search for tricriticality in binary mixtures of near-critical propane and normal paraffins *Fluid Phase Equilibria*. 51:339-351
- [55]. Straver, E.J.M., de Roo, J.L., Peters, C.J., and de Swaan Arons, J., (1998) Phase behaviour of the binary system propane and tristearin, *J. of Supercritical Fluids*. 11:139-150
- [56]. Straver E.J.M., Peters C.J. and de Swaan Arons J. (1998), On the phase behavior of mixtures of certain triglycerides and palm oil with propane as the near critical solvent., *Proc. 5th Meeting on Supercritical Fluids, Materials and Natural Products Processing, Nice, France*, Tome 2: 943-948
- [57]. de la Fuente B., J.C., Mabe, G.D., Brignole, E.A., Bottini, S.B., (1994)Phase equilibria in binary mixtures of ethane and propane with sunflower oil . *Fluid Phase Equilibria*. 101: 247-257
- [58]. Klein, T. and Schulz, S. (1989) Measurement and model prediction of vapor-liquid equilibria of mixtures of rapeseed oil and supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res* 28:1073
- [59]. Macher, M.B., Högberg, J., Møller, P., Härröd, M. (1999), Partial Hydrogenation of Fatty Acid Methyl Esters in Supercritical Propane. *Fett/Lipid*, 101: 301.
- [60]. Tacke, T., Wieland, S., Panster, P. (1997) Selective and Complete Hardening of Edible Oils and Free Fatty acids in Supercritical Fluids. *ISSF 97* Sendai Japan

- [61]. Ramirez, E., Larrayoz, M.A., (2002) Sunflower Oil Hydrogenation in SCF in a Continuous Reactor: Preliminary Experimental Results. *Chem. Eng. Trans. Vol 2 4th Int. Sym. On High Pressure Tech and Chem Eng.* Bertucco, A. (ed.) Venice-Italy
- [62]. Milewska, A., Gourgouillon, D., Choichi, D., Fonseca, I., Nunes da Ponte, M., (2002) Hydrogenation of Pinene in Carbon Dioxide: Comparison between two and three phase Systems. *Proc. Of the 8th meeting on SCF* Bordeaux-France, tome I: 129-132
- [63]. Sebastian, H.M., Simnick J.J., Lin, H.M. Chao, K.C., (1980) Gas-liquid equilibrium in the hydrogen + n-decane system at elevated temperatures and pressures *J. Chem Eng. Data*, 25: 68-70.
- [64]. Lin, H.M., Sebastian, H.M., Chao. K.M. (1980) Gas-liquid equilibrium in hydrogen + n-hexadecane and methane + n-hexadecane at elevated temperatures and pressures. *J. Chem Eng. Data*, 25: 252-254
- [65]. Huang, S.H., Lin, H.M., Chao, K.C. (1987) Experimental investigation of synthesis gas solubility in fischer-tropsch reactor slurry. *Fluid Phase Equilibria* 36: 141-148.
- [66]. Huang, S.H., Lin, H.M., Tsai, F.N., Chao. K.C., (1988) Solubility of synthesis gases in heavy n-paraffins and Fischer-Tropsch wax *Ind Eng. Chem Res*, 27: 162-169.
- [67]. Park, J., Robinson, R.L.Jr. Gasem, K.A.M., (1995) Solubilities of Hydrogen in Heavy Normal Paraffins at Temperatures from 323.2 to 423.2 K and Pressures to 17.4 MPa *J. Chem Eng. Data*, 40: 241-244.
- [68]. Gao, W., Robinson, R.L.Jr. Gasem, K.A.M., (1999) High-Pressure Solubilities of Hydrogen, Nitrogen, and Carbon Monoxide in Dodecane from 344 to 410 K at Pressures to 13.2 MPa *J. Chem Eng. Data*, 44:130-132.
- [69]. Wisniak J. and Shoshanah S.(1974) Hydrogen solubility in jojoba oil. *JAOCs*. 51: 482-485
- [70]. Fornari, T., (1995). Equilibrio liquido-vapor en mezclas de aceites vegetales y solventes, Tesis de Doctor. Univ. Nac. Del Sur.
- [71]. Burriss W.L., Hsu N.T., Reamer H.H. and Sage B.H. (1953), Phase behavior of the hydrogen-propane system. *Ind. Eng. Chem.* 45:210-213
- [72]. Trust D.B. and Kurata F. (1971) Vapor-liquid phase behavior of the hydrogen-propane and hydrogen-carbon monoxide-propane systems. *AIChE Journal* 17:86-91
- [73]. Peters. C.J., Gauter, K., (1999) Occurrence of Holes in Ternary Fluid Multiphase Systems of Near-Critical Carbon Dioxide and Certain Solutes. *Chemical Reviews*, 99: 419-431
- [74]. Peters, C.J., De Roo, J.L. de Swaan Arons, J., (1992) Measurements and calculations of phase equilibria in binary mixtures of propane + tetratriacontane. *Fluid Phase Equilibria*. 72: 251-266
- [75]. Peters, C.J., De Roo, J.L., de Swaan Arons, J., (1993) Phase equilibria in binary mixtures of propane and hexacontane. *Fluid Phase Equilibria*. 85: 301-312
- [76]. Coorens H.G.A., Peters C.J., and de Swaan Arons J. (1988), Phase equilibria in binary mixtures of propane and tripalmitin. *Fluid Phase Equilibria*, 40:135-151.
- [77]. Straver, E.J.M., de Roo, J.L., Peters, C.J., and de Swaan Arons, J., (1993) *Supercritical Engineering Science: Fundamentals and Applications*, Chapter 4 pag 46 E.Kiran, J.F.Brennecke, eds. ACS Symp .Ser. 514

- [78]. Lira C.T., (1996) Chapter I. Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry. King J.W. List, G.REds AOCS Press
- [79]. Bogash, R., Hixon, A.N., (1949) Solubility and Phase relationships. High Molecular Weight Aliphatic Compounds in Liquid Propane. *Chem Eng Prog.* 45:597-601
- [80]. Shelby, J.E.(1996). Handbook of gas diffusion in solids and meals. AMS International.
- [81]. Sandler, S.I., Chemical and Engineering Thermodynamics, (1999) John Wiley & Sons, Inc. 3rd Edition.
- [82]. Espinosa S. (2001) Procesamiento Supercrítico de Productos Naturales, Modelado , Análisis y Optimización. Tesis doctoral. Universidad Nacional del Sur.
- [83]. Rovetto, L.J. Bottini, S.B., Brignole, E.A., Peters, C.J., (2003) Supercritical hydrogenation processes: Experimental results on the fluid phase behavior of binary and ternary mixtures of hydrogen, propane and tripalmitin, *Journal of Supercritical Fluids*, 25:165-176
- [84]. Hegel P., Rovetto, L.J., Pereda, S. Brignole E., (2004) Phase Equilibrium Engineering of CO₂+Propane Mixtures as Near Critical Solvents. Trabajo aceptado en el V EBFS, Brazil

V.	HIDROGENÓLISIS DE ÁCIDOS GRASOS	2
V.1.	Obtención de Alcoholes Grasos	2
V.1.a.	Hidrogenación a alta presión	3
V.1.b.	Hidrogenólisis de ésteres metílicos de ácidos grasos	4
V.1.c.	Proceso Tradicional vs. Proceso Supercrítico	6
V.2.	Resultados obtenidos: Sistemas Binarios	9
V.2.a.	Sistemas con Hidrógeno	9
V.2.b.	Sistemas con Propano	12
V.3.	Resultados obtenidos: Sistemas Ternarios	18
V.3.a.	Estudios Preliminares	18
V.3.b.	MP+HD+C ₃ H ₈	20
V.3.c.	MeOH+HD+C ₃ H ₈	21
V.3.d.	MP+H ₂ +C ₃ H ₈	22
V.3.e.	HD+H ₂ +C ₃ H ₈	25
	<i>Algunas comparaciones:</i>	27
V.4.	Región de tres Fases: Condensación Retrógrada	30
V.5.	Análisis gráfico del comportamiento entre fases	36
V.6.	Conclusiones	49
	<i>Referencias</i>	51

V. HIDROGENÓLISIS DE ÁCIDOS GRASOS

Diferentes procesos dentro de la industria química presentan una problemática similar a la planteada en el capítulo anterior. La hidrogenación de *metil ésteres de ácidos grasos*, para la obtención de los respectivos alcoholes, es uno de los ejemplos. En este capítulo de tesis se determina y estudia el equilibrio entre fases para sistemas representativos de los componentes involucrados en dicho proceso. El objetivo es aportar información que permita evaluar la utilización de solventes supercríticos como alternativa tecnológica.

V.1. Obtención de Alcoholes Grasos

Los llamados alcoholes grasos son alcoholes alifáticos con cadenas entre 6 y 22 átomos de carbono, predominantemente sin ramificar y pueden ser saturados o con uno o varios dobles enlaces. Estos alcoholes y sus derivados tienen numerosas aplicaciones en la industria textil, como agentes limpiadores, lubricantes grasos, plastificantes, insecticidas, cosméticos, etc., y constituyen uno de los principales derivados dentro de los productos químicos oleosos. Pero son en su gran mayoría utilizados como surfactantes y lubricantes; cerca del 70% de los alcoholes grasos de alto peso molecular son utilizados como materia prima para la elaboración de surfactantes y su producción mundial se pronostica en aumento [1]-[3].

Estos alcoholes se obtienen a escala industrial mediante tres procesos: el Oxo-Process (mediante la hidroformilación de olefinas) y el Ziegler Process (utilizando moléculas de trietil-aluminio como material de partida), a partir de los cuales se obtienen alcoholes sintéticos; y la hidrogenación catalítica a alta presión de grasas, aceites y sus ácidos, mediante la cual se obtienen alcoholes naturales [3]-[9]. Los alcoholes de origen natural suelen ser insaturados, esta característica los hace fuertemente atractivos ya que en ellos radica la potencial reactividad de la molécula.

Hasta 1930, los alcoholes grasos derivaban prácticamente en su totalidad de grasas y aceites de ballenas. Obviamente la legislación actual prohíbe la caza de ballenas para prevenir la extinción de la especie. Desde ese momento y hasta el día de hoy, principalmente el aceite proveniente del núcleo de la planta de palma y el aceite de coco son utilizados para la producción de alcoholes grasos con 12 a 14 átomos de carbono, mientras que alcoholes mayores, entre 16 y 18 átomos de carbono se obtienen a partir de aceites de palma y soja [6].

V.1.a. Hidrogenación a alta presión

En el esquema de la Figura V-1 se representan los posibles caminos a seguir para obtener a los alcoholes grasos naturales partiendo de triglicéridos, mediante hidrogenación catalítica a alta presión. La manera más simple es la directa hidrogenación del triglicérido (reacción 1), pero el catalizador utilizado para esta reacción exige condiciones operativas muy severas, las cuales propician la hidrogenación de la glicerina (subproducto), que tiene un aporte comercial muy valioso al proceso. Además dichas condiciones también provocan la sobre-hidrogenación de los ácidos grasos a alcanos. El menor costo de inversión para este proceso simplificado, no contrarresta el mayor consumo de hidrógeno y catalizador y la pérdida de un subproducto de elevado valor; esta ruta no se desarrolla en escala comercial [7].

Otra opción es la hidrólisis de grasas y aceites, en ácidos grasos y glicerina (reacción 2) y la subsecuente hidrogenación de los ácidos grasos a alcoholes (reacción 3). Este último paso, la hidrogenación directa de los ácidos grasos, es difícil dado que los catalizadores son usualmente sensibles al ataque ácido y que la reducción del grupo carboxilo es una reacción que exige altas temperaturas. Estas condiciones son siempre acompañadas por la generación de hidrocarburos a raíz de que la reacción se ve favorecida termodinámicamente hacia la sobre-hidrogenación de los alcoholes [7],[11].

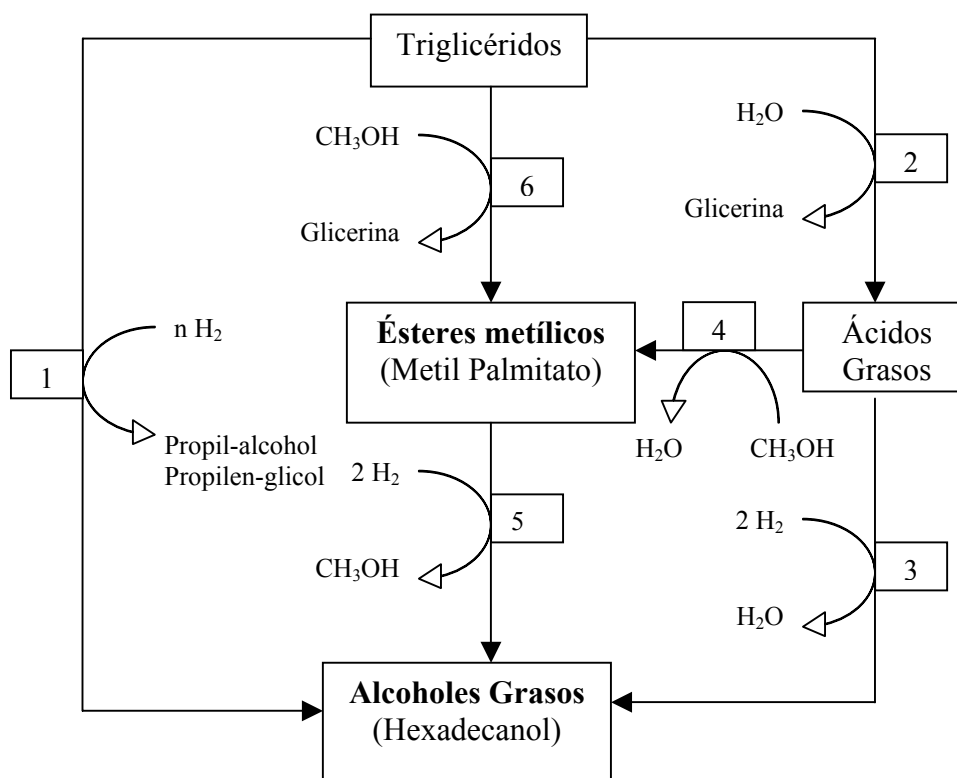
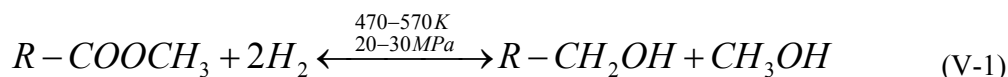


Figura V-1: Rutas posibles para la obtención de alcoholes grasos a partir de triglicéridos [11]. (Metil Palmitato y hexadecanol: productos utilizados como referentes para el desarrollo de esta tesis)

La ruta predominante aplicada industrialmente para la obtención de los alcoholes se lleva a cabo mediante la hidrólisis del triglicérido (reacción 2) para obtener los ácidos grasos, luego la esterificación de los mismos con metanol (reacción 4), obteniendo metil-ésteres grasos y la subsecuente hidrogenación hacia alcoholes grasos (reacción 5), obteniendo metanol como subproducto. Por otro lado, la trans-esterificación con metanol del triglicérido (reacción 6) y la hidrogenólisis de los ésteres obtenidos es un método elegante para la producción de alcoholes grasos, pero es un proceso difícil de controlar [11].

V.1.b. Hidrogenólisis de ésteres metílicos de ácidos grasos

Durante la hidrogenación del éster metílico (ecuación V-1), tienen lugar diferentes reacciones [13].



1. *Saturación:* Los dobles enlaces (C=C) son hidrogenados saturando la molécula, esta reacción se ve favorecida termodinámicamente por encima de las demás.
2. *Isomerización:* Se produce la migración de los dobles enlaces presentes dando lugar a una simple transformación configuracional de isómeros *cis* a *trans*. Esto generalmente tiene lugar por carencia de hidrógeno en el medio.
3. *Hidrogenólisis:* La hidrogenación del grupo éster: mediante la ruptura del enlace C-O y la hidrogenación de ambos fragmentos se generan el alcohol graso y metanol. Esta es la llamada hidrogenólisis (fisión + hidrogenación). Esta reacción tiene una mayor demanda energética.
4. *Sobre-Hidrogenación:* La formación de hidrocarburos, debido a la sobre-hidrogenación de los alcoholes grasos, generalmente favorecida por excesos de hidrógeno.
5. *Trans-esterificación:* Reacción entre el éster y el alcohol graso formado, generando ceras.

Como fuera anteriormente mencionado la saturación del doble enlace C=C en la cadena del ácido graso ocurre bajo condiciones no tan severas como las requeridas para la hidrogenación del grupo éster. Sin embargo con nuevos catalizadores selectivos es posible evitar la saturación de la molécula y obtener alcoholes grasos insaturados.

La selectividad del proceso y la velocidad de reacción dependen del catalizador utilizado, la severidad de las condiciones operativas y la concentración de los reactantes (fuertemente dependiente de la concentración de H₂ en el medio).

V.1.c. Proceso Tradicional vs. Proceso Supercrítico

Para obtener alcoholes grasos, dentro del proceso de catálisis a alta presión, diferentes tecnologías son utilizadas industrialmente; hidrogenación en lecho catalítico fijo en fase gaseosa, hidrogenación gas-líquido (Trickle bed) en lecho fijo, e hidrogenación en lecho fluidizado. Características típicas de estos procesos son la alta recirculación de hidrógeno, largos tiempos de reacción y excesivo uso del catalizador [6],[9]. Para operar en fase gaseosa, los ésteres metílicos deben ser vaporizados, lo cual limita su aplicación a moléculas con 14, 12 o menos átomos de carbono; este tipo de proceso presenta reciclos del gas excesivamente altos (600 moles de H₂ por mol de éster) [11].

Los catalizadores utilizados son en base a cobre, y temperaturas desde 523 a 573 K con presiones entre 20 y 30 MPa son las condiciones operativas normales para reactores de lecho fijo multifásicos [9],[14]. El gran exceso de hidrógeno requerido (20 a 100 moles de H₂ por mol de éster) [7],[14] eleva los costos de compresión y de reciclo del proceso. Las altas presiones utilizadas en el proceso gas-líquido (20-30 MPa) elevan además los costos de inversión.

Al igual que en el caso de la hidrogenación de aceites, el mayor inconveniente que tiene este proceso es la elevada presión, la cual es necesaria debido a la baja solubilidad de H₂ en el substrato. La resistencia al transporte de masa en la fase líquida limita la disponibilidad de H₂ en la superficie del catalizador y la reacción es controlada difusionalmente. Los problemas que acarrea la baja solubilidad de H₂, no sólo se refieren a la baja velocidad de reacción sino que además favorece la isomerización de los dobles enlaces hacia la configuración *trans* generando productos cuestionables desde el punto de vista médico [15],[17].

Para resolver este tipo de problemas, puede incorporarse un solvente inerte a la mezcla reactiva, y llevar a cabo la reacción en fase líquida. Mediante esta innovación es posible alcanzar una conversión total del éster a una presión mucho menor [11], sin embargo es necesario incorporar al proceso una etapa de separación posterior para obtener el producto libre de solvente, lo cual finalmente añade complejidad al proceso y eleva los costos operativos.

Siguiendo con los intereses planteados en esta tesis y las tendencias que se manifestaron en el caso de la hidrogenación de aceites, si se utiliza un solvente en estado supercrítico, es posible revertir la situación completamente.

La hidrogenación homogénea de aceites y sus derivados (ácidos grasos principalmente) ha sido estudiada para diversos solventes[3],[12]. En particular la hidrogenación supercrítica de ésteres metílicos de ácidos grasos utilizando propano como solvente ha sido recientemente investigada [13],[18],[19]. En estos estudios han sido informadas velocidades de reacción hasta 500 veces mayor que las habituales del proceso tradicional [20]-[22]; dichos experimentos fueron llevados a cabo en su mayoría, en un micro-reactor continuo (7-9 μ l), de lecho fijo, con catalizador de Pd (3-5%), a temperaturas entre 50-200 °C y con presiones de hasta 15.5 MPa, alcanzando una productividad ($\text{Kg}_{\text{prod}}/\text{m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$) un orden de magnitud mayor que los procesos tradicionales.

Los beneficios de la utilización del CO₂ como solvente supercrítico son ampliamente conocidos y ya fueron detallados en los capítulos previos de esta tesis, pero para este caso en particular la utilización de CO₂ tiene la desventaja de que las condiciones bajo las cuales es llevada a cabo la hidrogenólisis, inducen la hidrogenación del CO₂ hacia metanol [11], el cual es un subproducto indeseable; con el agravante de que la síntesis de metanol es una reacción

altamente exotérmica que puede inducir *runaway*¹ en el reactor. Por otro lado, el equilibrio de fases que presenta el CO₂ con los compuestos involucrados es desfavorable desde el punto de vista de la presión requerida para alcanzar el estado de saturación del sistema; las comparaciones que evidencian este fenómeno se desarrollan en la sección V.2 del presente capítulo.

La motivación de este trabajo (al igual que en el caso de la hidrogenación de aceites), fue la falta de datos experimentales del equilibrio entre fases de los componentes que intervienen en este proceso. A partir de los datos experimentales es posible corroborar la capacidad predictiva de los diferentes modelos termodinámicos y cuando sea necesario ajustar sus parámetros de interacción. La ingeniería del equilibrio entre fases se vale de estos modelos para analizar y determinar entre las opciones posibles, el solvente más adecuado para cada sistema, así como la concentración necesaria en la mezcla y las condiciones operativas requeridas para lograr el mayor beneficio de la tecnología supercrítica [23],[24].

La clave del proceso es incorporar un solvente supercrítico adecuado y asegurar las condiciones de homogeneidad para la mezcla reactiva durante todo el proceso en las concentraciones estequiométricas requeridas por la reacción. Por ello el conocimiento del equilibrio entre fases que presenta esta mezcla multicomponente es de primordial interés.

En el caso de la hidrogenación de ésteres metílicos, el equilibrio entre fases posibles puede ser aún más complicado que el estudiado en el capítulo anterior, ya que el producto final de la reacción no es la molécula sustrato simplemente saturada, sino que se generan en esta reacción moléculas de diferente carácter químico, lo que incorpora complejidad al comportamiento de la mezcla.

¹ Runaway: escape de la temperatura

Se desarrolló el trabajo experimental considerando el metil palmitato como el substrato representativo del proceso y el hexadecanol como producto obtenido de la reacción (siguiendo la línea de investigación de los estudios referenciados anteriormente [22]). Fueron medidos equilibrios binarios y ternarios de mezclas de estos componentes junto con hidrógeno (H_2), metanol (MeOH) y propano (C_3H_8) como solvente supercrítico. Los equilibrios se determinaron bajo el método sintético y según el procedimiento detallado en el Capítulo III.

V.2. Resultados obtenidos: Sistemas Binarios

La Tabla V.1 resume los sistemas binarios estudiados y los rangos de presión y temperatura medidos. El detalle de los datos respectivos se brinda en el Anexo II.

Tabla V-1: Resumen de sistemas Binarios medidos

Componentes	T [K]	P [MPa]	N° isopletas	Anexo II
H_2 + MP	360-450	1-15	4	Tabla A.II-1, pág. AII-2
H_2 + HD	370-450	1-15	4	Tabla A.II-2, pág. AII-3
MP + C_3H_8	310-450	1-10	4	Tabla A.II-3, pág. AII-4
MP + C_2H_6				Tabla A.II-4, pág. AII-5
HD + C_3H_8	310-450	1-11	5	Tabla A.II-5, pág. AII-7

V.2.a. Sistemas con Hidrógeno

MP+ H_2 : Dentro de los primeros objetivos de este trabajo, estuvo el de determinar la solubilidad del H_2 en componentes pesados, en este caso en el substrato: metil éster de ácido graso de 16 átomos de carbono. El equilibrio líquido-vapor del sistema binario hidrógeno (H_2) + metil palmitato (MP) fue medido para cuatro diferentes composiciones, hasta concentraciones máximas de hidrógeno de 12 % molar aproximadamente (dadas a las limitaciones del equipo en cuanto a la máxima presión admisible). Debido a la baja

solubilidad del H_2 en la fase líquida, un pequeño incremento en la fracción molar de H_2 presente en la mezcla, produce un gran incremento en la presión de los puntos de burbujas medidos, como se observa en la Figura V-2.

HD+ H_2 : Bajo la misma metodología el equilibrio entre el alcohol producto de la hidrogenólisis, que corresponde al hexadecanol (HD) e hidrógeno fue determinado, en concentraciones cercanas al caso anterior, a fines de poder realizar una comparación entre ambos sistemas. Escasa información existe referida a este sistema y para concentraciones que no superan el 6% molar de H_2 en la fase líquida [25]. Los puntos de burbuja obtenidos para este sistema se grafican conjuntamente con los del sistema H_2 +MP en la Figura V-2.

La solubilidad del H_2 en el alcohol es menor que en el éster, ya que para una misma concentración de H_2 en la mezcla binaria, las presiones necesarias para alcanzar el estado de saturación del sistema son mayores; dicha diferencia se hace más notoria a menores temperaturas. Al comparar la solubilidad del gas en los componentes involucrados en la hidrogenólisis, surge que el H_2 es menos soluble en el producto (HD) que en el reactivo (MP), lo cual afectará las variables del proceso.

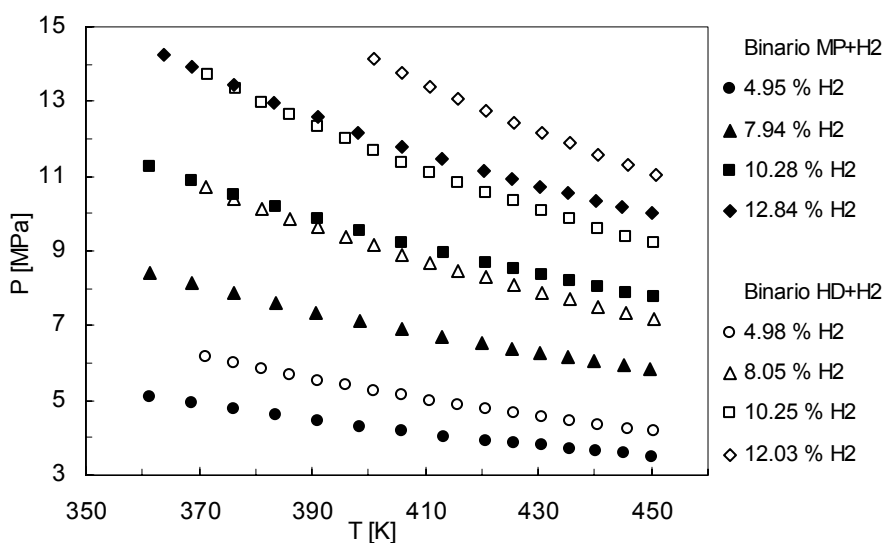


Figura V-2: Equilibrio líquido-vapor determinado por puntos de burbuja del sistema binario MP+ H_2 (símbolos llenos) y HD+ H_2 (símbolos vacíos). Concentraciones en % molar de H_2 .

De acuerdo a estos datos, y comparándolos con los obtenidos para el sistema H₂+PPP (hidrógeno + triglicérido [26]), el H₂ es aparentemente más soluble en componentes de mayor peso molecular, lo que estaría de acuerdo con la influencia de la diferencia de tamaños sobre el coeficiente de actividad del H₂, de acuerdo con la teoría de Flory-Huggins. La Figura V-3.a muestra una comparación para los tres sistemas (PPP, HD y MP) con 10% molar de H₂.

Sin embargo esta aseveración deja de cumplirse cuando se analiza la solubilidad del gas en función de la fracción en peso de H₂ en los tres sistemas (Figura V-3.b); la secuencia de solubilidades se altera, mostrando una mayor solubilidad del gas (es decir, una menor presión para alcanzar el estado de saturación a igual concentración en peso) para el metil palmitato (cuyo peso molecular es de 270.46), luego lo sigue el hexadecanol (peso molecular=242.44) y finalmente la menor solubilidad se manifiesta en el sistema con tripalmitin (peso molecular=807.35). La solubilidad no sólo depende de las condiciones operativas sino también de la estructura química del soluto, siendo el peso molecular un factor a considerar junto con el de los grupos funcionales presentes en las moléculas, especialmente para solutos pequeños y débilmente polares como el H₂ [25].

Se espera que la solubilidad aumente con la disminución del peso molecular [27], no obstante el hexadecanol (siendo el compuesto más liviano), no presenta la mayor solubilidad (Figura V-3.b). Esto puede explicarse teniendo en cuenta que el grupo OH es fuertemente polar y origina una mayor no-idealidad en la mezcla H₂-alcohol. A raíz de la interacción entre los grupos OH las moléculas de alcohol pueden interaccionar entre sí, generando una asociación o dimerización de la molécula [28], obteniéndose como resultado un *peso molecular efectivo* mayor al peso molecular del compuesto en cuestión. De esta forma, la solubilidad del gas aumenta con la disminución del peso molecular *efectivo*: esto es, triglicérido, alcohol, éster.

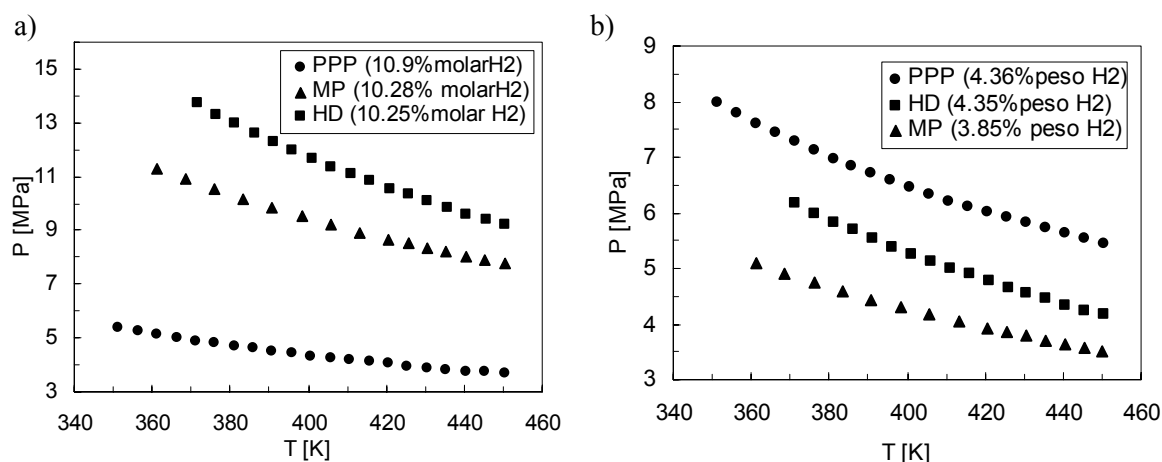


Figura V-3: a) Comparación de la solubilidad en PPP, HD y MP de 10 % molar de H₂. b) Comparación de la solubilidad en PPP, HD y MP de 4% en peso de H₂.

V.2.b. Sistemas con Propano

Uno de los factores más importantes para el diseño, análisis y optimización de procesos que involucran fluidos supercríticos, es conocer la solubilidad y el comportamiento entre fases de los distintos componentes involucrados en la reacción con dichos solventes.

Las diferencias en tamaño y fuerzas intermoleculares entre los componentes y los distintos solventes, son clave en el proceso, ya que en función de las mismas los equilibrios entre fases presentes y las presiones requeridas para alcanzar condiciones de homogeneidad se modifican enormemente.

Así como para compuestos de la misma familia la solubilidad es función del peso molecular, para compuestos con igual número de carbonos o similar peso molecular, son las interacciones moleculares entre los distintos grupos funcionales presentes, quienes influyen en la solubilidad, siendo las polares las de mayor importancia [29]. En el proceso analizado en este capítulo de tesis, el carácter químico de los componentes se modifica con el avance de la reacción.

MP+C₃H₈: Se cuenta con información disponible del equilibrio entre fases para sistemas binarios de parafinas de alto peso molecular con parafinas pequeñas como solventes supercríticos [30]; la inmiscibilidad del tipo LLV se hace presente en rangos acotados de presión y temperatura para los distintos sistemas binarios. La Figura V-4 muestra las temperaturas que limitan dicha región de inmiscibilidad para etano y propano. Para el etano, la

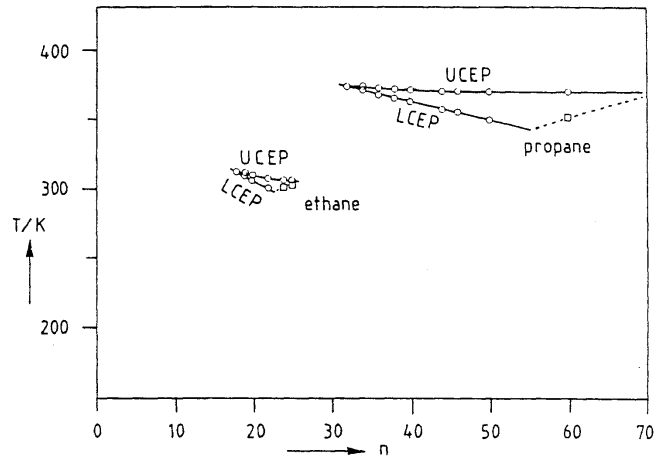


Figura V-4: Localización de la región LLV respecto a la temperatura, para sistemas de parafinas con propano y etano como solventes. [30]

inmiscibilidad se manifiesta con parafinas entre 18 y 25 átomos de carbono aproximadamente para temperaturas entre los 298 y 312 K, mientras que para el propano dicha región abarca valores mas elevados en temperatura, esto es entre 350 y 375 K para parafinas entre los 32 y 60 átomos de carbono.

Considerando el carácter químico y propiedades físicas de los ésteres metílicos se espera un comportamiento equivalente.

Se determinó el equilibrio líquido-vapor del sistema binario metil palmitato + propano, para cuatro diferentes composiciones en un rango de temperatura entre 450 y 310 K; este límite inferior en la temperatura fue dado por el comienzo de la solidificación de la mezcla. Los mayores inconvenientes para la determinación de los datos de equilibrio se encontraron en las isopletas de elevada concentración de MP y bajas temperaturas, por el aumento de la viscosidad de la muestra y el mayor tiempo requerido para alcanzar las condiciones de equilibrio. Para la isopleta con 96.55 % molar de propano, el punto crítico de la mezcla y los

puntos de rocío fueron también medidos. Los datos obtenidos se observan en el plano p - T de la Figura V-5.

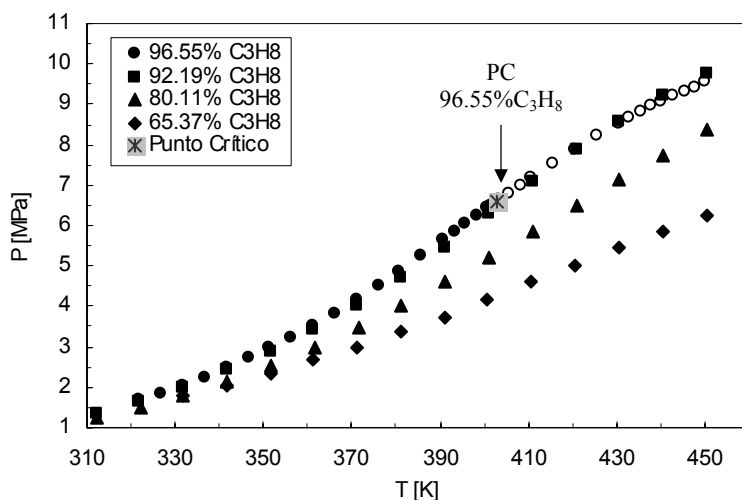


Figura V-5: Equilibrio líquido-vapor para el sistema binario MP+C₃H₈ en % molar de C₃H₈ (símbolos llenos: puntos de burbuja; símbolos vacíos: puntos de rocío).

Para analizar el empleo de CO₂ como solvente supercrítico, se debe estudiar el comportamiento de fases que presenta éste con el metil palmitato. La Figura V-6 muestra comparativamente el comportamiento p - x del sistema MP con CO₂ [31] y con C₃H₈, evidenciando las mayores presiones requeridas por el primero para alcanzar el estado de saturación (Figura V-6).

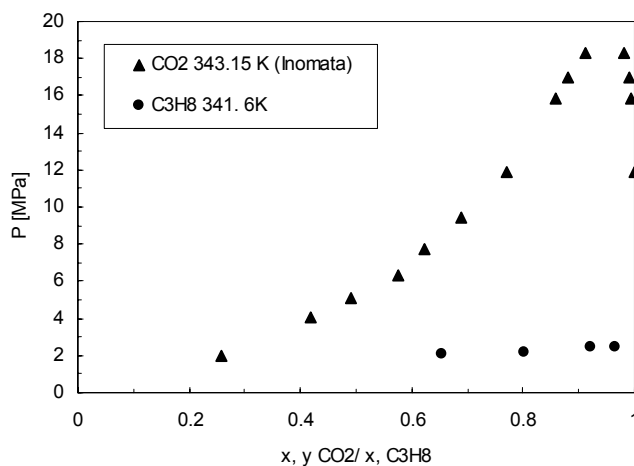


Figura V-6: Comparación del equilibrio líquido-vapor entre el sistema binario MP+C₃H₈ y MP+CO₂ [31]

La utilización de otros alcanos como solventes supercríticos, de diferente tamaño desplazará el equilibrio según las propiedades críticas de dichos solventes. Con fines comparativos se tomaron datos de la literatura del equilibrio entre metil palmitato con butano [11], y se midieron algunas composiciones con etano. La utilización de etano que es un componente más liviano, hace por supuesto que el equilibrio se desplace a menores temperaturas pero mayores presiones. Al aumentar la asimetría de la mezcla, el sistema pasa de un comportamiento *Tipo II* a un comportamiento *Tipo V* con la aparición de la línea de equilibrio LLV. Por otro lado el sistema con butano “aplata” la curva de equilibrio desplazándola a mayores temperaturas y exigiendo menores presiones para alcanzar el estado de saturación. La Figura V-7 muestra dichos efectos con isopletras de composición similar para los tres diferentes alcanos.

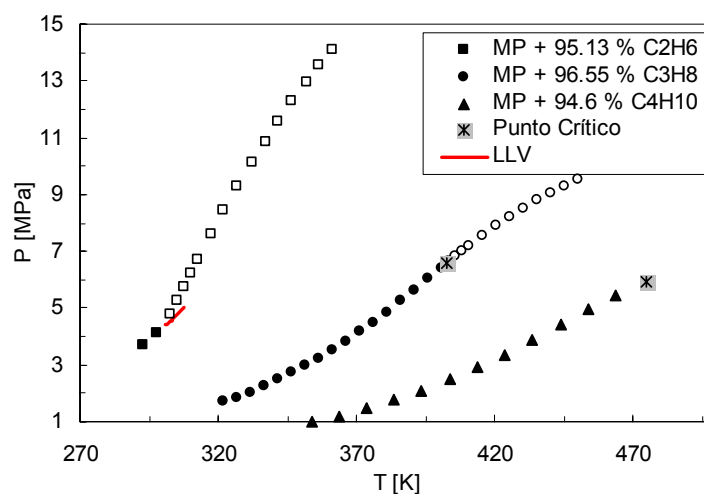


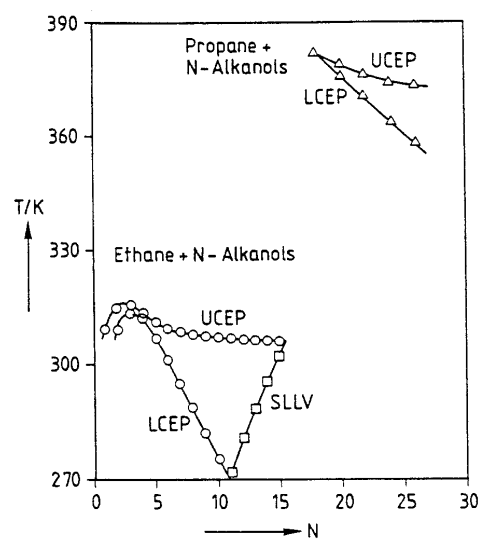
Figura V-7: Equilibrio líquido-vapor para MP con diferentes alcanos de bajo peso molecular en % molar de alcano. Inmiscibilidad LLV para el sistema MP-etano. Datos MP+butano tomados de Brands, 1998 [11] (símbolos llenos: puntos de burbuja; símbolos vacíos: puntos de rocío). Concentraciones en % molar de solvente.

HD+C₃H₈: En cuanto al comportamiento de alcoholes con diferentes solventes supercríticos, existe información referida al sistema hexadecanol + CO₂, que reportan bajas concentraciones de CO₂, evidenciando la escasa miscibilidad entre dichos compuestos

[25],[32]. Se dispone además de información para sistemas binarios de alcoholes con etano y propano. Alcoholes de elevado peso molecular presentan comportamiento *Tipo V* con este último [30], superando los 18 átomos de carbono a temperaturas mayores a los 360 K. Mientras que para el etano, la inmiscibilidad L_1L_2V se extiende para compuestos de hasta 16 átomos de carbono a menores temperaturas (hasta 320 K), donde además comienza a interferir la formación de la fase sólida. Figura V-8.

Para el estudio del equilibrio entre fases de sistemas de hidrogenólisis en esta tesis, se considera la utilización hexadecanol (16 átomos de carbono) como el alcohol producto de la reacción.

Figura V-8: Comparación del equilibrio LLV en sistemas binarios de etano y propano con alcoholes.[30]



El mismo estudio experimental realizado para el metil palmitato fue llevado a cabo con el producto de la reacción de hidrogenólisis, el hexadecanol. Cinco diferentes composiciones del sistema binario HD + C_3H_8 cubriendo el rango de 50 a 95 % molar en propano fueron medidas. También en este caso el punto crítico y puntos de rocío fueron determinados para la isopleta de mayor concentración de propano. En este caso no se encontró inmiscibilidad LLV para composiciones menores al 95% de C_3H_8 . La Figura V-9 muestra los resultados obtenidos.

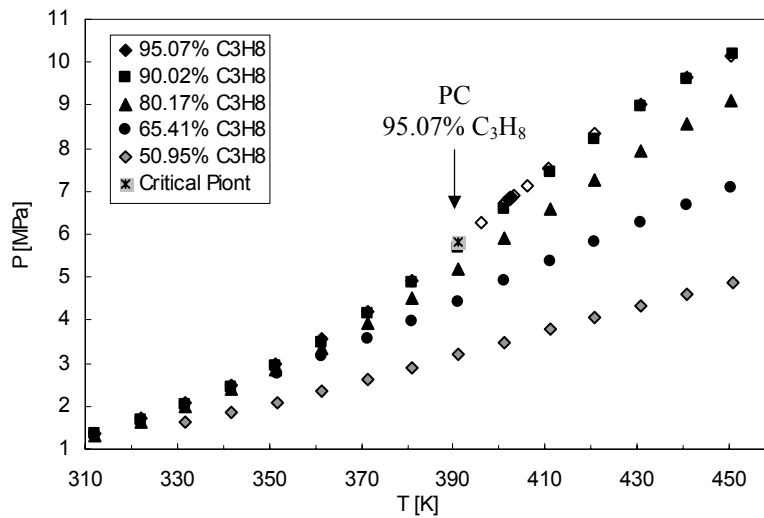


Figura V-9: Equilibrio líquido-vapor para el sistema binario HD+C₃H₈ en % molar (símbolos llenos: puntos de burbuja; símbolos vacíos: puntos de rocío).

Comparando los sistemas binarios HD+propano y MP+propano, se observa que también en estos sistemas, el propano muestra una menor solubilidad en el alcohol para todas las composiciones equivalentes. La diferencia entre las curvas de saturación entre ambos sistemas se hace mayor a mayores temperaturas. En la Figura V-10 se muestran dos isopletras de cada sistema a igual concentración molar de alcano. La presión crítica de las mezclas es función de las características físico-químicas del soluto involucrado, mientras que la temperatura crítica de dichas mezclas es prácticamente la misma y depende mayormente de la cercanía con el punto crítico del solvente puro.

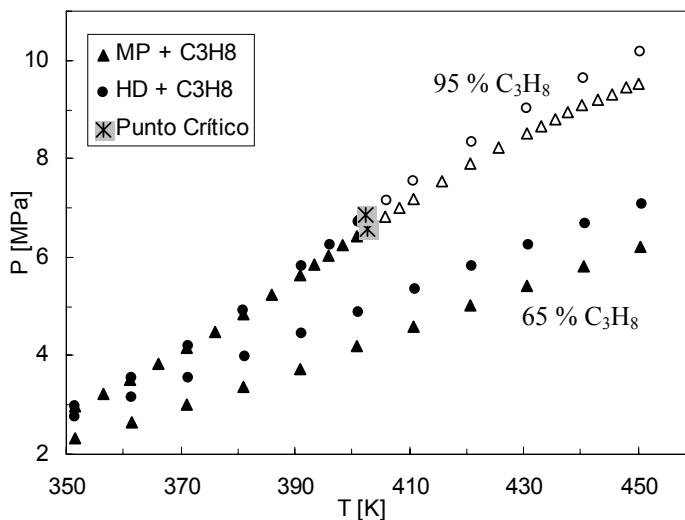


Figura V-10: Comparación entre el equilibrio líquido-vapor de los sistemas HD y MP con propano. (símbolos llenos: puntos de burbuja; símbolos vacíos: puntos de rocío). Composiciones en % molar de C₃H₈

V.3. Resultados obtenidos: Sistemas Ternarios

Todos los sistemas ternarios medidos para el estudio de la hidrogenólisis de ésteres metílicos de ácidos grasos se resumen en la Tabla V-2, detallando composición, rango de presión y temperatura de los experimentos, y la ubicación de las tablas de datos en el Anexo II.

Tabla V-2: Resumen de sistemas ternarios medidos para la hidrogenólisis de metil ésteres de ácidos grasos.

Componentes	Relación de composición	T [K]	P [MPa]	N° isopletas	Anexo II
MP +H ₂ + C ₃ H ₈	MP:H ₂ =8.74	360-450	5-10	2	Tabla A.II-6, pág. AII-8
MP +H ₂ + C ₃ H ₈	MP:C ₃ H ₈ =0.036	390-450	7-12	3	Tabla A.II-7, pág. AII-9
MP+HD+ C ₃ H ₈	MP:HD=1	360-450	2-10	9	Tabla A.II-8, pág. AII-10
MP+HD+ C ₃ H ₈	MP:HD=0.6-2.6	360-450	2-10	3	Tabla A.II-9, pág. AII-13
HD+MeOH+C ₃ H ₈	HD:MeOH=1	360-450	3-11	6	Tabla A.II-10, pág. AII-14
MP +H ₂ + C ₃ H ₈	H ₂ :MP=1	390-455	7-14	5	Tabla A.II-11, pág. AII-16
MP +H ₂ + C ₃ H ₈	H ₂ :MP=4	310-450	6-15	5	Tabla A.II-12, pág. AII-18
HD +H ₂ + C ₃ H ₈	H ₂ :HD =1	310-450	4-15	7	Tabla A.II-13, pág. AII-20
HD +H ₂ + C ₃ H ₈	H ₂ :HD=4	310-450	6-15	6	Tabla A.II-14, pág. AII-22
HD +H ₂ + C ₃ H ₈ (region LLV)	H ₂ :HD=4	368-382	7-12	3	Tabla A.II-15, pág. AII-24

V.3.a. Estudios Preliminares

El mismo comportamiento presentado previamente en el Capítulo IV referido a hidrogenación de aceites, se observa en estos sistemas. La solubilidad del H₂ en componentes pesados presenta un comportamiento invertido (como fue ya mencionado), respecto a los sistemas con propano. Para poder observar el efecto solvente del propano en el proceso de hidrogenólisis de ácidos grasos metil ésteres, al sistema binario MP+H₂ con 10% molar de hidrógeno se le incorporaron cantidades crecientes de propano (hasta 77 % molar) para observar el cambio de pendiente del equilibrio líquido-vapor, manteniendo fija la relación H₂:MP. Los datos son representados en el plano *p-T* en la Figura V-11.a; en la misma es

posible observar que para bajas concentraciones de propano la pendiente de la curva es negativa, mientras que para altas concentraciones se torna positiva. La Figura V-11.b muestra claramente este comportamiento de inversión, la superficie representada en el espacio p - T - x separa la región homogénea (L) de la zona bifásica (LV) de este sistema y corresponde a los puntos de burbuja obtenidos. El límite entre estos comportamientos opuestos lo da justamente la composición del 50% de propano, donde la influencia de la temperatura en la presión de vapor de equilibrio es prácticamente despreciable en el rango observado debido a que los efectos de ambos gases se contrarrestan. El punto de intersección entre las isopletras medidas se encuentra en los 425 K y 8.5 MPa aproximadamente.

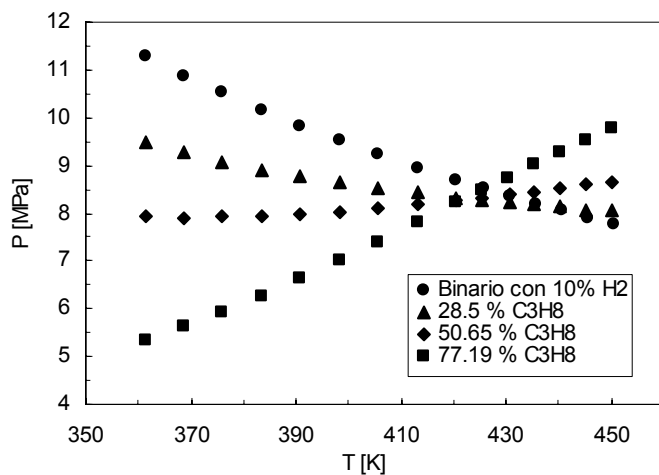


Figura V-11.a: Cambio de pendiente en el sistema $H_2+MP+C_3H_8$ por el incremento de la concentración de propano. Los datos de equilibrio líquido-vapor corresponden a puntos de burbuja. Composiciones en % molar de C_3H_8

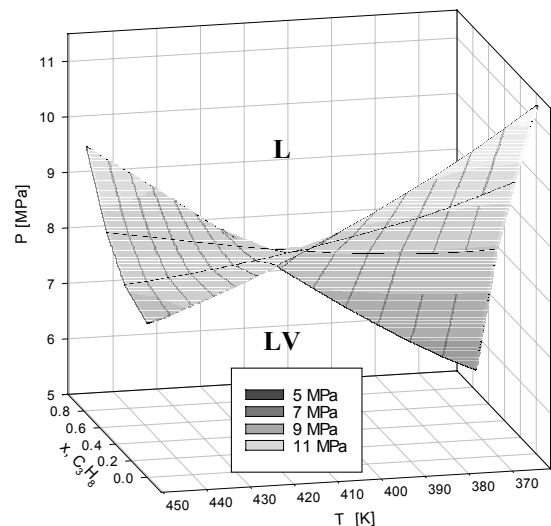


Figura V-11.b: Representación en el espacio p - T - x del cambio de pendiente en el sistema $H_2+MP+C_3H_8$ por el incremento de la concentración de propano.

Dentro de los estudios preliminares realizados, para abordar el análisis del equilibrio de fases de los componentes involucrados en la hidrogenólisis, se realizaron mediciones para cuantificar la baja solubilidad del H_2 en el sustrato. Se midió el incremento de la presión de equilibrio del sistema $MP+C_3H_8$, por el efecto de la incorporación de H_2 manteniendo constante la relación entre los dos primeros componentes. La concentración de H_2 fue incrementada desde 0 hasta un 6% aproximadamente. La Figura V-12 ejemplifica como un

incremento en la concentración molar de H_2 de sólo 3% molar en la mezcla aumenta la presión de saturación mas del 50% que el caso de referencia (con 0% H_2).

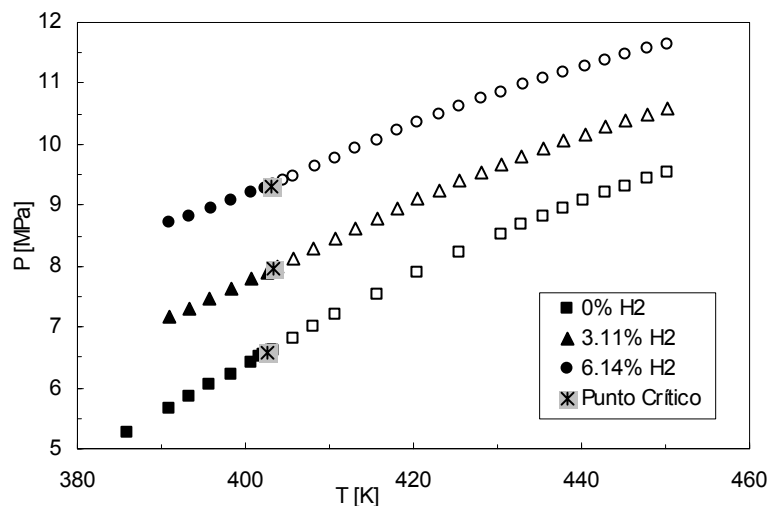


Figura V-12: Equilibrio líquido vapor para HD y MP en propano. (símbolos llenos: puntos de burbuja; símbolos vacíos: puntos de rocío). Composición en % molar de H_2 .

V.3.b. MP+HD+C₃H₈

El primer sistema estudiado dentro del rango de composiciones de interés fue el sistema MP+HD+C₃H₈, manteniendo constante la relación entre los compuestos pesados cercana a uno, en función de la estequiometría de la reacción para un 50% de conversión. De los resultados obtenidos se observa que la presión de equilibrio del sistema aumenta con la concentración de propano en la mezcla hasta una concentración del mismo de 90% molar, sin embargo aquellas composiciones más ricas en propano, prácticamente coinciden en los valores de presión de vapor en el rango de estudio. Esto puede apreciarse claramente con las isotermas de la Figura V-13 del tipo presión vs. composición molar de C₃H₈; la exactitud de los puntos graficados en las distintas isotermas tienen un margen de $\pm 1.5K$, ya que las temperaturas experimentales no coinciden exactamente entre sí con los valores tomados como referencia para el gráfico, sin embargo esto no afecta la interpretación de los resultados. Para algunas de las composiciones los puntos críticos fueron también determinados, junto con

los puntos de rocío. En dichas composiciones se observa un desplazamiento gradual y progresivo del punto crítico de la mezcla, hacia menores temperaturas y presiones a medida que la concentración de propano se incrementa en la mezcla, para finalmente terminar en el punto crítico del propano puro.

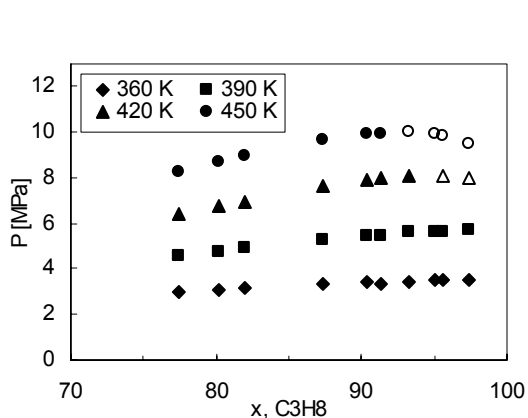


Figura V-13: Isotermas del sistema MP+HD+C₃H₈ en relación fija = 1 entre los componentes pesados. (símbolos llenos: puntos de burbuja; símbolos vacíos: puntos de rocío)

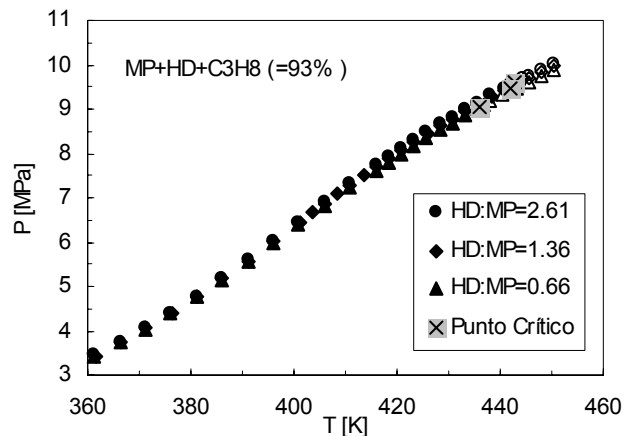


Figura V-14: Equilibrio líquido-vapor para el sistema MP+HD+C₃H₈ con aumento de la relación molar entre los componentes pesados y concentración fija de C₃H₈. (símbolos llenos: puntos de burbuja; símbolos vacíos: puntos de rocío)

Por otro lado un cambio en la relación entre estos componentes da una idea del efecto sobre las condiciones de equilibrio del avance de la reacción. Para ellos la relación entre los componentes fue variada de 0.6 a 1.3 y 2.6 manteniendo la concentración de propano fija en 93% molar. Los resultados obtenidos muestran un cambio poco apreciable en la variación de la presión del sistema ternario, lo que se observa en la Figura V-14. Este comportamiento era de esperarse considerando que la solubilidad de ambos componentes en propano es bastante similar y que las propiedades físicas de dichos compuestos parecen no tener una marcada influencia a tan baja concentración de cada uno en el equilibrio.

V.3.c. MeOH+HD+C₃H₈

Otro de los sistemas de interés es el que comprende a los productos de reacción, hexadecanol y metanol (MeOH) con el solvente propano. Seis diferentes composiciones

manteniendo la relación entre ambos alcoholes igual a 1 (basándose en la estequiometría de la reacción) fueron determinadas cubriendo un rango de composición entre 75 y 95% molar de propano. Las curvas de equilibrio líquido-vapor de este sistema son todas prácticamente coincidentes, como se observa en la Figura V-15, es decir casi independientes de la concentración de propano. Mientras que las presiones de vapor de las mezclas coinciden, los puntos críticos de las mismas manifiestan, al igual que en caso anterior, un desplazamiento a menores temperaturas y presiones según aumenta la concentración de propano. Fueron determinados puntos de burbuja, de rocío y puntos críticos. La Figura V-16 muestra claramente el comportamiento en el espacio P - x .

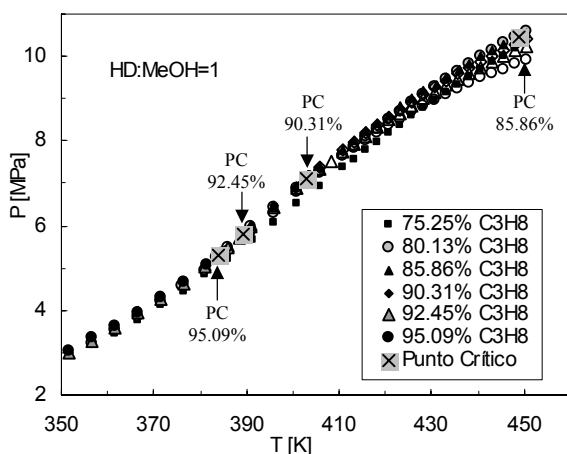


Figura V-15: Equilibrio líquido-vapor para el sistema HD+MeOH+C₃H₈. (símbolos llenos: puntos de burbuja; símbolos vacíos: puntos de rocío). Composiciones en % molar de C₃H₈

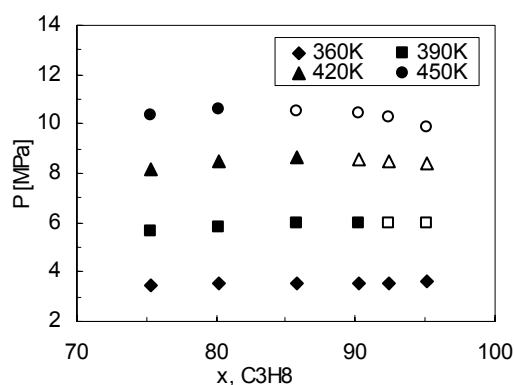


Figura V-16: Isotermas del sistema HD+MeOH+C₃H₈ (símbolos llenos: puntos de burbuja; símbolos vacíos: puntos de rocío)

V.3.d. MP+H₂+C₃H₈

Dadas las características físicas del H₂, su presencia e incremento de concentración en mezclas, produce un aumento en la presión de equilibrio del sistema; en esto radica su carácter anti-solvente, reduciendo la solubilidad de los demás compuestos de la mezcla. Analizando los componentes que intervienen como reactivos de la reacción, fueron medidas

cuatro diferentes isopletas del sistema $MP+H_2+C_3H_8$ con relación fija entre los primeros igual a 1 (a fines de poder llevar luego a cabo estudios comparativos). Concentraciones crecientes de propano en la mezcla aumentan la solubilidad de la misma reduciendo la presión de equilibrio. Las temperaturas analizadas están comprendidas dentro de un rango acotado por las características de la reacción y el máximo de temperatura posible para el equipamiento analizado. Dentro de ese rango todas las curvas presentan pendiente positiva, como se observa en la Figura V-17. Puntos de burbuja, rocío y críticos fueron determinados para este sistema.

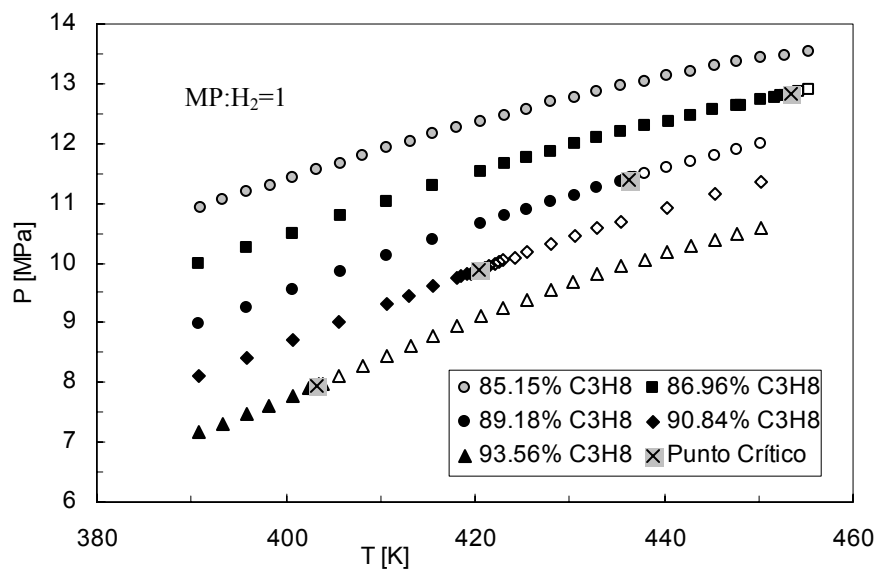


Figura V-17: Datos de equilibrio líquido-vapor para el sistema $MP+H_2+C_3H_8$. Relación molar $H_2:MP = 1$ (símbolos llenos: puntos de burbuja; símbolos vacíos: puntos de rocío). Composiciones en % molar de C_3H_8 .

Sin embargo, el cuello de botella en el proceso de hidrogenólisis, es justamente la baja solubilidad del H_2 en la mezcla reactiva; como fuera establecido anteriormente, en la práctica una relación H_2 :substrato generalmente mayor a 4 es requerida; en cuyo caso presiones mucho mayores serán necesarias para alcanzar el estado de saturación del sistema. En base a lo expuesto, es que seguidamente se realizaron mediciones del mismo sistema, pero esta vez

incrementando la relación $H_2:MP=4$. Cinco diferentes composiciones con concentraciones de propano crecientes mayores a 80% molar fueron medidas, determinando puntos de burbuja, rocío y críticos, presentando como era de esperarse, mayores presiones para isopletas equivalentes que sistema anterior, cuya relación entre H_2 y MP era igual a 1. El rango de temperaturas fue ampliado hacia temperaturas menores, de esta manera fue posible apreciar el comportamiento a bajas temperaturas del sistema, el que a mayores concentraciones de hidrógeno manifiesta un cambio de pendiente en la curva de equilibrio. Dicho fenómeno se representa en la Figura V-18.

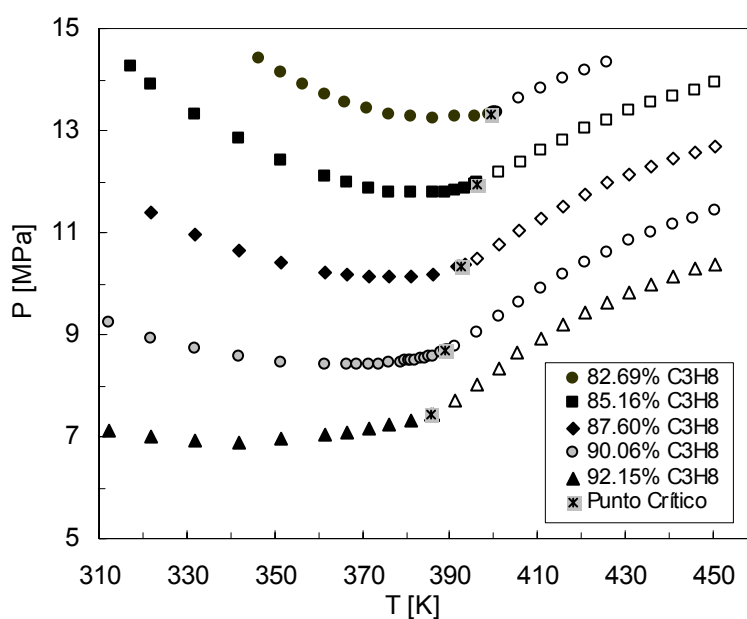


Figura V-18: Datos de equilibrio líquido-vapor para el sistema $MP+H_2+C_3H_8$. Relación $H_2:MP=4$ (símbolos llenos: puntos de burbuja; símbolos vacíos: puntos de rocío). Composiciones en % molar de C_3H_8

Algunas de las curvas atraviesan un mínimo en presión en sus puntos de burbuja, hasta alcanzar su punto crítico y luego incrementar la presión de equilibrio de manera progresiva en los puntos de rocío del sistema. No se observa un desplazamiento importante de la temperatura crítica de las distintas mezclas.

V.3.e. HD+H₂+C₃H₈

Es importante definir las condiciones bajo las cuales una única fase es posible para los productos de la reacción. De los componentes que intervienen en el proceso, se observó que la influencia del metanol no es de mayor importancia, y que es necesario hacer hincapié en la influencia del metanol no es de mayor importancia, y que es necesario hacer hincapié en la concentración de H₂ en la mezcla. Por lo expuesto, se realiza el estudio del sistema HD+H₂+C₃H₈ de la misma manera que el caso anterior, es decir manteniendo fija la relación entre H₂:HD=1 a concentraciones crecientes de propano como primer instancia. El rango de temperatura de análisis también fue extendido en este caso, hasta valores cercanos al de la solidificación de la muestra. La Figura V-19 muestra todos los datos obtenidos para este estudio. Un total de 7 composiciones fueron medidas, presentando el comportamiento general ya observado: el incremento de propano aumenta la solubilidad de la mezcla, mientras que el H₂ la disminuye elevando las presiones y modificando la pendiente de la curva a bajas temperaturas, para las más altas concentraciones de éste, pasando por un mínimo para la curva de puntos de burbuja.

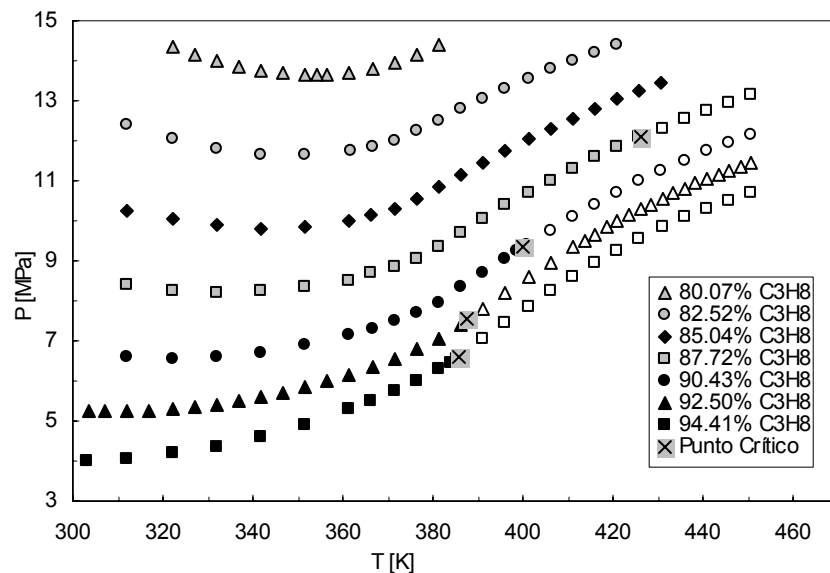


Figura V-19: Datos de equilibrio líquido-vapor para el sistema HD+H₂+C₃H₈. Relación molar H₂:HD=1 (símbolos llenos: puntos de burbuja; símbolos vacíos: puntos de rocío). Composiciones en % molar de C₃H₈

Continuando con la metodología empleada, se incrementa la concentración de H_2 cuatro veces con relación al hexadecanol. Cinco composiciones diferentes fueron medidas y tres de ellas presentan equilibrio líquido-líquido-vapor. Recordemos que para sistemas binarios propano-alcohol este tipo de inmiscibilidad se hace presente para compuestos con más de 18 átomos de carbono, como fuera expuesto en la sección V.2.b. de este capítulo. En este caso se observa como la adición de H_2 al sistema, induce la aparición de la región de inmiscibilidad líquido-líquido para las isopletas de mayor concentración de H_2 . Para las composiciones medidas, la región LLV disminuye al incrementar la concentración de propano. Los límites de la región de tres fases fueron determinados, estableciendo los tipos de transiciones presentes y los puntos críticos. La Figura V-20 representa todas las composiciones medidas, mientras que en la Figura V-21 muestra en mayor detalle las composiciones que presentan equilibrio trifásico.

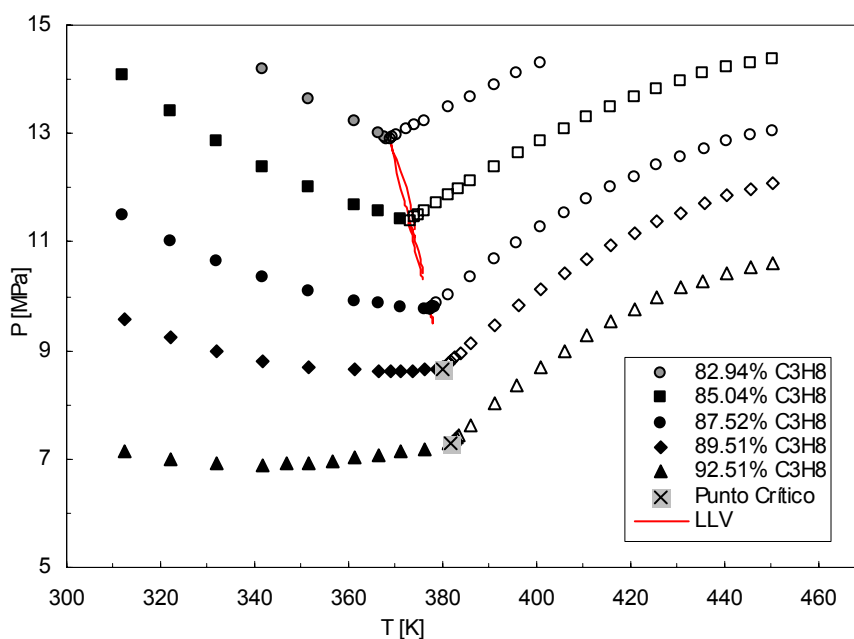


Figura V-20: Datos de equilibrio líquido-vapor para el sistema $HD+H_2+C_3H_8$. Relación $H_2:HD=4$. Región de tres fases LLV (símbolos llenos: puntos de burbuja; símbolos vacíos: puntos de rocío). Composiciones en % molar de C_3H_8 .

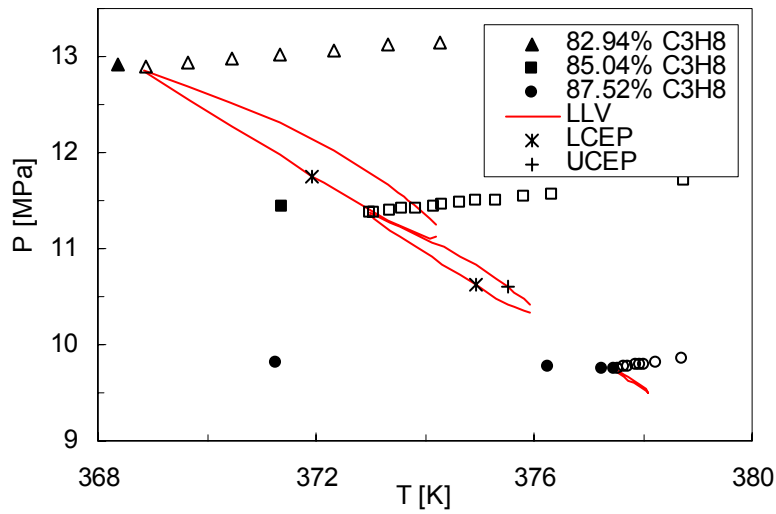


Figura V-21: Isopletas que presentan equilibrio trifásico L_1L_2V del sistema $H_2+HD+C_3H_8$ a composición constante y relación $H_2:HD=4$.

Algunas comparaciones:

Con la información experimental reunida, resulta interesante comparar algunos datos del equilibrio de fases de los sistemas bajo estudio, de manera de lograr un mejor entendimiento de la influencia de los diferentes compuestos en la mezcla reactiva.

La Figura V-22 muestra la comparación para todos los sistemas cuya concentración de propano es de 90% molar y la relación entre los otros dos componentes (para el caso de los ternarios) fue fijada en 1.

Como ya se mencionó en cuanto a los sistemas binarios para el equilibrio entre $HD+C_3H_8$ la curva de presión de vapor es más alta que para el sistema con MP, denotando la menor solubilidad del alcohol en el propano, mientras que para el sistema ternario ($MP+HD+C_3H_8$) la curva cae dentro de presiones intermedias de los respectivos binarios, resultado de la combinación de las propiedades de ambos componentes.

El sistema MeOH+HD+C₃H₈ presenta una presión mayor que el binario HD+C₃H₈, efecto de la elevada presión de vapor del metanol, en consecuencia el metanol presente en la mezcla como producto de reacción, eleva las presiones requeridas para alcanzar el estado de saturación.

Con respecto a los sistemas ternarios medidos con H₂, es claro también que la presión de vapor del sistema H₂+HD+C₃H₈ es mayor que el sistema con MP, confirmando una vez más el comportamiento menos soluble del H₂ y el C₃H₈ en el alcohol. Por ello, a medida que avanza la reacción, y a medida que la conversión alcance valores cercanos a uno, es decir la conversión completa del ester metílico hacia alcohol, la presión necesaria para asegurar un régimen homogéneo para la mezcla reactiva será mayor, considerando la menor solubilidad del H₂ en los alcoholes grasos. Por otra parte debe también considerarse el consumo de H₂ por la reacción y la disminución de su concentración en el sistema, lo cual hace menos restrictivas las condiciones de solubilidad, aunque teniendo en cuenta el exceso de H₂ en el medio, este último fenómeno tenga quizás un efecto menos notorio [24],[33].

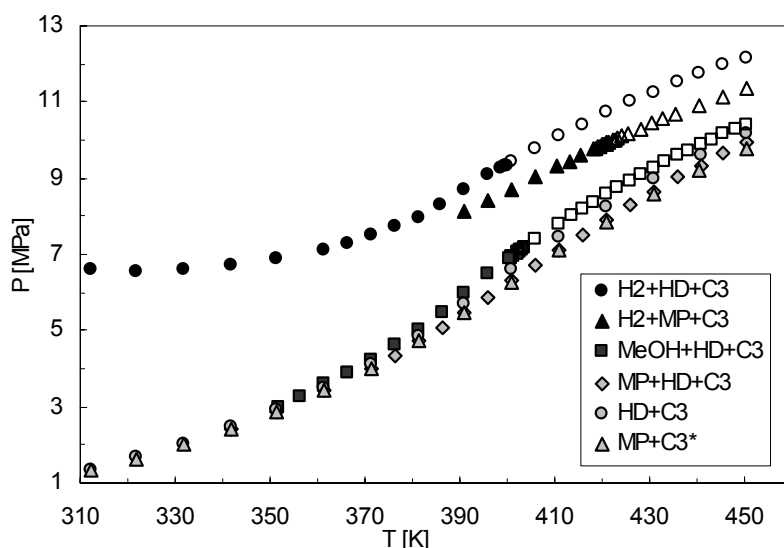


Figura V-22: Comparación entre diferentes sistemas con 90% molar de propano y relación entre los demás componentes =1 (símbolos llenos: puntos de burbuja; símbolos vacíos: puntos de rocío). (* 93% molar de propano)

Otra comparación interesante surge con referencia al efecto del incremento de H_2 en la mezcla reactiva, entre los cuatro últimos sistemas medidos, es decir de los sistemas con MP y HD a altas concentraciones de propano. Ya se ha visto que por la menor solubilidad del H_2 y el propano en el alcohol; el sistema con HD presenta mayor presión de equilibrio que el sistema de igual concentración con MP. La Figura V-23 muestra los sistemas de concentración de propano igual a 85% molar y se compara el caso donde la relación entre el H_2 y el componente pesado es =1 vs. relación = 4. El incremento de H_2 en la mezcla, aumenta la presión en todo el rango de temperaturas medido, y se aprecia claramente como a bajas temperaturas dicho efecto influye de manera mas notoria, cambiando la pendiente de la curva y al mismo tiempo elevando fuertemente las presiones (ver por ejemplo $H_2:HD=1$ vs. $H_2:HD=4$).

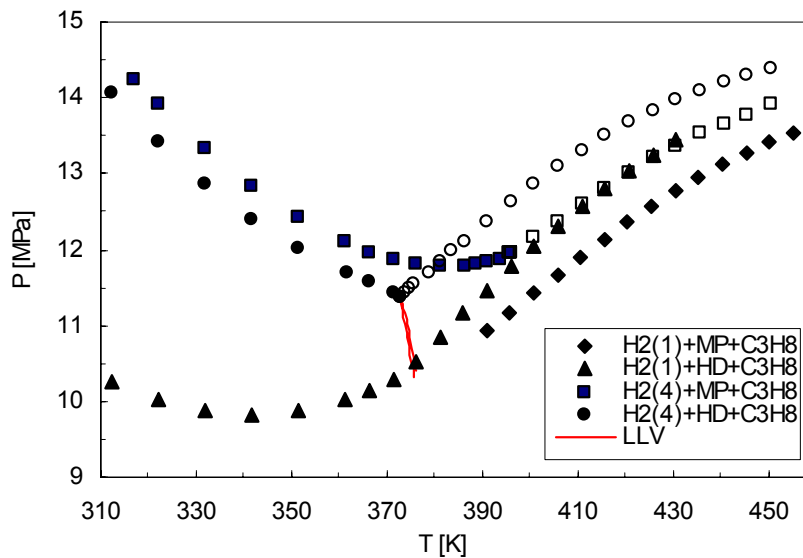


Figura V-23: Comparación entre sistemas de MP y HD con 85 % molar de propano y diferente relación MP o HD : H_2 (símbolos llenos: puntos de burbuja; símbolos vacíos: puntos de rocío).

La presencia de H_2 en altas proporciones mueve al sistema con HD, dentro de la región de inmiscibilidad líquido-líquido, como resultado de la interacción con el grupo alcohol, mientras que con las mismas concentraciones, el sistema con metil palmitato continúa a lo

largo de todo el rango de temperaturas medido, con equilibrio del tipo líquido-vapor. Entre estas dos isopletas, se observa que a temperaturas menores a la de la zona trifásica, la presión de vapor del sistema con metil palmitato es mayor que para el alcohol, lo cual no se presume de manera intuitiva (ver $H_2:HD=4$ vs. $H_2:MP=4$)

V.4. Región de tres Fases: Condensación Retrógrada

Para abordar esta temática, es necesario analizar con mayor detalle el equilibrio de fases para sistemas que presentan comportamiento Tipo V (según la clasificación de van Koynenburg & Scott 1980 [34]) y que fuera discutido en el Capítulo I. La figura V-24 muestra el comportamiento de una mezcla binaria en los planos $p-T$ y $T-x$ [30]. LV (A) y LV (B) son las curvas de presión de vapor de los

componentes puros A (el más volátil) y B (el más pesado), siendo C_A y C_B sus puntos críticos. La línea de equilibrio de tres fases L_1L_2V , se encuentra cerca del punto crítico del componente más volátil; comienza en el LCEP (*lower critical end point*), llamado punto L: $L_2=L_1+V$, donde la fase líquida pesada (L_2) y la fase líquida liviana (L_1) se hacen críticas en presencia de la fase vapor (V) y termina en el UCEP (*upper critical end point*), llamado punto K: $V=L_1+L_2$, donde la fase líquida liviana (L_1) y la fase vapor (V) se hacen críticas en presencia de la fase líquida

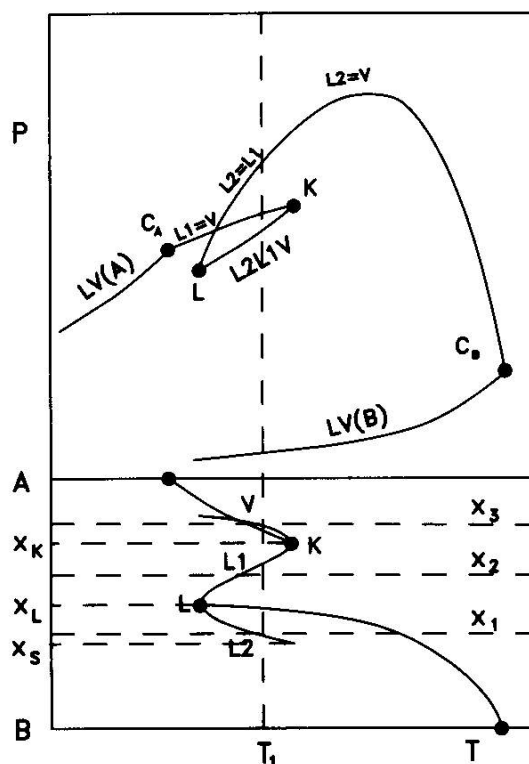


Figura V-24: Proyecciones $p-T$ y $T-x$ de un sistema binario que presenta comportamiento Tipo V.

pesada (L_2). La curva crítica del sistema binario se divide en dos partes: una que conecta el punto crítico del componente liviano (C_A) y el punto K de naturaleza $L_1=V$; y la otra parte conecta el punto crítico del componente más pesado (C_B) con el punto L. Esta segunda rama del locus crítico cambia su naturaleza, pasando de $L_1=L_2$ a $L_2=V$ de manera continua. En el mismo gráfico en la proyección $T-x$, se muestran de manera esquemática las composiciones de las fases en equilibrio para dicho sistema binario [30].

A partir del gráfico de la Figura V-24, se consideran composiciones constantes x_1 , x_2 y x_3 , y se establecen los diagramas de la Figura V-25. a, b y c respectivamente, en donde se muestra que la forma de la envolvente de fase y la longitud de la línea de equilibrio trifásico depende de la composición del sistema [35],[36].

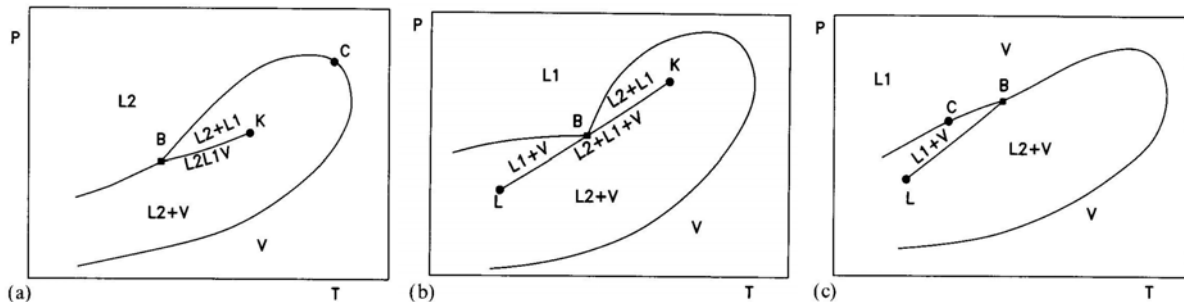


Figura V-25: Diagramas $p-T$ para mezclas binarias a composición constante de la Figura V-24. a) Composición x_1 (rica en componente pesado), b) Composición x_2 , c) Composición x_3 (rica en componente volátil)

Así por ejemplo, para la mezcla con mayor concentración de componente pesado x_1 (Figura V-25 a) la curva de tres fases comienza en el punto B, que corresponde a la intersección de la línea de composición constante x_1 , con la línea L_2 de la curva L_1L_2V de la proyección $T-x$ de la Figura V-24 y termina en el punto K. En este caso sólo una parte de la curva L_1L_2V puede observarse. La longitud de la curva depende de la diferencia entre x_1 y x_L , a menor diferencia mayor longitud. Una composición mayor a x_S no presenta equilibrio

trifásico. Para una composición igual a x_2 , es posible observar la curva L_1L_2V en su totalidad. El punto B de la Figura V-25.b, se encuentra al intersectar la línea de composición constante x_2 con la línea L_1 de la curva L_1L_2V de la proyección $T-x$; dicho punto se halla entre los puntos L y K de la curva trifásica en la proyección $p-T$. Para una composición menor x_3 , nuevamente se observa sólo una parte de la curva de equilibrio trifásico L_1L_2V , limitada por el punto K y el punto B obtenido de la intersección de la línea de composición fija x_3 con la línea de vapor en la proyección $T-x$. En las secciones correspondientes a x_1 y x_3 (Figura V-25 a y c) existe sólo uno de los puntos críticos finales (K y L critical end points), para cada caso se encuentran además los puntos críticos de la envolvente de fase del tipo $L_2=V$ y $L_1=V$ respectivamente. La composición intermedia x_2 cuanta con ambos puntos críticos finales (K y L) de la región de tres fases, pero no intersecta el locus crítico del sistema.

Como ya se ha mencionado en el Capítulo I, según la regla de las fases, en mezclas binarias el equilibrio trifásico líquido-líquido-vapor (L_1L_2V) posee sólo un grado de libertad y en consecuencia se representa con una línea en el espacio $p-T$. En sistemas ternarios se introduce un grado más de libertad y la línea de equilibrio se transforma en una región o superficie para el mismo tipo de diagrama. La Figura V-26, muestra claramente este efecto, donde se esquematiza el comportamiento para mezclas binarias anteriormente explicado, pero en este caso para sistemas ternarios [35],[36].

Dependiendo de las diferentes concentraciones de la mezcla las distintas secuencias de transición de fases son posibles, sin embargo todas las posibilidades tienen en común finalmente la desaparición de ambos líquidos por disminución de la presión.

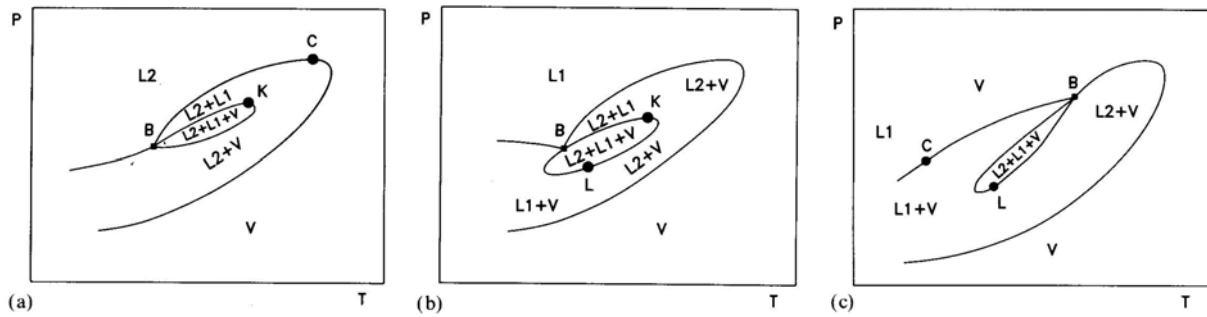


Figura V-26: Diagramas p - T para mezclas ternarias a composición constante. a) Composición x_1 (rica en componente pesado), b) Composición x_2 , c) Composición x_3 (rica en componente volátil).

El fenómeno de condensación retrógrada, donde se produce la condensación de la fase líquida por disminución de la presión ya fue explicado en el Capítulo I de la presente tesis. Como una extensión del caso general, dicho fenómeno también puede producirse condensando una fase líquida en presencia de otra de distinta densidad [37]. Esta situación no es posible en sistemas binarios; el más simple de los sistemas en presentar este comportamiento es ternario.

La condensación retrograda de uno o dos líquidos ha sido ampliamente estudiada, por sus implicancias en procesos de separación para sistemas de hidrocarburos especialmente con gases livianos por Lucks y col. [38],[39] entre otros [40]; quien establece las tendencias del comportamiento de las regiones trifásicas, al considerar el efecto de la adición de un gas liviano a un sistema binario que presenta comportamiento Tipo V.

Si el gas es inmisible con uno o ambos componentes ocasiona un desplazamiento de la región de tres fases en el espacio p - T hacia menores temperaturas y mayores presiones respecto a la línea de tres fases del sistema binario, por el contrario si es miscible extiende la región hacia la zona de mayores temperaturas, en el espacio p - T [39],[41].

Para algunas de las isopletas medidas del sistema HD+H₂+C₃H₈ con relación H₂:HD = 4, fueron determinados no sólo los límites entre regiones de una y dos fases sino que también se hallaron los puntos de transición de tres fases a dos. Un minucioso análisis permitió determinar los puntos UCEP (K) y LCEP (L) del tipo V=L₁+L₂ y L₂=L₁+V respectivamente (aunque mediante el método experimental utilizado no es posible determinar la composición de las fases).

Para analizar detalladamente la región trifásica en la Figura V-27 se representa la isopleta con 85.04 % de propano. Transiciones del tipo V=L₁+L₂ y L₂+V=L₁ se producen en el borde superior de la región, mientras que transiciones V+L₁=L₂ y V+L₂=L₁ la limitan por debajo.

En esta figura es posible observar que el punto UCEP, donde la fase rica en propano y la fase vapor se hacen críticas, no coincide con el límite máximo en temperatura de la región de tres fases. A temperaturas entre el UCEP y dicho límite máximo de la región L₁L₂V, se produce la condensación retrógrada del L₁. La ubicación del UCEP es determinante para la ocurrencia de este fenómeno. A temperaturas intermedias entre estos puntos, partiendo de la zona L₂V, y mediante una descompresión isotérmica se alcanza el equilibrio trifásico L₁L₂V a expensas del vapor del cual se desprende el L₁, esta transición se denota como L₂+V=L₁. El volumen del nuevo L₁ aumenta hasta cierto valor límite y luego comienza a disminuir hasta llegar al punto en el cual desaparece nuevamente; pero a través de una transformación diferente, dicho L₁ coalesce con el L₂ en presencia del vapor (dicha transición se denota como V+L₂=L₁) alcanzándose nuevamente el equilibrio entre fases L₂V. De manera resumida se obtiene la siguiente secuencia de transformaciones y estados L₂V → L₂+V=L₁ → L₁L₂V → V+L₂=L₁ → L₂V.

concentraciones investigadas. A altas temperaturas la zona trifásica se encoge (esto es la distancia entre el UCEP y LCEP disminuye), y virtualmente desaparecerá en un punto tricrítico [42].

La presencia del H_2 en la mezcla induce la inmiscibilidad LLV en el sistema, incorporando asimetría al sistema.

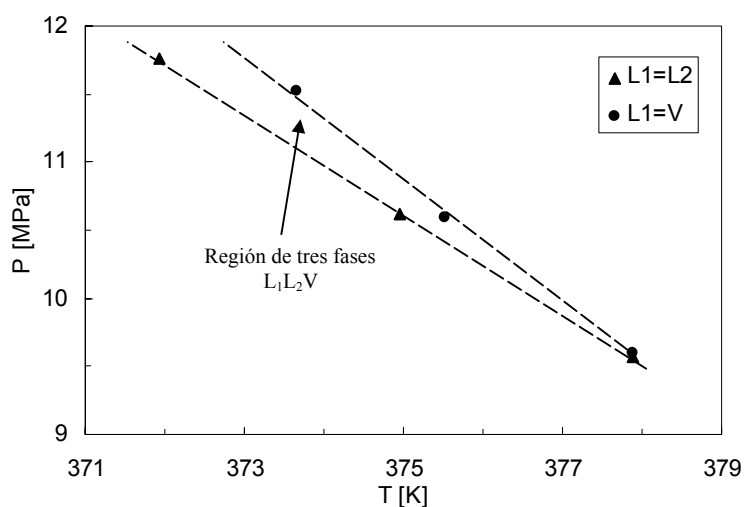


Figura V-28: Límites de la región de inmiscibilidad L_1L_2V en el sistema $HD+H_2+C_3H_8$.

V.5. Análisis gráfico del comportamiento entre fases

Del mismo modo como se hizo en el Capítulo IV, se analiza de manera gráfica (para condiciones mas allá de las alcanzadas experimentalmente), el comportamiento entre fases que presentarán los sistemas ternarios que involucran al MP y al HD en mezclas con H_2 y C_3H_8 a diferentes presiones y temperaturas, en base al análisis de las mezclas binarias.

La Figura V-29, muestra la representación esquemática de las curvas de equilibrio líquido-vapor de los componentes puros así como los puntos triples, puntos críticos y las curvas correspondientes a los locus críticos de las mezclas $H_2-C_3H_8$, H_2-MP y $MP-C_3H_8$. Para

la estimación de dichas curvas se utilizó el modelo termodinámico a contribución grupal GCA-EoS [43],[44]. En la misma figura se muestra el locus crítico de los sistemas binarios H₂-HD y HD-C₃H₈ con línea más clara. En esta representación han sido omitidas las curvas de equilibrio posibles con fases sólidas y puntos cuádruples. Los sistemas binarios presentan comportamiento *Tipo I* con locus crítico continuo que conecta los puntos críticos de los componentes involucrados pasando por un máximo de presión. No se observa en dicho esquema la región LLV para ninguna de las mezclas.

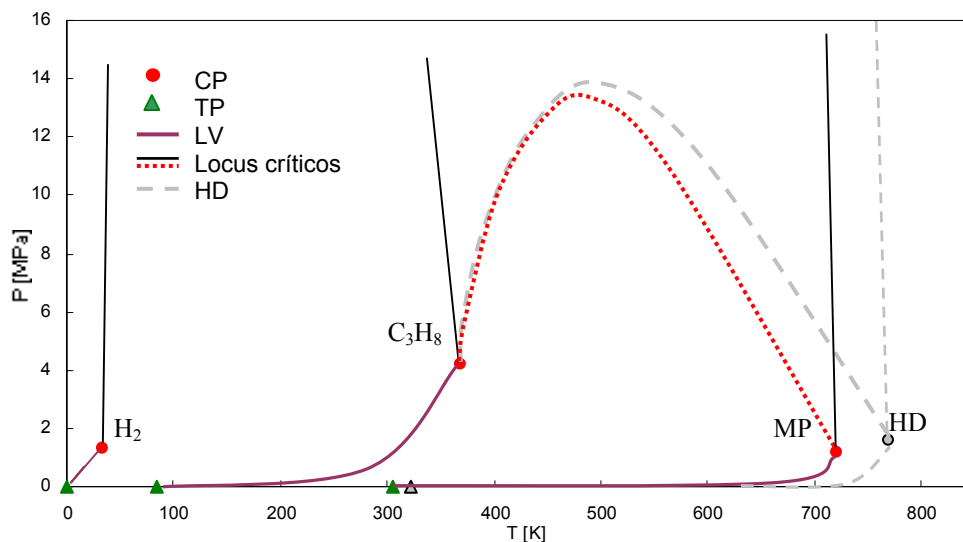


Figura V-29: Representación esquemática para altas temperaturas y presiones combinada de los sistemas binarios H₂-C₃H₈, H₂-MP, C₃H₈-MP y también los respectivos binarios con HD (línea clara)

Utilizando el mismo mecanismo que para el análisis de los triglicéridos desarrollado en el Capítulo IV se fijan en el diagrama de la Figura V-29, diferentes isothermas y se construyen los diagramas $T-x$ para determinar el efecto de la temperatura sobre el comportamiento de fases de los pares binarios. Se analizan a temperaturas mayores a 330 K, para evitar la interferencia de fases sólidas.

La Figura V-30 muestra el comportamiento del equilibrio entre fases para a cinco diferentes presiones de interés para el estudio.

Figura V-30:

1. $P < P_{c_{MP}}$, existe equilibrio del tipo LV para cada binario con MP, mientras que el sistema $H_2 + C_3H_8$ se encuentra en estado vapor para todas sus composiciones.
2. $P_{c_{MP}} < P \sim 3 \text{ MPa} < P_{c_{C_3H_8}}$, al incrementar la presión, el MP se encuentra por encima de sus propiedades críticas, de manera que las líneas de equilibrio líquido-vapor de los sistemas con MP ya no intersectan el eje del MP puro. Bajo estas condiciones aparece la región de inmiscibilidad líquido-vapor para el binario $H_2 + C_3H_8$.
3. $P_{c_{C_3H_8}} < P \sim 6 \text{ MPa}$, a presiones mayores a la crítica del C_3H_8 los binarios de éste con H_2 o MP a altas concentraciones de propano se encuentran en estado supercrítico, y comienzan a reducirse las áreas de equilibrio líquido-vapor de los tres sistemas binarios presentes.
4. $P_{c_{C_3H_8}} \ll P \sim 10 \text{ MPa}$, a presiones mucho mayores a la crítica del propano la región de inmiscibilidad para los sistemas binarios que lo involucran se hacen mas chicas en rango de composiciones y también disminuye el máximo de presión alcanzado por el equilibrio bifásico.
5. P del Locus Crítico $< P \sim 14 \text{ MPa}$, cuando las presiones superan el locus crítico de la mezcla $MP + C_3H_8$ desaparece la región LV entre dichos componentes, ya que se encuentran en estado supercrítico totalmente miscibles para todas las temperaturas del análisis. En este punto, sólo persiste la región bifásica del sistema $MP + H_2$ para casi todo el rango de composiciones dada la baja solubilidad del gas en el MP.

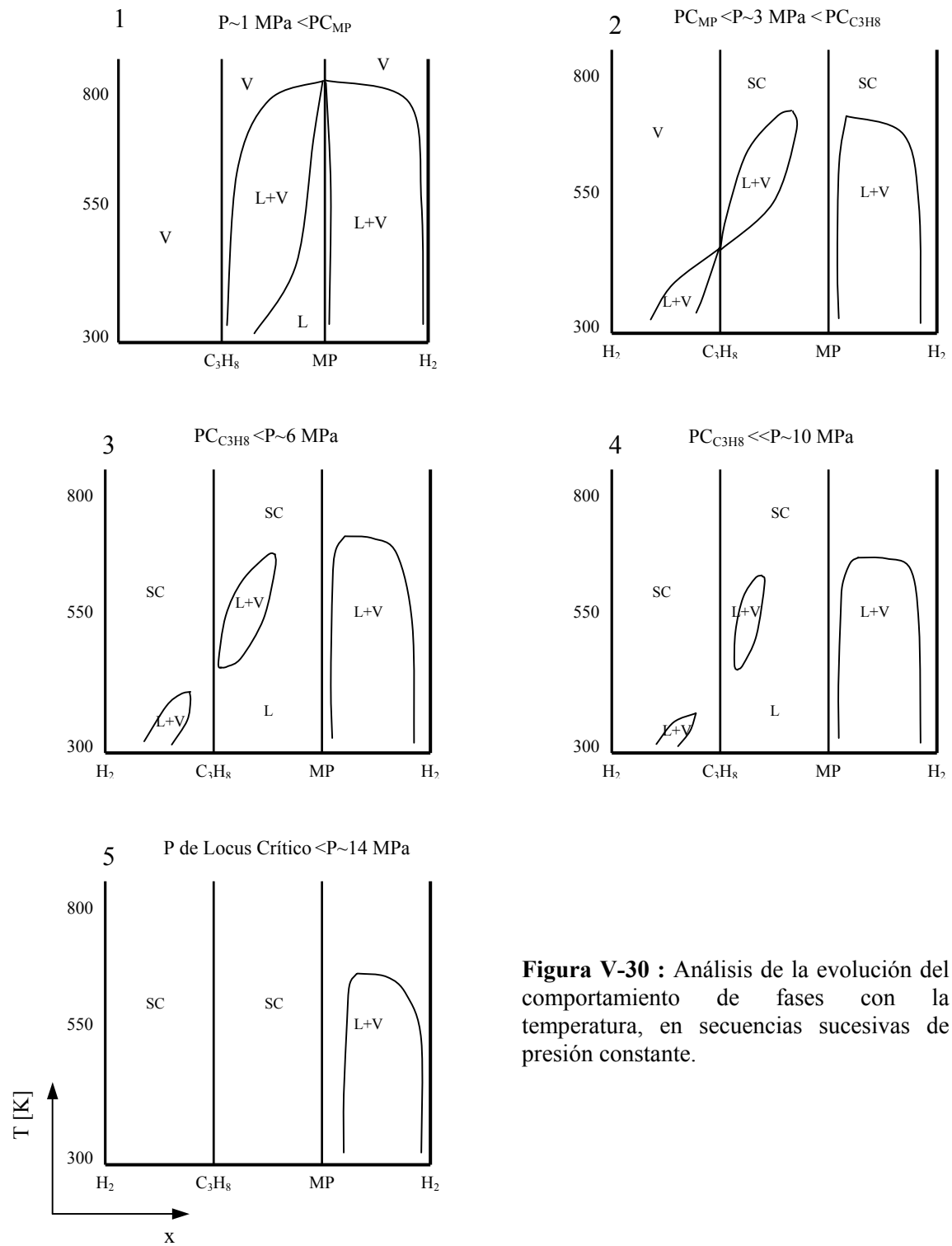


Figura V-30 : Análisis de la evolución del comportamiento de fases con la temperatura, en secuencias sucesivas de presión constante.

El mismo análisis se realiza para varias isoterma observando el comportamiento entre las fases con el aumento de la presión hasta 14 MPa.

Figura V-31:

1. $T=350\text{K} < T_{c_{\text{C}_3\text{H}_8}}$, existe equilibrio del tipo LV para cada binario involucrado en el rango de presiones establecido.
2. $T_{c_{\text{C}_3\text{H}_8}} < T=430\text{K}$, por encima del punto crítico del C_3H_8 la mezcla $\text{H}_2+\text{C}_3\text{H}_8$ es totalmente miscible y se encuentra en estado supercrítico, por otro lado el área de equilibrio líquido-vapor del sistema $\text{C}_3\text{H}_8+\text{MP}$, ya no alcanza el eje del C_3H_8 puro, pero sin embargo comienza a elevar su presión máxima.
3. $T_{c_{\text{C}_3\text{H}_8}} < T=500\text{K}$, a medida que la temperatura aumenta, por encima de la presión crítica del C_3H_8 , la región de inmiscibilidad LV del sistema $\text{MP}+\text{C}_3\text{H}_8$ se extiende a mayores presiones, alcanzando valores mas altos a concentraciones de propano de aproximadamente 90 % molar, donde el efecto de su volatilidad sobre el sistema es máximo.
4. $T=650\text{K} \ll T_{c_{\text{MP}}}$, a mayor temperatura la presión requerida para alcanzar el estado de homogeneidad entre el C_3H_8 y MP comienza a disminuir (ver locus crítico).
5. $T=700\text{K} < T_{c_{\text{MP}}}$, a medida que la temperatura se acerca a la crítica del MP, la zona bifásica LV del sistema $\text{MP}+\text{C}_3\text{H}_8$ se hace más reducida en composición y alcanza presiones menores.
6. $T_{c_{\text{MP}}} < T=800\text{K}$, a temperaturas tan elevadas, superiores a la crítica del metil palmitato, dos de los pares involucrados en el sistema se hacen totalmente miscibles, excepto el que involucra el H_2+MP , como ya se mencionó antes debido al efecto de la baja solubilidad del H_2 .

En cada uno de los análisis (sea P o T constante) se pone de manifiesto la baja concentración de H₂ disuelto en el metil palmitato, en función de la extensión de la región líquido-vapor observada en dicho sistema.

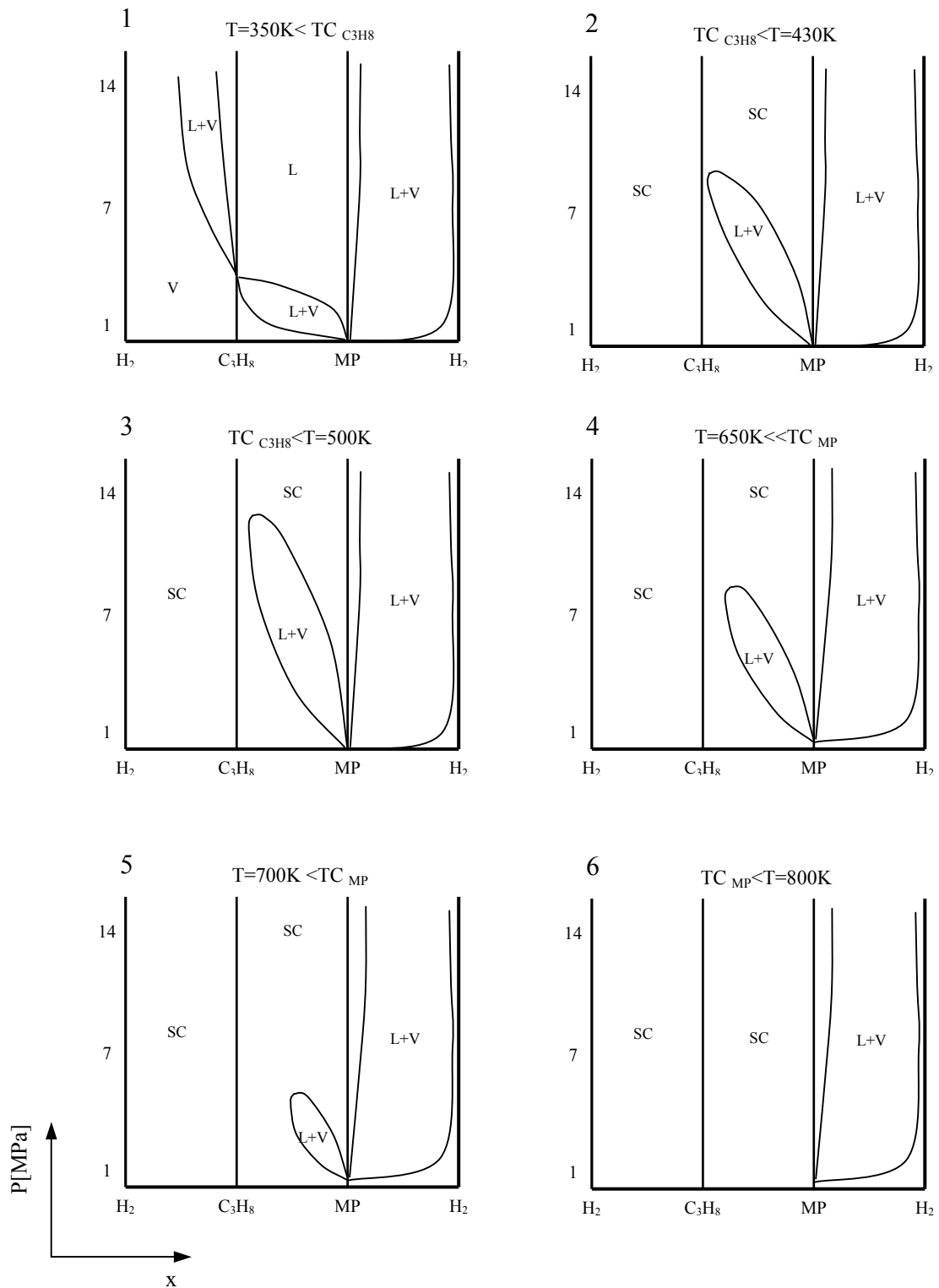


Figura V-31: Análisis de la evolución del comportamiento de fases con la presión, en secuencias sucesivas de temperatura constante.

El análisis para el caso del hexadecanol, considerando el diagrama de la Figura V-25, arrojaría gráficos del mismo tipo, con la única diferencia de que las temperaturas que determinan la extensión del locus crítico del sistema binario C_3H_8+HD y el máximo de presión que éste alcanza son un poco mayores, en función de las propiedades críticas del alcohol (ver línea de puntos en Figura V-29).

Para analizar el comportamiento ternario, se emplea el mismo estudio sistemático que el aplicado en el Capítulo *IV*, pudiendo en base a éste, determinar las condiciones bajo las cuales los distintos tipos de equilibrio entre los componentes ocurren o pueden llegar a producirse. Se utilizan como base, el análisis anteriormente desarrollado y la información experimental con la que se dispone de estos sistemas. El estudio se lleva a cabo en diagramas de Gibbs, fijando presión y temperaturas constantes, como lo establece la regla de las fases para sistemas ternarios, en cada caso en particular.

H₂-MP-C₃H₈

Para el sistema con MP se analizan dos situaciones a distintas presiones y se establece el comportamiento entre fases con el aumento de la presión en ambos casos.

En el primero de ellos se fija $P=8$ MPa y para cada triángulo de Gibbs, se establecen temperaturas en aumento desde valores subcríticos hasta 700 K. Se incluyen en los diagramas algunos datos experimentales obtenidos (con un margen de $\pm 2K$ y $\pm 0.5MPa$ en temperatura y presión respectivamente), que se ajustan a las condiciones estudiadas, para corroborar las estimaciones.

En la Figura V-32, a temperaturas de 340 K, se observa inmiscibilidad del tipo líquido-vapor en los sistemas binarios de C_3H_8 y MP con H_2 , y en este último par prácticamente en

todo el rango de composiciones, mostrando la baja solubilidad del gas en el éster; bajo estas condiciones existe miscibilidad total del MP con propano en fase líquida, el mismo comportamiento se observa en el estudio de los pares binarios de la Figura V-30.

A mayores temperaturas (pero aún por debajo del punto crítico del propano, la zona de inmiscibilidad LV del sistema binario $H_2+C_3H_8$ se reduce en tamaño y se ubica a altas concentraciones de propano. Al aumentar la temperatura por encima del punto crítico del propano, el sistema binario $C_3H_8-H_2$ es totalmente miscible en estado supercrítico. A esta presión y temperatura, por encima de los 400 K aparece la inmiscibilidad LV en el sistema binario C_3H_8-MP (a altas concentraciones de propano) y se hace mayor a medida que aumenta la temperatura, incrementándose la fase vapor; luego dicha región de inmiscibilidad comienza a disminuir y como resultado de ello, el vértice superior del triángulo (que corresponde a la zona de alta concentración de solvente supercrítico) presenta una fase homogénea que se extiende cada vez más. Se alcanza el punto en que MP y C_3H_8 son totalmente miscibles en estado supercrítico y la curva binodal que encierra la región de dos fases comienza a achicarse manteniendo como línea de base la inmiscibilidad $MP+H_2$. En estos diagramas los puntos experimentales representan transiciones del tipo $LV \rightarrow L$ o $LV \rightarrow SC$ (fluido supercrítico).

El análisis realizado para una presión de 12 MPa, manifiesta el mismo comportamiento. Los gráficos obtenidos en este caso se agrupan en la Figura V-33 para temperaturas entre 360 y 700 K. Los puntos experimentales del tipo $LV \rightarrow L$ y $LV \rightarrow V$ corroboran las predicciones obtenidas por el modelo.

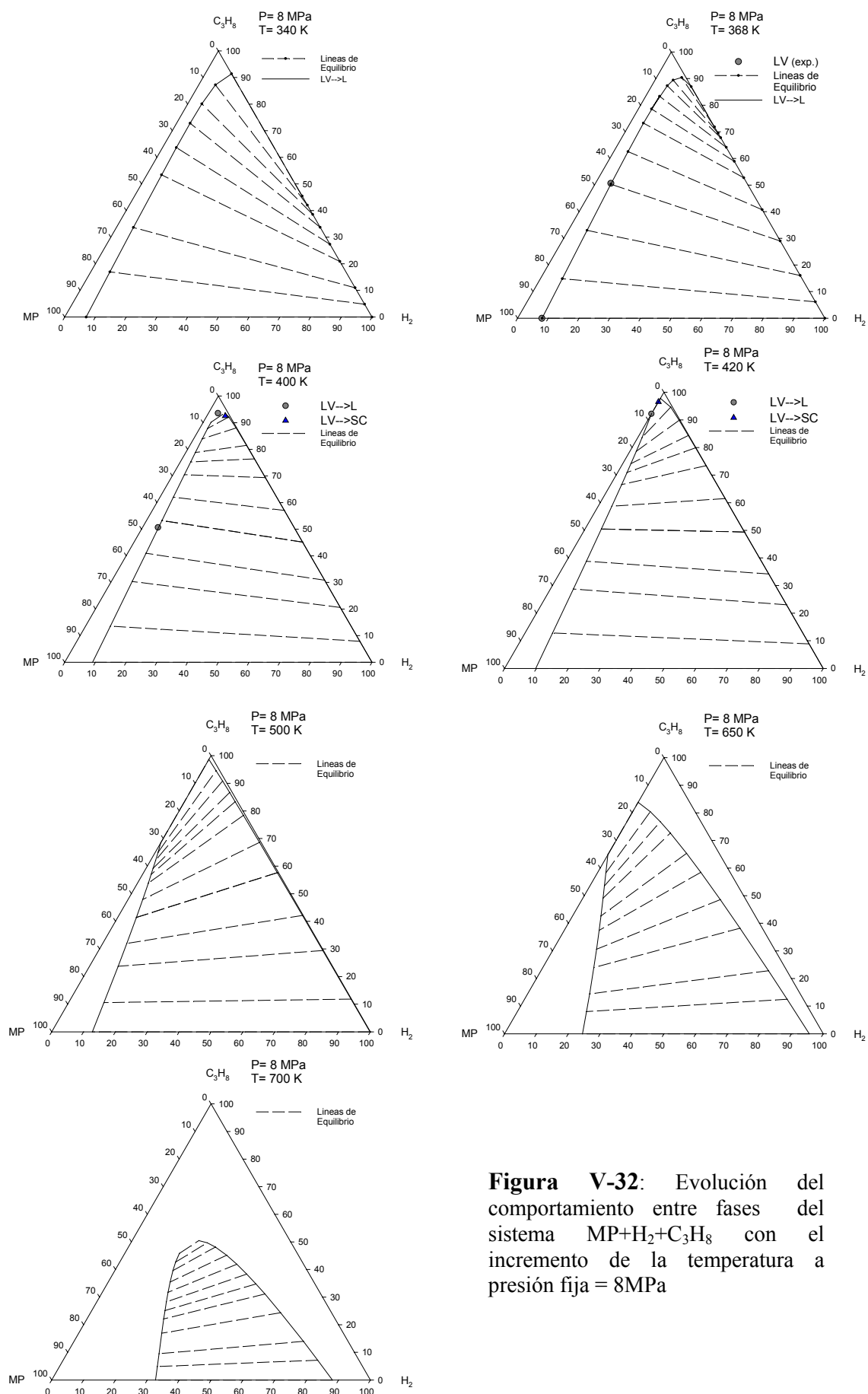


Figura V-32: Evolución del comportamiento entre fases del sistema $MP+H_2+C_3H_8$ con el incremento de la temperatura a presión fija = 8MPa

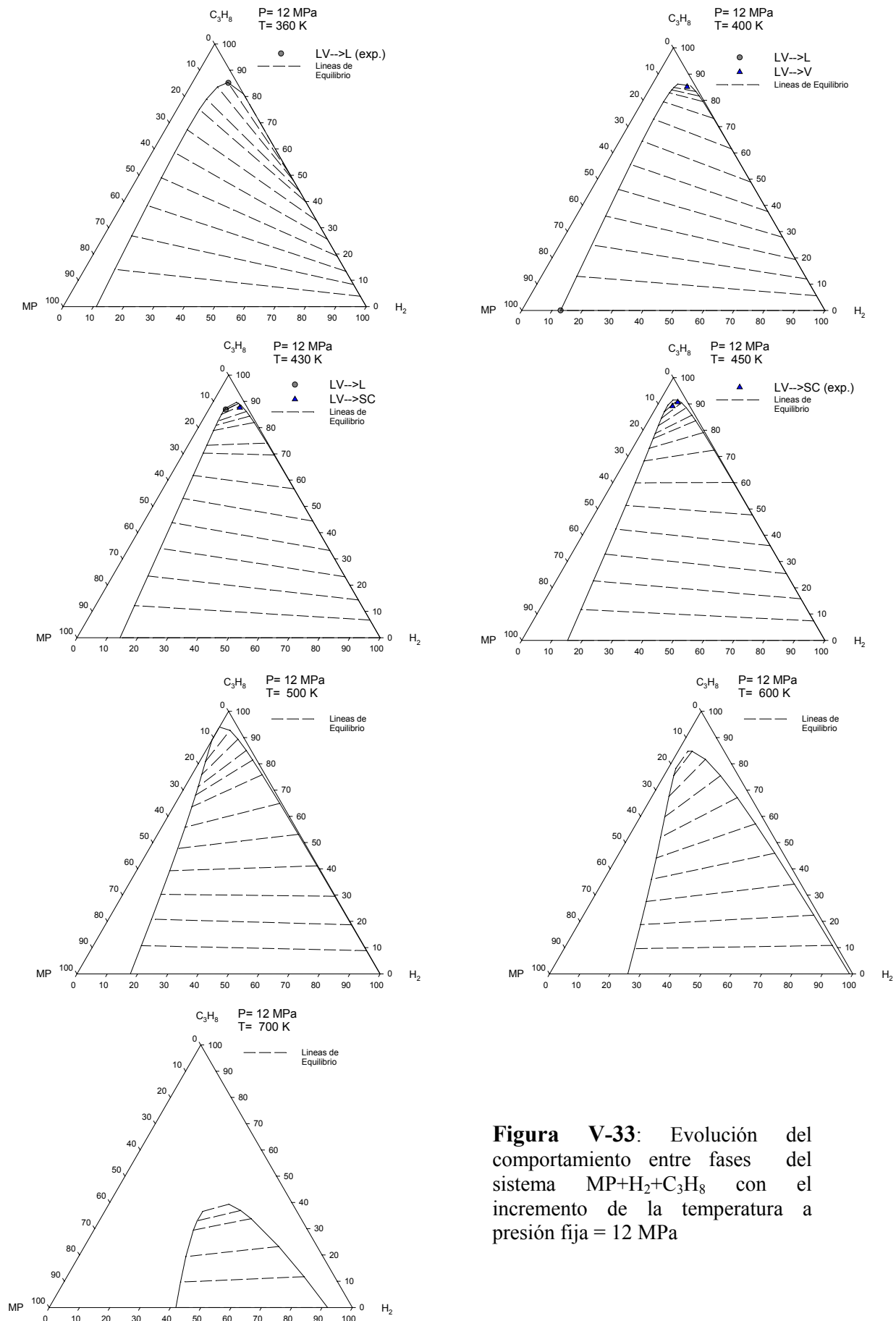


Figura V-33: Evolución del comportamiento entre fases del sistema $MP+H_2+C_3H_8$ con el incremento de la temperatura a presión fija = 12 MPa



Al realizar el mismo análisis para el sistema con HD utilizando como recurso la información de los sistemas binarios representados en la Figura V-29 se debería de esperar “a priori” un comportamiento similar al hallado para el sistema con MP. Sin embargo, realizando el análisis de manera directa se arriba a conclusiones erróneas, ya que ningún diagrama observado hasta el momento, pone de manifiesto la existencia de una región de inmiscibilidad líquido-líquido-vapor entre los componentes involucrados ($H_2+C_3H_8+HD$), región que fue hallada experimentalmente.

Para este sistema se fijaron dos temperaturas diferentes (371 y 410 K) y para cada una de ellas, se generaron utilizando el modelo termodinámico GCA-EoS [44] los diagramas de fases a presiones fijas y en aumento progresivo, a fines de observar el efecto de la presión sobre el equilibrio entre fases cuando la temperatura se mantiene constante.

La Figura V-34 muestra los diagramas realizados para la temperatura de 371 K y presiones en aumento desde 4 a 13 MPa. A la presión de 7.3 MPa, el modelo predice la existencia de la región de tres fases LLV a altas concentraciones de propano, mientras que experimentalmente el equilibrio observado fue del tipo líquido-vapor, pero hay que destacar que no se dispone de información en todo el rango de composiciones, con lo cual, es posible que a mayores concentraciones de H_2 en la mezcla y bajo esas condiciones, la región de tres fases aparezca. Para presiones de 12 y 13 MPa, se cuenta con información experimental que comprueba las predicciones del modelo; puntos de equilibrio del tipo $LLV \rightarrow LV$ y $LL \rightarrow L$ son incorporados a los gráficos, para dichos casos poniendo de manifiesto la exactitud y confiabilidad de tales predicciones.

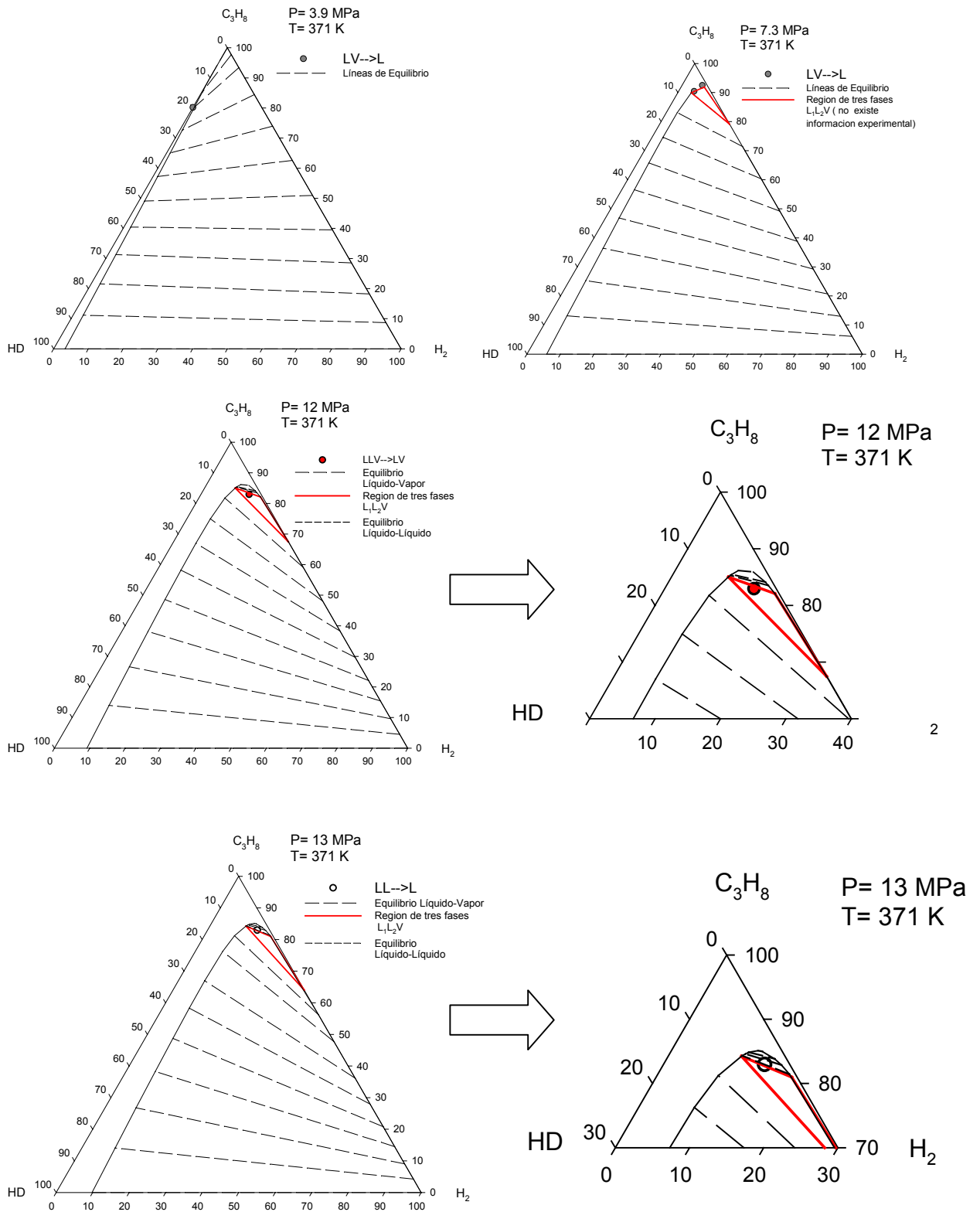


Figura V-34: Evolución del comportamiento entre fases del sistema HD+H₂+C₃H₈ con el incremento de la presión a temperatura fija de 371 K. Zona de inmiscibilidad LLV.

A mayores temperaturas, como en la Figura V-35, la región de tres fases no existe, el efecto de la presión sobre el comportamiento entre fases es el de reducir el área definida por la curva binodal que encierra la región de inmiscibilidad del tipo líquido-vapor. A altas presiones y temperaturas, el propano se encuentra en estado supercrítico y el equilibrio suele denominarse como equilibrio líquido-fluido supercrítico.

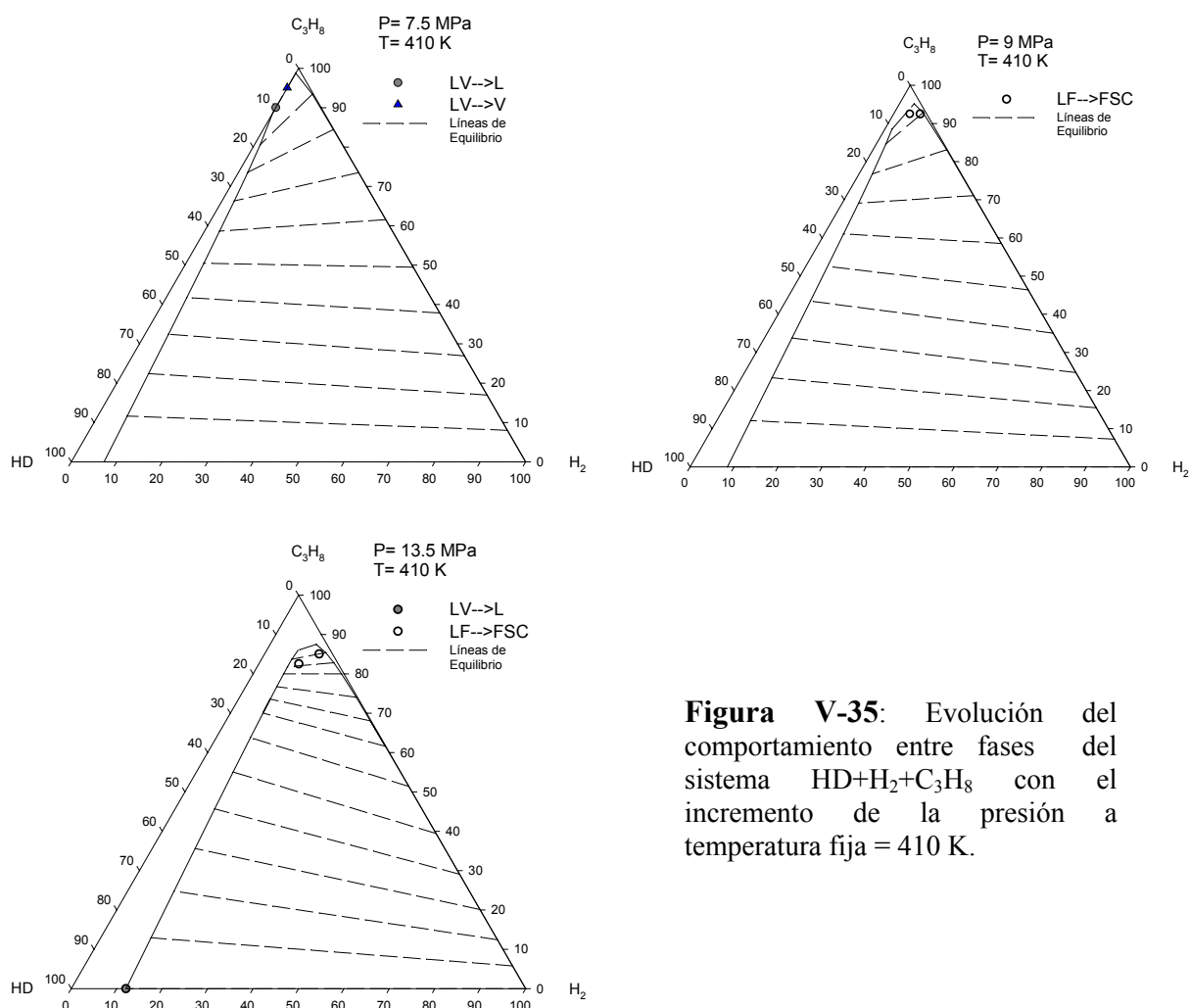


Figura V-35: Evolución del comportamiento entre fases del sistema HD+H₂+C₃H₈ con el incremento de la presión a temperatura fija = 410 K.

Los puntos de equilibrio del sistema ternario HD+H₂+C₃H₈ medidos en este trabajo, evidencian que a altas concentraciones de propano existe una región del tipo líquido-líquido, que ocasiona un incremento en la presión de saturación del sistema. Este fenómeno es de suma importancia para el diseño del proceso, dado que el componente involucrado es el producto de la reacción.

La información experimental juega un rol indispensable en situaciones como la presentada anteriormente, ya que no se arriba a las mismas conclusiones, sólo sobre la base del análisis del comportamiento binario entre todos los pares, en cuyo caso la presencia del equilibrio L_1L_2V en el sistema no sería considerada.

V.6. Conclusiones

La problemática planteada para la reacción de hidrogenólisis es comparable con la encontrada (y ya discutida en el Capítulo IV) en reacciones catalíticas heterogéneas. Sin embargo, para el estudio del equilibrio de fases que presentan los compuestos involucrados en dicha reacción, debe además tenerse en cuenta que el carácter químico de las sustancias que interviene se modifican, lo cual introduce un grado más de complejidad en el estudio.

Los equilibrios binarios tanto del componente reactivo (MP) como del principal producto de reacción (HD) con hidrógeno y propano fueron determinados, mostrando ambos una menor solubilidad en el alcohol. Además se ha observado que el carácter antisolvente del H_2 en sistemas ternarios disminuye la solubilidad del propano tanto en el éster como en el alcohol. Para los sistemas analizados en este trabajo se encontró que el hidrógeno no sólo aumenta la presión de vapor de los mismos, sino que además induce a la inmiscibilidad líquido-líquido-vapor al sistema ternario con propano (solvente supercrítico) y hexadecanol (producto de la reacción). Dicha inmiscibilidad, presente a temperaturas cercanas a la crítica del propano, permanece hasta elevadas presiones.

El incremento de la presión del sistema disminuye la zona de inmiscibilidad parcial (del tipo líquido-vapor o líquido-líquido) presente en los sistemas ternarios $MP+C_3H_8+H_2$ y $HD+C_3H_8+H_2$, mientras que el aumento de la temperatura aumenta dicha inmiscibilidad llegando hasta un máximo (entre los 400 y 500 K), a partir del cual comienza a disminuir.

La concentración de los productos de reacción y del hidrógeno presente en la mezcla, son los factores decisivos al momento de establecer la presión mínima requerida para mantener una fase homogénea dentro del reactor, bajo determinadas condiciones operativas. Es necesario el conocimiento de los límites de dicha región homogénea no sólo antes, sino durante el transcurso de la reacción.

La información proporcionada por los sistemas binarios, sirve de guía para realizar estimaciones de los posibles tipos de equilibrios de fases presentes para los distintos procesos. Sin embargo, dicha información suele no ser suficiente para representar la complejidad que puede manifestarse en los sistemas reales. Es importante desarrollar estudios sistemáticos de los equilibrios de fases de sistemas multicomponentes, teniendo presentes los tipos de equilibrio que pueden ocurrir (incluyendo efectos como condensación retrógrada), para lograr un completo entendimiento de las reacciones en medio supercrítico y poder realizar sobre dicha base, la búsqueda de las condiciones operativas más favorables para llevarlas a cabo.

Referencias

- [1] Peters, R.A., (1996). Natural Alcohol Production and Use. *INFORM*, 7: 502-504
- [2] Tsushima, R. (1997). Surfactants Products from Oleochemicals. *INFORM*, 8: 362-370.
- [3] Andersson M.B.O., King J.W. and Blomberg L.G. (2000) Synthesis of Fatty Alcohol Mixtures from Oleochemicals in Supercritical Fluids. *Green Chemistry*, 2:230-234.
- [4] Richter, J.D., (1968). High-pressure Hydrogenation of Unsaturated Fatty Acids to Unsaturated Fatty Alcohols. *Ph.D. Thesis*. (Delft University of Technology, Delft)
- [5] Mutzall, K.M.K., (1966). High-pressure Hydrogenation of Fatty Acid Esters to Fatty Alcohols, *Ph.D. Thesis* (Delft University of Technology, Delft)
- [6] Noweck, K., and Ridder, H., (1999). Fatty alcohols. *Ullman's Encyclopedia*, Weinheim-Wiley, Vol. 5: 2533
- [7] Kreutzer, U.R., (1984). Manufacture of Fatty Alcohols Based on Natural Fats and Oils. *JAACS*, 61: 343-348
- [8] Weissermel, K. and Arpe, H-J. , (1997). *Industrial Organic Chemistry*. 3rd Ed Weinheim-VCH, 203
- [9] Voeste, T. and Buchold, H., (1984). Production of Fatty Alcohols from Fatty Acids. *JAACS*, 61:350-352.
- [10] Baiker A. (1999), Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* 99: 453-473.
- [11] Brands, D.S., (1998). The Hydrogenolysis of Esters to Alcohols over Copper Containing Catalyst. *Ph.D. Thesis*. (University of Amsterdam, Amsterdam)
- [12] Tacke, T., Wieland, S., PansterP., (1996) Hardening of Fats and Oils in Supercritical CO₂. *High Pressure Chemical Engineering. Process Technology Proceeding*, 12. von Rohr Ph.R., Trepp, Ch., (eds). Elsevier.
- [13] Van den Hark, S., Härröd, M., Möller, P. (1999), Hydrogenation of Fatty Acid Methyl Esters to Fatty Alcohols at Supercritical Conditions. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76: 1363-1370.
- [14] Buchold, H., (1983). Natural Fats and Oils Route to Fatty Alcohols, *Chem. Eng.* 90: 42-43.
- [15] Veldsink, J.W., Bouma, M.J., Schöön, N-H. and Beenackers, A.A.C.M. (1997). Heterogeneous Hydrogenation of Vegetable Oils: A Literature Review. *Catal.Rev-Sci.Eng.* 39: 53-318
- [16] Baiker A. (1999), Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* 99: 453-473.
- [17] Allen, R.R., (1986). Hydrogenation Research. *JAACS*, 63(10): 1328-1332
- [18] Van der Hark S., Härröd M. (2001a). Hydrogenation of Oleochemicals at Supercritical Single-phase Conditions: Influence of Hydrogen and Substrate Concentrations on the Process. *Appl. Catal. A: General*, 210: 207-215
- [19] Van den Hark, S., Härröd, M. (2001b), Fixed-Bed Hydrogenation at Supercritical Conditions to Form Fatty Alcohols: The Dramatic Effects Caused by Phase Transitions in the Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40: 5052-5057
- [20] Macher, M.B., Högberg, J., Möller, P., Härröd, M. (1999), Partial Hydrogenation of Fatty Acid Methyl Esters in Supercritical Propane. *Fett/Lipid* 101: 301-305.

- [21] Härröd, M., Møller, P., (1996) Hydrogenation of Fats and Oils at Supercritical conditions. *High Pressure Chemical Engineering. Process Technology Proceeding*, 12. von Rohr Ph.R., Trepp, Ch., (eds). Elsevier.
- [22] Härröd, M., Macher, M-B., van den Hark, S., Møller, P. (2000), Hydrogenation at supercritical single-phase conditions. *ISSF 2000*. Atlanta (USA)
- [23] Pereda S. Ingeniería del Equilibrio entre Fases: Aplicación a reactores de Hidrogenación Supercrítica. Tesis doctoral. Univ. Nacional del Sur. 2003
- [24] Pereda, S., Rovetto, L.J., Bottini, S.B., Brignole, E.A., (2003) Phase Equilibrium Engineering of Supercritical Reactors. *Proceedings of the 6th International Sym on Supercritical Fluids*, Tomo 1 :587-592 . Versailles-France
- [25] Breman , B.B., Beenackers, A.A.C.M., Rietjens, E,W.J., Stege, R.J.H., (1994) Gas-liquid solubilities of carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, water, 1-alcohols ($1 < n < 6$) and n-paraffins ($2 < n < 6$) in hexadecane, octacosane, 1-hexadecanol, phenanthrene, and tetraethylene glicol at pressures up to 5.5 MPa and temperatures form 293 to 553 K. *J. Chem Eng. Data* 39: 647-666
- [26] Rovetto, L.J., Bottini, S.B., Brignole, E.A, and Peters, C.J., Supercritical hydrogenation processes: Experimental results on the fluid phase behavior of binary and ternary mixtures of hydrogen, propane and tripalmitin, (2003) *Journal of Supercritical Fluids*, 25:165-176
- [27] Yu, Z-R., Singh, B., Rizvi, S.H., Zollweg J.A. (1994) Solubilities of fatty acids , fatty acids methyl esters, triglycerides and fats ans oils in supercritical carbon dioxide. *J. of Supercritical fluids* 7:51-59
- [28] Lira, C.T.,(1996) Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry. King J.W. List, G.R (eds).AOCS Press
- [29] Arai, Y., Sako, T., Takebayashi, Y., (2002) Supercritical Fluids: Molecular Interactions, physical Properties, amd New Applications. Springer.
- [30] Peters, C.J. Multiphase Equilibria in Near Critical Solvents. In *Supercritical Fluids: Fundamental for Application*. Kiran, E., Levet Sengers, J.M.H.,(Eds) Kluwer Academic Publishers (1994).
- [31] Inomata, H., Kondo T., Hirohama, S., Arai, K., (1989) Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acids methyl esters. *Fluid Phase Equilibria* 46: 41-52
- [32] Jan, D-S., Mai, Ch-H., Tsai, F-N., (1994) Solubility of Carbon Dioxide in 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, and 1-octadecanol. *J. Chem. Eng. Data*, 39:384-387.
- [33] Pereda, S., Bottini, S.B., Brignole, E.A., (2002) Phase Equilibrium Engineering of Supercritical Hydrogenation Reactors . *AIChE* 48 :2635-2645
- [34] Von Konynenburg P.H. and Scott, R.L.(1890) Critical phenomena and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Philos. Trans.R.Soc.London Ser. A*, 298: 495-540
- [35] Gregorwicz J., de Loos , Th. W., and de Swaan Arons, J., (1993) Liquid-liquid-vapour phase equilibria in the system methane + ethane + eicosane: retrograde behaviour of the heavy liquid phase *Fluid Phase Equilibria*. 85: 225-238
- [36] Gregorwicz J., de Loos , Th. W., and de Swaan Arons, J., (1993) Liquid-liquid-vapour phase equilibria in the system ethane + propane + eicosane: retrograde behaviour of the heavy liquid phase *Fluid Phase Equilibria*. 84: 225-250
- [37] Peters, C.J., de Loos, Th.W., de Swaan Arons, J., (1991) On the retrograde condensation of one or two liquids *Fluid Phase Equilibria*, 70:185-179

- [38] Luks, K.D, (1986) The occurrence and measurement of multiphase equilibria behavior *Fluid Phase Equilibria*. 29: 209-224
- [39] Luks, K.D, Merrill, R.C., Kohn, J.P. (1983) Partial miscibility behavior in cryogenic natural gas systems *Fluid Phase Equilibria*. 14:193-201
- [40] Fall, D.J., Luks, K.D.(1986) Effect of additive gases on the liquid-liquid-vapor immiscibility of the carbon dioxide + n-nonadecane mixtures. *J. Chem Eng. Data*, 31 (3): 332-336.
- [41] Fangyue Xue, de Loos, T.W., and de Swaan Arons, J., (1992) The influence of nitrogen on fluid phase equilibria in the ethane+n-decylbenzene up to 100 MPa. *Fluid Phase Equilibria* 71 (3): 273-285
- [42] Peters, C.J., Van der Kooij, H.j. De Roo, J.L. de Swaan Arons, J. Gallagher, J.S., Levet Sengers J.M.H. (1989) The search for tricriticality in binary mixtures of near-critical propane and normal paraffins *Fluid Phase Equilibria*. 51: 339-351
- [43] Gross H., Bottini S., Brignole E. (1996) A Group Contribution Equation of State for Associating Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 116: 537-544.
- [44] Rovetto, L.J., Bottini, S.B., Brignole, E.A., (2003) Phase Equilibrium Engineering of Supercritical Reactors. Proceedings of the 6th International Sym on Supercritical Fluids, Tome 2 :825-830 . Versailles-France.

CAPÍTULO VI

VI. CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO FUTURO

2

VI. CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO FUTURO

“There is no point in doing something in a supercritical fluid just because it’s neat.

Using the fluids must have some real advantage” Val Krukonis, 1988.

Las propiedades particulares de los fluidos supercríticos, y su variación frente a pequeños cambios en la presión, proporcionan una poderosa herramienta para llevar a cabo reacciones en medio supercrítico. Dichas reacciones presentan ventajas con innumerables aplicaciones desde el punto de vista técnico; como consecuencia, innovaciones en procesos industriales y nuevos diseños pueden ser desarrollados a través de la manipulación de dichas propiedades.

La utilización de fluidos supercríticos como medio de reacción provee varias oportunidades para mejorar y controlar reacciones catalíticas heterogéneas como la hidrogenación. Dentro de las cuales se incluyen: 1) el control del equilibrio de fases, con la eliminación de la resistencia al transporte de masa en la interfase líquido-vapor, 2) mejorar la velocidad de difusión de los componentes para las reacciones controladas difusionalmente, 3) mejorar de la transferencia de calor, 4) facilitar la separación del producto integrando operaciones del proceso, 5) prolongar la vida útil del catalizador por disolución de los precursores de depósitos, 6) la posibilidad de manipular el poder solvente del fluido mediante cambios en la presión, 7) controlar las variables del proceso de manera independiente bajo régimen homogéneo, 8) incrementar la velocidad de reacción debido al efecto termodinámico de la presión sobre la constante de velocidad, esto sumado a la mejora en las propiedades de transporte del sistema, permitiendo de este modo intensificar el proceso, 9) el control de la

selectividad mediante las interacciones solvente-soluto favoreciendo la calidad del producto y la productividad del proceso.

En el desarrollo de este trabajo ha quedado demostrado que además de las propiedades características de la tecnología supercrítica, es necesario para el diseño y la operación de los procesos, el conocimiento del equilibrio de fases que presentan los sistemas, así como también, para poder hacer uso de las ventajas anteriormente enumeradas.

Para los sistemas de hidrogenación supercrítica analizados, la clave del proceso radica en asegurar, bajo las condiciones operativas, la existencia de una única fase homogénea en donde se encuentren solubilizados los reactivos en las proporciones estequiométricas requeridas.

Se ha establecido que la aplicación de esta innovación tecnológica depende y es fuertemente afectada por el equilibrio de fases que presentan los compuestos involucrados; y aunque la importancia del equilibrio de fases en sistemas a alta presión es generalmente aceptado, la complejidad del equilibrio multifásico suele ser subestimado.

El entendimiento del comportamiento del equilibrio de fases que presentan sistemas con compuestos de elevado peso molecular sometidos a procesos de hidrogenación fue la motivación de este trabajo; siendo su objetivo proporcionar información experimental relativa al equilibrio de fases, evaluando la aplicabilidad de propano (C_3H_8) como solvente supercrítico para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación de substratos pesados, bajo condiciones de homogeneidad. El estudio realizado en esta tesis tuvo como objetivo central explorar los límites de la región homogénea bajo diversos escenarios de equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido y líquido-líquido-vapor.

Se generaron datos de equilibrio referidos a los siguientes procesos:

1. *Hidrogenación de aceites vegetales para la obtención de margarinas.*

Las condiciones de trabajo dependieron de los sistemas involucrados, manteniéndose en rangos de 3-15 MPa de presión, y entre 315-450 K de temperatura. Un total de 20 composiciones distintas fueron medidas (correspondientes al sistema binario tripalmitin-H₂ y diferentes sistemas ternarios con propano), obteniendo un importante volumen de datos de equilibrio con mas de 300 puntos de equilibrio; en base a su interpretación se analizó la evolución de las fases con el cambio de variables y se determinó la presencia de inmiscibilidad líquido-líquido en la región operativa estimada para el proceso. Se desprende de dicho análisis que las condiciones bajo las cuales la reacción es llevada a cabo deben ser cuidadosamente determinadas y los límites de la fase homogénea definidos de manera precisa.

2. *Hidrogenólisis de metil ésteres de ácidos grasos para la obtención de alcoholes grasos de alto peso molecular,* utilizados principalmente como lubricantes y emulsificantes. Un total de 68 composiciones diferentes fueron medidas, en un rango de presión entre 1 y 15 MPa y temperaturas entre los 310 y 450 K, obteniendo mas de 1700 datos de equilibrio, para sistemas con distintas combinaciones entre los componentes involucrados en la reacción (sistemas binarios con H₂, sistemas binarios con propano, sistemas ternarios con metanol y sistemas ternarios tanto del reactivo, como del producto principal de la reacción, con H₂ y propano como solvente supercrítico bajo diferentes criterios).

Ambos procesos presentan la misma problemática y fueron abordados de manera sistemática. Los sistemas investigados exhiben diversos equilibrios de fases en el rango de

condiciones considerado, básicamente como resultado de la gran asimetría de los compuestos involucrados en estos procesos (triglicéridos, ésteres metílicos, alcoholes grasos, hidrógeno y propano).

El comportamiento entre fases a una dada presión y temperatura quedó determinado principalmente por la concentración de H_2 en la mezcla, influyendo directamente en el número y tipo de fases que pueden hacerse presentes y afectando según su concentración, en mayor medida, las presiones requeridas para trabajar en una fase. De acuerdo con los resultados obtenidos, puede establecerse de manera general, que la presión requerida para la transición del sistema a una fase homogénea aumenta notoriamente con la temperatura y concentración de H_2 en el sistema.

El fenómeno de inmiscibilidad L_1L_2 y la región L_1L_2V se encuentran presentes y fueron precisamente determinados para el sistema hexadecanol+hidrógeno+propano, en la zona donde se estudia la posible región operativa bajo régimen homogéneo, exhibiendo el fenómeno de condensación retrógrada de la fase líquida liviana.

Se realizó un análisis gráfico evolutivo para los casos en estudio y se establecieron los lineamientos generales del modo en el cual, los distintos equilibrios de fases pueden manifestarse. Los equilibrios estudiados muestran que, suponer que el equilibrio de fases de mezclas multicomponentes es similar al de mezclas binarias, puede conducir a errores, y se enfatiza en la importancia de investigaciones experimentales sistemáticas para determinar el comportamiento multifásico de diferentes sistemas.

Los datos obtenidos expanden la base de datos disponibles en la actualidad, aportando información sobre nuevos sistemas. Dichos datos soportan el desarrollo y correlación de

modelos termodinámicos utilizados para diseñar y establecer las condiciones operativas óptimas de procesos de hidrogenación supercrítica.

Esta tecnología puede ser aplicada a un amplio rango de sistemas substrato/solvete supercrítico/hidrógeno a diferentes presiones y temperaturas; los casos analizados en este estudio son el punto de partida para el diseño y la optimización de diversos procesos que permitan alcanzar la calidad del producto deseada a menores costos.

Mientras más se desarrolle la ingeniería del equilibrio entre fases, más se incrementará el número de procesos que exploten las cualidades de los fluidos supercríticos.

El análisis del equilibrio de fases que presentan los sistemas sometidos hidrogenación supercrítica, es sólo el punto de partida del desarrollo de esta nueva tecnología. El problema elemental planteado para la hidrogenación de aceites vegetales y ésteres metílicos de ácidos grasos, y los conceptos aquí estudiados pueden extrapolarse a los más variados sistemas y aplicarse a diferentes procesos catalíticos del tipo heterogéneo.

Existe muy poca información acerca del equilibrio de fases que ocurre dentro del reactor, y la mayoría de los trabajos realizados establecen las condiciones operativas del proceso, según la productividad y selectividad obtenida, sin llegar a optimizar las variables del mismo por carecer de información referida a los límites de la región homogénea. Por otro lado, y a pesar de los fundamentos que avalan el sorprendente incremento en las velocidades de reacción obtenidas bajo condiciones supercríticas, muy pocas publicaciones expresan cuantitativamente dicho incremento.

Con la información obtenida hasta el momento y la utilización de un modelo termodinámico efectivo será posible determinar con precisión los límites de homogeneidad

del proceso, acotando el rango operativo a las condiciones más favorables desde el punto de vista económico (presión, temperatura, alimentación al reactor, etc).

Para poder avanzar en el estudio de las reacciones en medio supercrítico se propone el diseño de un reactor de alta presión, donde se podrán llevar a cabo las reacciones químicas planteadas, permitiendo comparar los resultados obtenidos con aquellos expuestos por otros grupos de investigación, aportando nueva información relativa a la utilización de los fluidos supercríticos como medio de reacción. Si se cuenta con un reactor supercrítico versátil, los estudios referidos a hidrogenación supercrítica y los conceptos aplicados pueden ampliarse a diferentes sistemas, evaluando el impacto de las variables del proceso, y analizando su efecto de manera de establecer las condiciones operativas que permitan el mejor desempeño del reactor.

DICTAMEN

ACTA

En la ciudad de Bahía Blanca, a los 26 días del mes de marzo del año 2004 , siendo las once horas, en Dependencias del Departamento de Ingeniería Química, se reúne el jurado designado para dictaminar sobre la defensa oral de la tesis : “Equilibrio entre Fases en Procesos de Hidrogenación en medios Supercríticos” , presentada por la Ingeniera Química Laura J. Rovetto, para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur.

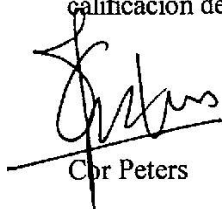
El jurado esta integrado por los Dres .Osmar A. Ferretti , Elio Emilio, Cor Peters y Esteban A. Brignole, estos últimos en carácter de Directores de la Tesis, con voz y sin voto.

Habiendo sido escuchada la exposición requerida por el Art.25 del Reglamento vigente, exposición que ha juicio del jurado fue excelente por su claridad, organización y fundamentación, la tesista en tal sentido presentó con precisión y amplitud los objetivos, la metodología utilizada , los principales resultados alcanzados y las conclusiones fundamentales del trabajo.

Finalizada la exposición oral la expositora, respondió satisfactoriamente las preguntas formuladas por los miembros del jurado, demostrando un claro dominio de todos los aspectos del trabajo.

La tesis representa una muy importante contribución de la hidrogenación supercrítica de compuestos naturales de elevado peso molecular y un aporte experimental muy significativo para el desarrollo de modelos termodinámicos del equilibrio entre fases.

En mérito a la contribución original, la tesis elaborada y la exposición realizada , el jurado aprueba la defensa oral de la tesis doctoral de la Ing.Laura Rovetto, con una calificación de Sobresaliente (10).-



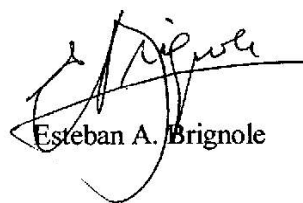
Cor Peters



Elio Gonzo



Osmar Ferretti



Esteban A. Brignole

APÉNDICE I

<i>A.I-1</i>	<i>Tabla: H_2+PPP</i>	<i>A.I - 2</i>
<i>A.I-2</i>	<i>Tabla: $PPP+H_2+C_3H_8$:Efecto de la adición de hidrógeno</i>	<i>A.I - 3</i>
<i>A.I-3</i>	<i>Tabla: $PPP+H_2+C_3H_8$: Efecto de la adición de propano</i>	<i>A.I - 4</i>
<i>A.I-4</i>	<i>Tabla: $PPP+H_2+C_3H_8$: Equilibrio L_1L_2</i>	<i>A.I - 5</i>

A.I-1 Tabla: H₂+PPP

Datos de equilibrio líquido-vapor del sistema binario tripalmitin (1) + hidrógeno (2).
Composiciones dadas en fracción molar de H₂ (x₂).

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₂ = 0.1090		x ₂ = 0.1526		x ₂ = 0.2018	
L+V→L		L+V→L		L+V→L	
450.33	3.682	450.30	5.460	450.32	7.605
445.38	3.727	445.41	5.545	445.35	7.730
440.40	3.782	440.43	5.625	440.36	7.860
435.44	3.834	435.45	5.715	435.43	8.000
430.50	3.903	430.52	5.815	430.39	8.145
425.52	3.968	425.56	5.905	425.49	8.286
420.56	4.038	420.57	6.005	420.50	8.445
415.61	4.113	415.64	6.115	415.60	8.586
410.64	4.183	410.67	6.220	410.65	8.741
405.70	4.263	405.70	6.335	405.67	8.906
400.74	4.343	400.75	6.450	400.75	9.086
395.85	4.423	395.81	6.575	395.81	9.256
390.87	4.513	390.87	6.705	390.85	9.426
385.93	4.608	385.91	6.840	385.91	9.621
380.98	4.708	380.99	6.980	380.96	9.811
376.05	4.803	376.04	7.125	376.03	10.026
371.14	4.903	371.13	7.280	371.11	10.236
366.24	5.008	366.21	7.440	366.22	10.440
361.29	5.123	361.24	7.615	361.27	10.710
356.37	5.238	356.25	7.795	356.35	10.960
351.45	5.368	351.40	7.975	351.42	11.225

A.I-2 **Tabla: PPP+H₂+C₃H₈ :Efecto de la adición de hidrógeno**

Datos de equilibrio líquido-vapor del sistema ternario tripalmitin (1) +hidrógeno (2) + propano (3). Relación PPP/C₃H₈ ≈ 0.14. Composiciones dadas en fracción molar.

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₂ =0.0470, x ₃ =0.8322		x ₂ =0.0750, x ₃ =0.8078	
L+V→L		L+V→L	
429.93	13.537	371.06	12.514
420.64	12.727	363.66	12.277
410.36	11.947	361.20	12.172
401.00	11.187	356.32	12.042
391.01	10.437	351.40	11.942
381.00	9.737	346.49	11.867
371.05	9.172	341.62	11.812
361.22	8.727	339.12	11.792
356.31	8.568	336.68	11.792
351.41	8.418	334.20	11.792
346.53	8.268	331.73	11.802
341.55	8.158	326.80	11.823
336.67	8.063	321.87	11.888
331.74	7.998		
326.79	7.967		
321.88	7.942		

A.I-3 *Tabla: PPP+H₂+C₃H₈: Efecto de la adición de propano*

Datos de equilibrio líquido-vapor del sistema ternario tripalmitin (1) +hidrógeno (2) + propano (3). Relación PPP/C₃H₈ ≈ 4. Composiciones dadas en fracción molar.

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₂ =0.1747, x ₃ =0.0887		x ₂ =0.1618, x ₃ =0.1608		x ₂ =0.1394, x ₃ =0.2759		x ₂ =0.0948, x ₃ =0.5103	
L+V→L		L+V→L		L+V→L		L+V→L	
450.10	7.329	450.07	7.516	450.2	7.862	451.73	8.604
440.26	7.554	439.34	7.726	440.01	8.002	441.889	8.579
430.47	7.794	430.23	7.942	430.42	8.152	431.995	8.559
420.60	8.054	420.44	8.207	420.6	8.317	422.067	8.554
410.66	8.334	410.48	8.452	410.64	8.502	412.164	8.574
400.67	8.649	400.50	8.706	400.65	8.722	402.214	8.609
390.89	8.974	390.92	8.986	390.92	8.952	392.308	8.669
380.93	9.329	381.44	9.246	381.04	9.212	382.4	8.764
371.10	9.761	371.22	9.586	371.28	9.507	372.487	8.858
361.22	10.210	361.39	9.981	361.35	9.837	362.597	9.013
		351.44	10.422	351.66	10.217	352.702	9.213
x ₂ =0.0795, x ₃ =0.5892		x ₂ =0.0620, x ₃ =0.6799		x ₂ =0.0511, x ₃ =0.7275			
L+V→L		L+V→L		L+V→L			
449.85	9.173	449.77	10.075	449.83	10.299		
440.17	9.053	440.16	9.815	440.22	9.904		
430.43	8.943	430.41	9.565	430.37	9.509		
420.51	8.848	420.44	9.315	420.51	9.119		
410.42	8.763	410.57	9.090	410.79	8.764		
400.87	8.713	400.73	8.895	400.76	8.409		
391.18	8.673	390.81	8.720	390.93	8.104		
380.84	8.673	380.9	8.580	380.93	7.814		
371.11	8.703	371.09	8.475	371.14	7.574		
360.21	8.768	361.27	8.416	361.28	7.379		
351.46	8.868	351.46	8.391	351.49	7.239		

A.I-4 **Tabla: PPP+H₂+C₃H₈ : Equilibrio L₁L₂**
 Equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido del sistema ternario tripalmitin (1) +hidrógeno (2) + propano (3). Relación H₂/C₃H₈ ≈ 0.1. Composiciones dadas en fracción molar.

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₁ =0.1029, x ₃ =0.8156		x ₁ =0.0797, x ₃ =0.8371		x ₁ =0.0711, x ₃ =0.8451		x ₁ =0.0651, x ₃ =0.8506	
L ₁ +V→L ₁		L ₁ +V→L ₁		L ₁ L ₂ →L ₁		L ₁ L ₂ →L ₁	
363.80	13.764	361.31	13.578	363.68	14.376	358.97	14.241
361.42	13.670	356.41	13.293	361.22	14.126	356.48	13.921
358.90	13.575	351.48	13.118	358.77	13.826	354.97	13.721
356.34	13.505	346.56	13.008	356.31	13.526	353.87	13.576
353.97	13.440	341.61	12.943	355.04	13.346	352.57	13.406
351.61	13.384	340.13	12.923	353.93	13.231	351.36	13.281
349.03	13.339	339.13	12.913	L ₁ +V→L ₁		350.16	13.101
346.58	13.304	336.68	12.908	352.60	13.176	L ₁ +V→L ₁	
344.13	13.279	334.18	12.903	351.42	13.136	348.87	13.036
341.67	13.259	332.88	12.903	350.12	13.096	347.68	13.001
339.17	13.254	331.71	12.908	348.96	13.066	346.47	12.981
336.74	13.254	329.24	12.923	346.52	13.011	344.24	12.941
334.25	13.259	326.78	12.948	344.07	12.971	341.74	12.911
331.74	13.268	321.86	13.023	341.62	12.941	339.23	12.891
329.26	13.288	319.41	13.068	339.15	12.926	336.83	12.881
326.82	13.318	316.94	13.123	336.69	12.916	334.30	12.881
324.38	13.353			334.23	12.916	331.80	12.891
321.90	13.398			332.94	12.921	329.41	12.911
319.41	13.448			331.75	12.926	326.90	12.936
316.95	13.503			329.29	12.946	321.90	13.021
				326.81	12.965	316.99	13.131
x ₁ =0.0492, x ₃ =0.8648		x ₁ =0.0407, x ₃ =0.8722		x ₁ =0.0352, x ₃ =0.8775		x ₁ =0.0278, x ₃ =0.8841	
L ₁ L ₂ →L ₁		L ₁ L ₂ →L ₁		L ₁ L ₂ →L ₁		L ₁ L ₂ →L ₁	
348.93	14.353	350.49	14.325	357.35	14.531	359.11	14.483
346.50	14.013	348.17	14.005	356.69	14.451	356.54	14.163
343.98	13.663	345.63	13.660	355.26	14.261	355.06	13.963
341.53	13.323	343.14	13.310	354.08	14.111	353.98	13.833
339.88	13.092	340.64	12.955	351.80	13.791	351.48	13.483
339.08	12.978	338.18	12.595	349.26	13.446	348.96	13.143
338.49	12.898	335.67	12.215	346.93	13.116	346.52	12.803
L ₁ +V→L ₁		334.99	12.060	12.060	12.801	344.27	12.483
337.91	12.843	L ₁ +V→L ₁		342.01	12.431	341.73	12.108
336.63	12.843	334.43	12.040	339.63	12.066	339.22	11.738
334.17	12.858	333.18	12.060	337.16	11.711	336.80	11.368
331.70	12.883	331.94	12.090	335.94	11.496	334.29	10.983
329.28	12.918	330.68	12.120	L ₁ +V→L ₁		L ₁ +V→L ₁	
326.79	12.952	328.21	12.175	334.67	11.316	332.43	10.913
324.31	13.002	325.71	12.230	333.62	11.346	333.28	10.883
321.89	13.057	323.22	12.284	332.18	11.376	331.78	10.938
319.38	13.117	320.72	12.349	329.63	11.436	329.49	11.008
316.97	13.187	318.22	12.429	327.19	11.496	326.96	11.088
				323.72	11.587	324.49	11.142
				322.04	11.641	321.98	11.238
				319.53	11.711	316.88	11.392
				317.13	11.802		

APÉNDICE II

<i>A.II-1</i>	<i>Tabla: H₂+MP</i>	A.II - 2
<i>A.II-2</i>	<i>Tabla: H₂+HD</i>	A.II - 3
<i>A.II-3</i>	<i>Tabla: MP+C₃H₈</i>	A.II - 4
<i>A.II-4</i>	<i>Tabla: MP+C₂H₆</i>	A.II - 5
<i>A.II-5</i>	<i>Tabla: HD+C₃H₈</i>	A.II - 7
<i>A.II-6</i>	<i>Tabla: MP+H₂+C₃H₈ :Efecto de la adición de hidrógeno</i>	A.II - 8
<i>A.II-7</i>	<i>Tabla: MP+H₂+C₃H₈ : Efecto de la adición de propano</i>	A.II - 9
<i>A.II-8</i>	<i>Tabla: HD+MP+C₃H₈: Relación MP: HD=1</i>	A.II - 10
<i>A.II-9</i>	<i>Tabla: HD+MP+C₃H₈: Avance de la reacción</i>	A.II - 13
<i>A.II-10</i>	<i>Tabla: HD+MeOH+C₃H₈: Relación HD:MeOH =1</i>	A.II - 14
<i>A.II-11</i>	<i>Tabla: MP+H₂+C₃H₈: Relación H₂:MP=1</i>	A.II - 16
<i>A.II-12</i>	<i>Tabla: MP+H₂+C₃H₈: Relación H₂:MP=4</i>	A.II - 18
<i>A.II-13</i>	<i>Tabla: HD+H₂+C₃H₈: Relación H₂:HD=1</i>	A.II - 20
<i>A.II-14</i>	<i>Tabla: HD+H₂+C₃H₈: Relación H₂:HD=4</i>	A.II - 22
<i>A.II-15</i>	<i>Tabla: HD+H₂+C₃H₈: Equilibrio L₁L₂V</i>	A.II - 24

A.II-1 Tabla: H₂+MP

Datos de equilibrio líquido-vapor del sistema binario metil palmitato (1) + hidrógeno (2).
Composiciones dadas en fracción molar de H₂ (x₂).

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₂ = 0.0495		x ₂ = 0.0794		x ₂ = 0.1028		x ₂ = 0.1284	
L+V→L		L+V→L		L+V→L		L+V→L	
450.26	3.506	449.84	5.830	450.33	7.773	450.08	10.010
445.32	3.576	445.13	5.935	445.40	7.899	444.73	10.190
440.36	3.636	439.91	6.035	440.43	8.044	440.33	10.365
435.44	3.706	435.37	6.155	435.47	8.194	435.29	10.540
430.51	3.781	430.23	6.265	430.54	8.349	430.40	10.740
425.54	3.851	425.37	6.380	425.56	8.514	425.44	10.920
420.61	3.926	420.20	6.515	420.60	8.679	420.45	11.130
413.19	4.041	412.96	6.705	413.19	8.934	412.95	11.456
405.73	4.166	406.05	6.905	405.76	9.229	405.86	11.801
398.31	4.301	398.40	7.130	398.33	9.524	398.24	12.181
390.92	4.441	390.84	7.360	390.88	9.839	390.89	12.581
383.44	4.596	383.44	7.595	383.44	10.164	383.42	12.991
376.06	4.751	376.08	7.850	376.02	10.514	376.12	13.431
368.59	4.911	368.72	8.140	368.69	10.884	368.71	13.916
361.23	5.086	361.36	8.430	361.27	11.274	363.77	14.261

A.II-2 Tabla: H₂+HD

Datos de equilibrio líquido-vapor del sistema binario hexadecanol (1) + hidrógeno (2).
Composiciones dadas en fracción molar de H₂ (x₂).

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₂ = 0.0498		x ₂ = 0.0805		x ₂ = 0.1025		x ₂ = 0.1203	
L+V→L		L+V→L		L+V→L		L+V→L	
450.62	4.164	450.60	7.179	450.57	9.194	450.66	11.044
445.69	4.254	445.67	7.349	445.63	9.399	445.69	11.309
440.69	4.349	440.69	7.514	440.64	9.609	440.67	11.594
435.72	4.459	435.73	7.689	435.70	9.844	435.73	11.874
430.78	4.559	430.77	7.879	430.73	10.074	430.77	12.149
425.83	4.664	425.83	8.089	425.76	10.319	425.81	12.434
420.84	4.774	420.84	8.289	420.80	10.564	420.82	12.744
415.87	4.894	415.87	8.484	415.82	10.839	415.89	13.064
410.90	5.009	410.92	8.699	410.87	11.099	410.90	13.419
405.96	5.134	405.94	8.914	405.91	11.379	405.96	13.764
400.98	5.264	400.99	9.139	400.98	11.672	400.99	14.169
396.04	5.394	396.06	9.374	396.04	11.977		
391.08	5.534	391.06	9.624	391.12	12.297		
386.15	5.684	386.13	9.874	386.18	12.622		
381.20	5.839	381.18	10.134	381.28	12.967		
376.26	5.989	376.23	10.409	376.36	13.317		
371.33	6.159	371.30	10.694	371.45	13.721		

A.II-3 Tabla: MP+C₃H₈

Datos de equilibrio líquido-vapor del sistema binario metil palmitato (1) + propano (2).
Composiciones dadas en fracción molar de C₃H₈ (x₂).

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₂ = 0.9655		x ₂ = 0.9219		x ₂ = 0.8011	
L+V→V		L+V→L		L+V→L	
450.22	9.541	450.55	9.778	450.63	8.355
447.77	9.436	440.66	9.218	440.68	7.755
445.30	9.321	430.76	8.578	430.76	7.135
442.81	9.201	420.81	7.868	420.83	6.485
440.26	9.076	410.90	7.088	410.92	5.850
437.84	8.946	401.00	6.278	401.03	5.215
435.39	8.811	391.07	5.468	391.12	4.595
432.92	8.671	381.18	4.708	381.24	4.015
430.47	8.526	371.27	4.018	371.42	3.475
425.49	8.221	361.40	3.413	361.50	2.985
420.53	7.891	351.56	2.883	351.66	2.540
415.61	7.546	341.72	2.413	341.80	2.145
410.66	7.186	331.86	2.003	331.92	1.795
408.16	6.996	321.99	1.648	322.03	1.490
405.70	6.811	312.11	1.358	312.17	1.225
403.24	6.621				
403.00	6.601				
402.84	6.586				
L=V					
402.71	6.580				
L+V→L		x ₁ =0.6537			
402.52	6.566	L+V→L			
402.25	6.541	450.46	6.227		
401.72	6.501	440.51	5.827		
400.75	6.426	430.60	5.432		
398.24	6.231	420.69	5.007		
395.80	6.036	410.76	4.592		
393.32	5.841	400.84	4.192		
390.85	5.646	391.01	3.722		
385.88	5.247	381.10	3.367		
380.90	4.862	371.18	3.002		
376.00	4.502	361.33	2.662		
371.11	4.162	351.55	2.342		
366.19	3.837	341.69	2.057		
361.27	3.527	331.83	1.797		
356.36	3.242				
351.46	2.972				
346.53	2.717				
341.59	2.482				
336.65	2.257				
331.72	2.047				
326.79	1.857				
321.87	1.702				

A.II-4 Tabla: MP+C₂H₆

Datos de equilibrio líquido-vapor del sistema binario metil palmitato (1) + etano (2).
Composiciones dadas en fracción molar de C₂H₆ (x₂).

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₂ = 0.9734		x ₂ = 0.9513	
L+V→L		L+V→V	
299.85	4.309	292.64	3.704
300.48	4.369	297.54	4.114
301.07	4.419	300.04	4.344
301.56	4.464	L ₁ +L ₂ →L ₂	
L ₁ +L ₂ →L ₂		300.54	4.389
302.77	4.679	300.99	4.459
303.53	4.834	301.49	4.564
303.68	4.864	301.99	4.664
305.39	5.204	302.55	4.779
307.18	5.554	303.00	4.874
309.56	6.009	303.43	4.959
312.09	6.489	304.00	5.074
314.52	6.934	304.93	5.259
316.94	7.369	306.15	5.499
319.43	7.804	307.42	5.749
321.90	8.229	309.44	6.144
324.40	8.649	309.85	6.224
326.82	9.044	312.30	6.694
329.30	9.439	317.66	7.599
331.77	9.829	322.10	8.469
334.26	10.209	327.04	9.299
336.77	10.574	332.10	10.109
339.18	10.924	336.93	10.859
341.69	11.279	341.82	11.584
344.12	11.590	346.75	12.274
346.61	11.925	351.82	12.944
349.06	12.245	356.50	13.544
351.54	12.555	361.12	14.114
354.02	12.865	L ₁ L ₂ V	
356.48	13.165	300.98	4.399
358.99	13.415	301.48	4.434
361.42	13.665	301.98	4.479
363.9	13.970	302.53	4.534
366.40	14.225	303.00	4.574
L ₁ L ₂ V		303.44	4.619
303.13	4.539	304.00	4.674
		304.93	4.764
		306.41	4.924
		307.42	5.034

A.II-4 Tabla: MP+C₂H₆ (continuación)

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₂ = 0.9219		x ₂ = 0.8527		x ₂ = 0.8004	
L+V→L		L+V→L		L+V→V	
298.28	4.204	292.61	3.593	293.45	3.513
302.55	4.769	297.48	3.988	298.15	3.853
307.30	5.654	302.42	4.433	303.15	4.258
312.17	6.609	307.34	4.928	308.15	4.688
317.12	7.499	312.23	5.498	313.15	5.153
322.04	8.399	317.11	6.178	318.15	5.678
326.98	9.234	321.94	6.928	323.15	6.218
331.92	10.039	322.07	6.993	328.15	6.788
336.85	10.809	326.96	7.738	333.15	7.388
341.77	11.534	331.79	8.488	338.15	8.003
346.67	12.229	336.64	9.213	343.15	8.608
351.58	12.899	341.23	9.878	348.15	9.233
356.49	13.529	346.07	10.593	353.15	9.823
361.44	14.129	351.07	11.248	358.15	10.398
		355.64	11.848	363.15	10.963
		359.74	12.393		

A.II-5 **Tabla: HD+C₃H₈**

Datos de equilibrio líquido-vapor del sistema binario hexadecanol (1) + propano (2).
Composiciones dadas en fracción molar de C₃H₈ (x₂).

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₂ = 0.9507		x ₂ = 0.9002		x ₂ = 0.8017	
L+V→V		L+V→L		L+V→L	
450.51	10.163	450.60	10.192	450.51	9.129
440.63	9.633	440.72	9.612	440.62	8.554
430.70	9.018	430.82	8.957	430.72	7.929
420.82	8.328	420.88	8.227	420.82	7.269
410.85	7.553	410.96	7.432	410.91	6.584
405.94	7.143	401.03	6.577	401.03	5.894
402.99	6.888	391.13	5.692	391.08	5.194
402.67	6.863	381.22	4.857	381.16	4.534
L=V		371.32	4.132	371.26	3.909
402.46	6.843	361.42	3.497	361.40	3.344
L+V→L		351.56	2.947	351.54	2.834
402.18	6.823	341.69	2.462	341.67	2.384
401.97	6.798	331.93	2.042	331.84	1.984
401.49	6.758	322.04	1.672	321.97	1.634
400.99	6.713	312.14	1.357	312.10	1.334
396.03	6.263				
391.06	5.798				
381.14	4.923	x ₂ = 0.6541		x ₂ = 0.4905	
371.27	4.188	L+V→L		L+V→L	
361.36	3.548	450.55	7.077	450.62	4.887
351.53	2.988	440.68	6.682	440.70	4.607
341.67	2.498	430.78	6.257	430.77	4.337
331.84	2.073	420.83	5.807	420.86	4.067
321.96	1.698	410.93	5.357	410.97	3.777
312.12	1.378	401.01	4.897	401.02	3.492
		391.11	4.437	391.14	3.202
		381.19	3.992	381.21	2.907
		371.30	3.557	371.33	2.632
		361.41	3.147	361.43	2.357
		351.58	2.757	351.58	2.097
				341.75	1.857
				331.89	1.632

A.II-6 **Tabla: $MP+H_2+C_3H_8$:Efecto de la adición de hidrógeno**

Datos de equilibrio líquido-vapor del sistema ternario metil palmitato (1) +hidrógeno (2) + propano (3). Composiciones dadas en fracción molar.

T / K	p / MPa	T / K	p / Mpa
$x_2=0.0311, x_3=0.9356$		$x_2=0.0614, x_3=0.9062$	
L+V→V		L+V→V	
450.26	10.586	450.21	11.640
447.82	10.496	447.76	11.560
445.35	10.401	445.27	11.475
442.83	10.291	442.85	11.385
440.37	10.176	440.38	11.290
437.89	10.056	437.92	11.185
435.43	9.937	435.42	11.080
432.94	9.807	432.98	10.970
430.47	9.677	430.50	10.855
428.02	9.537	428.00	10.735
425.54	9.397	425.55	10.610
423.02	9.247	423.09	10.480
420.57	9.097	420.58	10.345
418.10	8.942	418.12	10.210
415.61	8.782	415.68	10.070
413.13	8.617	413.15	9.920
410.63	8.452	410.70	9.780
408.17	8.287	408.22	9.625
405.68	8.117	405.76	9.485
403.89	7.991	404.42	9.400
403.57	7.969	403.30	9.335
L=V		L=V	
403.22	7.95	402.99	9.317
L+V→L		L+V→L	
402.85	7.921	402.77	9.310
402.51	7.899	402.28	9.280
400.73	7.781	400.82	9.200
398.28	7.621	398.34	9.065
395.79	7.466	395.85	8.940
393.35	7.306	393.36	8.820
390.87	7.156	390.92	8.705

A.II-7 **Tabla: $MP+H_2+C_3H_8$: Efecto de la adición de propano**

Datos de equilibrio líquido-vapor del sistema ternario metil palmitato (1) +hidrógeno (2) + propano (3). Composiciones dadas en fracción molar.

T / K	P / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
$x_2 = 0.0734, x_3 = 0.2850$		$x_2 = 0.0506, x_3 = 0.5065$		$x_2 = 0.0230, x_3 = 0.7719$	
L+V→L		L+V→L		L+V→L	
450.25	8.053	450.28	8.654	450.23	9.798
445.34	8.083	445.32	8.589	445.27	9.543
440.38	8.128	440.38	8.524	440.33	9.283
435.44	8.173	435.41	8.454	435.39	9.023
430.51	8.228	430.51	8.389	430.45	8.753
425.52	8.278	425.54	8.329	425.48	8.488
420.59	8.333	420.58	8.260	420.55	8.213
413.14	8.433	413.15	8.180	413.15	7.808
405.67	8.538	405.72	8.105	405.68	7.403
398.28	8.653	398.31	8.035	398.27	7.013
390.84	8.788	390.86	7.990	390.85	6.633
383.45	8.921	383.45	7.945	383.42	6.273
376.06	9.086	376.05	7.920	376.05	5.943
368.68	9.271	368.65	7.915	368.61	5.638
361.31	9.466	361.27	7.930	361.25	5.358

A.II-8 **Tabla: HD+MP+C₃H₈: Relación MP: HD=1**

Datos de equilibrio líquido-vapor del sistema ternario hexadecanol (1) + metil palmitato (2) +propano (3). Composiciones dadas en fracción molar.

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
$x_1=0.1284, x_3=0.7744$		$x_1=0.1013, x_3=0.8015$		$x_1=0.1019, x_3=0.8193$	
L+V→L		L+V→L		L+V→L	
450.55	8.226	450.55	8.663	450.53	8.922
448.10	8.086	445.58	8.358	448.06	8.772
445.59	7.941	440.65	8.053	445.61	8.622
443.14	7.796	435.67	7.738	443.13	8.467
440.65	7.656	430.75	7.418	440.67	8.312
438.18	7.506	425.82	7.080	438.21	8.152
435.72	7.362	420.82	6.763	435.73	7.997
433.23	7.207	415.87	6.428	433.26	7.827
430.74	7.057	410.93	6.093	430.77	7.662
428.29	6.902	405.98	5.758	428.28	7.492
425.79	6.747	401.01	5.423	425.80	7.322
423.31	6.597	396.06	5.098	423.32	7.152
420.84	6.437	391.07	4.778	420.85	6.977
418.36	6.282	386.13	4.468	418.35	6.802
415.87	6.122	381.17	4.168	415.88	6.628
413.37	5.967	376.22	3.878	413.41	6.453
410.92	5.807	371.28	3.598	410.90	6.273
405.95	5.492	361.41	3.083	405.95	5.923
401.02	5.182	351.56	2.618	401.01	5.573
396.05	4.877	341.68	2.203	396.05	5.228
391.06	4.572			391.09	4.894
386.12	4.282			386.15	4.564
381.17	4.002			381.22	4.254
376.25	3.727			376.28	3.949
371.31	3.462			371.34	3.664
366.36	3.212			366.41	3.389
361.40	2.967			361.48	3.124
$x_1=0.0729, x_3=0.8730$		$x_1=0.0493, x_3=0.9035$		$x_1=0.0492, x_3=0.9136$	
L+V→L		L+V→L		L+V→L	
450.55	9.688	450.58	9.929	450.49	9.924
448.10	9.543	445.64	9.644	448.03	9.789
445.63	9.398	440.70	9.339	445.58	9.649
443.17	9.233	435.71	9.014	443.12	9.499
440.66	9.073	430.75	8.669	440.65	9.349
438.19	8.903	425.80	8.304	438.15	9.189
435.71	8.733	420.85	7.924	435.67	9.029
433.22	8.563	415.89	7.534	433.19	8.864
430.78	8.384	410.94	7.129	430.74	8.694
428.27	8.199	405.95	6.709	428.26	8.514

A.II-8 Tabla: MP+HD+C₃H₈:Relación MP: HD =1 (continuación 1)

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
$x_1=0.0729, x_3=0.8730$		$x_1=0.0493, x_3=0.9035$		$x_1=0.0492, x_3=0.9136$	
L+V→L		L+V→L		L+V→L	
425.82	8.019	401.00	6.294	425.77	8.334
423.33	7.829	396.08	5.879	423.26	8.144
420.83	7.639	391.10	5.474	420.82	7.954
418.37	7.444	386.17	5.079	418.34	7.764
415.86	7.249	381.21	4.709	415.85	7.564
413.37	7.054	376.26	4.354	413.36	7.359
410.91	6.859	371.32	4.019	410.91	7.154
405.94	6.459	361.40	3.414	405.91	6.734
400.94	6.049	351.56	2.879	400.93	6.304
396.05	5.659	341.74	2.414	395.99	5.884
391.05	5.274			391.07	5.469
386.10	4.898			386.14	5.069
381.35	4.541			381.20	4.689
376.25	4.206			376.26	4.334
371.32	3.891			371.30	3.994
366.38	3.586			366.34	3.679
361.44	3.306			361.39	3.379
$x_1=0.0256, x_3=0.9503$		$x_1=0.0250, x_3=0.9563$		$x_1=0.0150, x_3=0.9735$	
L+V→V		L+V→V		L+V→V	
450.54	9.953	450.58	9.881	450.50	9.533
445.58	9.688	448.12	9.756	448.03	9.438
440.61	9.408	445.60	9.626	445.61	9.338
435.68	9.108	443.16	9.496	443.10	9.233
430.71	8.783	440.69	9.356	440.65	9.118
425.75	8.448	438.18	9.211	438.16	9.003
420.75	8.088	435.75	9.066	435.71	8.873
418.34	7.908	433.25	8.911	433.20	8.738
417.84	7.873	430.78	8.751	430.73	8.603
417.54	7.848	428.32	8.586	428.27	8.453
L=V		425.80	8.416	425.79	8.303
417.34	7.833	423.33	8.241	423.30	8.148
L+V→L		420.84	8.066	420.82	7.983
417.03	7.813	418.38	7.886	418.36	7.818
416.85	7.798	415.88	7.696	415.90	7.643
416.53	7.773	413.37	7.506	413.42	7.463
416.33	7.758	412.90	7.466	410.92	7.278
415.83	7.718	412.40	7.426	408.43	7.083
410.87	7.333	411.89	7.396	405.96	6.898
405.92	6.928	411.41	7.351	403.45	6.688
400.99	6.518	410.90	7.311	400.95	6.488
396.02	6.093	410.41	7.276	396.03	6.083
391.07	5.663	409.91	7.231	394.52	5.958
386.12	5.253	409.42	7.196	394.03	5.918
381.18	4.858	409.13	7.171	393.92	5.908

A.II-8 Tabla: MP+HD+C₃H₈:Relación MP: HD =1 (continuación 2)

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₁ =0.0256, x ₃ =0.9503		x ₁ =0.0250, x ₃ =0.9563		x ₁ =0.0150, x ₃ =0.9735	
L+V→L		L=V		L+V→V	
376.21	4.493	409.02	7.161	393.82	5.903
371.26	4.148	L+V→L		L=V	
361.37	3.513	408.94	7.156	393.73	5.893
351.49	2.958	408.74	7.141	L+V→L	
341.62	2.473	408.46	7.116	393.60	5.883
		408.16	7.091	393.53	5.878
		407.95	7.076	393.05	5.838
		406.96	6.996	391.06	5.673
		405.97	6.911	386.10	5.278
		403.47	6.706	381.17	4.893
		401.00	6.491	376.22	4.523
		396.07	6.071	371.26	4.173
		391.11	5.646	366.29	3.843
		386.16	5.231	361.37	3.528
		381.22	4.836		
		376.26	4.466		
		371.31	4.116		
		366.37	3.786		
		361.44	3.476		

A.II-9 **Tabla: HD+MP+C₃H₈: Avance de la reacción**

Datos de equilibrio líquido-vapor del sistema ternario hexadecanol (1) + metil palmitato (2) +propano (3). Composiciones dadas en fracción molar.

T / K	P / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
$x_1 = 0.0499, x_3 = 0.9310$		$x_1 = 0.0387, x_3 = 0.9328$		$x_1 = 0.0243, x_3 = 0.9390$	
HD:MP=2.61		HD:MP=1.36		HD:MP=0.66	
L+V→V		L+V→V		L+V→V	
450.46	10.020	450.60	9.972	450.49	9.867
447.96	9.885	448.11	9.837	448.05	9.737
445.52	9.750	445.60	9.702	445.53	9.602
444.57	9.695	443.13	9.557	443.10	9.462
443.08	9.610	442.15	9.507	440.60	9.317
L=V		L=V		L=V	
442.99	9.605	442.09	9.497	438.15	9.167
L=V→L		L=V		L=V	
442.87	9.600	442.00	9.492	436.65	9.077
442.59	9.580	L=V		436.37	9.057
442.09	9.550	441.91	9.487	436.15	9.042
440.63	9.465	L=V→L		436.03	9.037
438.12	9.310	441.82	9.482	L=V	
435.65	9.155	441.69	9.472	435.95	9.032
433.15	8.995	440.73	9.417	L=V→L	
430.69	8.830	438.22	9.262	435.84	9.027
428.21	8.655	435.76	9.107	435.65	9.012
425.74	8.485	433.24	8.947	433.17	8.857
423.25	8.300	430.81	8.782	430.72	8.692
420.79	8.120	428.31	8.612	428.25	8.527
418.28	7.925	425.84	8.437	425.76	8.357
415.81	7.729	423.35	8.257	423.27	8.177
410.85	7.329	420.87	8.072	420.80	7.997
405.90	6.909	418.38	7.882	418.33	7.812
400.82	6.460	415.91	7.692	415.83	7.622
395.92	6.025	413.42	7.492	410.87	7.227
391.00	5.595	410.94	7.292	405.93	6.822
386.05	5.175	408.47	7.082	400.87	6.386
381.13	4.785	405.99	6.872	395.96	5.966
376.18	4.415	403.50	6.657	391.01	5.546
371.23	4.070	401.02	6.442	386.06	5.141
366.32	3.750	396.00	6.003	381.14	4.756
361.39	3.445	391.07	5.578	376.19	4.391
		386.14	5.168	371.26	4.046
		381.18	4.779	366.33	3.726
		376.27	4.409	361.38	3.426
		371.32	4.064		
		366.38	3.744		
		361.43	3.439		

A.II-10 Tabla: HD+MeOH+C₃H₈: Relación HD:MeOH =1

Datos de equilibrio líquido-vapor del sistema ternario hexadecanol (1) + metanol (2) +propano (3). Composiciones dadas en fracción molar.

T / K	P / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₁ =0.1258, x ₃ =0.7525		x ₁ =0.1000, x ₃ =0.8013		x ₁ =0.0721, x ₃ =0.8586	
L+V→L		L+V→L		L+V→V	
450.63	10.349	450.59	10.615	450.55	10.551
448.20	10.184	448.16	10.470	449.15	10.469
445.71	10.024	445.69	10.315	448.92	10.459
443.23	9.859	443.16	10.155	L=V	
440.72	9.689	440.71	9.995	448.82	10.454
438.26	9.514	438.24	9.820	L+V→L	
435.75	9.334	435.69	9.645	448.74	10.449
433.29	9.154	433.23	9.470	448.67	10.444
430.81	8.969	430.75	9.290	448.54	10.439
428.34	8.779	428.29	9.100	448.45	10.434
425.86	8.584	425.81	8.910	448.16	10.414
423.37	8.389	423.33	8.715	445.73	10.279
420.87	8.189	420.85	8.515	443.21	10.134
418.38	7.984	418.34	8.304	440.73	9.989
415.83	7.784	415.87	8.099	438.28	9.834
413.44	7.574	413.41	7.884	435.82	9.679
410.96	7.364	410.92	7.669	433.27	9.509
406.00	6.939	405.95	7.224	430.85	9.344
401.06	6.504	401.00	6.774	428.35	9.169
396.10	6.074	396.07	6.304	425.85	8.989
391.15	5.644	391.09	5.834	423.38	8.809
361.45	3.460	386.14	5.384	420.89	8.619
366.42	3.770	381.16	4.954	418.43	8.429
371.37	4.105	376.25	4.559	415.94	8.229
376.31	4.455	371.34	4.194	413.39	8.016
381.22	4.830	366.38	3.849	410.91	7.806
386.17	5.230	361.47	3.534	405.98	7.376
		356.54	3.234	401.04	6.926
		351.62	2.954	396.08	6.451
				391.15	5.971
				386.19	5.486
				381.25	5.031
				376.31	4.621
				371.35	4.246
				366.46	3.901
				361.52	3.576

A.II-10 Tabla: HD+MeOH+C₃H₈:Relación HD: MeOH =1 (continuación)

T / K	P / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₁ =0.0485, x ₃ =0.9031		x ₁ =0.0381, x ₃ =0.9245		x ₁ =0.0250, x ₃ =0.9509	
L+V→V		L+V→V		L+V→V	
450.53	10.411	450.62	10.241	450.57	9.898
448.04	10.286	448.06	10.126	448.12	9.813
445.65	10.156	445.60	10.006	445.61	9.708
443.16	10.021	443.15	9.881	443.16	9.603
440.71	9.881	440.68	9.746	440.66	9.488
438.22	9.736	438.24	9.611	438.17	9.373
435.70	9.581	435.72	9.466	435.70	9.248
433.26	9.426	433.22	9.316	433.23	9.118
430.74	9.266	430.73	9.161	430.75	8.978
428.29	9.096	428.26	9.001	428.27	8.838
425.81	8.926	425.81	8.836	425.80	8.683
423.32	8.746	423.31	8.670	423.31	8.528
420.85	8.566	420.80	8.495	420.82	8.368
418.37	8.381	418.32	8.310	418.34	8.198
415.91	8.191	415.86	8.125	415.85	8.023
413.41	7.991	413.36	7.930	413.39	7.848
410.94	7.791	410.88	7.735	410.91	7.663
406.00	7.371	408.38	7.530	405.96	7.278
403.62	7.161	405.89	7.325	401.00	6.868
403.54	7.156	401.01	6.895	396.05	6.433
403.32	7.136	396.05	6.440	391.07	5.972
	L=V	391.09	5.965	386.12	5.501
403.04	7.111	389.61	5.820	384.66	5.356
	L+V→L	389.52	5.810	384.17	5.311
402.83	7.091		L=V		L+V→L
402.62	7.076	389.42	5.805	384.08	5.301
402.49	7.061		L+V→L	383.99	5.296
402.43	7.056	389.33	5.795	383.69	5.266
402.33	7.046	389.12	5.775	381.25	5.061
402.22	7.036	388.63	5.725	376.28	4.671
402.05	7.021	386.16	5.480	371.37	4.306
401.20	6.946	381.22	5.025	366.40	3.956
401.04	6.926	376.29	4.625	361.51	3.641
400.85	6.911	371.35	4.255	356.55	3.341
400.51	6.876	366.42	3.940	351.64	3.056
396.07	6.466	361.49	3.585		
391.06	5.986	356.57	3.285		
386.16	5.491	351.65	3.005		
381.22	5.031				
376.29	4.626				
371.29	4.251				
366.37	3.901				
361.44	3.581				
356.52	3.276				
351.61	2.996				

A.II-11 Tabla: MP+H₂+C₃H₈: Relación H₂:MP=1

Datos de equilibrio líquido-vapor del sistema ternario metil palmitato (1) +hidrógeno (2) +propano (3). Composiciones dadas en fracción molar.

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₁ =0.0745, x ₃ =0.8515		x ₁ =0.0668, x ₃ =0.8696		x ₁ =0.0551, x ₃ =0.8918	
L+V→L		L+V→V		L+V→V	
455.29	13.531	455.29	12.891	450.23	11.987
452.80	13.471	454.33	12.851	447.82	11.897
450.18	13.421	453.80	12.826	445.31	11.797
447.78	13.351			442.87	11.692
445.39	13.281		L=V	440.38	11.587
442.89	13.206	453.52	12.816	437.95	11.482
440.40	13.126			436.90	11.432
437.92	13.046		L+V→L	436.44	11.412
435.47	12.961	453.26	12.811		
433.00	12.871	452.80	12.796		L=V
430.54	12.776	452.28	12.781	436.26	11.402
428.06	12.681	451.85	12.761		
425.57	12.576	450.26	12.726		L+V→L
423.08	12.476	447.83	12.641	435.92	11.387
420.60	12.366	448.05	12.636	435.46	11.367
418.12	12.256	445.29	12.546	432.94	11.252
415.66	12.146	442.88	12.456	430.48	11.137
413.20	12.031	440.43	12.366	427.96	11.012
410.73	11.911	437.94	12.276	425.56	10.897
408.22	11.791	435.47	12.181	423.12	10.772
405.75	11.666	433.01	12.081	420.56	10.642
403.25	11.546	430.50	11.976	415.59	10.382
400.81	11.421	428.04	11.871	410.66	10.117
398.33	11.296	425.59	11.761	405.73	9.837
395.81	11.176	423.08	11.646	400.79	9.547
393.38	11.056	420.60	11.531	395.78	9.257
390.91	10.936	415.66	11.286	390.89	8.977
		410.64	11.031		
		405.72	10.771		
		400.76	10.501		
		395.81	10.236		
		390.87	9.976		

A.II-11 Tabla: MP+H₂+C₃H₈:Relación H₂:MP=1 (continuación)

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
$x_1=0.0471, x_3=0.9084$		$x_1=0.0334, x_3=0.9356$	
L+V→V		L+V→V	
450.26	11.365	450.26	10.586
445.32	11.155	447.82	10.496
440.31	10.930	445.35	10.401
435.41	10.695	442.83	10.291
432.95	10.570	440.37	10.176
430.55	10.445	437.89	10.056
428.01	10.305	435.43	9.937
425.47	10.170	432.94	9.807
424.24	10.100	430.47	9.677
423.03	10.035	428.02	9.537
422.55	10.005	425.54	9.397
422.08	9.975	423.02	9.247
421.56	9.945	420.57	9.097
421.08	9.917	418.10	8.942
420.77	9.897	415.61	8.782
420.57	9.887	413.13	8.617
		410.63	8.452
		408.17	8.287
		405.68	8.117
		403.89	7.991
		403.57	7.969
	L=V		L=V
420.46	9.881	403.22	7.944
			L+V→L
	L+V→L		
420.36	9.874		
420.26	9.869		
420.06	9.860		
419.57	9.830		
419.05	9.805		
418.58	9.775	402.85	7.921
418.10	9.764	402.51	7.899
415.63	9.604	400.73	7.781
413.10	9.459	398.28	7.621
410.65	9.314	395.79	7.466
405.70	9.019	393.35	7.306
400.76	8.719	390.87	7.156
395.81	8.419		
390.87	8.119		

A.II-12 Tabla: $MP+H_2+C_3H_8$: Relación $H_2:MP=4$

Datos de equilibrio líquido-vapor del sistema ternario metil palmitato (1) +hidrógeno (2) +propano (3). Composiciones dadas en fracción molar.

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
$x_1=0.0342, x_3=0.8269$		$x_1=0.0287, x_3=0.8516$		$x_1=0.0247, x_3=0.8760$	
L+V→V		L+V→V		L+V→V	
425.60	14.343	450.60	13.935	450.61	12.669
420.70	14.183	445.69	13.785	445.67	12.564
415.73	14.013	440.73	13.665	440.68	12.439
410.75	13.818	435.74	13.535	435.74	12.294
405.84	13.638	430.72	13.375	430.79	12.124
400.88	13.378	425.82	13.205	425.81	11.969
400.36	13.353	420.85	13.020	420.86	11.750
399.97	13.343	415.91	12.815	415.90	11.525
		410.94	12.600	410.93	11.280
	L=V	405.99	12.380	405.94	11.025
399.45	13.323	401.04	12.160	401.03	10.765
		396.18	11.965	396.06	10.510
	L+V→L	396.08	11.960	393.63	10.385
398.90	13.313			392.59	10.350
395.93	13.288		L=V		
391.00	13.263	396.00	11.960		L=V
386.05	13.243			392.41	10.340
381.07	13.258		L+V→L		
376.19	13.318	395.88	11.955		L+V→L
371.23	13.413	395.62	11.945	392.29	10.340
366.29	13.553	393.63	11.875	392.05	10.335
361.37	13.718	391.14	11.835	391.62	10.315
356.41	13.913	388.65	11.800	386.17	10.180
351.45	14.143	386.19	11.775	381.25	10.130
346.55	14.393	381.24	11.770	376.28	10.120
		376.31	11.800	371.33	10.140
		371.37	11.870	366.39	10.175
		366.42	11.970	361.44	10.235
		361.47	12.100	351.56	10.415
		351.58	12.420	341.74	10.660
		341.78	12.825	331.9	10.980
		331.93	13.320	322.01	11.385
		322.04	13.910		
		317.11	14.245		

A.II-12 Tabla: $MP+H_2+C_3H_8$: Relación $H_2:MP=4$ (continuación)

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₁ =0.0199, x ₃ =0.9006		x ₁ =0.0149, x ₃ =0.9251	
L+V→V		L+V→V	
450.56	11.421	450.61	10.376
445.62	11.286	445.65	10.296
440.66	11.156	440.65	10.151
435.70	11.001	435.67	9.986
430.76	10.826	430.70	9.821
425.79	10.626	425.73	9.631
420.84	10.411	420.82	9.416
415.88	10.171	415.86	9.180
410.91	9.911	410.91	8.920
405.97	9.636	405.50	8.635
400.99	9.341	401.02	8.340
396.05	9.050	396.06	8.030
391.13	8.775	391.13	7.720
389.63	8.700	386.19	7.450
389.46	8.690	386.01	7.440
389.15	8.680		
L=V		L=V	
389.05	8.675	385.87	7.435
L+V→L		L+V→L	
388.93	8.670	385.77	7.430
388.16	8.640	385.68	7.425
386.17	8.580	381.25	7.310
385.19	8.560	376.29	7.235
384.20	8.540	371.36	7.165
383.22	8.520	366.40	7.095
382.22	8.505	361.47	7.040
381.24	8.495	351.64	6.945
380.75	8.490	341.78	6.895
379.75	8.475	331.90	6.910
378.76	8.465	322.03	6.990
376.30	8.450	312.17	7.130
373.83	8.430		
371.33	8.420		
368.90	8.410		
366.40	8.400		
361.44	8.425		
351.61	8.460		
341.78	8.550		
331.88	8.710		
322.00	8.940		
312.15	9.255		

A.II-13 Tabla: HD+H₂+C₃H₈: Relación H₂:HD=1

Datos de equilibrio líquido-vapor del sistema ternario hexadecanol (1) + hidrógeno (2) + propano (3). Composiciones dadas en fracción molar.

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₁ =0.1006, x ₃ =0.8007		x ₁ =0.0881, x ₃ =0.8252		x ₁ =0.0765, x ₃ =0.8504	
L+V→L		L+V→L		L+V→L	
381.21	14.393	420.82	14.384	430.71	13.441
376.27	14.163	415.88	14.194	425.82	13.246
371.36	13.943	410.93	13.994	420.85	13.036
366.41	13.783	405.99	13.779	415.83	12.811
361.46	13.688	401.03	13.549	410.92	12.571
356.54	13.654	396.08	13.309	405.91	12.316
354.06	13.649	391.14	13.054	400.99	12.046
351.62	13.654	386.18	12.794	396.04	11.766
346.69	13.684	381.25	12.509	391.04	11.466
341.77	13.754	376.33	12.229	386.14	11.161
336.82	13.859	371.37	11.994	381.19	10.836
331.88	13.989	366.47	11.839	376.22	10.526
326.94	14.149	361.51	11.734	371.30	10.301
322.00	14.344	351.66	11.650	366.33	10.141
		341.77	11.670	361.42	10.016
		331.88	11.815	351.58	9.866
		322.01	12.070	341.73	9.821
		312.14	12.424	331.86	9.876
				321.99	10.026
				312.13	10.250
x ₁ =0.0620, x ₃ =0.8772		x ₁ =0.0492, x ₃ =0.9043		x ₁ =0.0382, x ₃ =0.9250	
L+V→V		L+V→V		L+V→V	
450.59	13.129	450.57	12.160	450.60	11.448
445.65	12.949	445.61	11.960	448.13	11.368
440.65	12.754	440.64	11.745	445.66	11.263
435.77	12.549	435.70	11.515	443.18	11.153
430.79	12.304	430.71	11.265	440.70	11.053
426.02	12.104	425.79	10.995	438.22	10.938
	L=V	420.80	10.710	435.76	10.818
425.91	12.099	415.83	10.410	433.28	10.688
	L=V→L	410.91	10.095	430.77	10.558
425.81	12.094	405.94	9.765	428.31	10.423
420.86	11.844	400.95	9.415	425.84	10.278
415.89	11.579	399.88	9.340	423.36	10.138
410.93	11.304		L=V	420.85	9.988
405.88	11.014	399.80	9.335	418.38	9.828
401.02	10.719		L=V→L	415.91	9.663
396.02	10.399	399.70	9.325	413.43	9.498
391.12	10.069	399.51	9.310	410.95	9.328

A.II-13 Tabla: HD+H₂+C₃H₈:Relación H₂:HD=1 (continuación)

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
$x_1 = 0.0620, x_3 = 0.8772$		$x_1 = 0.0492, x_3 = 0.9043$		$x_1 = 0.0382, x_3 = 0.9250$	
L=V→L		L=V→L		L+V→V	
386.11	9.719	398.51	9.240	405.98	8.973
381.18	9.364	396.01	9.070	401.05	8.603
376.23	9.064	391.07	8.705	396.08	8.213
371.30	8.854	386.13	8.330	391.13	7.813
366.34	8.679	381.20	7.975	388.16	7.563
361.40	8.494	376.26	7.710	387.77	7.538
351.60	8.344	371.29	7.490	L=V	
341.73	8.234	366.37	7.300	387.65	7.528
331.86	8.209	361.42	7.135	L=V→L	
321.99	8.269	351.57	6.875	387.57	7.523
312.12	8.409	341.73	6.690	387.17	7.488
		331.86	6.585	386.20	7.408
		321.98	6.555	381.23	7.062
		312.13	6.590	376.29	6.797
$x_1 = 0.0287, x_3 = 0.9441$				371.32	6.557
L=V→V				366.40	6.342
450.57	10.697			361.46	6.157
445.58	10.517			356.54	5.987
440.63	10.312			351.64	5.837
435.69	10.087			346.69	5.707
430.72	9.837			341.76	5.592
425.72	9.557			336.80	5.492
420.80	9.262			331.87	5.407
415.81	8.947			326.94	5.346
410.87	8.612			321.98	5.296
405.93	8.250			317.05	5.266
400.99	7.870			312.13	5.251
396.02	7.465			307.21	5.247
391.09	7.050			303.48	5.262
386.10	6.625				
386.06	6.620				
385.96	6.610				
L=V					
385.86	6.600				
L=V→L					
385.75	6.590				
385.15	6.550				
383.70	6.450				
381.17	6.295				
376.23	6.015				
371.27	5.755				
366.33	5.520				
361.40	5.300				
351.55	4.925				
341.72	4.615				
331.87	4.370				
321.99	4.185				
312.12	4.060				
303.03	3.990				

A.II-14 **Tabla: HD+H₂+C₃H₈: Relación H₂:HD=4**

Datos de equilibrio líquido-vapor del sistema ternario hexadecanol (1) + hidrógeno (2) + propano (3). Equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor. Composiciones dadas en fracción molar.

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₁ =0.0340, x ₃ =0.8294		x ₁ =0.0292, x ₃ =0.8504		x ₁ =0.0249, x ₃ =0.8752	
L ₂ +V→V		L ₂ +V→V		L ₂ +V→V	
(or) L ₁ +L ₂ →L ₁		(or) L ₁ +L ₂ →L ₁		(or) L ₁ +L ₂ →L ₁	
400.98	14.300	450.57	14.374	450.58	13.059
396.03	14.110	445.58	14.304	445.63	12.969
391.07	13.905	440.69	14.214	440.65	12.859
386.12	13.690	435.69	14.104	435.72	12.724
381.17	13.470	430.80	13.979	430.74	12.574
*376.24	13.245	425.77	13.829	425.76	12.399
*374.29	13.151	420.85	13.669	420.82	12.204
373.32	13.116	415.90	13.494	415.84	11.994
372.33	13.064	410.93	13.299	410.91	11.779
371.33	13.030	405.96	13.084	405.94	11.529
370.47	12.974	400.98	12.864	400.99	11.264
369.66	12.934	396.09	12.630	396.04	10.979
368.87	12.905	391.12	12.380	391.08	10.679
L+V→L		L+V→L		L+V→L	
368.37	12.914	386.17	12.115	386.15	10.364
367.84	12.944	383.72	11.985	381.17	10.024
366.39	13.025	381.22	11.845	*378.71	9.855
361.45	13.220	378.77	11.705	*378.23	9.804
351.57	13.640	*376.32	11.570	378.03	9.799
341.75	14.195	*375.83	11.545	377.93	9.794
		375.29	11.510	377.86	9.784
		374.94	11.490	377.74	9.775
		374.65	11.470	377.64	9.764
		374.33	11.455	377.53	9.754
		374.15	11.440	L+V→L	
		373.85	11.425	377.45	9.749
		373.56	11.411	377.24	9.759
		373.37	11.396	376.24	9.775
		373.06	11.376	371.27	9.815
		372.98	11.371	366.33	9.865
		L+V→L		361.37	9.898
		372.83	11.376	351.49	10.080
		371.36	11.436	341.69	10.340
		366.44	11.566	331.86	10.640
		361.51	11.696	321.99	11.020
		351.65	12.011	312.13	11.485
		341.76	12.396		
		331.89	12.851		
		322.00	13.411		
		312.13	14.065		

*Rango de transición continua del carácter del equilibrio desde LL→L a LV→L

A.II-14 Tabla: $HD+H_2+C_3H_8$:Relación $H_2:HD=4$ (continuación)

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
$x_1=0.0210, x_3=0.8951$		$x_1=0.0198, x_3=0.9008$		$x_1=0.0148, x_3=0.9251$	
$L_2+V \rightarrow V$		$L_2+V \rightarrow V$		$L_2+V \rightarrow V$	
450.52	12.071	450.56	11.910	450.59	10.621
445.64	11.981	445.66	11.825	445.61	10.546
440.68	11.851	440.64	11.710	440.67	10.441
435.73	11.711	435.70	11.575	435.70	10.294
430.76	11.546	430.73	11.415	430.73	10.149
425.80	11.371	425.78	11.280	425.79	9.969
420.84	11.161	420.80	11.025	420.84	9.764
415.90	10.936	415.87	10.800	415.89	9.534
410.94	10.686	410.92	10.550	410.90	9.279
405.98	10.416	405.98	10.285	405.96	8.999
401.03	10.126	401.01	9.995	401.01	8.694
396.09	9.816	396.05	9.680	396.04	8.369
391.12	9.481	390.89	9.350	391.11	8.014
386.20	9.136	386.17	9.000	386.16	7.634
383.75	8.956	381.20	8.620	383.70	7.439
382.56	8.866	379.71	8.480	383.18	7.399
381.96	8.816	379.66	8.470	382.73	7.354
381.28	8.761		L=V	382.24	7.319
381.26	8.756	379.55	8.470	381.89	7.294
380.57	8.701		L+V→L	381.74	7.289
380.36	8.681	379.45	8.470		L=V
380.27	8.676	379.25	8.465	381.62	7.284
	L=V	378.76	8.465		L+V→L
380.18	8.666	376.25	8.455	381.54	7.279
	L+V→L	371.33	8.440	381.21	7.269
380.08	8.661	366.35	8.435	376.29	7.189
379.96	8.656	361.46	8.435	371.34	7.134
379.90	8.656	351.58	8.475	366.43	7.074
379.68	8.651	341.74	8.570	361.51	7.018
379.28	8.646	331.87	8.720	356.57	6.968
378.80	8.640	321.98	8.945	351.67	6.933
376.30	8.635	312.08	9.245	346.74	6.903
373.84	8.630			341.79	6.888
371.36	8.625			331.90	6.908
368.90	8.625			322.01	6.988
366.43	8.630			312.15	7.133
361.47	8.640				
351.66	8.700				
341.80	8.816				
331.91	8.996				
322.03	9.246				
312.16	9.571				

*Rango de transición continua del carácter del equilibrio desde $LL \rightarrow L$ a $LV \rightarrow L$

A.II-15 **Tabla: HD+H₂+C₃H₈: Equilibrio L₁L₂V**

Región de tres fases del sistema ternario hexadecanol (1) +hidrógeno (2) +propano (3).Composiciones dadas en fracción molar.

T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa
x ₁ =0.0340, x ₃ =0.8294		x ₁ =0.0292, x ₃ =0.8504		x ₁ =0.0249, x ₃ =0.8752	
L ₁ +V→ V+L ₁ +L ₂		L ₁ +V→ V+L ₁ +L ₂		L ₁ +V→ V+L ₁ +L ₂	
368.89	12.825	372.98	11.346	377.53	9.714
369.67	12.544	373.05	11.316	377.65	9.670
370.45	12.264	373.37	11.196	377.74	9.630
371.34	11.970	373.54	11.121	377.85	9.594
*L ₂ =L ₁ +V		373.84	11.015	L ₂ +V→ V+L ₁ +L ₂	
371.93	11.760	374.14	10.910	377.94	9.555
L ₂ +V→ V+L ₁ +L ₂		374.33	10.840	378.04	9.519
372.15	11.695	374.64	10.730	378.09	9.494
372.33	11.624	*L ₂ =L ₁ +V		V+L ₁ +L ₂ → L ₂ +L ₁	
373.31	11.300	374.95	10.620	377.53	9.724
374.10	11.095	L ₂ +V→ V+L ₁ +L ₂		377.65	9.694
374.19	11.120	375.32	10.485	377.74	9.660
V+L ₁ +L ₂ → L ₂ +L ₁		375.52	10.420	377.84	9.619
368.86	12.860	375.62	10.395	V+L ₁ +L ₂ → L ₂ +V	
369.66	12.689	375.83	10.350	377.93	9.579
370.43	12.519	375.91	10.330	378.04	9.534
371.34	12.315	V+L ₁ +L ₂ → L ₂ +L ₁		378.10	9.509
372.32	12.029	372.98	11.366		
373.31	11.675	373.06	11.346		
373.49	11.590	373.37	11.271		
373.61	11.540	373.55	11.226		
V+L ₁ +L ₂ → L ₂ +V		373.83	11.155		
373.70	11.500	374.14	11.070		
373.81	11.455	374.34	11.020		
374.08	11.305	374.63	10.925		
374.19	11.245	374.94	10.830		
		375.29	10.690		
		**V=L ₁ +L ₂			
		375.52	10.595		
		V+L ₁ +L ₂ → L ₂ +V			
		375.63	10.550		
		375.83	10.470		
		375.93	10.410		

* L₂=L₁+V: Lower Critical End Point

** V= L₁+L₂ Upper Critical End Point

APÉNDICE III

GCA-EoS

A.III - 2

GCA-EoS

La posibilidad de caracterizar moléculas complejas y mezclas de compuestos con un número reducido de grupos funcionales, avala la utilización de ecuaciones de estado a contribución grupal para determinar los equilibrios de fases en los sistemas reactivos estudiados en esta tesis.

La ecuación de estado a contribución grupal GC-EoS propuesta por Skjold-Jorgensen [1],[2] a mediados de los 80s, se utiliza para el cálculo de solubilidades de gases en solventes, pero además puede ser aplicada al cálculo de condiciones de equilibrio entre fases fluidas. Gros y col. [3] proponen una extensión de la ecuación, a mezclas con componentes que presentan asociación debido a interacciones atractivas específica (por ejemplo, del tipo puente hidrógeno), generando la ecuación de estado a contribución grupal con asociación GCA-EoS. Esta ecuación es capaz de representar adecuadamente el comportamiento de sistemas altamente asimétricos en tamaño y que contienen compuestos que asocian. El enfoque de contribución de grupal es sumamente ventajoso al momento de calcular las interacciones moleculares [4]

La ecuación GCA-EoS puede derivarse a través de la relación termodinámica:

$$P = - \frac{\partial A}{\partial V_{T,n}} \quad (\text{AIII-1})$$

partiendo de la siguiente expresión para la función energía residual de Helmholtz (A^{res}):

$$A^{res} = A^{fv} + A^{att} + A^{assoc} \quad (\text{AIII-2})$$

que contiene tres contribuciones: repulsiva (A^{fv}), atractiva (A^{att}) y asociativa (A^{assoc}).

La *contribución repulsiva* está representada por la ecuación de Carnahan-Starling, extendida a mezclas de esferas rígidas [5] a través de:

$$(A/RT)^{fv} = 3(\lambda_1\lambda_2/\lambda_3)(Y-1) + (\lambda_2^3/\lambda_3^2)(-Y+Y^2 - \ln Y) + n \ln Y \quad (\text{AIII-3})$$

con:

$$Y = \left(1 - \frac{\pi \cdot \lambda_3}{6V}\right)^{-1} \quad (\text{AIII-4})$$

y

$$\lambda_k = \sum_i^{NC} n_i d_i^k \quad (\text{AIII-5})$$

donde n_i es el número de moles del componente i , NC el número de componentes en la mezcla, n el número total de moles, V el volumen total y d_i el diámetro de esfera-rígida por mol de especie i .

El diámetro de esferas-rígidas tiene dependencia con la temperatura dada por al siguiente expresión:

$$d_i = 1.065655 d_{ci} \{1 - 0.12 \exp[-2T_{ci}/(3T)]\} \quad (\text{AIII-6})$$

donde d_{ci} y T_{ci} corresponden al diámetro crítico de esferas-rígidas, y la temperatura crítica del componente i . El valor de d_{ci} puede ser determinado a partir de las propiedades críticas:

$$d_{ci} = (0.08943RT_{ci}/P_{ci})^{1/3} \quad (\text{AIII-7})$$

o puede ser calculado ajustando datos de presión de vapor de la especie i [1], lo que es equivalente al uso del factor acéntrico en las EoS clásicas.

Para compuestos orgánicos de elevado peso molecular, cuyas propiedades críticas T_c y P_c son desconocidas y no hay disponible datos de presión de vapor, el valor de d_{ci} puede ser

determinado ajustando datos experimentales de coeficientes de actividad a dilución infinita de alcanos en el componente i [6].

La *contribución atractiva* a la energía de Helmholtz residual considera las fuerzas dispersivas entre los grupos funcionales que forman parte de las moléculas presentes en la mezcla. Este término es una versión grupal de una expresión tipo NRTL [7], desarrollada a partir de la función de partición propuesta por van der Waals para cuantificar las interacciones energéticas, y contiene reglas de mezclado dependientes de la densidad:

$$(A / RT)^{att} = - \frac{z}{2} \sum_i^{NC} n_i \sum_j^{NG} v_j^i q_j \sum_k^{NG} (\theta_k g_{kj} \tilde{q} \tau_{kj} / RTV) / \sum_l^{NG} \theta_l \tau_{lj} \quad (\text{AIII-8})$$

con:

$$\tilde{q} = \sum_i^{NC} n_i \sum_j^{NG} v_j^i q_j \quad (\text{AIII-9})$$

$$\theta_j = (q_j / \tilde{q}) \sum_i^{NC} n_i v_j^i \quad (\text{AIII-10})$$

$$\tau_{ij} = \exp(\alpha_{ij} \Delta g_{ij} \tilde{q} / RTV) \quad (\text{AIII-11})$$

$$\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{jj} \quad (\text{AIII-12})$$

donde z es el número de coordinación (fijado en un valor igual a 10), v_j^i el número de grupos de tipo j en la molécula i , q_j representa el número de segmentos de superficie asignados al grupo j , \tilde{q} el número total de segmentos de superficie (área total), θ_k es la fracción superficial del grupo k , g_{ij} el parámetro energético por unidad de superficie que cuantifica las interacciones entre los grupos i y j , y α_{ij} el parámetro de no-azar.

La energía atractiva g_{ij} entre los grupos i y j se calcula a partir de las energías de cada uno de los grupos funcionales g_{ii} y g_{jj} a través de la siguiente regla de combinación:

$$g_{ij} = k_{ij} (g_{ii} g_{jj})^{1/2} \quad (\text{AIII-13})$$

El parámetro de interacción k_{ij} es simétrico ($k_{ij} = k_{ji}$), y ambos parámetros g_{ii} y k_{ij} son dependientes de la temperatura según:

$$g_{jj} = g_{jj}^* \left(1 + g_{jj}' \left(\frac{T}{T_j^*} - 1 \right) + g_{jj}'' \ln \left(\frac{T}{T_j^*} \right) \right) \quad (\text{AIII-14})$$

$$k_{ij} = k_{ij}^* \{ 1 + k_{ij}' \ln [2T / (T_i^* + T_j^*)] \} \quad (\text{AIII-15})$$

T_i^* es una temperatura de referencia arbitraria, para el grupo i ; g_{jj}^* , g_{jj}' y g_{jj}'' son los parámetros de energía del grupo j y k_{ij}^* y k_{ij}' son los parámetros de interacción binaria entre los grupos i y j .

La *contribución asociativa* a la función de Helmholtz también es de carácter grupal [3], y se calcula mediante una expresión basada en la teoría Wertheim's [8],[11], para fluidos que asocian:

$$\frac{A^{assoc}}{RT} = \sum_{i=1}^{NGA} n_i^{assoc} \left[\sum_{k=1}^{M_i} \left(\ln X^{(k,i)} - \frac{X^{(k,i)}}{2} \right) + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (\text{AIII-16})$$

NGA representa el número de grupos que asocian, n_i^{assoc} el número de moles de los grupos asociativos i que asocian, M_i el número sitios de asociación asignados al grupo i y $X^{(k,i)}$ la fracción molar de grupos i no asociados en el sitio k . El número de moles del grupo asociativo i se define mediante:

$$n_i^{assoc} = \sum_{m=1}^{NC} v_m^{i,assoc} n_m \quad (\text{AIII-17})$$

$V_m^{i,assoc}$ representa el número de veces que el grupo asociativo i está presente en la molécula m y n_m es el número total de moles de la especie m ; la sumatoria incluye a todos los componentes NC de la mezcla.

La fracción molar de grupos i no asociados a través del sitio k , está determinada por la siguiente expresión:

$$X^{(k,i)} = \left[1 + \sum_{j=1}^{NGA} \sum_{l=1}^{M_j} \rho_j^{assoc} X^{(l,j)} \Delta^{(k,i,l,j)} \right]^{-1} \quad (AIII-18)$$

De acuerdo con esta expresión, $X^{(k,i)}$ depende de la densidad molar de grupos asociativos j ($\rho_j^{assoc} = n_j^{assoc} / V$) y de la fuerza de asociación $\Delta^{(k,i,l,j)}$ entre el sitio k del grupo i y el sitio l del grupo j :

$$\Delta^{(k,i,l,j)} = \kappa^{(k,i,l,j)} \left[\exp(\varepsilon^{(k,i,l,j)} / kT) - 1 \right] \quad (AIII-19)$$

donde los parámetros de asociación son la energía (ε) y el volumen (κ) de asociación.

En mezclas que contienen alcoholes y/o agua, los efectos de asociación pueden ser computados a través del mismo grupo OH, caracterizado por una energía de asociación $\varepsilon/k = 2700$ K y un volumen de asociación $\kappa = 0.8621$ cm³/mol [12].

La ecuación GCA-EoS es utilizada para las predicciones del equilibrio entre fases de los sistemas de hidrogenación supercrítica considerados en esta tesis. Los resultados de dichas predicciones son corroborados con la información experimental obtenida, mostrando satisfactorios resultados en el rango de presiones y temperaturas empleados.

Referencias

- [1]. Skjold-Jorgensen S., (1984) Gas Solubility Calculations II. Application of a New Group-Contribution Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 16: 317:351
- [2]. Skjold-Jorgensen S., (1988) Group-Contribution Equation of State (GC-EoS): A Predictive Method for Phase Equilibrium Computations over Wide Ranges of Temperature and Pressures up to 30 MPa. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27: 110:118
- [3]. Gros, H.P., Bottini, S.B., Brignole, E.A., (1996) A Group-Contribution Equation of State for Associating Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 116: 537-544
- [4]. Espinosa S., Foco, G., Bermudez, A., Fornari, T., (2000) Revision and Extension of the Group-Contribution Equation of State to New Solvent Groups and Higher Molecular Weight Alkanes, *Fluid Phase Equilibria*, 172:129-143
- [5]. Mansoori, G.A., Leland, T., W., (1972) Statistical Thermodynamics of Mixtures. . *Chem. Soc. Faraday Trans.II* 68:320
- [6]. Bottini, S.B., Fornari, T., Brignole E.A., (1999) Phase Equilibrium Modeling of Triglycerides with Near Critical Solvents, *Fluid Phase Equilibria*, 158-160:211-218
- [7]. Renon, H., Prausnitz, J.M., (1968) Local Composition in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.*, 14:135.
- [8]. Wertheim, M., (1984) Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics, *Journal of Statistical Physics*. 35:19-34
- [9]. Wertheim, M., (1984) Fluids with Highly Directional Attractive Forces. II. Thermodynamics Perturbation Theory and Integral Equations, *Journal of Statistical Physics*. 35:35-47
- [10]. Wertheim, M., (1986) Fluids with Highly Directional Attractive Forces. III. Multiple Atraccion Sites, *Journal of Statistical Physics*. 42:459-476
- [11]. Wertheim, M., (1986) Fluids with Highly Directional Attractive Forces. IV. Equilibrium Polimerization. *Journal of Statistical Physics*. 42:477-492
- [12]. Gros, H.P., Bottini, S.B., Brignole, E.A., (1997) High Pressure Phase Equilibrium Modeling of Mixtures Containing Associating Compounds and Gases. *Fluid Phase Equilibria*, 139:75-87