

PROCESOS CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

INTRODUCCIÓN

El estado supercrítico es conocido desde hace cerca de 200 años. Ya a principios del siglo XIX, Cagniard de la Tourin puso de manifiesto la desaparición de la fase líquida al calentar líquidos en recipientes cerrados; en 1869 Andrews definió con precisión el punto crítico y determinó valores muy aproximados de la temperatura y presión críticas del dióxido de carbono. Varios procesos industriales desarrollados al comienzo del siglo XX, como las síntesis del amoníaco o del metanol o, posteriormente, la polimerización del etileno para obtener polietileno de baja densidad, tienen lugar en condiciones supercríticas para obtener condiciones de reacción más favorables, respecto a la conversión de equilibrio en el primer caso y a la actividad del catalizador en el segundo.

Sin embargo, es a partir de la década de los años 1960 cuando se encuentran nuevas aplicaciones de los fluidos supercríticos, muchas de ellas relacionadas con sus propiedades disolventes, algunas de las cuales alcanzan la escala comercial: Primeramente la extracción o lixiviación con dióxido de carbono supercrítico (CO₂sc); posteriormente el uso de disolventes (dióxido de carbono y agua principalmente) en condiciones supercríticas o en las proximidades del punto crítico como medios de reacción en síntesis orgánica, bien mediante reacciones estequiométricas o en procesos catalíticos, y en la degradación de contaminantes. Sus ventajas en cuanto a las condiciones de reacción y como sustitutivos de otros disolventes orgánicos más tóxicos o peligrosos ha impulsado poderosamente en las dos últimas décadas la investigación sobre los fluidos supercríticos y sobre las reacciones y procesos que se desarrollan en ellos.

PROPIEDADES DE LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Se entiende por fluido supercrítico (FSC) un fluido que se encuentra a temperatura y presión superiores a los valores correspondientes al punto crítico. En la **figura 1** se muestra el diagrama de fases P-T para el dióxido de carbono en el que se señala la zona supercrítica. A temperaturas superiores a la crítica no es posible generar



José Luis Sotelo Sancho

Departamento de Ingeniería Química.
Universidad Complutense
jose.sotelo@quim.ucm.es



Gabriel Ovejero Escudero

una fase líquida condensada por elevación de la presión. Un FSC pasa directamente a líquido si se reduce la temperatura en condiciones isóbaras (trayectoria A), o a gas si se disminuye de forma isoterma la presión (trayectoria B).

En la **Tabla 1** se indican las propiedades críticas, temperatura, presión y densidad para varios disolventes.

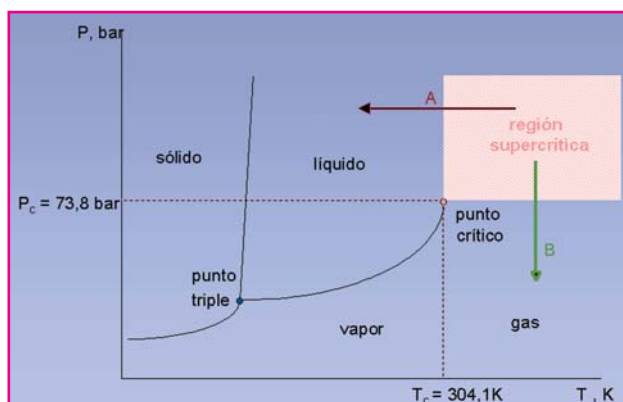


Figura 1. Diagrama P-T para el dióxido de carbono

Tabla 1. Propiedades críticas de algunos disolventes

Disolvente	T _c , °C	P _c , MPa	ρ _c , kg.m ⁻³
Dióxido de carbono	30,9	7,37	468
Hexafluoruro de azufre	45,5	3,77	735
Oxido nitroso	36,4	7,25	452
Trifluorometano	26	4,82	525
Amoníaco	132,3	11,35	235
Xenón	16,5	5,84	1110
Agua	373,9	22,06	322
Metanol	239,4	8,09	272
Etanol	240,7	6,14	276
2-Propanol	235,1	4,76	273
Etano	32,2	4,88	203
Eteno	9,1	5,04	214
Propano	96,6	4,25	217
Tolueno	318,5	318,5	292

Los FSC presentan propiedades que en muchos aspectos son únicas y que difieren considerablemente de las

correspondientes a los estados líquido y gas. Así ocurre con la densidad y las propiedades de transporte, viscosidad, difusividad y conductividad calorífica, como se muestra en la **Tabla 2**, en la que se indican valores típicos de estas propiedades para líquidos y gases en condiciones ambientes y para un FSC en las proximidades del punto crítico.

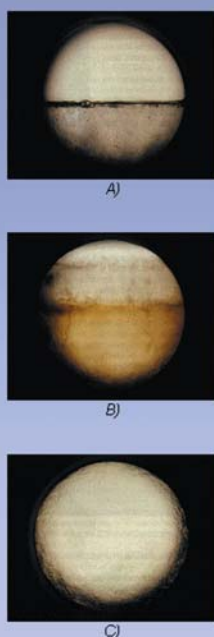
Tabla 2. Propiedades de líquidos, gases y FSC

Propiedad	Líquido	FSC	Gas (P, T amb.)
Densidad, kg.m ⁻³	500-1500	200-500	0,5-2
Viscosidad, mPa.s	0,2-3	0,01-0,03	0,01-0,3
Difusividad, m ² .s ⁻¹	10 ⁹	10 ⁷	10 ⁻⁵
Cond. calorífica, W.m ⁻¹ .K ⁻¹	0,1-0,2	0,05-1	0,01-0,02

Las densidades de los FSC son próximas a las de los líquidos, lo que influye en la solubilidad; por el contrario, las viscosidades son más próximas a las de los gases, lo que facilita su movilidad. Las difusividades en FSC son intermedias entre las de los gases y líquidos, de modo que aquellas reacciones heterogéneas en fase líquida que están limitadas por las etapas de transporte, como las que utilizan catalizadores porosos o enzimas, pueden ver incrementada su velocidad operando en condiciones supercríticas. Por su parte, la conductividad calorífica se aproxima a la de los líquidos, lo que indica mejores propiedades respecto a la conducción del calor.

Finalmente, los FSC tienden a ocupar todo el volumen del recinto y no presentan tensión interfacial, asemejándose así a los gases. En la **Figura 2** se muestran fotografías tomadas en una celda autoclave con ventanas de zafiro donde se muestra la fase líquida en equilibrio con su vapor, con el menisco bien definido a una temperatura relativamente baja (A); al elevar la temperatura y acercarse al punto crítico las densidades de las dos fases se aproximan y el menisco se difumina (B) y finalmente al alcanzar el punto crítico solamente aparece una fase homogénea (C).

Figura 2. Imágenes de una sustancia pura en condiciones subcríticas (líquido-vapor), A; a P y T próximas a la crítica, B, y en el punto crítico, C.



Comportamiento de fases

El conocimiento de las propiedades termodinámicas de los FSC y de su comportamiento en las proximidades del punto crítico es esencial para el diseño apropiado de reacciones y procesos de separación. En el caso de fluidos puros puede identificarse de modo preciso la región supercrítica y conocer sus propiedades. Sin embargo, en muchos casos se manejan sistemas multicomponentes, formados por el disolvente que provoca el estado supercrítico, por otros componentes que se adicionan como cosolventes o antisolventes, por los solutos recuperados en el caso de procesos de extracción, y por los reaccionantes y productos en el caso de sistemas reactivos. En este último caso se añade la variación en la composición que tiene lugar durante el transcurso de la reacción, complicándose considerablemente la identificación de las condiciones supercríticas. No obstante, es frecuente emplear un exceso de disolvente (en muchos casos dióxido de carbono o agua), que contribuirá en gran manera a las propiedades de la disolución.

El punto crítico de una mezcla multicomponente varía con la composición. Como ejemplo, en la **Figura 3** se muestra el diagrama P-T para el sistema dióxido de carbono-benceno, en el que se representan las curvas de equilibrio líquido-vapor para los dos compuestos puros, que finalizan en los respectivos puntos críticos y tres curvas isopletras (de composición constante), cada una de las cuales define una región bifásica L-V y en la que se señala el correspondiente punto crítico (en la figura se resalta, como ejemplo, la correspondiente a la mezcla de 20 % de CO₂ y 80 % de benceno). La línea de trazos enlaza los puntos críticos de las mezclas, que corresponden a presiones superiores a las presiones críticas de los componentes puros.

Los puntos críticos de compuestos puros o de mezclas, y la solubilidad de compuestos inorgánicos u orgánicos en un fluido supercrítico pueden determinarse experimentalmente utilizando autoclaves provistos de ventanas transparentes de zafiro que permiten visualizar el estado de las fases. Por otra parte, la predicción ter-

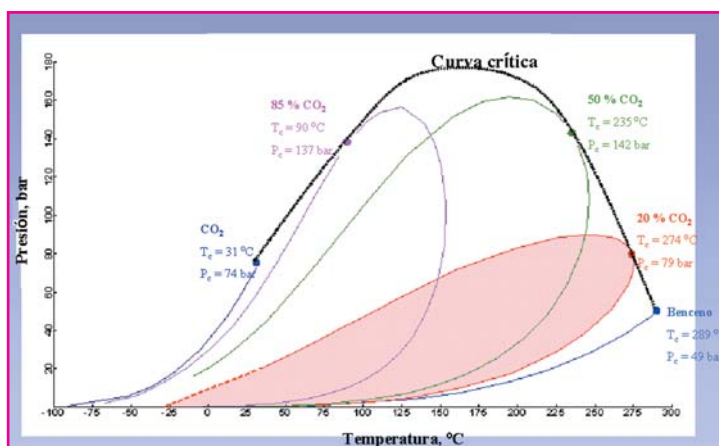


Figura 3. Diagrama P-T para la mezcla dióxido de carbono-benceno.

modinámica de los diagramas de fases en fluidos supercríticos no resulta sencilla y requiere el empleo de ecuaciones de estado como las de Redlich-Kwong o Peng-Robinson, aplicables a mezclas multicomponentes, siempre que se utilicen reglas de mezcla y parámetros de interacción adecuados.

Solubilidad

La solubilidad en FSC es probablemente una de las propiedades más estudiadas debido a su gran incidencia en todos los procesos que se desarrollan en condiciones supercríticas. Se ha estudiado la solubilidad de compuestos puros en FSC, proporcionando información valiosa para predecir el comportamiento de las mezclas resultantes en reacciones y procesos físicos, aún cuando las mezclas reales sean multicomponentes. La solubilidad depende en gran manera de las características del soluto, de la naturaleza del FSC y de las condiciones de operación (temperatura y presión).

La solubilidad de sólidos y líquidos en FSC se incrementa mucho en relación con la correspondiente a gases ideales debido sobre todo al gran aumento de la densidad en las proximidades del punto crítico. Por otra parte, las propiedades polares de soluto y disolvente afectan de forma importante a la solubilidad por la interacción entre disolvente y soluto. Los disolventes empleados en condiciones supercríticas incluyen compuestos apolares (p. ej. hidrocarburos), y compuestos fuertemente polares como el trifluorometano o el agua. El dióxido de carbono es en principio una molécula apolar, pero presenta un momento cuadrupolar, que modifica algo sus propiedades como disolvente. Por su parte, el agua, molécula típicamente polar en condiciones ordinarias (constante dieléctrica, $\epsilon = 80$), y por tanto, con gran capacidad para disolver sustancias iónicas y polares, presenta unas propiedades muy diferentes en condiciones supercríticas: como consecuencia de la rotura de los puentes de hidrógeno, la constante dieléctrica desciende a 5, siendo insolubles las sales iónicas y haciéndose miscible con las sustancias orgánicas y los gases.

Por último, las condiciones de operación, temperatura y presión, afectan considerablemente a la solubilidad en las cercanías del punto crítico, principalmente debido al gran efecto de estas variables sobre la densidad.

EXTRACCIÓN Y LIXIVIACIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

La aplicación de los FSC en operaciones de extracción o lixiviación es consecuencia de los numerosos estudios llevados a cabo sobre la solubilidad de compuestos inorgánicos y orgánicos en gases densos y fluidos supercríticos.

En las décadas de los años 1960 y 1970 se estudió la lixiviación de productos naturales mediante CO_2 sc, aprovechando algunas de sus características, como su

baja temperatura crítica, propiedades disolventes, no ser tóxico, inflamable o corrosivo y fácil eliminación completa de los productos. Se evitaba además el empleo de otros disolventes orgánicos (hidrocarburos o derivados halogenados) con crecientes restricciones en la legislación alimentaria.

En general una instalación de extracción con FSC responde al esquema que se muestra en la **Figura 4**. El sólido a tratar se sitúa en la unidad de extracción, que opera por cargas; El CO_2 se bombea a baja temperatura y justo a la entrada del separador se calienta hasta las condiciones de operación. La mezcla CO_2 - soluto se descomprime a la entrada del separador, del cual se obtiene el producto extraído y el CO_2 que se recicla. Generalmente existe la posibilidad de añadir un modificador al CO_2 , a la entrada del extractor.

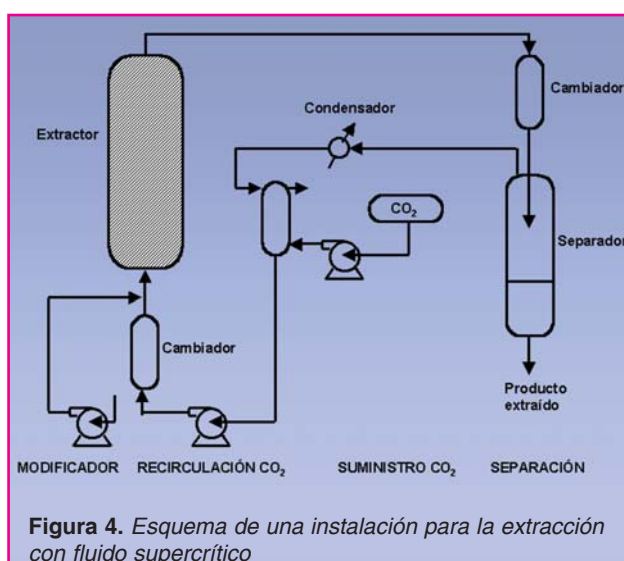


Figura 4. Esquema de una instalación para la extracción con fluido supercrítico

Los primeros procesos comerciales se construyeron para el descafeinado de café, entrando en operación una planta en Bremen (R. F. Alemania) en 1978 con una capacidad de 10000 t/a. Posteriormente se construyeron nuevas plantas de descafeinado con capacidades crecientes (hasta 25000 t/a) operando de un modo cuasicontinuo, con varios extractores en cascada y descarga de sólidos con presión controlada, y se extendió a otros productos como el lúpulo. Actualmente la extracción con FSC se ha ampliado al tratamiento a escala industrial en plantas de pequeña capacidad de otros productos de alto valor añadido de interés en las industrias alimentaria, farmacéutica (muchos de ellos denominados genéricamente *nutracéuticos*) y de química fina, entre los que se pueden mencionar:

- Descafeinado del té
- Recuperación de teobromina de cáscara de cacao
- Extracción de componentes de plantas medicinales o aromáticas (manzanilla, anís, romero)
- Recuperación de ingredientes de alimentos (colorantes, carotenoides, antioxidantes)
- Obtención de aromas o especias (vainilla, pimienta, jengibre, aromas de licores)

- Preparación de alimentos bajos en grasa y colesterol; purificación de lecitina.

La extracción de aceites vegetales de gran producción como soja, oliva, colza o girasol no ha encontrado aún aplicación a escala industrial debido al bajo valor añadido de estos productos, que no es capaz de absorber la fuerte repercusión de la inversión en equipo, a pesar de ser procesos que conducen a productos de alta calidad.

Existen varias aplicaciones potenciales de la extracción con FSC que se están explorando intensamente.

Entre ellas pueden mencionarse:

- Limpieza en seco de textiles y de componentes electrónicos, sustituyendo a disolventes halogenados de mayor impacto medioambiental.

- Extracción fraccionada de mezclas: Los FSC se pueden utilizar para extraer componentes de mezclas líquidas aprovechando la selectividad de los fluidos hacia ciertos componentes de las mismas; así se puede fraccionar polímeros aplicables a lubricantes especiales, aromas de bebidas fermentadas y destiladas, ácidos grasos poliinsaturados o componentes activos presentes en caldos de fermentación.

- Extracción de contaminantes de suelos y otros residuos sólidos: La extracción de contaminantes de suelos se ha estudiado a escala de laboratorio, principalmente con fines analíticos para evaluar el grado de contaminación, aunque también se han efectuado ensayos orientados a la recuperación de suelos y de otros residuos industriales. Así muestras de suelos conteniendo hidrocarburos poliaromáticos (PAH) y policlorobifenilos (PCB) se han regenerado por tratamiento con CO_2sc a 14 MPa y 40°C.

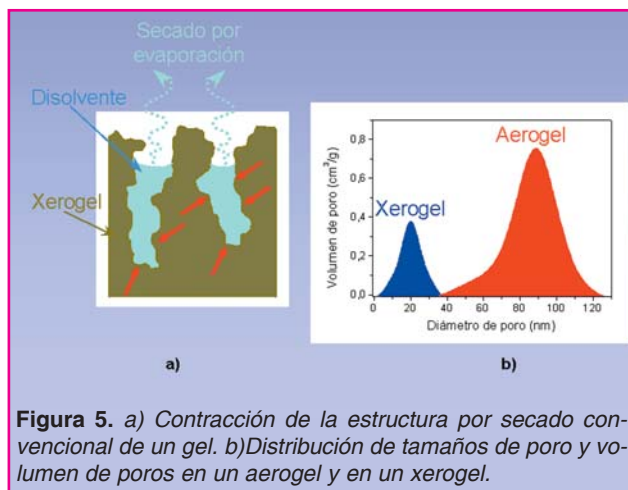
SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE MATERIALES

Los FSC permiten la preparación de materiales sólidos con propiedades controladas, entre las que pueden destacarse la obtención de aerogeles y la síntesis de partículas ultrafinas.

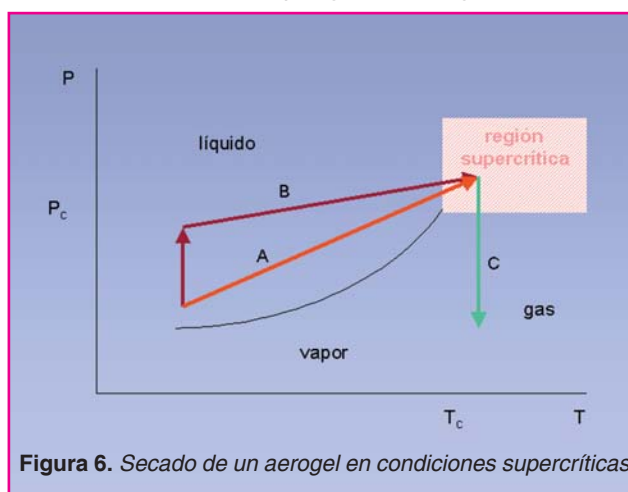
Obtención de aerogeles por secado supercrítico

Los aerogeles son materiales sólidos que se obtienen a partir de geles húmedos mediante un secado en condiciones especiales que permite conservar la estructura del gel original. Si el gel se seca de forma convencional por evaporación del disolvente, las fuerzas capilares originan una fuerte contracción de la estructura (**Figura 5 a**) que conduce a un xerogel con poros de pequeño diámetro y reducido volumen de poros. La utilización de condiciones supercríticas elimina la interfase líquido vapor y por tanto las fuerzas de capilaridad, permitiendo conservar en gran manera la estructura inicial y

obtener un aerogel de elevada porosidad y poros de mayor tamaño relativo. En la **Figura 5 b**) se muestran las curvas de distribución de tamaños de poro para un aerogel y un xerogel, apreciándose el mayor tamaño de poros y también el mayor volumen (área bajo la curva) para el primero de ellos.



Para llevar a cabo el secado en condiciones supercríticas el gel húmedo se cubre de disolvente y se dispone en un autoclave, elevando la temperatura lentamente (con el consiguiente aumento de la presión) hasta superar el punto crítico. En el diagrama de fases representado en la **Figura 6** este proceso se muestra mediante la etapa A. Para evitar la vaporización del disolvente, el sistema puede presurizarse previamente con un gas inerte (etapa B). Una vez alcanzado el estado supercrítico, el sistema se despresuriza de forma isoterma, evacuando el fluido y dando lugar al aerogel (etapa C). Como disolventes pueden utilizarse agua o alcoholes, habituales en la preparación de aerogeles por el método sol-gel, o bien dióxido de carbono. En el primer caso, la temperatura crítica es elevada (> 200°C, **tabla 1**), por lo que el secado se denomina "en caliente". Este tipo de secado tiene el inconveniente de la inflamabilidad de los alcoholes, que genera riesgos en caso de



accidentes, y la posibilidad de reordenación de la red del gel debido a la temperatura elevada. Resulta así más aconsejable el secado "en frío", utilizando dióxido de carbono, que reduce la posibilidad de modificaciones

estructurales, aunque es preciso sustituir el disolvente utilizado durante la síntesis del gel por el dióxido de carbono en una etapa previa adicional. Por esta vía se obtienen aerogeles de sílice, alúmina, óxidos metálicos como zirconia, titania, entre otros, con poros de tamaño elevado, que encuentran aplicación como catalizadores y adsorbentes y en la preparación de materiales aislantes de alta eficacia. La variación de las propiedades del CO₂sc con la temperatura en las proximidades del punto crítico permite modificar algunas propiedades del aerogel resultante, como, por ejemplo, la relación entre las regiones cristalina y amorfa, que es relevante en muchas aplicaciones catalíticas.

Síntesis de partículas ultrafinas

La obtención de nano o micropartículas con distribución de tamaños controlada puede lograrse utilizando fluidos supercríticos con mejores resultados que por cristalización convencional ya que se consigue una elevada nucleación y se reduce el crecimiento de los cristales, además de evitar en muchos casos el empleo de disolventes orgánicos convencionales (Schmieder et al., 1997).

Estas micropartículas tienen gran interés en la industria farmacéutica, p. ej. para la preparación de fármacos microencapsulados de dosificación controlada o para mejorar la biodisponibilidad de compuestos difícilmente solubles.

Entre otros métodos de preparación se han propuesto (Jung y Perrut, 2001):

a). Procesos sol-gel utilizando FSC. Se han aplicado para la fabricación de partículas cerámicas de pequeño diámetro empleando disolventes como etanol o 2-propanol, o mezclas de CO₂-alcohol y CO₂-agua en condiciones supercríticas para llevar a cabo la etapa de hidrólisis de los precursores organometálicos. Por este procedimiento se han obtenido TiO₂, MgO, SiO₂ o ZrO₂ con tamaños de partícula inferiores a 2 µm y estrechas distribuciones de tamaños.

b). Síntesis hidrotérmica. Operando con agua SC se han preparado varios óxidos metálicos como Fe₂O₃, TiO₂ o CeO₂ con tamaños de partícula inferiores a 1 µm.

c). Expansión rápida de disoluciones supercríticas (*Rapid Expansion of Supercritical Solutions*, RESS). Solo es aplicable a sustancias solubles en un fluido supercrítico, lo que constituye una importante limitación. La disolución de la sustancia a tratar se somete a una expansión muy rápida en una tobera, de modo que la solubilidad disminuye bruscamente produciéndose un gran nucleación. Por esta vía se han logrado partículas de sílice, ácido salicílico y otros productos de interés farmacéutico con tamaños comprendidos entre 0,2 y 20 µm.

d). Precipitación inducida por un antisolvente supercrítico (*Supercritical Anti Solvent*, SAS o *Gas Anti Solvent*, GAS). Es aplicable a sustancias insolubles en el fluido supercrítico; consiste en disolver el producto a tratar en un líquido apropiado y ponerlo en contacto con un fluido supercrítico que provoca una sobresaturación instantánea y la formación de las nanopartículas.

e). Obtención de partículas a partir de disoluciones saturadas de gas (*Particle from Gas Saturated Solutions*, PGSS). Se satura el producto a tratar fundido con el fluido supercrítico y se somete a una expansión brusca en una tobera para obtener las micropartículas sólidas.

REACCIONES EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

Además de los procesos industriales que se desarrollan en condiciones supercríticas para lograr un mejor rendimiento de la reacción pero que no aprovechan estrictamente las propiedades de los FSC que se han mencionado anteriormente (p. ej. en la síntesis de amoníaco una elevada presión para favorecer el desplazamiento del equilibrio) se han estudiado numerosas reacciones para comprobar el efecto de las propiedades peculiares de los FSC en sistemas homogéneos y heterogéneos, tanto catalizados por sólidos como enzimáticos.

Reacciones homogéneas

La utilización de FSC como disolventes en reacciones orgánicas en fase homogénea, estequiométricas o catalizadas, está favorecida por la posibilidad de sustituir disolventes orgánicos convencionales (hidrocarburos, derivados halogenados), tóxicos o contaminantes, por otros compuestos más benignos (dióxido de carbono, agua, etanol) y por algunas de las características singulares de dichos fluidos, entre las que pueden mencionarse:

- *Propiedades disolventes*. Facilidad para modificar la solubilidad mediante ligeros cambios de presión y mediante la utilización de cosolventes.

- *Efecto sobre la cinética de reacción*. La utilización de presiones elevadas afecta al equilibrio y a la cinética de reacción. El efecto sobre esta última se expresa bien a través del volumen de activación, diferencia de volúmenes molares parciales del complejo activado y de los reaccionantes. Dicha diferencia es grande en las proximidades del punto crítico, mostrando un efecto de la solvatación más acusado que en el caso de reacciones en fase líquida. En dicha zona se producen también variaciones locales de la concentración de disolvente que dan lugar a fenómenos de solvatación que también afectan a la velocidad de reacción.

- *Separación de productos y de reaccionantes no consumidos*. La fuerte variación de la solubilidad con pequeños cambios de presión en las proximidades del punto crítico permite separar por precipitación productos de la reacción o reaccionantes no transformados, que pueden reutilizarse. Como es habitual en todos los

procesos supercríticos, la separación completa del disolvente supercrítico resulta muy sencilla por simple despresurización.

Se han estudiado múltiples reacciones orgánicas en fase homogénea en condiciones supercríticas, empleando como disolvente principalmente dióxido de carbono y, en menor extensión, agua. Solo es posible aquí relacionar los tipos de reacciones más estudiadas (**Tabla 3**), remitiendo a varias monografías o revisiones para un análisis de cada una de ellas (Jessop y Leitner, 1999; Savage, 1999; Savage et al., 1995; Oakes et al., 2001).

Tabla 3. Reacciones orgánicas homogéneas en condiciones supercríticas

- Esterificación e hidrólisis
- Hidrogenaciones con catalizadores organometálicos. Hidrogenaciones asimétricas
- Hidroformilación
- Reacciones con organometálicos
- Reacciones fotoquímicas y radicalicas
- Oxidación con peróxidos de alquilo
- Cicloadiciones de Friedel-Crafts
- Reacciones de eliminación y reordenación
- Polimerización

REACCIONES CATALÍTICAS HETEROGÉNEAS

La realización de reacciones catalizadas por sólidos en condiciones supercríticas modifica múltiples variables del proceso con relación a las mismas reacciones llevadas a cabo en fase gas o líquida, generalmente con un efecto positivo sobre varios parámetros de reacción (velocidad, selectividad, desactivación, etc.). Además de los efectos sobre la velocidad de reacción y sobre la separación de reaccionantes y productos, comunes con

las reacciones homogéneas, destacan en este caso:

- *Incremento de las velocidades de transferencia de materia y de transmisión de calor.* Las propiedades de transporte de los FSC, baja viscosidad y elevada difusividad favorecen la transferencia de materia en la capa límite externa y en el interior de los poros del catalizador, acelerando reacciones que tengan un control difusional, principalmente en fase líquida. Por otra parte, la conductividad calorífica también es más elevada que en gases, lo que permite una buena eliminación de calor, de gran importancia en reacciones fuertemente exotérmicas.

- *Desactivación del catalizador.* La desactivación de catalizadores por deposición de coque, especialmente significativa en catalizadores o soportes ácidos, se reduce o anula cuando se opera en condiciones supercríticas, debido a la mayor solubilidad de los hidrocarburos pesados que actúan como precursores del coque, evitándose así la deposición sobre los centros activos y el bloqueo del acceso a la estructura porosa del catalizador. La buena difusividad en FSC facilita además la eliminación de posibles venenos del catalizador desde el interior de sus poros.

- *Regeneración de catalizadores desactivados.* Puede llevarse a cabo por extracción del residuo carbonoso con un disolvente supercrítico, aunque una vez formado un coque evolucionado a partir de las moléculas precursoras resulta difícil la eliminación completa del mismo.

Son numerosas las reacciones de diferentes tipos estudiadas en condiciones supercríticas. La **Tabla 4**, adaptada de Baiker (1999) resume algunos ejemplos, indicándose en cada caso la reacción, el catalizador, el disolvente supercrítico (en ocasiones el medio supercrítico se logra con los propios reaccionantes y pro-

Reacción	Catalizador	Disolvente	T, °C	P, MPa	Velocidad	Selectiv.	Desactiv.
Aliquilación							
beneno+etileno	Zeolita Y		250-285	7,0 - 8,0	+	+	+
isopentano+isobuteno	Zeol H - USY	isopentano	60-200	3,5 - 4,6	+		+
isobutano+1-buteno	Zeol H - USY	CO ₂	60-140	3,4 - 15,5			+
Craqueo							
heptano	Zeol H-Y	heptano	325	3,4			+
Desproporción							
tolueno	Zeol ZSM-5		320-325	3,4 - 5,6		+	+
1,4-disopropilbeneno	Zeol 13X	n-pentano	260	20			+
Isomerización							
1-hexeno	Pt/γ-Al ₂ O ₃	CO ₂ +cosolv.	250	18	+	+	+
xilenos a p-xileno	Zeol ZSM-5		320	3,2	+		+
Esterificación							
ácido oleico+metanol	Resina macropor	CO ₂	40 - 68	0,95 - 1,3	+		
Hidrogenación							
ciclohexeno	5 % Pd/Deloxan	CO ₂ /propano	40 -320	6,0 - 12,0	+		
acetofenona	6 % Pd/Deloxan	CO ₂	90 - 300	12	+	+	
grasas y aceites	5 % Pd/carbón	propano	50 - 100	7,0 - 12,0	+	+	
oetona insaturada	Pd/Al ₂ O ₃	CO ₂	150 - 220	12 - 17,5			
Síntesis de Fischer-Tropsch							
CO ₂ +H ₂ a hidrocarburos lq.	2 % Ru/Al ₂ O ₃	n-hexano	240	4,5	-		+
CO ₂ +H ₂ a hidrocarburos lq.	Fe-Cu-K/SiO ₂	propano	250	5,5		+	
CO ₂ +H ₂ a hidrocarburos lq.	Fe	n-hexano	240	3,5 - 7			
Oxidación							
tolueno a benzaldehído	Co/Al ₂ O ₃	CO ₂	20 -220	8		+	
propeno a propilenglicol	Cu ₂ -Cu-Cu ₂ O/MgO		70 - 400	> 7	-	+	
isobutano a alcohol ter-butílico	SiO ₂ -TiO ₂ ; Pd/carbón		153	4,4 - 5,4	+		+

Tabla 4. Reacciones catalíticas heterogéneas en condiciones supercríticas

ductos), los intervalos de temperatura y presión y el efecto sobre la velocidad de reacción, la selectividad y la vida del catalizador (+ incremento, - disminución). A continuación se comentan algunas de ellas.

a). Reacciones de alquilación

Como ejemplo, se ha estudiado la alquilación de benceno con etileno sobre zeolita Y operando en fase líquida, en fase gas, en condiciones supercríticas con la propia mezcla de reacción y con adición de dióxido de carbono. Las condiciones supercríticas conducen a una menor desactivación del catalizador ácido al solubilizarse en el medio los hidrocarburos aromáticos polinucleares que actúan como precursores del coque. La mayor selectividad que se logra se debe a la rápida difusión del etilbenceno hacia el exterior de las partículas catalíticas.

b). Síntesis de Fischer-Tropsch

La síntesis de Fischer-Tropsch, que permite obtener hidrocarburos líquidos a partir de monóxido de carbono e hidrógeno, se lleva a cabo convencionalmente a presiones elevadas con lechos fijos del catalizador de cobalto o rutenio sobre alúmina o sílice. También puede efectuarse en fase líquida en un reactor de escurrido (*trickle bed*). La reacción es fuertemente exotérmica, por lo que en fase gas resulta difícil controlar la temperatura de reacción. Además la condensación de hidrocarburos pesados en los poros del catalizador provoca su desactivación. La síntesis también se puede llevar a cabo en fase líquida, desapareciendo los inconvenientes anteriores, pero existe una fuerte resistencia a la transferencia de materia. El proceso en condiciones supercríticas evita todos ellos y además conduce a un producto con mayor proporción de olefinas.

c). Hidrogenación

La hidrogenación de compuestos insaturados en fase líquida presenta grandes resistencias difusionales, además de la baja solubilidad del hidrógeno en el sustrato. El uso de disolventes supercríticos (p. ej. CO₂ o etano) elimina estas dificultades. La eficacia del proceso se ha comprobado en la hidrogenación de grasas y aceites y de cetonas y otros compuestos orgánicos insaturados.

d). Procesado de combustibles y biomasa

El empleo de FSC como disolventes o reactivos para convertir carbones, pizarras bituminosas, fracciones petrolíferas pesadas o biomasa en hidrocarburos líquidos o gaseosos se ha explorado ampliamente desde la década de 1970 (Savage et al., 1995). Estos procesos combinan etapas de extracción y reacción a temperaturas relativamente elevadas, de 300 a 400°C. Por ello se emplean con frecuencia tolueno, tetralina y agua, cuyas temperaturas críticas se encuentran en esta región.

Los procesos convencionales de licuefacción implican etapas de hidrogenación, en ocasiones en presencia de catalizadores. Las condiciones supercríticas favorecen las etapas difusionales en el sólido a tratar y en el interior de los catalizadores, y evitan asimismo la formación de coque sobre estos últimos y su consiguiente desactivación.

Reacciones enzimáticas

El uso de FSC como disolventes no acuosos en reacciones catalizadas por enzimas, iniciado en 1985, se fundamenta en la variación de la actividad y selectividad de las enzimas en disolventes no acuosos y en la posibilidad de modificar la capacidad disolvente de un FSC al variar la presión y la temperatura, además de las buenas propiedades de muchos de estos fluidos en cuanto a toxicidad e impacto ambiental frente a los disolventes orgánicos utilizados habitualmente como medios no acuosos (p. ej., n-hexano).

Se han estudiado diferentes tipos de reacciones enzimáticas (hidrólisis, esterificaciones y transesterificaciones con diversas lipasas y proteasas, oxidaciones, con oxidasas, etc.) analizando varios factores que pueden afectar notablemente a la eficacia del proceso, entre los que destacan (Mesiano et al, 1999):

a). *Presión.* Afecta a la actividad de la enzima de varias maneras: El empleo de presiones elevadas puede modificar la conformación de la enzima, variando su estabilidad. Así se ha comprobado que la tripsina, quimotripsina y penicil-amidasa sufren cambios cuando se exponen a CO_{2sc}, especialmente dependientes de la velocidad de despresurización. La presión también afecta a la densidad del FSC, y en consecuencia a sus propiedades disolventes, así como a la constante de velocidad de reacción.

b). *Contenido de agua.* La actividad enzimática requiere la presencia de agua en pequeñas cantidades para mantener la conformación adecuada de la enzima y la reactividad de sus centros. La interacción entre el agua y el disolvente supercrítico, dependiente del carácter hidrofóbico de éste, y la posible generación o consumo de agua durante la reacción (p. ej. en esterificaciones o hidrólisis) tienen un efecto significativo sobre el rendimiento de la reacción. Especial atención requiere la solubilidad del agua en la mezcla supercrítica para asegurar que no se produce una separación de fases.

c). *Efectos difusionales.* Las enzimas son insolubles en medios no acuosos por lo que tanto libres como inmovilizadas se comportan como sistemas heterogéneos. Las propiedades de transporte de los FSC (baja viscosidad, elevada difusividad) y la miscibilidad con gases tienen un efecto positivo sobre la transferencia de reaccionantes y productos a través del disolvente y en el interior de la estructura de la enzima.

d). *Actividad intrínseca de la enzima.* Depende de la concentración de centros activos y de la presencia de agua. El CO_{2sc} ha mostrado un efecto desfavorable sobre la actividad de varias enzimas ya que puede for-

mar carbamatos con grupos amino libres, inhibiendo su actividad. El empleo de cosolventes como etanol o acetona en pequeñas cantidades puede modificar la interacción entre el agua y el FSC, y con ello la actividad de la enzima.

Oxidación en agua supercrítica

La oxidación de contaminantes en agua supercrítica constituye un método adecuado para la destrucción de residuos peligrosos a los que no son aplicables otros métodos alternativos de menor coste, bien por tratarse de compuestos refractarios difíciles de transformar, bien por que estos métodos alternativos no satisfagan las regulaciones estrictas sobre emisiones. El principio de la oxidación en agua supercrítica es simple: la mezcla de la disolución conteniendo el contaminante y oxígeno (aire) se pone en condiciones supercríticas ($T > 374^{\circ}\text{C}$, $P > 22 \text{ MPa}$) formando una fase única, con lo que se eliminan las resistencias a la transferencia de materia. La velocidad de oxidación en estas condiciones es muy elevada debido a varias razones; además de la elevada temperatura (en la práctica suele trabajarse a temperaturas superiores a 500°C) y de la ausencia de resistencias difusionales, la causa principal es la generación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), de gran poder oxidante, como lo demuestra su elevado potencial de reducción estándar, solo superado por el flúor. En estas condiciones la mayor parte de los contaminantes orgánicos son destruidos con gran rapidez, alcanzándose conversiones prácticamente completas en tiempos muy cortos, generalmente de tan sólo algunos segundos. Los productos de la oxidación son dióxido de carbono y agua, a excepción de los heteroátomos, como cloro o azufre, que se transforman en los correspondientes ácidos o sales inorgánicas. Un inconveniente de estos procesos es precisamente la presencia de sales inorgánicas en el residuo a tratar, o la formación de cantidades importantes de ellas durante el proceso, ya que, como se ha indicado, el agua en estado supercrítico tiene un producto iónico muy bajo (10^{-22} a 500°C y 25 MPa) y por tanto las sales inorgánicas son prácticamente insolubles en ella.

La oxidación en agua supercrítica comenzó a desarrollarse en la década de 1980, principalmente cuando Modell, antiguo profesor del M.I.T. desarrolló un proceso comercial y fundó la empresa Modar. Desde entonces se han desarrollado dos tecnologías diferentes para llevar a cabo estos procesos: a). Tecnologías "de superficie" que operan con reactores alimentados bajo presión mecánica, y tecnologías que utilizan un reactor tubular vertical situado en un pozo profundo ($> 2200 \text{ m}$) para conseguir la presión supercrítica por vía hidrostática, tal como se muestra en el esquema de la **Figura 7 a)**.

Si la concentración de sales es elevada el empleo de reactores tubulares es problemático a causa de la formación de depósitos insolubles. Modell desarrolló un reactor especial para solventar este problema, cuyo

esquema se muestra en la **Figura 7 b)**. El reactor vertical cilíndrico, presenta dos zonas: una superior que se encuentra a temperatura elevada (supercrítica) a la que se alimenta la mezcla de reacción, donde tiene lugar la oxidación. Las sales insolubles formadas, que dan lugar a partículas sólidas, caen a la zona inferior que está enfriada por inyección de agua y tiene condiciones subcríticas, redisolviéndose las sales, que se extraen por la parte inferior.

Las severas condiciones de reacción de los procesos de oxidación en agua supercrítica constituyen un serio inconveniente debido a la intensa corrosión a que son sometidos los materiales de construcción de los reactores. Por esta razón no pueden emplearse aceros inoxidables ordinarios sino que es preciso el empleo de aleaciones especiales como Hastelloy o Inconel. Para eludir este inconveniente se han diseñado reactores especiales con recubrimientos de materiales cerámicos o paredes permeables.

Entre otros residuos tóxicos o peligrosos adecuados para su destrucción por esta vía se pueden mencionar: efluentes de la industria farmacéutica o de alimentos, agentes de guerra química, propulsores de misiles, explosivos, lodos de depuradora y plaguicidas.

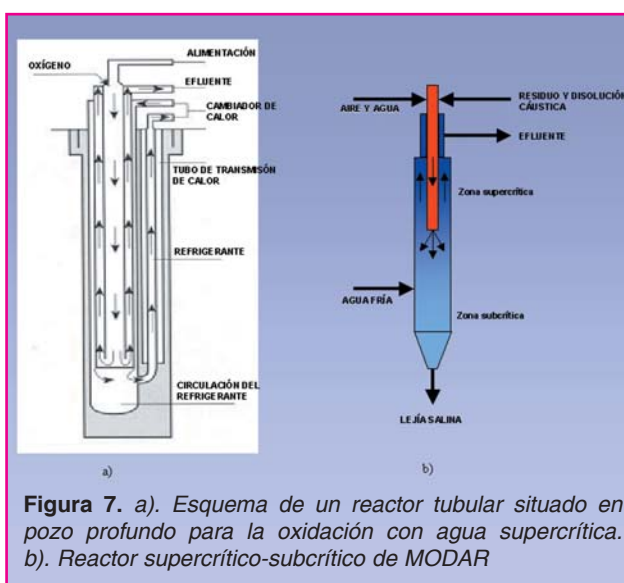


Figura 7. a). Esquema de un reactor tubular situado en un pozo profundo para la oxidación con agua supercrítica. b). Reactor supercrítico-subcrítico de MODAR

CONCLUSIÓN

La utilización de FSC como disolventes en operaciones de separación, preparación de materiales y reacciones homogéneas y heterogéneas ha despertado gran interés tanto desde el punto de vista de la investigación, llevándose a cabo numerosos estudios en las últimas décadas, como en sus aplicaciones industriales, por sus excelentes propiedades disolventes y de transporte que posibilitan la realización de dichos procesos en condiciones favorables y muy benignas desde un punto de vista medioambiental, satisfaciéndose varios postulados de la química "verde".

Por otra parte, la facilidad con que pueden modificarse las propiedades de estos fluidos (densidad, solubilidad, constante dieléctrica) con la presión y la temperatura en las proximidades del punto crítico, o mediante la adición de cosolventes, posibilita la optimización de las condiciones en que va a tener lugar una reacción o proceso de separación permitiendo obtener productos "a medida" que cumplan las especificaciones deseadas. No obstante, en ocasiones el gran número de variables que afectan simultáneamente a los procesos en condiciones supercríticas no permite discernir con claridad el efecto individual de cada una de ellas.

La operación a presiones elevadas (y en ocasiones también a temperatura elevada, como ocurre con el agua supercrítica), condiciona tanto la experimentación

como el desarrollo de plantas comerciales, ya que obliga al uso de instalaciones complejas, con altos niveles de seguridad y coste elevado, que inciden fuertemente en la rentabilidad de los procesos. Por esta razón las aplicaciones comerciales existentes se centran en productos de alto valor añadido, relacionados principalmente con las industrias alimentaria, farmacéutica, de química fina y de materiales avanzados, así como con las técnicas de destrucción de contaminantes o residuos altamente tóxicos o peligrosos, aunque se llevan a cabo numerosos estudios de viabilidad en otras áreas como procesos petroquímicos alternativos o la descontaminación de suelos. A pesar de ello, es previsible que la investigación en este área continúe siendo muy activa y que nuevos procesos alcancen la escala comercial.

REFERENCIAS

1. BAIKER, A., *Supercritical fluids in heterogeneous catalysis*. Chem. Rev. **1999**, **99** (2), 453-473
2. BRUNNER, G., *Gas extraction*. Springer, New York, 1994
3. DINJUS, E.; FORNIKA, R. y SCHOLZ, M. *Organic chemistry in supercritical fluids*, en *Chemistry under extreme or non-classical conditions* (R.. Eldik y C. D. Hubbard, Eds.), pgs. 219-272. Wiley, New York, 1997
4. HÜSSING, N. y SCHUBERT, U., *Aerogels-Airy materials: Chemistry, structure and properties*. Angew. Chem. Int. Ed. **1998**, **37**, 22-45
5. JESSOP, P.G. y LEITNER, W. (Eds.), *Chemical synthesis using supercritical fluids*. Wiley-VCH, Weinheim, **1999**
6. JUNG, J.y PERRUT, M., *Particle design using SCF: Literature and patent survey*. J. Supercrit. Fluids, 2001, **20**, 179-219
7. MESIANO, A.J.; BECKMAN, E.J. y RUSSELL, A.J. *Supercritical biocatalysis*. Chem. Rev. **1999**, **99**, 623-633
8. OAKES, R.S.; CLIFFORD, A.A. y RAINER, C.M., *The use of supercritical fluids in synthetic organic chemistry*. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, **2001**, 917-941
9. PERRUT, M., *Supercritical fluids applications: Industrial developments and economic issues*. Ind. Eng. Chem. Res. **2000**, **39**, 4531-4535
10. SAVAGE, P.E.; GOPALAN, S.; MIZAN, T.I.; MARTINO, J. y BROCK, E.E., *Reactions at supercritical conditions: Applications and fundamentals*. AIChE J., **1995** **41**(7), 1723-1778
11. SCHMIEDER, H.; DAHMEN, N.; SCHÖN, J. y WIEGAND, G. *Industrial and environmental applications of supercritical fluids, en Chemistry under extreme or non-classical conditions* (R.. Eldik y C. D. Hubbard, Eds.), pgs. 273-316, Wiley, New York, **1997**