



***Departament d'Enginyeria Química
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química
UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI***

Estudio cinético de la hidrotermólisis de compuestos modelo de lignina en agua sub- y supercrítica

Memoria presentada por

Guillermo González Sánchez

para optar al grado de

Doctor por la Universitat Rovira i Virgili

Tarragona, diciembre del 2003

DANIEL MONTANÉ CALAF, professor titular del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Rovira i Virgili

FAIG CONSTAR

Que el present treball que porta per títol,

ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDROTERMÓLISIS DE COMPUESTOS MODELO DE LIGNINA EN AGUA SUB- Y SUPERCRÍTICA

que presenta en GUILLERMO GONZÁLEZ SÁNCHEZ per optar al Grau de Doctor en Enginyeria Química, ha estat realitzat sota la meva direcció en els laboratoris del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Rovira i Virgili, i que tots els resultats presentats i la seva anàlisi són fruit de la investigació realitzada per l'esmentat doctorand.

I per què se'n prengui coneixement i tingui els efectes que correspongui, signa aquesta certificació.

Tarragona, 3 de desembre de 2003

Dr. Daniel Montané i Calaf
Professor Titular d'Universitat

Dedicada a Lulú y a Luis Alberto.

*La alegría que me brindan,
es la paz que serena mi alma.*

¡Que haya ahora amigos aquí!

Es tiempo de conocer nuestros rostros.

*Tan sólo con flores
se elevará nuestro canto.*

*Nos habremos ido a su casa,
pero nuestra palabra
vivirá aquí en la tierra.*

*Iremos dejando
nuestra pena, nuestro canto.*

AMISTAD EN LA TIERRA

(Poema náhuatl)

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas así como a los organismos que me han ayudado y han hecho posible la realización del presente trabajo.

En primer lugar, a los integrantes del tribunal por aceptar ser miembros del mismo.

Al Dr. Daniel Montané, por haber dirigido este trabajo siempre de forma acertada, con gran profesionalismo y constante voluntad para ofrecer toda su experiencia y estímulo.

A los otros miembros del grupo de investigación, Dr. Xavier Farriol, Dr. Joan Salvadó, Dr. Ricard García, Dra. Vanesa Fierro, Dra. Claudia Barba, Dr. Maxi Markevich, Cati Casals, Vanesa Torné, Carles Torras, NourEdinne El Mansouri, Daiyong Ye, Debbie Nabarlatz, Jorgelina Pasqualino, Xiao Zhang y Baltasar Silvan.

Al personal de los Servicios de Recursos Científicos de la URV.

Con gran cariño a Israel Herrera, Edith Ceveriche, Camilo, Antonio Rodríguez, Gaby Calderón y Fernando.

A los amigos del Departamento (Álvaro, Gaby, Roger, Antón, Magda, Albert, Pep, Carlos, Alvarito, Margelys, Orlando, Marie, Alex, Kristin, Paula, Leo...) y los amigos de Tarragona (José Valencia, Montse Díaz, Mireia, Josep Gracia, Carmen, Aihnoa...) por haber hecho de mi vida en Catalunya un tiempo de recuerdos y afectos memorables.

Por último, quiero agradecer a la Universidad Rovira i Virgili por el soporte económico facilitado, sin el cual esta investigación no hubiera sido posible.

Además, quiero manifestar el agradecimiento más especial a Lulú y Luis Alberto, a mis padres, a Alex y Mariana, a mi abuelita Teresita, a mis suegros, a Mario y Aarón, a Chío, Mario Andrés y Belén, a los tíos José Antonio y Tere, Chela y Alvaro, Catalina y Porfirio; a todos ellos, por su apoyo absoluto e incondicional que nunca dejaré de recordar con amor.

ÍNDICE

| | |
|--|-------------|
| Índice | I |
| Relación de Figuras | IV |
| Relación de Tablas | IX |
| Notación | XI |
| Resumen | XIII |
| Summary | XVI |
| | |
| I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS | 1 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 3 |
| 3. METODOLOGÍA | 4 |
| 4. ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO | 4 |
| | |
| II. ANTECEDENTES | 7 |
| 1. PRELIMINARES | 7 |
| 2. REACCIONES DE SÍNTESIS | 8 |
| 2.1 Catálisis ácida | 9 |
| 2.1.1 Rearreglo tipo Beckman | 9 |
| 2.1.2 Desproporcionación de benzaldehído | 10 |
| 2.1.3 Deshidratación de alcoholes | 10 |
| 2.1.4 Alquilación Friedel-Crafts de aromáticos con alcoholes | 14 |
| 2.2 Catálisis básica | 14 |
| 2.2.1 Condensación tipo aldol | 14 |
| 2.2.2 Reacción de Cannizzaro | 14 |
| 2.3 Agua como medio de reacción favorable | 15 |
| 2.3.1 Reacción de Diels-Alder | 15 |
| 2.3.2 Oxidaciones parciales | 15 |
| 2.3.3 Acoplamiento tipo Heck | 15 |
| 3. PROCESOS DE OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA | 15 |
| 4. HIDRÓLISIS DE COMPUESTOS MODELO | 16 |
| 4.1 Hidrocarburos | 17 |
| 4.2 Compuestos que contienen nitrógeno | 17 |
| 4.3 Compuestos que contienen azufre | 19 |
| 4.4 Compuestos que contienen oxígeno | 19 |
| 4.4.1 Eteres | 20 |
| 4.4.2 Esteres | 21 |
| 4.4.3 Ácidos carboxílicos | 21 |
| 4.4.4 Fenólicos | 22 |
| 4.5 Compuestos que contienen haluros | 23 |
| 5. HIDRÓLISIS DE MOLÉCULAS COMPLEJAS | 24 |

| | | |
|-------|--------------------------|----|
| 5.1 | Triglicéridos y glicerol | 24 |
| 5.2 | Carbohidratos | 26 |
| 5.2.1 | Reacciones de síntesis | 26 |
| 5.2.2 | Gasificación | 28 |
| 5.3 | Celulosa | 29 |
| 5.3.1 | Reacciones de síntesis | 29 |
| 5.3.2 | Gasificación | 30 |
| 5.4 | Lignina | 31 |
| 5.5 | Biomasa | 33 |
| 5.5.1 | Gasificación | 34 |
| 6. | EPÍLOGO | 35 |

III. FUNDAMENTOS. MARCO TEÓRICO **47**

| | | |
|-------|--|-----|
| 1. | INTRODUCCIÓN | 47 |
| 2. | ESTRUCTURA DEL AGUA | 48 |
| 2.1 | Puentes de hidrógeno | 48 |
| 2.2 | Constante de disociación | 49 |
| 3. | PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DEL AGUA | 51 |
| 4. | PROPIEDADES DE TRANSPORTE DEL AGUA | 53 |
| 4.1. | Constante dieléctrica estática | 53 |
| 4.2. | Viscosidad dinámica | 56 |
| 4.3. | Difusión | 58 |
| 4.4. | Conductividad térmica | 59 |
| 4.5. | Resumen | 61 |
| 5. | EQUILIBRIO DE FASES DE SISTEMAS BINARIOS | 63 |
| 5.1. | Diagrama tipo I | 65 |
| 5.2. | Diagrama tipo III | 66 |
| 6. | FACTORES QUE AFECTAN A LA CINÉTICA Y LOS MECANISMOS DE REACCIÓN | 68 |
| 6.1 | Influencia de alta presión | 68 |
| 6.1.1 | Teoría molecular de las constantes de velocidad de reacción | 68 |
| 6.2 | Volumen de activación | 71 |
| 6.2.1 | Términos que contribuyen a ΔV_R^\ddagger | 71 |
| 6.2.2 | Términos que contribuyen a ΔV_S^\ddagger | 72 |
| 6.2.3 | Evaluación de ΔV^\ddagger a partir de datos experimentales | 73 |
| 6.2.4 | Comportamiento anómalo en fluidos supercríticos | 75 |
| 6.3 | Influencia del solvente | 76 |
| 6.3.1 | Solvatación de iones | 79 |
| 6.3.2 | Efecto de la ionización de especies | 81 |
| 6.3.3 | Reacciones entre iones | 84 |
| 6.3.4 | Reacciones entre iones y moléculas neutras | 87 |
| 6.3.5 | Influencia de la fuerza iónica | 90 |
| 6.3.6 | Efectos por adición de sales | 93 |
| 6.3.7 | Resumen | 96 |
| 7. | ADICIÓN DE SALES EN AGUA SUPERCRÍTICA | 97 |
| 7.1 | Soluciones acuosas de NaCl supercríticas | 98 |
| 7.1.1 | Estructura | 98 |
| 7.1.2 | Constante de ionización de NaCl y especies asociadas | 101 |
| 7.1.3 | Equilibrio de fases sistema agua – cloruro de sodio | 103 |

| | |
|--|------------|
| IV. MATERIALES Y MÉTODOS | 113 |
| 1. MATERIALES | 113 |
| 2. EQUIPO EXPERIMENTAL | 114 |
| 2.1. Sistema de reacción | 114 |
| 2.2. Reactor tubular de flujo pistón | 116 |
| 2.3. Procedimiento de operación | 118 |
| 3. TÉCNICAS ANALÍTICAS | 121 |
| 3.1. Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) | 121 |
| 3.2. Análisis de carbono orgánico total | 123 |
| V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 125 |
| 1. REACCIONES DE ACIDO VAINILLICO | 125 |
| 1.1. Sin aditivos | 125 |
| 1.1.1 Conversión de ácido vainílico y rendimiento de productos de reacción | 125 |
| 1.1.2 Cinética de la descarboxilación de ácido vainílico | 132 |
| 1.2. Efecto del aumento de concentración de reactivo | 135 |
| 1.3. Efecto de adición de NaOH al medio de reacción | 141 |
| 2. REACCIONES DE DIBENCIL ETER | 145 |
| 2.1. Sin aditivos | 145 |
| 2.1.1 Hidrotermólisis de dibencil éter y productos de reacción | 146 |
| 2.1.2 Cinética de la conversión de dibencil éter | 151 |
| 2.1.3 Volumen de activación aparente para reacción de hidrólisis | 157 |
| 2.2. Efecto del aumento de concentración inicial | 161 |
| 2.3. Efecto de la adición de sal | 166 |
| 2.4. Efecto de la adición de ácido | 171 |
| VI. CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES | 179 |
| 1. CONCLUSIÓN | 179 |
| 2. RECOMENDACIONES DE TRABAJO FUTURO | 182 |
| Anexo A: Química de los éteres | 183 |
| Anexo B: Identificación de productos | 191 |
| Anexo C: Criterios para considerar flujo pistón en un reactor tubular | 197 |

RELACIÓN DE FIGURAS

| | | Pág. |
|-----------|---|------|
| Figura 1 | Comparación entre las estructuras de un dímero con enlace éter β -guayacil-glicerol de la lignina (A), del fenetil-fenil-éter y del dibencil éter. | 3 |
| Figura 2 | Esquema de mecanismos de reacción para producir pinacolona y 1,2,4-trimetil-4-isopropenil-ciclohexeno en agua supercrítica sin catalizador añadido (Ikushima <i>et al.</i> , 2000). | 9 |
| Figura 3 | Esquema del reacomodo tipo Beckmann para producción de ϵ -caprolactama en agua supercrítica sin catalizador añadido (Ikushima <i>et al.</i> , 2000). | 13 |
| Figura 4 | Reacciones catalizadas por ácido de 1-propanol y 2-propanol en agua líquida a alta temperatura (Antal <i>et al.</i> , 1998). | 13 |
| Figura 5 | Mecanismos de reacción para la conversión de 1-nitrobutano en agua a alta temperatura (Iyer <i>et al.</i> , 1996). | 18 |
| Figura 6 | Mecanismo catalizado por ácido para la hidrólisis de MTBE (Taylor <i>et al.</i> , 2001). | 21 |
| Figura 7 | Rutas seleccionadas de los dos mecanismos que se presentan en la hidrotermólisis del glicerol para la formación de acetaldehído, acroleína y formaldehído (Bühler, 2000). | 25 |
| Figura 8 | Esquema de reacción de glucosa en agua supercrítica (Sasaki <i>et al.</i> , 2002b). | 27 |
| Figura 9 | Esquema de reacción del mecanismo propuesto de condensación retro-aldol de celobiosa en agua sub- y supercrítica (Sasaki <i>et al.</i> , 2002a). | 28 |
| Figura 10 | Monómeros precursores de la lignina. | 32 |
| Figura 11 | Modelo estructural de lignina de maderas de caducifolias (Sakakibara, 1991). | 33 |
| Figura 12 | Diagrama PT con diferentes fases del agua. | 48 |
| Figura 13 | Variación del logaritmo de la constante de disociación del agua con la temperatura para tres presiones distintas (Wagner y Kruse, 1998). | 51 |
| Figura 14 | Variación de la densidad del agua con la temperatura para tres presiones distintas (Wagner y Kruse, 1998). | 52 |
| Figura 15 | Variación de la capacidad calorífica específica isobárica del agua con la temperatura para tres presiones distintas (Wagner y Kruse, 1998). | 53 |
| Figura 16 | Variación de la constante dieléctrica estática del agua con la temperatura para tres presiones distintas (Wagner y Kruse, 1998) comparado con valores de solventes orgánicos en condiciones medioambientales. | 55 |
| Figura 17 | Variación de la viscosidad dinámica isocórica del agua con la temperatura para tres presiones distintas (Wagner y Kruse, 1998). | 57 |
| Figura 18 | Variación de la conductividad térmica del agua con la temperatura para tres presiones distintas (Wagner y Kruse, 1998). | 60 |
| Figura 19 | Diagramas de equilibrio de fases para un sistema binario tipo I: (a) P-T-x; (b) P-T. | 66 |
| Figura 20 | Diagrama P-T de equilibrio de fases para un sistema binario tipo III. | 67 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| Figura 21 | Perfil de reacción bimolecular homogénea. | 69 |
| Figura 22 | Gráficos típicos de $\ln(k_p/k_0)$ enfrente de la presión. (A) reacción de adición de ciclos; (B) reacción de sustitución de ligantes; (C) Reacción de escisión homolítica (Van Eldik <i>et al.</i> , 1989). | 74 |
| Figura 23 | Reacción tipo Meschutkin. Evolución de $\ln k$ frente al parámetro de solubilidad de diferentes solventes (Eckert, 1967). | 79 |
| Figura 24 | Transferencia de protones y iones hidroxilo a través de las redes de puentes de hidrógeno (líneas punteadas) formadas en torno de (a) anión de ácido débil; (b) catión de base débil (Moore y Pearson, 1981). | 86 |
| Figura 25 | Mecanismo propuesto para la reacción de formación de urea a partir de cianato de amonio en agua (Frost y Pearson, 1961). | 87 |
| Figura 26 | Descarboxilación del anion bencisoxazol-3-carboxilato (Kemp y Paul, 1970). | 89 |
| Figura 27 | Diagrama representativo de la coordenada de reacción para una reacción S_N2 realizada en (a) fase vapor, en (b) presencia de solvente aprótico y en (c) solvente prótico (Olmstead y Brauman, 1977). | 90 |
| Figura 28 | Gráfico de — logaritmo del coeficiente de actividad y ---- de la velocidad relativa de hidrólisis de γ -butirolactona en diferentes soluciones acuosas con sal (Moore y Pearson, 1981). | 93 |
| Figura 29 | Gráfico de energía de activación experimental enfrente de la concentración de equivalentes para la reacción entre iones yoduro y persulfato en la presencia de diferentes sales (Indelli y Amis, 1960). | 95 |
| Figura 30 | Esquema de inducción de carga al centro de masa provocado por la presencia de un catión metálico sobre el ion persulfato. | 96 |
| Figura 31 | Esquema de formación de carga en la capa externa de moléculas de agua que rodean a un protón y aun ion hidroxilo (Penninger <i>et al.</i> , 2000). | 100 |
| Figura 32 | Esquema del efecto que el carácter de ácido de Lewis del Na^+ y de base de Lewis del Cl^- tienen como iones centrales sobre los conglomerados de moléculas de agua (Penninger <i>et al.</i> , 2000). | 101 |
| Figura 33 | Diagrama P-x con datos experimentales para la región de equilibrio vapor – líquido y diferentes isoterms justo antes y después del primer punto crítico hallado para dicho sistema binario. Composición de NaCl en vapor: (○) 370 °C (▽) 373 °C (□) 375.5 °C (◇) 380 °C; composición de NaCl en líquido (●) 370 °C (▼) 373 °C (■) 375.5 °C (◆) 380 °C (⊙) Punto crítico de mezcla (Bischoff y Pitzer, 1989). | 104 |
| Figura 34 | Diagrama esquemático de la unidad para termohidrólisis de flujo continuo y reactor tubular. | 115 |
| Figura 35 | Reactor tubular de flujo pistón colocado dentro de horno eléctrico. | 117 |
| Figura 36 | Módulo de reacción para termohidrólisis y sus diferentes componentes. | 117 |
| Figura 37 | Módulo para análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución. | 121 |
| Figura 38 | Cromatograma obtenido del análisis por cromatografía líquida de alta resolución del efluente del reactor para hidrotermólisis del ácido vainíllico. | 122 |
| Figura 39 | Cromatograma obtenido del análisis por cromatografía líquida de alta resolución del efluente del reactor para hidrotermólisis del dibencil éter. | 122 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| Figura 40 | Hidrólisis de ácido vainílico: rendimientos fraccionales de ácido vainílico y 2-metoxi fenol a las temperaturas de reacción de 280 °C (superior), 300 °C (en medio) y 350 °C (inferior). Acido vainílico: 250 bar (●), 300 bar (○); guayacol: 250 bar (▼), 300 bar (▽). Las líneas continuas representan la concentración de ácido vainílico calculada a partir del modelo cinético de primer orden. | 126 |
| Figura 41 | Hidrólisis de ácido vainílico: rendimientos fraccionales de ácido vainílico, 2-metoxi fenol, catecol y fenol a las temperaturas de reacción de 375 y 400 °C. Acido vainílico: 225 bar (●), 250 bar (●), 300 bar (○); guayacol: 225 bar (▼), 250 bar (▼), 300 bar (▽); fenol: 225 bar (▲), 250 bar (▲), 300 bar (△); catecol: 225 bar (■), 250 bar (■), 300 bar (□). Las líneas continuas representan la concentración de ácido vainílico calculada a partir del modelo cinético de primer orden. | 128 |
| Figura 42 | Etapas elementales de la termólisis en ausencia de solvente del guayacol (Lawson y Klein, 1985). | 129 |
| Figura 43 | Hidrólisis de ácido vainílico: rendimientos fraccionales de ácido vainílico, 2-metoxi fenol, catecol y fenol a las temperaturas de reacción de 425, 450 y 500 °C. Acido vainílico: 250 bar (●), 300 bar (○); guayacol: 250 bar (▼), 300 bar (▽); fenol: 250 bar (▲), 300 bar (△); catecol: 250 bar (■), 300 bar (□). Las líneas continuas representan la concentración de ácido vainílico calculada a partir del modelo cinético de primer orden. | 131 |
| Figura 44 | Modelo cinético de la descarboxilación del ácido vainílico a 225 bar (superior), 250 bar (en medio) y 300 bar (inferior). Gráficos de $-\ln(1-X)$ enfrente del tiempo de reacción: 280 °C (●), 300 °C (▲), 350 °C (■), 375 °C (○), 400 °C (△), y 425 °C (□). | 133 |
| Figura 45 | Gráfico tipo Arrhenius para la constante de velocidad de primer orden (k) para la descarboxilación del ácido vainílico a las presiones de 225 bar (□), 250 bar (○), y 300 bar (▽). | 134 |
| Figura 46 | Hidrotermólisis del ácido vainílico (200 mg l ⁻¹) a 400°C y 250 bar: rendimientos de ácido vainílico (○), 2-metoxi fenol (▽), fenol (□) y catecol (◇). Las líneas continuas son las predicciones del modelo cinético. | 136 |
| Figura 47 | Hidrotermólisis del ácido vainílico (200 mg l ⁻¹) a 400°C y 300 bar: rendimientos de ácido vainílico (○), 2-metoxi fenol (▽), fenol (□) y catecol (◇). Las líneas continuas son las predicciones del modelo cinético. | 136 |
| Figura 48 | Hidrotermólisis del ácido vainílico (600 mg l ⁻¹) a 400°C y 250 bar: rendimientos de ácido vainílico (○), 2-metoxi fenol (▽), fenol (□) y catecol (◇). Las líneas continuas son las predicciones del modelo cinético. | 137 |
| Figura 49 | Rutas de reacción para la hidrotermólisis del ácido vainílico en agua supercrítica. | 138 |
| Figura 50 | Hidrotermólisis de ácido vainílico (200 mg l ⁻¹) a 400 °C y 250 bar: análisis de sensibilidad para los valores optimizados de las constantes de velocidad de reacción, k ₁ (○), k ₂ (▽), k ₃ (□), k ₄ (◇) y k ₅ (△). | 140 |
| Figura 51 | Hidrotermólisis de ácido vainílico (600 mg l ⁻¹) a 400 °C y 250 bar con adición de NaOH (71 mg l ⁻¹ símbolos abiertos; 246 mg l ⁻¹ símbolos sólidos): rendimientos de ácido vainílico (○,●), 2-metoxi fenol (▽,▼), fenol (□,■) y catecol (◇,◆). Las líneas continuas son las predicciones del modelo cinético para la serie a 246 mg l ⁻¹ de NaOH. | 142 |
| Figura 52 | Hidrotermólisis de DBE con $\Theta_w = 100$ (mol/mol): rendimientos fraccionales de productos de reacción a 325°C y 250, 275 y 300 bar (DBE: ○; BZOH: ▽; BZAL: □; TOL: ◇; DEG: △). Las líneas continuas representan las predicciones del | 145 |

modelo cinético para esta serie.

- Figura 53 Hidrotermólisis de DBE con $\Theta_W = 100$ (mol/mol): rendimientos fraccionales de productos de reacción a 350°C y 250, 275 y 300 bar (DBE: ○; BZOH: ▽; BZAL: □; TOL: ◇; DEG: △). Las líneas continuas representan las predicciones del modelo cinético para esta serie. 147
- Figura 54 Hidrotermólisis de DBE con $\Theta_W = 100$ (mol/mol): rendimientos fraccionales de productos de reacción a 375 °C y 225, 250, 275, 300 y 325 bar (DBE: ○; BZOH: ▽; BZAL: □; TOL: ◇; DEG: △). Las líneas continuas representan las predicciones del modelo cinético para esta serie. 148
- Figura 55 Hidrotermólisis de DBE con $\Theta_W = 100$ (mol/mol): rendimientos fraccionales de productos de reacción a 390 °C y 225, 250, 275, 300 y 325 bar (DBE: ○; BZOH: ▽; BZAL: □; TOL: ◇; DEG: △). Las líneas continuas representan las predicciones del modelo cinético para esta serie. 149
- Figura 56 Rutas de reacción para la conversión de dibencil éter en agua bajo condiciones alrededor del punto crítico. 150
- Figura 57 Dependencia de la constante de velocidad de reacción k_1 con la temperatura (parte superior – 225 bar: ○; 250 bar: ▽; 275 bar: □; 300 bar: ◇; 325 bar: △; 362 bar: ◊) y con la presión (parte media – 390°C: ◆; 375°C: ■; 350°C: ▼; 325°C: ●). En la parte inferior los volúmenes de activación estimados. 153
- Figura 58 Dependencia de la constante de velocidad de reacción k_2 con la temperatura (parte superior – 225 bar: ○; 250 bar: ▽; 275 bar: □; 300 bar: ◇; 325 bar: △; 362 bar: ◊) y con la presión (parte media – 390°C: ◆; 375°C: ■; 350°C: ▼; 325°C: ●). En la parte inferior los volúmenes de activación estimados. 154
- Figura 59 Dependencia de la constante de velocidad de reacción k_3 con la temperatura (225 bar: ○; 250 bar: ▽; 275 bar: □; 300 bar: ◇; 325 bar: △; 362 bar: ◊). 155
- Figura 60 Dependencia de la constante de velocidad de reacción k_4 con la temperatura (parte superior – 225 bar: ○; 250 bar: ▽; 275 bar: □; 300 bar: ◇; 325 bar: △; 362 bar: ◊) y con la presión (parte media – 390°C: ◆; 375°C: ■; 350°C: ▼; 325°C: ●). En la parte inferior los volúmenes de activación estimados. 156
- Figura 61 Dependencia con la presión del volumen de activación aparente de la hidrólisis de DBE: contribución hidrostática (◆) y electrostática (◇) a 375 °C (superior) y 390 °C (inferior). 160
- Figura 62 Esquema de reacción de hidrólisis de dibencil éter en agua supercrítica mediante mecanismo tipo S_N1 . Volumen de estado de transición mayor que volúmenes de reactivos, con lo cual se explica el signo positivo de la contribución electrostática al volumen de activación. 162
- Figura 63 Efecto de la concentración inicial de DBE sobre la distribución de los productos de hidrotermólisis a 250 bar. Comparación de los rendimientos fraccionales para Θ_W de 100 y 20 (mol_{H2O}/mol_{DBE}). Temperaturas de 350, 375 y 390°C (DBE: ○; BAL: ▽; BZA: □; TOL: ◇; DEG: △). 163
- Figura 64 Efecto de la concentración inicial de DBE sobre las constantes de velocidad para la hidrotermólisis a 250 bar. Variación de las constantes de velocidad con respecto a la temperatura (símbolos sólidos: $\Theta_W = 100$ mol_{H2O}/mol_{DBE}; símbolos abiertos: $\Theta_W = 20$ mol_{H2O}/mol_{DBE}). 164
- Figura 65 Hidrotermólisis de DBE con $\Theta_W = 100$ (mol/mol) en presencia de diferentes concentraciones de NaCl: rendimientos fraccionales de productos de reacción a 375 °C y 225 bar (DBE: ○; BZOH: ▽; BZAL: □; TOL: ◇; DEG: △). Las líneas continuas representan las predicciones del modelo cinético para esta serie. 167

| | | |
|------------|---|-----|
| Figura 66 | Dependencia del logaritmo neperiano de la constante de velocidad de reacción k_2 con respecto a la raíz cuadrada de la fuerza iónica generada por la adición de NaCl a 375 °C, 225 bar y $\Theta_W = 100 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}\text{mol}_{\text{DBE}0}^{-1}$. | 169 |
| Figura 67 | Dependencia del logaritmo neperiano de la constante de velocidad de reacción k_3 con respecto a la raíz cuadrada de la fuerza iónica generada por la adición de NaCl a 375 °C, 225 bar y $\Theta_W = 100 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}\text{mol}_{\text{DBE}0}^{-1}$. | 170 |
| Figura 68 | Hidrotermólisis de DBE con $\Theta_W = 100$ (mol/mol) en presencia de diferentes concentraciones de HCl: rendimientos fraccionales de productos de reacción a 375 °C y 225 bar (DBE: ○; BZOH: ▽; BZAL: □; TOL: ◇; DEG: △). Las líneas continuas representan las predicciones del modelo cinético para esta serie, tomando en consideración la nueva etapa de reacción de desproporciónación de alcohol bencílico. | 172 |
| Figura 69 | Dependencia de las constantes de velocidad de reacción k_i con la concentración de protones en el medio de reacción: (k_2 : ○; k_3 : ▽; k_4 : □; k_5 : ◇). | 174 |
| Figura A.1 | Ángulo de enlace para moléculas de agua y éter. | 183 |
| Figura A.2 | Comparación de propiedades físicas entre el agua, metanol y dimetil éter. | 183 |
| Figura A.3 | Distribución de carga y momento dipolar neto del éter dimetílico. | 184 |
| Figura A.4 | Estructura del dimetil éter, que muestra la incapacidad de que varias moléculas se acerquen entre sí lo suficiente para permitir que cobren importancia las fuerzas de atracción intermolecular entre los dipolos moleculares. | 184 |
| Figura A.5 | Acción de un éter sobre un ácido de Lewis (protón) para generar un ion oxonio. | 185 |
| Figura B.1 | Representación esquemática de tres hipotéticos mecanismos de reacción para el ácido vainílico en presencia de agua en condiciones supercríticas. | 191 |
| Figura B.2 | Espectro generado en la región ultravioleta por el ácido vainílico. | 192 |
| Figura B.3 | Espectro generado en la región ultravioleta por el guayacol (o-metoxi-fenol). | 192 |
| Figura B.4 | Espectro generado en la región ultravioleta por el catecol (o-hidroxi-fenol). | 193 |
| Figura B.5 | Espectro generado en la región ultravioleta por el fenol. | 193 |
| Figura B.6 | Espectro generado en la región ultravioleta por el o-cresol. | 193 |
| Figura B.7 | Espectro generado en la región ultravioleta por el dibencil éter. | 194 |
| Figura B.8 | Espectro generado en la región ultravioleta por el alcohol bencílico. | 195 |
| Figura B.9 | Espectro generado en la región ultravioleta por el benzaldehído. | 195 |
| Figura B10 | Espectro generado en la región ultravioleta por el tolueno. | 195 |
| Figura B11 | Espectro generado en la región ultravioleta por el benceno. | 196 |

RELACIÓN DE TABLAS

| | Pág. | |
|-----------|--|-----|
| Tabla 2.1 | Importancia industrial de reacciones de síntesis en agua supercrítica y en torno al punto crítico. | 11 |
| Tabla 3.1 | Propiedades del agua bajo diferentes condiciones (Krammer <i>et al.</i> , 1999). | 62 |
| Tabla 3.2 | Definiciones de las transiciones de fase que ocurren a altas presiones (McHugh y Krukoniš, 1994). | 64 |
| Tabla 4.1 | Características de reactivos empleados para identificación de ácido vainílico como compuesto modelo y posibles productos de reacción con agua en torno al punto crítico. | 113 |
| Tabla 4.2 | Características de reactivos empleados para identificación de dibencil éter como compuesto modelo y posibles productos de reacción con agua en torno al punto crítico. | 114 |
| Tabla 5.1 | Balance de carbono: comparación entre análisis TOC de la fase líquida y carbono contenido en las especies químicas identificadas por HPLC/UV. | 130 |
| Tabla 5.2 | Constantes de velocidad de pseudo-primer orden para la hidrotermólisis del ácido vainílico a 400°C para dos niveles de presión y de concentración inicial de reactivo. | 139 |
| Tabla 5.3 | Constantes de velocidad de pseudo primer orden para la hidrotermólisis, con o sin adición de NaOH, de ácido vainílico a 400°C. | 143 |
| Tabla 5.4 | Valor de las concentraciones de pares iónicos de contacto, cationes y iones en el equilibrio para el sistema ácido vainílico – H ₂ O – NaOH a 400 °C y 250 bar. Se ha tomado la constante de disociación del fenol para representar el equilibrio del grupo hidroxilo del ácido vainílico. | 144 |
| Tabla 5.5 | Parámetros calculados de la Ecuación (5.24) para ajustar ln k ₂ contra los valores experimentales obtenidos para las isoterms 375 y 390°C. | 158 |
| Tabla 5.6 | Valores de factor de compresibilidad isotérmica, constante dieléctrica y derivada de la constante dieléctrica con respecto a la presión para las isoterms 375 y 390°C. | 159 |
| Tabla 5.7 | Concentraciones empleadas de cloruro sódico como aditivo en la hidrólisis de DBE en agua supercrítica a 375 °C, 225 bar y $\Theta_W = 100 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{DBEO}}^{-1}$. Concentraciones de especies iónicas resultantes del equilibrio y fuerza iónica del medio de reacción. | 168 |
| Tabla 5.8 | Concentraciones empleadas de cloruro de hidrógeno como aditivo en la hidrólisis de BDE en agua supercrítica a 375 °C y 225 bar. Concentraciones de especies iónicas del equilibrio resultante. | 171 |
| Tabla A.1 | Propiedades físicas características de éteres representativos. | 185 |
| Tabla C.1 | Tiempos característicos de un reactor de flujo tubular. | 199 |
| Tabla C.2 | Números adimensionales característicos de un reactor de flujo tubular. | 199 |

NOTACIÓN

| | |
|----------|---|
| e | Carga de electrón |
| h | Constante de Planck |
| k_B | Constante de Boltzmann |
| k | Constante de velocidad de reacción |
| r | Radio molecular |
| x | Fracción molar |
| BZOH | Alcohol bencílico |
| BZAL | Benzaldehído |
| CAS | Chemical Abstracts Service |
| D_{AB} | Coefficiente de difusión de especie A en especie B |
| DBE | Dibencil éter |
| DEG | Productos de degradación |
| HPLC | Cromatografía de líquidos de alta resolución (High Performance Liquid Chromatography) |
| I | Fuerza iónica |
| IAPWS | Asociación internacional para las propiedades del vapor y el agua (International Association for Properties of Water and Steam) |
| K | Constante de equilibrio. En pares iónicos, constante de disociación. |
| Q | Carga efectiva disponible en primera capa electrónica del núcleo |
| SCWO | Oxidación en agua supercrítica (Supercritical Water Oxidation) |
| TOL | Tolueno |
| UV | Sensor de espectro ultravioleta integrado |
| Z | Magnitud de carga de ión |

Subíndice

| | |
|------|---------------------------|
| 0 | Condición inicial |
| a | Activación |
| comp | Efecto de compresibilidad |

| | |
|-------|---------------------------------|
| dif | Efecto difusional |
| elec | Efecto electrostático |
| eqfas | Efecto por equilibrio de fases |
| hidr | Efecto por presión hidrostática |
| m | Molalidad |
| r | Propiedad reducida |
| sol | Solución líquida |
| x | En base fracción mol |
| C | En base concentración molar |
| M | Molar |
| R | Reactivo |
| S | Solvente |
| W | Agua |

Superíndice

| | |
|---|--|
| # | Complejo activado del estado de transición |
| * | Estado de referencia en cálculo de propiedades de agua |

Letras griegas

| | |
|---------------|---|
| χ | Coefficiente de transmisión |
| δ | Densidad de energía cohesiva |
| ε | Constante dieléctrica |
| ϕ | Fracción volumétrica |
| γ | Coefficiente de actividad |
| η | Viscosidad dinámica |
| λ | Conductividad térmica |
| μ | Momento dipolar |
| ρ | Densidad |
| σ | Longitud característica de colisión |
| τ | Tiempo de residencia, s |
| Λ | Conductancia |
| Γ | Cambio de distribución de carga durante el progreso de una reacción química |

- ⊖ Relación molar agua : compuesto orgánico
- Ω Integral de colisión por difusión

RESUMEN

Palabras clave: *agua subcrítica, agua supercrítica, compuestos modelo, lignina, hidrólisis, pirólisis, ácido vainílico, descarboxilación, modelo cinético, hidróxido de sodio, dibencil éter, volumen de activación, cloruro de hidrógeno, cloruro sódico, efectos electrostáticos, mecanismo S_N1.*

El presente trabajo estudia y describe, mediante modelos cinéticos, las reacciones de hidrotermólisis de compuestos modelo de lignina en agua subcrítica y supercrítica. El ácido vainílico y el dibencil éter fueron los compuestos modelo escogidos para explorar la hidrólisis térmica de algunos grupos funcionales presentes en la lignina. La obtención de combustibles y de intermediarios químicos de interés industrial a partir de recursos renovables, principalmente la biomasa, se presenta como un campo promisorio desde el punto de vista económico. Así mismo, el desarrollo de procesos químicos que eliminen la utilización de solventes caros y tóxicos, sustituyéndolos por compuestos baratos e inoocuos, está volviéndose obligatorio para abatir costes de producción y para cumplir las cada vez más estrictas normas medioambientales.

Las reacciones de termohidrólisis del ácido vainílico en agua alrededor del punto crítico se investigaron en un reactor tubular continuo a temperaturas de entre 280 y 500 °C y para presiones de entre 225 y 300 bar. Los efluentes del reactor se analizaron de forma cuantitativa utilizando cromatografía líquida de alta resolución con detector de espectro ultravioleta y análisis de carbono orgánico total para identificar los productos y el ácido vainílico no reaccionado a la par que se determinaban las composiciones. La principal reacción de descomposición del ácido vainílico es la descarboxilación para dar lugar a la formación del 2-metoxi-fenol (guayacol). La cinética de la descarboxilación es de primer orden respecto a la concentración de ácido vainílico. La velocidad de esta reacción es independiente de la presión por debajo de la temperatura crítica y disminuye con la presión en la región de temperaturas supercríticas. Por citar un par de ejemplos se tiene que el valor de dicha constante de velocidad fue de $0.127 \pm 0.006 \text{ s}^{-1}$ a 250 bar y de $0.126 \pm 0.014 \text{ s}^{-1}$ a 300 bar, mientras que a 425 °C estos valores fueron de $0.694 \pm 0.042 \text{ s}^{-1}$ and $0.505 \pm 0.024 \text{ s}^{-1}$ a las mismas presiones, respectivamente. Los productos que se formaron a través de las reacciones en competencia de hidrólisis y de pirólisis del guayacol también fueron considerados.

En segundo lugar, se examinaron las reacciones de ácido vainílico en agua supercrítica a 400 °C y 250 bar para dos niveles distintos de concentración de ácido vainílico, 200 y 600 mg L⁻¹. Así mismo, se realizaron experimentos complementarios para evaluar el efecto de la presión y de la concentración de iones hidroxilo sobre las velocidades de reacción y la selectividad. Como consecuencia de este análisis, se

propone un esquema de rutas de reacción para poder establecer los balances de materia de todas las especies de reacción. El modelo cinético fue resuelto a través de integración numérica para calcular los valores de las constantes de velocidad. Se halló un buen acuerdo entre los valores experimentales y los valores predichos por el modelo para los perfiles de rendimiento fraccional con el tiempo de las diferentes especies de reacción. Al incrementar la concentración de ácido vainílico se varían las selectividades de los productos secundarios provenientes de la descomposición del guayacol. En tanto, la descarboxilación del ácido vainílico no se ve afectada. Por otra parte, se estableció de forma clara que el aumento de aniones hidroxilo en el medio de reacción incrementa la velocidad de la vía de reacción hidrolítica del guayacol. Hay un efecto de catálisis homogénea básica.

Se ha estudiado, como ya se mencionó, la conversión por hidrólisis térmica del dibencil éter en agua sub- y supercrítica así como la selectividad hacia los productos principales de reacción. El estudio experimental se llevo a cabo en un reactor de flujo continuo cubriendo un rango de presión de entre 225 y 362 bar, temperaturas desde 325 hasta 390 °C y tiempos de reacción cortos para minimizar las reacciones secundarias de los productos principales. La relación molar entre agua y compuesto orgánico, Θ_W , se fijó en $100 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{DBE}_0}^{-1}$. Los productos principales de reacción se identificaron y se cuantificaron mediante análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución con detector de espectro ultravioleta. Se identificaron dos rutas de reacción del dibencil éter en competencia: la hidrólisis, a partir de la cual se generó alcohol bencílico, y pirólisis que produjo tolueno y benzaldehído. Para desarrollar el modelo cinético, se propuso un esquema de vías posibles de reacción. Este modelo tomó en cuenta el efecto de la concentración de protones sobre las velocidades de reacción. Las constantes de velocidad se estimaron a partir de los datos experimentales. El efecto de la presión sobre las velocidades de reacción es despreciable para las temperaturas subcríticas, mientras que las constantes de velocidad de las diferentes vías de reacción disminuyeron con la presión en la región de temperaturas supercríticas. El volumen de activación del estado de transición de estas rutas de reacción es positivo, concordando con los valores reportados para rutas de reacción por radicales libres así como con el mecanismo S_N1 para la hidrólisis de éteres. Se observó una zona de transición para las temperaturas supercríticas, en donde los volúmenes de activación presentan un cambio en magnitud. Por citar un ejemplo, el volumen de activación del estado de transición de la hidrólisis de DBE a 375 °C es de $11100 \pm 4300 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para $\rho_W < 0.35 \text{ g cm}^{-3}$ mientras que disminuyó hasta $1760 \pm 1940 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para $\rho_W > 0.35 \text{ g cm}^{-3}$. En el caso de la reacción de hidrólisis, dichos cambios se explican por las fuertes interacciones electrostáticas que se dan entre las moléculas del solvente, de los reactivos y del complejo activado. En la zona de densidad donde se presenta la transición de valores de volumen de activación, se presentan los coeficientes de compresibilidad isotérmica mayores así como las variaciones más grandes de la constante dieléctrica con la presión.

El incremento de la concentración de DBE desde un valor de Θ_W de 100 hasta $20 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{DBE}_0}^{-1}$, a presión constante de 250 bar y temperaturas de 350, 375 y 390 °C, causa un descenso considerable en la constante de velocidad de pirólisis debido,

probablemente, a la existencia de dos fases (vapor y líquido) en equilibrio. Las demás constantes de velocidad sólo se ven afectadas ligeramente, lo cual significa que la nueva fase líquida formada es rica en DBE y en donde la generación de radicales libres es más difícil. Así mismo, se añadió cloruro sódico en el medio de reacción supercrítico a 375 °C y 225 bar con $\Theta_W = 100 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{DBE}_0}^{-1}$, con el propósito de alterar la fuerza iónica sin afectar demasiado la concentración de protones. Con el primer y menor incremento de la fuerza iónica se observó una caída drástica en el valor de la constante de velocidad de hidrólisis de DBE, en tanto que la constante de la reacción inversa aumentó considerablemente. Al continuar aumentando la fuerza iónica, la constante de velocidad de hidrólisis de DBE comenzó a incrementar su valor aunque con una pobre aproximación al comportamiento lineal que predice la teoría de Debye-Hückel. Por otra parte, la constante de la reacción inversa a la hidrólisis, luego del aumento inicial, comenzó a disminuir al seguir aumentando la cantidad de sal añadida.

Finalmente, como una manera de obtener más información acerca del mecanismo de la vía de hidrólisis, se añadió cloruro de hidrógeno la sistema de reacción a 375 °C y 225 bar con $\Theta_W = 100 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{DBE}_0}^{-1}$. Como consecuencia del aumento de la concentración de protones se alcanza más rápidamente el equilibrio entre DBE y alcohol bencílico a la vez que aparece una nueva ruta de reacción, en la cual el alcohol bencílico es desproporcionado hacia tolueno y benzaldehído. Existe un valor límite en la concentración de protones a partir del cual las constantes de velocidad se ven menos afectadas por el incremento de iones hidrógeno.

En general, los resultados experimentales muestran que es posible diseñar alrededor del punto crítico del agua, las propiedades fisicoquímicas del solvente requeridas para la despolimerización de lignina a través de la correcta selección de los parámetros de operación. Así mismo, dichos resultados requieren investigaciones complementarias que involucren la utilización de técnicas espectroscópicas y modelado con simulación molecular con el propósito de obtener información valiosa sobre aspectos importantes de las interacciones electrostáticas entre todas las especies de reacción, así como para predecir correctamente el comportamiento de fases en la solución de reacción.

SUMMARY

Key words: *subcritical water, supercritical water, model compounds, lignin, hydrolysis, pyrolysis, vanillic acid, decarboxylation, kinetical model, sodium hydroxide, dibenzylether, activation volume, hydrogen chloride, sodium chloride, electrostatic effects, S_N1 mechanism*

In this manuscript we study and describe the hydrothermolysis reactions of lignin model compounds in sub and supercritical water, through the proposal of kinetical models. We selected vanillic acid and dibenzyl ether as model compounds for exploring the hydrothermal reactivity of some functional groups appearing in lignin structure. The utilization of renewable materials, in particular biomass, for producing fuels and chemical derivatives represents a promisory field from an economical point of view. Moreover, the development of chemical processes that substitute harmful, expensive solvents with cheap and innocuous ones is becoming mandatory for diminishing operation costs whilst obeying stringent environmental regulations.

The hydrothermal reactions of vanillic acid in water near the critical point have been investigated in a continuous tubular reactor at temperatures between 280 and 500 °C and pressures between 225 and 300 bar. The reactor effluents were quantitatively analyzed with HPLC/UV and TOC for identifying products and unreacted vanillic acid while determining their compositions. Formation of 2-methoxy-phenol (guaiacol) as primary product through decarboxylation of vanillic acid is the main decomposition reaction. Decarboxylation kinetics is first order on vanillic acid concentration. The reaction rate is independent of pressure below the critical temperature and decreases with pressure at supercritical temperatures. For instance, at 350 °C it was $0.127 \pm 0.006 \text{ s}^{-1}$ at 250 bar and $0.126 \pm 0.014 \text{ s}^{-1}$ at 300 bar, while at 425 °C it was $0.694 \pm 0.042 \text{ s}^{-1}$ and $0.505 \pm 0.024 \text{ s}^{-1}$ at the same pressures, respectively. The effect of pressure on reaction rates above the critical temperature is discussed on the basis of a reaction mechanism that involves an activated state with a positive volume of activation, which corresponds to an unimolecular dissociation. The secondary products formed through competitive hydrolytic and pyrolytic reactions of 2-methoxy-phenol are also considered.

Secondly, we have examined the reactions of vanillic acid in supercritical water at 400 °C and 250 bar at two levels of vanillic acid concentration, 200 and 600 mg L⁻¹. Complementary experiments at 300 bar, and with the addition of sodium hydroxide, have also been conducted to asses the effect of pressure and hydroxyl concentration on reaction rates and selectivity. As a result we propose a reaction pathways scheme for establishing the mass balances for all the reaction species. The kinetic model was solved by numerical integration to compute the rate constant values. Good agreement is found between the experimental values and the predicted ones by the model for the fractional yield profile with time of the various reaction species.

Increasing vanillic acid concentration shifts the selectivity towards secondary while vanillic acid decarboxylation is not affected. In other hand, it is clearly stated that the increase of hydroxyl anions in the reaction media raises the guaiacol hydrolytic pathway rate. There is a homogeneous base catalytic effect.

We have also studied the hydrothermal conversion of dibenzyl ether in sub- and supercritical water and the selectivity towards the main reaction products. The experimental study has been performed in a continuous flow reactor covering pressures from 225 to 362 bar, temperatures from 325 to 390 °C and short reaction time to minimize secondary reactions of the primary products. The molar ratio between water and the organic compound, Θ_W , was fixed at $100 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{DBE}_0}^{-1}$. The main reaction products have been identified and quantified by means of HPLC/UV analysis. Two competitive reaction pathways for dibenzyl ether are identified: hydrolysis, which account for benzyl alcohol formation, and pyrolysis accounting for toluene and benzaldehyde production. A reaction pathway has been proposed for developing a kinetic model. This model accounts for the concentration of protons on the reaction rates. The rate constants have been estimated from the experimental data. The effect of pressure on the reaction rates is negligible for the subcritical temperatures, while the rate constants for the different reactions decrease with pressure in the supercritical temperature region. The activation volume for the transition state of these reaction pathways is positive, in agreement with reported values for free-radical pathways and with a S_N1 mechanism for ether hydrolysis. A density transition zone is observed for the supercritical temperatures, where the activation volumes have a change in magnitude. For instance, the activation volume of the DBE hydrolysis transition state at 390 °C is $11100 \pm 4300 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ at $\rho_W < 0.35 \text{ g cm}^{-3}$ whereas it is $1760 \pm 1940 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ at $\rho_W > 0.35 \text{ g cm}^{-3}$. These changes are explained in terms of strong electrostatic interactions between solvent, reactants and activated complex for the hydrolysis reaction. The transition density zone for activation volume, accounts for the major isothermal compressibility coefficients and for the larger variations of the dielectric constant with pressure.

The increase of DBE concentration from $\Theta_W = 100$ to $20 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{DBE}_0}^{-1}$, at constant pressure of 250 bar and temperatures of 350, 375 and 390 °C, causes a considerable decrease in the pyrolysis rate constant probably due to the existence of two phases - liquid and vapor - in equilibrium. Other rate constants are only slightly affected, meaning that the new liquid phase formed is rich in DBE where the free-radical generation is more difficult. We also added sodium chloride into the supercritical media at 375 °C and 225 bar with $\Theta_W = 100 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{DBE}_0}^{-1}$, in order to alter the ionic strength while affecting the the proton concentration at the lower extent. With the first and minor increase of the ionic strength we observe a sudden decrease of the DBE hydrolysis rate constant while the reverse reaction constant raises many orders of magnitude. We continue augmenting the ionic strength and the DBE hydrolysis rate constant start to increase in poor agreement with the linear behavior predicted by Debye-Hückel theory. For the reverse reaction rate constant, after the initial raise it begins to decrease with the progressive augmentation of added salt.

Finally, as a mean for getting deeper information about the hydrolysis route mechanism, hydrogen chloride was added to the reacting system at 375 °C and 225 bar with $\Theta_W = 100 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{mol}_{\text{DBE}_0}^{-1}$. Equilibrium between DBE and benzyl alcohol was reached faster as a consequence of the proton concentration increase and a new reaction pathway appeared, named the disproportionation of benzyl alcohol into toluene and benzaldehyde. There is a limit in proton concentration value where rate constants are less affected by the increase of hydronium ions.

Overall, our results show that it is possible to tune the solvent physico-chemical properties needed for lignin depolymerization, through the optimal choose of operation parameters near the critical point of water. They also claim for complementary research using spectrometry techniques and molecular simulation modelling in order to reveal important aspects about electrostatic interactions between all the reaction species, as well to predict phase behavior in reaction solution.

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1. INTRODUCCIÓN

La utilización de agua sub- y supercrítica como medio de reacción ofrece una amplia variedad de posibilidades en el campo de la química debido a las grandes variaciones de sus propiedades fisico-químicas alrededor del punto crítico con cambios moderados de temperatura y presión o densidad. Las bajas viscosidades y los altos coeficientes de difusión de un fluido supercrítico, con valores más cercanos a los que tendría la fase vapor, permiten el desarrollo de reacciones en medio homogéneo donde se minimizan los problemas por transferencia de masa, favoreciendo el aumento de las constantes de velocidad de diferentes tipos de reacciones. En cuanto a los valores de densidad, estos son más próximos a los que se encuentran en la fase líquida, por lo que el fluido supercrítico tiene más interacción con las especies en reacción que las que tendría estando en fase vapor. Así mismo, los valores de capacidad calorífica y de conductividad térmica son más cercanos a los de la fase líquida, siendo la primera propiedad importante para mantener la estabilidad térmica en la operación del reactor, mientras que la segunda indica una mayor transferencia de energía en el medio de reacción respecto de lo que ocurriría con el solvente en fase vapor.

El agua supercrítica, a diferencia de otros compuestos utilizados también como solventes en estado supercrítico (CO_2 , etileno, propano, etc.), presenta variaciones importantes de la constante dieléctrica (ϵ) y del producto ion o constante de disociación (K_W). La constante dieléctrica aumenta con la densidad y disminuye con la temperatura para una densidad dada en la región alrededor del punto crítico. Esta propiedad da una idea sobre la capacidad que tendrá el agua para facilitar el desarrollo de reacciones cuyas especies en solución tengan mayor o menor polaridad. En general, el agua en torno al punto crítico tiene valores de ϵ que permiten llevar a cabo reacciones que habitualmente se desarrollan en solventes orgánicos, muchos de las cuales están siendo prohibidos por las cada vez más restrictivas normas medioambientales que regulan la emisión de desechos de la planta industrial. Por lo que respecta al producto ion del agua en condiciones supercríticas, esta propiedad aumenta tanto con la densidad como con la temperatura. A partir del valor que tenga K_W se puede predecir la importancia que tendrá el desarrollo de reacciones iónicas (heterolíticas) así como el papel de catalizador ácido y/o base que podrá desempeñar el agua sobre estas reacciones. Finalmente diremos que la solubilidad de varios gases en agua es varios ordenes de magnitud mayor en condiciones supercríticas que en condiciones normales de operación. Debido a lo anteriormente expuesto se puede vislumbrar que el agua alrededor del punto crítico presenta un potencial promisorio como medio para efectuar diversos tipos de reacciones.

El procesamiento de diversos materiales biopoliméricos en agua supercrítica ha estado atrayendo considerable atención de forma reciente, como un método potencial para obtener combustibles gaseosos y líquidos así como otro tipo de compuestos de alto valor energético. Por ejemplo, la hidrólisis de celulosa en agua alrededor del punto crítico produce altos rendimientos de oligómeros y monosacáridos para cortos tiempos de reacción, en tanto que la glucosa es completamente gasificada dando una mezcla de gases cuyos componentes principales son el dióxido de carbono, el hidrógeno y el metano. Además de estas aplicaciones para generación de energía, la biomasa vegetal puede también ser utilizada como fuente de intermediarios químicos de importancia industrial. Después de la celulosa, la lignina es el segundo polímero de mayor importancia de entre los constituyentes de la biomasa lignocelulósica y la producción de derivados químicos a partir de lignina está vislumbrándose como un factor clave en el desarrollo industrial de procesos de obtención de diversos productos químicos a partir de recursos renovables. En su estado natural, la lignina es un polímero de estructura aleatoria tridimensional formada por monómeros fenólicos enlazados preferentemente mediante enlaces éter entre un grupo alquilo y uno arilo. La lignina de grado industrial puede ser obtenida como un subproducto de la industria de pulpeo químico de la madera, en donde se utiliza principalmente como combustible para generar vapor para el proceso de pulpeo. También puede obtenerse a partir del fraccionamiento de biomasa mediante la utilización de métodos hidrolíticos o de explosión de vapor y extracción. La despolimerización de lignina para la obtención de compuestos fenólicos es el primer paso de cualquier estrategia de generación de derivados químicos, siendo la hidrólisis alcalina entre 260 y 310 °C el método habitual de despolimerización. Sin embargo, la utilización de agua supercrítica para la despolimerización de la lignina ofrece la posibilidad de mejorar la selectividad y los rendimientos de los compuestos fenólicos. El desarrollo de una tecnología que utilice agua supercrítica para obtener productos químicos de uso industrial a partir de lignina se presenta entonces como una alternativa de alto interés económico y medioambiental.

Se seleccionó al ácido vainílico como uno de los compuestos modelo de la lignina con el objeto de determinar la reactividad con agua bajo condiciones supercríticas. Esta molécula contiene dentro de su estructura al *o*-metoxi-fenol (guayacol) el cual es un monómero bien identificado en la descomposición de lignina. El ácido vainílico es uno de los múltiples productos que se generan a partir de la lignina mediante la hidrólisis con explosión de vapor de maderas de árboles caducifolios (Tanahashi *et al.*, 1989; Hishiyama y Sudo, 1992) y de coníferas (Ando *et al.*, 1986), estando presente, además, en pequeñas cantidades en las ligninas técnicas aisladas a través de los procesos de fraccionación. Así mismo, el ácido vainílico puede ser considerado un compuesto modelo de los ácidos fenólicos presentes en aguas residuales provenientes de plantas de procesamiento de alimentos como son, por ejemplo, los molinos para producción de aceite de oliva (Lafont *et al.*, 1999) y las destilerías (FitzGibbon *et al.*, 1998). Estas aguas residuales presentan una alta toxicidad lo cual dificulta el poder depurarlas mediante tratamientos biológicos. A este último respecto, se ha propuesto a la hidrólisis y a la oxidación en agua supercrítica (Rivas *et al.*, 2001) como tratamientos efectivos para destruir

compuestos refractarios y disminuir la demanda química de oxígeno de estas aguas hasta niveles permisibles por las normas ambientales.

El dibencil éter ha sido seleccionado en varias investigaciones como compuesto modelo para representar los enlaces éter que se pueden encontrar en el carbón de hulla (Cronauer *et al.*, 1979; Gilbert y Gajewski, 1982; Simmons y Klein, 1985). Sin embargo en el presente trabajo dicha molécula se consideró también como representativa de cierto tipo de enlaces éter dentro de la estructura de la lignina como se representa esquemáticamente en la Figura 1. En esta podemos ver que el fenetil fenil éter representa más fielmente una porción estructural de la red compleja polimérica que compone a la lignina. En este caso el puente éter se da entre un grupo alquilo (etilo) y un anillo aromático, es decir, se tiene un enlace alquil aril éter. Si a la estructura A, que representa un dímero con enlace éter β -guayacil-glicerol de la lignina, se le quitan todos los sustituyentes entonces el esqueleto remanente es el fenetil fenil éter (Klein y Virk, 1983). En cuanto al dibencil éter, hay dos grupos alquilo en el puente éter que une dos anillos aromáticos, ambos grupos siendo metilos.

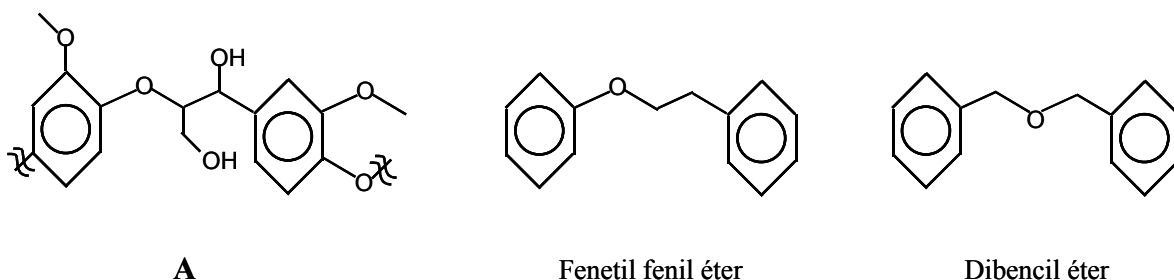


Figura 1. Comparación entre las estructuras de un dímero con enlace éter β -guayacil-glicerol de la lignina (A), del fenetil-fenil-éter y del dibencil éter.

2. OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es realizar un estudio cinético de la hidrotermólisis de compuestos modelo de lignina en agua alrededor del punto crítico, con el fin de desarrollar una primera exploración sobre las posibilidades reales de despolimerizar lignina en este medio de reacción. Este propósito se abordó a través de los siguientes objetivos particulares:

- Construcción de un sistema de reacción basado en un reactor tubular de flujo continuo para llevar a cabo el trabajo experimental de obtención de datos de conversión de reactivos, así como de rendimientos y selectividades hacia productos.
- Determinación de las rutas de reacción para la hidrotermólisis de los compuestos modelo de lignina seleccionados, ácido vainílico y dibencil éter. Establecimiento de un modelo cinético para cada uno de estos compuestos y cálculo de las constantes de velocidad de las rutas de reacción establecidas.

- Estudio de la influencia que tienen sobre las constantes de velocidad de las distintas rutas de reacción las variaciones de temperatura, de presión y de concentración inicial de reactivo, dentro de ciertos rangos de valores.
- Estudio de los volúmenes de activación de los estados de transición como un medio para determinar el mecanismo que sigue determinada vía de reacción. Influencia de las propiedades electrostáticas del medio de reacción sobre los volúmenes de activación de las rutas hidrolíticas de reacción.
- Estudio de la influencia sobre las constantes de velocidad de las rutas de reacción iónicas por el aumento de la concentración de aniones hidroxilo y de protones, así como por el aumento de fuerza iónica en el medio de reacción, a temperatura y densidad constantes.

3. METODOLOGÍA

Para la consecución de los objetivos planteados se construyó y se puso en marcha una planta de hidrotermólisis con un reactor tubular de flujo continuo integrado. El sistema está localizado en el laboratorio de reacción del Grupo de Biopolímeros Vegetales, el cual es parte del Departamento de Ingeniería Química de la Universitat Rovira i Virgili en Tarragona. Posteriormente se efectuó un programa experimental para la realización, de forma sistemática, de las pruebas requeridas para la consecución de los objetivos establecidos. También se realizó la puesta a punto de un sistema de cromatografía líquida de alta resolución con detector de espectro ultravioleta integrado, cuyos análisis de los efluentes del reactor permitieron la identificación y cuantificación de las diferentes especies de reacción.

La resolución de los modelos cinéticos mediante el cálculo de las constantes de rapidez, así como el cálculo de volúmenes de activación se hizo con la utilización de las herramientas de análisis estadístico que se encuentran en los software Microsoft[®] Excel 2000 y SigmaPlot[®] v8.0.

4. ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO

Los resultados del estudio desarrollado se exponen en esta memoria con la siguiente estructura:

- *Antecedentes:* en este capítulo se presenta una revisión bibliográfica de los diferentes tipos de química de compuestos orgánicos que pueden realizarse en agua sub- y supercrítica.

- *Fundamentos. Marco Teórico:* en este capítulo se presenta un análisis de las bases y conceptos de los que parte el trabajo realizado que justifica el desarrollo de la investigación.
- *Materiales y Métodos:* en este capítulo se describen los medios y procedimientos utilizados para llevar a cabo la parte experimental del estudio.
- *Resultados y Discusión:* en este capítulo se presentan los resultados de los experimentos realizados para lograr los objetivos planteados.
- *Conclusiones y Recomendaciones:* en este capítulo se recogen las conclusiones del trabajo realizado y se ofrecen algunas sugerencias con vistas a la investigación futura en este campo.

REFERENCIAS

- Ando, S.; Arai, I.; Kiyoto, K.; Hanai, S. (1986). Identification of Aromatic Monomers in Steam-Exploded Poplar and Their Influences on Ethanol Fermentation by *Saccharomyces Cerevisiae*. *Journal of Fermentation Technology*, 64(6), 567-570.
- Cronauer, D. C.; Jewell, D. M.; Shah, Y. T.; Modi, R. J. (1979). Mechanism and Kinetics of Selected Hydrogen Transfer Reactions Typical of Coal Liquefaction. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 18(2), 153-162.
- Fitzgibbon, F.; Singh, D.; McMullan, G.; Marchant, R. (1998). The Effect of Phenolic Acids and Molasses Spent Wash Concentration on Distillery Wastewater Remediation by Fungi. *Process Biochemistry*, 33(8), 799-803.
- Gilbert, K. E.; Gajewski, J. J. (1982). Coal Liquefaction Model Studies: Free Radical Chain Decomposition of Diphenylpropane, Dibenzyl Ether, and Phenyl Ether Via β -Scission Reactions. *J. Org. Chem*, 47, 4899-4902.
- Hishiyama, S.; Sudo, K.-I. (1992). Degradation Mechanism of Lignin by Steam-Explosion. *Mokuzai Gakkaishi*, 38(10), 944-949.
- Klein, M. T.; Virk, P. S. (1983). Model Pathways in Lignin Thermolysis. 1. Phenetyl Phenyl Ether. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 22, 33-45.
- Lafont, F.; Aramendia, M. A.; Garcia, I.; Borau, V.; Jimenez, C.; Marinas, J. M.; Urbano, F. J. (1999). Analyses of Phenolic Compounds by Capillary Electrophoresis Electrospray Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 13(7), 562-567.
- Rivas, F. J.; Gimeno, O.; Portela, J. R.; De La Ossa, E. M.; Beltrán, F. J. (2001). Supercritical Water Oxidation of Olive Oil Mill Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(16), 3670-3674.
- Simmons, M. B.; Klein, M. T. (1985). Free-Radical and Concerted Reaction Pathways in Dibenzyl Ether Thermolysis. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24, 55-60.
- Tanahashi, M.; Karina, M.; Tamabuchi, K.; Higuchi, T. (1989). Degradation Mechanism of Lignin Accompanying Steam Explosions I. Degradation Products of Lignin and β -O-4 Lignin Substructure Model Dimers. *Mokuzai Gakkaishi*, 35(2), 135-143.

II. ANTECEDENTES

1. PRELIMINARES

El uso del agua bajo condiciones operativas en torno al punto crítico, para diversas aplicaciones industriales, está siendo motivado por el hecho de que las normativas ambientales cada vez imponen más la creación de procesos químicos de producción que generen menos desechos tóxicos, que presenten mayor seguridad en su operación y que sean, en general, medioambientalmente más benignos respecto de los que son empleados en la actualidad. Claramente podemos decir que el agua es el solvente más barato y completamente inocuo de que dispone el ser humano, además de que presenta ventajas tecnológicas que se irán discutiendo a lo largo de este capítulo.

El agua supercrítica, y en general a altas presiones y altas temperaturas, presenta propiedades fisicoquímicas que son muy diferentes de las que exhibe el agua líquida en condiciones ambientales, cuestión que será discutida con mayor detalle en el siguiente capítulo. En tanto, se puede comentar que el agua en torno al punto crítico tiene una constante dieléctrica menor, la cantidad de puentes de hidrógeno decrece y los que aún permanecen son más débiles, así como la compresibilidad isotérmica es bastante mayor, todo ello siempre con respecto al agua líquida en condiciones ambientales. La solubilidad en agua de los compuestos orgánicos comienza a aumentar de forma importante a medida que se incrementa la temperatura y llegan a ser completamente miscibles en agua supercrítica (Connolly, 1966; Neichel y Franck, 1996). La solubilidad de la mayoría de gases en agua líquida inicialmente disminuye al incrementar la temperatura por arriba de la temperatura ambiente, pero en seguida se alcanza un valor mínimo y a partir de este punto de inflexión la solubilidad del gas comienza a aumentar. Tomando como ejemplo al oxígeno, el mínimo en solubilidad para este gas ocurre alrededor de los 100 °C (Battino, 1981). Así mismo, el producto ion (K_w) del agua a alta temperatura y densidades por encima de 0.8 g/cm³ es alrededor de tres órdenes de magnitud más grande que el valor que presenta el agua líquida en condiciones ambientales. Todas estas propiedades del agua en torno al punto crítico y supercrítica varían con la temperatura y la presión (o la densidad) sobre rangos amplios de valores. Como consecuencia de ello, el agua en torno al punto crítico y supercrítica es un medio donde se pueden llevar a cabo reacciones iónicas, polares no iónicas y por radicales libres. Las velocidades relativas de estas diferentes clases de reacciones pueden ser muy sensibles a las condiciones de reacción entre las que se encuentran las propiedades del solvente. Dado que estas últimas varían dentro de un intervalo amplio con ligeras variaciones

en temperatura y/o presión (densidad) para el caso del agua en torno al punto crítico podemos intuir que debe haber un fuerte impacto en la cinética de las diversas reacciones con cambios no muy grandes en las condiciones de operación.

Para conseguir una aplicación exitosa del agua en torno al punto crítico como solvente, se requiere de un diseño de las propiedades fisicoquímicas del agua que favorezcan la cinética y selectividad de la reacción a realizar. En muchas ocasiones el agua no es un medio inerte sino que llega a ser un participante activo en la reacción. Es por ello que deben entenderse las interacciones entre el sistema reaccionante y el medio acuoso para explotar en el mayor grado posible las propiedades únicas del agua en torno al punto crítico y para maximizar el control sobre los procesos llevados a cabo en este medio de reacción (Shaw *et al.*, 1991).

Las moléculas de agua pueden participar de manera individual en la reacción sea como reactivos o bien como catalizadores. El agua puede contribuir a los cambios en la energía libre de activación a través de interacciones soluto-disolvente y por reorganización del solvente. El agua puede, además, influir en las reacciones a través del comportamiento de fases, de las fuerzas de interacción entre soluto y solvente, de las variaciones locales de densidad y de los efectos de jaula (Kajimoto, 1999; Tucker, 1999).

Una consideración que se ha de tomar en cuenta al realizar estudios de reacciones en agua supercrítica, es el hecho de que se debe estudiar el comportamiento de fases de la mezcla de reacción a altas presiones para poder tener un correcto criterio en el entendimiento e interpretación de los datos cinéticos de velocidad de reacción (Subramaniam y McHugh, 1986).

Una característica importante en las reacciones de compuestos orgánicos en agua alrededor del punto crítico es el comportamiento poco usual del volumen molar parcial de compuestos de gran peso molecular solubilizados en un fluido supercrítico está relacionado en gran cantidad de casos a un aumento de la velocidad de reacción cerca del punto crítico del disolvente (Johnston y Haynes, 1987). Este tipo de interacciones no comunes en la química orgánica tradicional son las que pueden abrir nuevas rutas de reacción apenas exploradas hasta ahora.

2. REACCIONES DE SÍNTESIS

Existen un par de revisiones en la literatura que presentan diversas reacciones de síntesis llevadas a cabo en agua a alta temperatura y supercrítica (An *et al.*, 1997; Bröll *et al.*, 1999). Sin embargo, en la mayoría de las reacciones reseñadas no se distingue claramente el papel que juega el agua para mejora de rendimientos de productos o alteración de selectividades. En esta sección se comentarán los trabajos que detallan el papel del agua en la reacción estudiada a través de rigurosos análisis cinéticos o bien, mediante datos obtenidos con técnicas espectroscópicas.

El propósito de este apartado es poder apreciar de forma clara las posibilidades que se presentan al utilizar agua en torno al punto crítico para síntesis de compuestos de alto valor añadido.

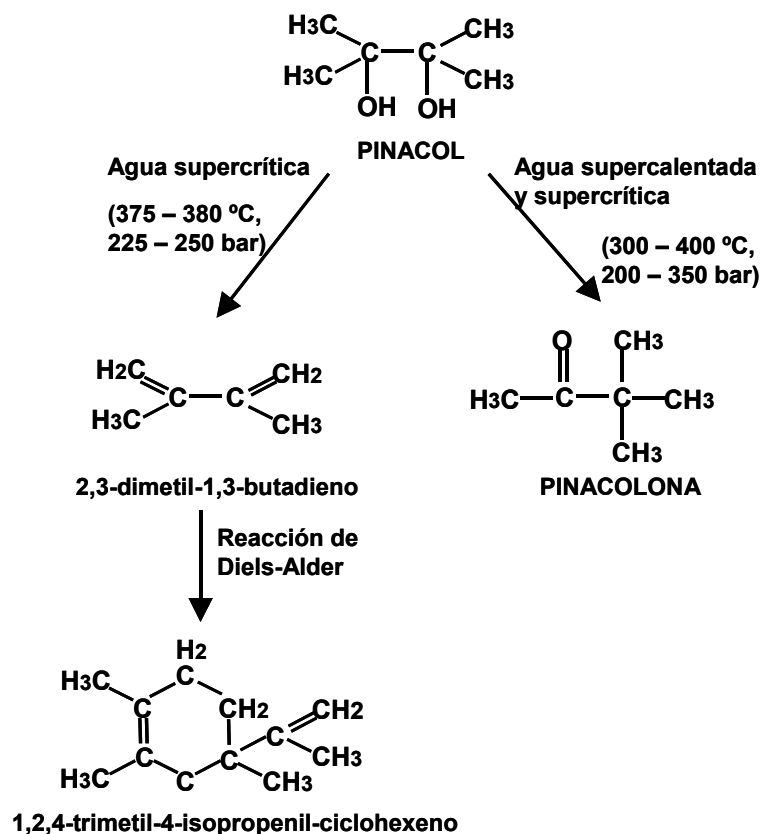


Figura 2. Esquema de mecanismos de reacción para producir pinacolona y 1,2,4-trimetil-4-isopropenil-ciclohexeno en agua supercrítica sin catalizador añadido (Ikushima *et al.*, 2000).

En este tipo de reacciones las moléculas de agua suelen jugar un papel como catalizadores en diferentes etapas de las reacciones de transformación de compuestos orgánicos en otras moléculas de interés comercial. Así, el agua puede ser una fuente de un catalizador ácido o base o bien, puede ser un catalizador que modifica y estabiliza los estados de transición. La importancia industrial de las reacciones que se presentan a lo largo de este apartado pueden observarse en la Tabla 2.1.

2.1 CATÁLISIS ÁCIDA

2.1.1 Rearreglo tipo Beckmann

Al utilizar agua supercrítica sin catalizadores ácidos se tuvo que la velocidad del rearreglo del pinacol es cinco ordenes de magnitud mayor que la reacción clásica a 70 °C, 467 bar y una solución 0.871 M de HCl (Ikushima *et al.*, 2000). Este hecho fue posible por la disminución en hasta un tercio de la energía de activación y por el gran incremento de la concentración local de protones alrededor de la molécula orgánica medida mediante espectroscopias Raman y de infrarrojo integrado por transformada de Fourier.

Si el agua supercrítica se ajusta para tener baja acidez entonces se abre una nueva ruta de deshidratación con reacciones Diels-Alder de adición entre los nuevos productos tal y como se muestra en la Figura 2.

El reacomodo tipo Beckmann (ver Fig. 3) también ocurrió rápidamente en agua supercrítica y se propone que la catálisis fue debida a los iones H^+ provenientes del agua.

2.1.2 Desproporción de benzaldehído

Este proceso es favorecido por catálisis básica y produce ácido benzoico y alcohol bencílico. Al llevarse a cabo en agua supercrítica sin catalizadores básicos a 397 °C, 250 bar y 105 s la rapidez de la reacción aumenta en dos órdenes de magnitud respecto de la reacción catalítica convencional (Ikushima *et al.*, 2001). Por medio de análisis de espectroscopia de resonancia magnética nuclear y de cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas se observó que esta aceleración se debió al ion OH^- y no al radical OH^\bullet .

2.1.3 Deshidratación de alcoholes

La reactividad de deshidratación de alcoholes en agua supercrítica depende de la estructura del alcohol. Pese a que esta reacción puede ser catalizada por ácidos o por bases, en las investigaciones realizadas por el Instituto de Energía Natural de Hawaii se ha observado que la ruta por catálisis ácida es la que domina en agua alrededor del punto crítico.

Este grupo reportó que el etanol (Xu *et al.*, 1990; Xu *et al.*, 1991), el 1-propanol (Narayan y Antal, 1990), el 2-propanol (Antal *et al.*, 1998), el glicol (Narayan y Antal, 1989), el glicerol (Ramayya *et al.*, 1987) y la xilosa (Antal *et al.*, 1991) fueron deshidratados en presencia de ácido diluido mientras que el *tert*-butanol se deshidrató rápidamente en agua pura a alta temperatura (Xu y Antal, 1997).

La velocidad de deshidratación del *tert*-butanol aumentó con la adición de ácido pero disminuyó al añadir base, lo cual indicó que la reacción procedía mediante un mecanismo catalizado por ácido y se encontró una excelente correlación entre la desaparición del *tert*-butanol y la concentración de H^+ . Para la conversión del 1-propanol y del 2-propanol encontraron que el agua provee los iones H^+ así como que participa en varias etapas.

En la Figura 4 se muestran los diversos mecanismos que participan en la deshidratación del propanol: eliminación bimolecular, adición de electrófilo de tercer grado y eliminación unimolecular. Se puede observar la formación de éteres cuya inestabilidad permite la formación del propileno. Sin embargo, otro reporte experimental (Anikeev *et al.*, 2001) señala discrepancias en ciertas etapas para la deshidratación de 2-propanol en agua supercrítica sin ácido añadido.

Al efectuar la deshidratación de 1,4-butanodiol en agua subcrítica para producir tetrahidrofurano (Richter y Vogel, 2001), se obtuvieron volúmenes de activación positivos indicando un mecanismo unimolecular (E1) mientras que, al pasar a agua supercrítica, se obtuvieron valores negativos.

Tabla 2.1 Importancia industrial de reacciones de síntesis en agua supercrítica y en torno al punto crítico.

| Reacción | Importancia industrial | Condiciones de operación | Ventaja sobre proceso habitual | Referencia |
|--|---|---|--|---|
| Rearreglo de pinacol | Producción de aldehídos y cetonas. | T = 390 °C P = 25 MPa τ = 108 s | Se evita el uso de ácidos concentrados y la producción de productos secundarios sin importancia comercial. | (Ikushima <i>et al.</i> , 1999) |
| Rearreglo tipo Beckmann | Fabricación de precursores de fibras sintéticas. | T = 375 °C P = 22.1 MPa τ = 133 s | Se evita el uso de ácidos concentrados y la producción de productos secundarios sin importancia comercial. | (Ikushima <i>et al.</i> , 2000) |
| Deshidratación de etanol | Producción de etileno, intermediario para síntesis poli(cloruro de vinilo). | T = 385 °C P = 34.5 MPa [H ₂ SO ₄] = 0.001-0.04 M | Aprovechamiento de caldos fermentados con baja concentración de etanol. Soluciones diluidas de ácido inorgánico. | (Xu <i>et al.</i> , 1990) (Xu <i>et al.</i> , 1991) |
| Deshidratación de <i>tert</i> -butanol | Síntesis de etil <i>tert</i> -butil éter utilizado como aditivo autorizado en bio-combustibles para aumentar octanaje. Isobutileno producto secundario. | a. EtOH:H ₂ O v/v 90:10 (170 °C; 3 MPa) <0.001 M [H ₂ SO ₄]; b. H ₂ O (250 °C 34.5 MPa) | Se evita uso de resina ácida de intercambio iónico y bajas temperaturas de operación que provocan el equilibrio tarde horas en alcanzarse. | (Habenicht <i>et al.</i> , 1995) (Xu y Antal, 1997) |
| Deshidratación de 1- y 2-propanol | Producción de propileno. | a. 375 °C; 34.5 MPa 0.005 M [H ₂ SO ₄]; b. 320 °C; 34.5 MPa [H ₂ SO ₄] = 0.001-0.02 M | Disminución en varios órdenes de magnitud de la cantidad de ácido mineral añadido. | (Narayan y Antal, 1990) (Antal <i>et al.</i> , 1998) |
| Deshidratación de 1,4-butanodiol | Síntesis de tetrahidrofurano. | T = 300 – 400 °C P = 23 – 35 MPa τ = 15 – 165 s | Se evita el uso de ácidos inorgánicos que corroen el sistema de reacción. | (Richter y Vogel, 2001) |
| Alquilaciones Friedel-Crafts | Síntesis de resinas fenólicas a partir de hulla y lignina. | T = 400 °C; ρ H ₂ O = 0.5 g cm ⁻³ | Eliminación de solventes orgánicos y de ácidos minerales. | (Sato <i>et al.</i> , 2002) |
| Condensación tipo aldólica | Producción de amoniaco. | T = 250 °C 10% H ₃ PO ₄ | Purificación de combustibles fósiles mediante apertura de anillos. | (Katritzky <i>et al.</i> , 1992) |

II. ANTECEDENTES

| Reacción | Importancia industrial | Condiciones de operación | Ventaja sobre proceso habitual | Referencia |
|---------------------------------------|---|---|---|---|
| Reacción de Diels-Alder | Síntesis de sistemas de anillos policíclicos. | T = 600 °C $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6 \text{ g cm}^{-3}$ | Se amplía el espectro de reactivos a utilizar. Se eliminan solventes orgánicos y aditivos especiales para mejora de solubilidad de reactivos. | (Harano <i>et al.</i> , 2000) |
| Oxidación parcial de <i>p</i> -xileno | Producción de ácido tereftálico. Este monómero se usa a su vez, para producir poli(etilen-tereftalato). | T = 380 °C; $\tau = 7.5 \text{ min}$ $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.4 \text{ g cm}^{-3}$ [MnBr ₂] = 7.7 mM [H ₂ O ₂] = 0.58 M [<i>p</i> -xileno] = 0.07 M | Se evita el uso de ácido acético en el medio de reacción. Esto elimina la separación de consumo energético intensivo entre agua y ácido acético. Se evita la producción de bromuro de metilo que es altamente tóxico. | (Dunn <i>et al.</i> , 2002) |
| Oxidación parcial de metanol | Síntesis de formaldehído. | a. T = 440 – 500 °C P = 241 bar [MeOH] = 0.05 M b. T = 390 – 450 °C P = 22 to 35 MPa Catal: Ag/Cu o Au/Ag | Desarrollo de un modelo cinético predictivo de las interrelaciones de las diferentes variables para tener un mejor análisis de costes de operación. | (Rice <i>et al.</i> , 1996) (Bröll <i>et al.</i> , 2001) |
| Oxidación parcial de ciclohexano | Producción de ciclohexanona/ol que son intermediarios en la fabricación de fibras de poliamida. | T = 380 °C P = 25 MPa $\tau = 1 - 80 \text{ s}$ | Se elimina la presencia de catalizadores sólidos. | (Richter y Vogel, 2002) |
| Oxidación parcial de propileno | Síntesis de 1,2-propanodiol que es intermediario en la producción de resinas de poliéster. | T = 425 °C; $\tau = 3 \text{ s}$ P = 20 – 35 MPa $x(\text{O}_2)_0 = 0.2 - 2 \%$ | Proceso de una etapa en lugar de dos. Eliminación del uso de ácido clorhídrico. | (Bröll <i>et al.</i> , 2002) |
| Acoplamiento tipo Heck | Creación de nuevas moléculas mediante enlaces carbono-carbono. | T = 225 °C P = 31 – 100 bar | Se elimina el uso de cosolventes y de ligantes especializados. | (Gron y Tinsley, 1999) |

2.1.4 Alquilación Friedel-Crafts de aromáticos con alcoholes

El fenol y el p-cresol fueron alquilados de forma efectiva en agua cercana al punto crítico con alcoholes secundarios y terciarios y en menor medida con alcoholes primarios sin añadir ácidos minerales (Chandler *et al.*, 1997). En el caso de la alquilación del fenol altamente *orto* selectiva con 2-propanol en agua supercrítica, tanto la deshidratación como la alquilación fueron aceleradas al aumentar la densidad de agua (Sato *et al.*, 2002a). Esta aceleración no se debió únicamente a un aumento de la cantidad de protones libres en el medio sino que la reacción procedió alrededor del grupo hidroxilo del fenol el cual protonaba al 2-propanol. Para la dealquilación de alquilfenoles en agua supercrítica, de nueva cuenta la influencia del grupo hidroxilo sobre la dealquilación y el sobre reacomodo del grupo alquilo sustituyente fue mayor que la ejercida por la densidad del agua en la región supercrítica (Sato *et al.*, 2002b).

2.2 CATÁLISIS BÁSICA

2.2.1 Condensación tipo aldol.

Estas reacciones son catalizadas por base en agua pura a alta temperatura. La condensación aldólica del acetaldehído procede rápidamente en agua a alta temperatura sin catalizadores agregados pero es suprimida al adicionar H_2SO_4 (Ramayya *et al.*, 1987). En agua pura a alta temperatura la 2,5-dimetilpirrola reacciona con agua para formar 3-metilciclopent-2-en-1-ona. A continuación, este compuesto sufre apertura del anillo para formar amoniaco y hexanodiona, seguida por una condensación aldólica intramolecular de la hexanodiona (Katritzky *et al.*, 1992). El amoniaco producido en la segunda etapa de la reacción hace que el medio acuoso sea débilmente básico. Adicionalmente, se ha visto que la condensación aldólica intramolecular del hexano-2,5-diona en agua a alta temperatura es bastante facilitada por NaOH diluido (Akiya y Savage, 2002).

2.2.2 Reacción de Cannizzaro

Es catalizada por base y la velocidad de reacción aumenta considerablemente en agua en torno al punto crítico. La reacción de Cannizzaro del formaldehído para formar metanol y ácido fórmico ha sido demostrada en estas condiciones en ausencia de catalizadores agregados (Tsujino *et al.*, 1999). En otro trabajo se reportó que la hidrólisis del diclorometano en agua a alta temperatura es seguida por una reacción tipo Cannizzaro para producir metanol y formato (Yamasaki *et al.*, 1999). Los autores mostraron que el intercambio hidrógeno-deuterio ocurre extensivamente en todas las posiciones durante estas reacciones en D_2O . Este resultado contrasta con la falta de este intercambio H-D en la posición α para la reacción de Cannizzaro en agua líquida normal (March, 1985), lo cual sugiere que el agua funciona proveyendo hidrógeno en agua alrededor del punto crítico.

2.3 AGUA COMO MEDIO DE REACCIÓN FAVORABLE

2.3.1 Reacción de Diels-Alder

Al estudiar la cicloadición del ciclopentadieno con la metil vinil cetona en agua supercrítica (Harano *et al.*, 2000) se observó que, aunque el efecto de solvatación para la constante de rapidez disminuyó respecto del agua en condiciones ambientales, la velocidad de reacción y el rendimiento de productos aumentaron en dos órdenes de magnitud debido a la alta solubilidad que presentaron los reactivos en agua supercrítica.

2.3.2 Oxidaciones parciales

Para este tipo de reacciones se debe hacer un seguimiento exhaustivo de las cantidades añadidas de agente oxidante y catalizador sólido, así como del tiempo de reacción, de forma que se obtenga el producto deseado sin que este sufra posteriores oxidaciones hacia productos secundarios no deseados.

En la oxidación parcial del p-xileno para producir ácido tereftálico se debe trabajar con agua supercrítica cuyo valor de constante dieléctrica esté dentro del intervalo en que el catalizador heterogéneo puede permanecer coordinado posibilitando un rendimiento alto de producción del ácido (Dunn *et al.*, 2002).

La interacción que presenta el peróxido de hidrógeno como agente oxidante con el agua en estado supercrítico es importante para tener una mejor selectividad hacia el producto de interés. De tal manera ha sido posible producir formaldehído mediante la oxidación de metanol sin añadir catalizadores sólidos (Rice *et al.*, 1996). En otros casos, la selección de una aleación metálica capaz de soportar la corrosión del entorno de reacción y de dar un mejor rendimiento de formaldehído se presenta como un reto de interés para mejorar la economía del proceso (Bröll *et al.*, 2001). En tanto la oxidación parcial de ciclohexano requiere de mayor estudio pues en menos de 1 segundo se formaban los productos de interés que de inmediato se oxidaban hacia ácido fórmico en agua subcrítica y supercrítica (Richter y Vogel, 2002). En tanto, para mejorar la selectividad hacia 1,2-propanodiol en la oxidación parcial del propileno se sugirió trabajar en región subcrítica (Bröll *et al.*, 2002).

2.3.3 Acoplamiento tipo Heck

Para conseguir altos rendimientos en los acoplamientos entre haluros de aromáticos y alquenos cíclicos se debe asegurar que se trabaja en una sola fase para que se tenga el óptimo rendimiento de la sal añadida como catalizador al ser evitados los problemas asociados a la transferencia de masa (Gron y Tinsley, 1999).

3. PROCESOS DE OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA

La oxidación de compuestos orgánicos es la química de reacciones en agua supercrítica que ha recibido, sin duda, la mayor parte de atención. Esta química forma la base de una tecnología de tratamiento de residuos conocida como oxidación en agua supercrítica (SCWO por sus siglas en inglés). Esta tecnología

toma ventaja de la completa miscibilidad de los compuestos orgánicos y el oxígeno con el agua supercrítica de forma que se tiene una sola fase fluida a las condiciones de reacción. Además, al ser las temperaturas lo suficientemente altas (400-600 °C) las velocidades intrínsecas de reacción son lo suficientemente rápidas para obtener conversión completa del carbón orgánico hacia CO₂ en una escala de tiempo de pocos minutos, e inclusive de segundos. Esta tecnología, por otra parte, se considera idónea para tratar con efluentes acuosos de residuos tóxicos y no tóxicos que contengan hasta un 20% de compuestos orgánicos (Modell, 1985; Swallow *et al.*, 1989; Barner *et al.*, 1992) y está disponible comercialmente (Gloyne *et al.*, 1994). Muchos nuevos reportes han aparecido en los años recientes que describen aplicaciones y desarrollos de la tecnología de oxidación en agua supercrítica (Tester y Cline, 1999; Portela *et al.*, 2001).

Debido al interés que se ha suscitado en E.E.U.U. por el desarrollo de tecnologías seguras para el tratamiento de desechos militares tóxicos se ha investigado la eficiencia de la oxidación en agua supercrítica para tratar diferentes agentes de armas químicas (Downey *et al.*, 1995). Otros grupos también llevan a cabo investigaciones sobre destrucción de armas químicas con esta tecnología (Muske *et al.*, 2001).

Otra área de aplicación práctica de esta tecnología ha sido el tratamiento de aguas residuales provenientes de diferentes industrias (Cocero *et al.*, 2000) o de emplazamientos urbanos (Goto *et al.*, 1998). Se han propuesto alternativas de diseño (Cocero *et al.*, 2001) y nuevos conceptos para la mejora de operación de los reactores de estos procesos (Kritzer y Dinjus, 2001). Con esta idea de hacer factible la aplicabilidad de la oxidación hidrotérmica, se han realizado estudios de la corrosión que sufren los materiales de construcción de las plantas de tratamiento (Mitton *et al.*, 2000).

Se han llevado a cabo trabajos de oxidaciones en fase homogénea de distintos compuestos modelo: ácidos orgánicos (Li *et al.*, 1999), alcoholes (Rice y Croiset, 2001; Schanzenbacher *et al.*, 2002), fenol (Gopalan y Savage, 1995; Matsumura *et al.*, 2000), fenoles sustituidos (Thammanayakatip *et al.*, 1998), hidrocarburos clorados (Rice y Steeper, 1998) y compuestos nitrogenados (Dell'Orco *et al.*, 1997).

Existen un par de revisiones en la literatura (Ding *et al.*, 1996; Savage, 2000) que enfatizan la actividad y estabilidad de catalizadores sólidos para diversas reacciones heterogéneas de oxidación en agua supercrítica.

4. HIDRÓLISIS DE COMPUESTOS MODELO

Las reactividades de un gran número de diferentes compuestos orgánicos en agua supercrítica ha sido determinado. La mayoría de estos estudios fueron motivados por un deseo de entender el efecto del procesamiento en agua supercrítica de materiales más complejos tales como la biomasa, el carbón de hulla, aceites pesados, residuos industriales y lodos de drenaje urbano. Katritzky y Siskin han realizado hasta tres revisiones del abundante trabajo que han realizado con sus grupos de investigación en esta área (Katritzky *et al.*, 1996; Siskin y Katritzky, 2000;

Katritzky *et al.*, 2001). Por su parte, Savage de la Universidad de Michigan ha publicado también tres revisiones más amplias y detalladas de este tipo de reacciones en agua alrededor del punto crítico (Savage *et al.*, 1995; Savage, 1999; Akiya y Savage, 2002).

En muchos de estos trabajos se han añadido sales, bases y/o ácidos al medio de reacción para tener más herramientas al tratar de dilucidar el tipo de mecanismos que presenta la reacción del compuesto orgánico bajo estudio. Existen revisiones también en donde se reporta la importancia e influencia de la microestructura del solvente sobre estas reacciones (Brennecke y Chateaufeuf, 1999) a través de los efectos de aumento de densidad local, solvatación preferencial, efecto termodinámico de la presión sobre la constante de rapidez y los efectos de agregados de solvente alrededor del compuesto orgánico.

4.1 HIDROCARBUROS

El grupo más estudiado han sido los hidrocarburos aromáticos polinucleares (p. ej., bifenilo, naftaleno, fenantreno) debido al interés que representan para la producción de combustibles y de intermediarios de industria química a partir del alquitrán y del carbón de hulla.

En general, esta clase de compuestos es inerte en agua supercrítica pura a temperaturas de 460 °C y una hora de reacción (Siskin *et al.*, 1995). Aquellos hidrocarburos con enlaces más débiles fueron susceptibles a ser descompuestos a temperaturas por encima de los 460 °C (Katritzky *et al.*, 1994) entre los cuales podemos citar el *tert*-butilbenceno, el 1-decilnaftaleno y el ciclohexilbenceno. Estos compuestos siguieron rutas de reacción similares a aquellas que se han observado en reacciones en algún hidrocarburo como solvente siguiendo, esencialmente, la química por radicales libres. Por tanto, el agua no es capaz de incorporar funcionalidades con oxígeno en estos hidrocarburos aunque sí existe un intercambio protónico entre reactivo y solvente.

4.2 COMPUESTOS QUE CONTIENEN NITRÓGENO

La importancia de estudiar la descomposición de esta clase de compuestos orgánicos en agua alrededor del punto crítico estriba en el diseño de una estrategia amigable con el medio ambiente para descomponer residuos de productos energéticos complejos como son explosivos, propulsantes y municiones.

En la reacción del 1-nitrobutano en agua subcrítica se observaron dos vías hidrolíticas paralelas de reacción hacia butanal (Iyer *et al.*, 1996) y hacia butironitrilo (Iyer y Klein, 1997) tal y como se muestra en la Figura 5. Estos productos a su vez fueron hidrolizados aunque también siguieron rutas de pirólisis.

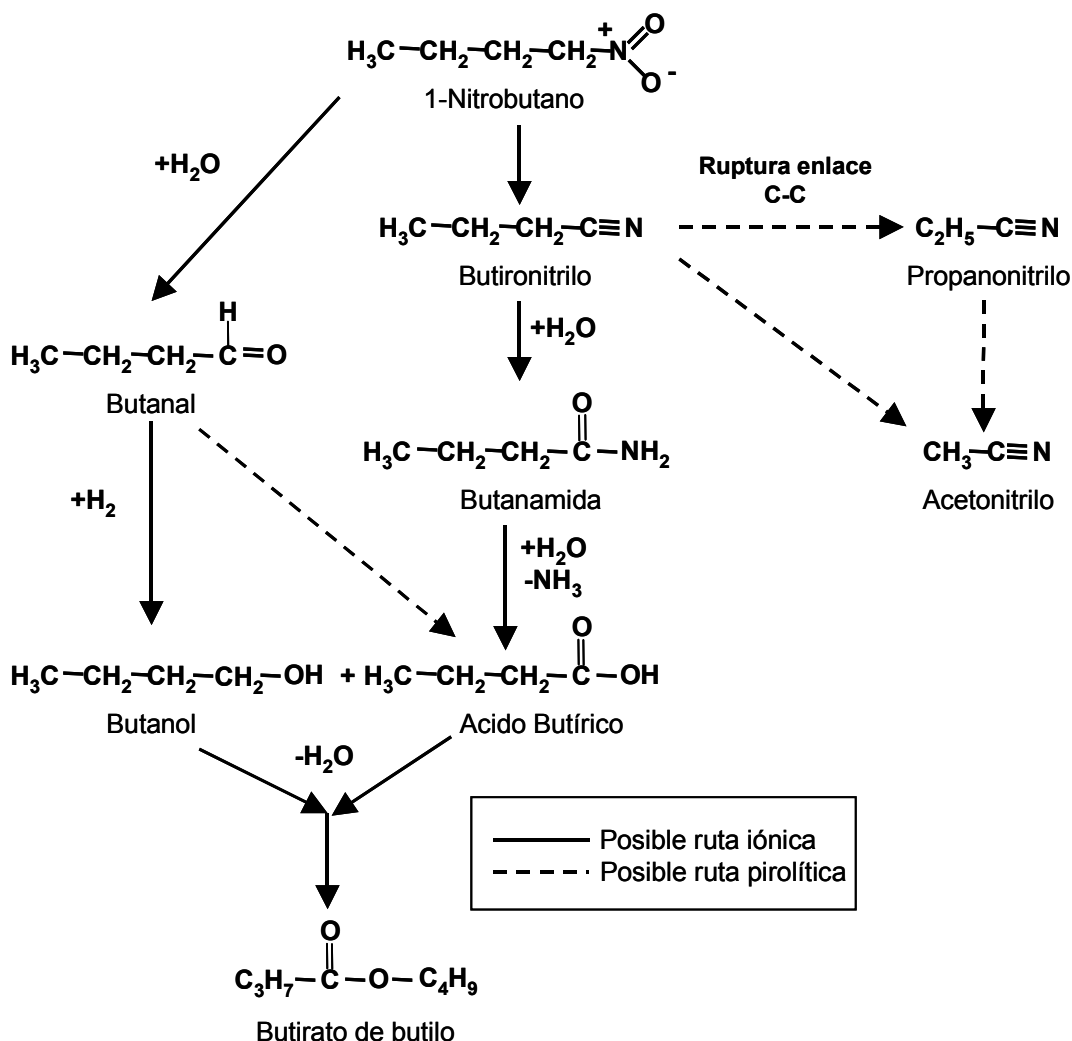


Figura 5. Mecanismos de reacción para la conversión de 1-nitrobutano en agua a alta temperatura (Iyer *et al.*, 1996).

El estudio de la cinética, de las rutas de reacción y los posibles mecanismos para diferentes nitroanilinas en agua a 300 °C (Wang *et al.*, 1995) mostró que estas reacciones fueron de 4 a 8 veces más rápidas que la descomposición de estas moléculas a través de pirólisis sin presencia de solvente bajo condiciones idénticas de operación a la vez que el agua influenciaba la distribución de productos.

La reactividad de muchos compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno en agua supercrítica ha sido examinada a 460 °C y hasta 60 minutos de tiempo de reacción (Katritzky *et al.*, 1995; Katritzky *et al.*, 1997). Se concluye que el agua por sí misma no afecta los mecanismos de reacción para esta clase de moléculas. La adición de ácido fórmico o de formato de sodio resultó en la reducción de los anillos aromáticos y en la ruptura de enlaces entre dos grupos arilo en muchos de estos compuestos.

En cuanto a los nitrilos, la hidrólisis en agua a alta temperatura se presenta como un proceso de dos etapas. La amida que se forma por la adición de agua al grupo ciano del nitrilo continúa reaccionando mediante diferentes vías hidrolíticas (Izzo *et al.*, 1999). La hidratación del doble enlace carbono-carbono de un nitrilo insaturado es fácil debido a la presencia de un sustituyente aceptor de electrones lo que abre rutas de hidrólisis adicionales a las del grupo ciano.

En general, las reacciones de aminas, amidas y nitrilos están autocatalizadas de manera básica debido a la formación de amoníaco durante sus reacciones de hidrólisis (Kieke *et al.*, 1996).

Estos trabajos recientes acerca del comportamiento de los compuestos que contienen nitrógeno en agua supercrítica pura se han enfocado menos en la determinación de cinética de reacción dando prioridad a la identificación de productos obtenidos y las diferencias dentro de estas reacciones al añadir aditivos.

4.3 COMPUESTOS QUE CONTIENEN AZUFRE

El objeto de estudiar la hidrólisis en agua alrededor del punto crítico de mercaptanos aromáticos así como sulfuros y disulfuros de estructuras heterocíclicas es la eliminación de estas impurezas del petróleo y sustituir el proceso tradicional de hidrogenación catalítica que presenta altos costos de operación. Sin embargo compuestos representativos de este grupo como el tiofeno, el benzotiofeno y el sulfuro de difenilo no reaccionan en agua supercrítica (Katritzky *et al.*, 1994b) al igual que los 2-aril-tiofenos y los 2-aril-benzotiofenos (Siskin *et al.*, 1995). Para lograr la ruptura de enlaces biarílicos fue necesario agregar diferentes aditivos que promuevan las reacciones catalizadas por ácido así como condiciones para las reacciones de reducción.

Una idea que se ha propuesto para hidrogenar estos compuestos orgánicos (Adschiri *et al.*, 1998) es la oxidación parcial de los mismos para generar CO el cual a su vez lleva a cabo la reacción water-gas shift con el agua supercrítica. De esta manera se genera el agente de hidrogenación, el cual es distinto de la molécula de hidrógeno.

4.4 COMPUESTOS QUE CONTIENEN OXÍGENO

Los grupos funcionales que contienen oxígeno son abundantes en las redes estructurales de los carbones y alquitranes de hulla. Estos recursos naturales, a su vez, presentan expectativas industriales interesantes para ser transformados en combustibles líquidos. Para modelar la reactividad que presentarían estos materiales complejos, la Universidad de Florida junto con la empresa Exxon Research&Eng. Co. realizaron un trabajo extenso con compuestos modelo que contienen las diversas funcionalidades con oxígeno. Primero se llevaron a cabo reacciones en agua líquida a alta temperatura en un rango de entre 200 y 350 °C (Katritzky *et al.*, 1990a; Katritzky *et al.*, 1990b; Katritzky *et al.*, 1990c; Katritzky *et al.*, 1990d; Katritzky *et al.*, 1990g). En estos trabajos experimentales se observó que eran necesarios varios días para observar cierta reactividad con el agua. En un segundo compendio experimental se seleccionó trabajar en agua supercrítica para tener conversión

apreciable en tiempos de exposición entre 7 y 60 minutos (Katritzky *et al.*, 1994a; Katritzky *et al.*, 1997). Se concluyó que el rompimiento del enlace C-O se da a través de catálisis ácida causada por los iones H^+ provenientes del agua. Así mismo, se identificó una competencia entre los mecanismos de reacción iónicos y los mecanismos por radicales libres. Al poder favorecer alguno de los mecanismos sobre el otro, mediante la variación de las propiedades del agua en la zona supercrítica, se estableció la posibilidad de ajustar el medio de reacción para mejorar la selectividad hacia los productos deseados.

4.4.1 Eteres

El efecto del agua supercrítica sobre el dibencil éter ha sido estudiado encontrándose la competencia entre mecanismos iónicos (hidrólisis) y los mecanismos por radicales libres (Townsend y Klein, 1985; Wu *et al.*, 1989). Se identificó al alcohol bencílico como producto de la hidrólisis mientras que por la ruta termolítica se produjeron benzaldehído y tolueno. Debido al aumento de la constante de rapidez hidrolítica con el aumento de constante dieléctrica del medio se propone un mecanismo S_N2 . Estas reacciones fueron reexaminadas para ampliar la base de datos cinéticos de las rutas paralelas (Funazukuri *et al.*, 1997).

En el caso de la hidrólisis del difenil éter en agua alrededor del punto crítico, se propuso un mecanismo S_N1 catalizado por los protones que aporta el agua (Penninger *et al.*, 1999) debido a que el modelo cinético basado en este mecanismo fue consistente con los datos experimentales obtenidos.

La velocidad de hidrólisis de los éteres diarílicos en general se ve disminuida al adicionar sales (NaCl, LiCl, KBr, Na_2SO_4) al agua a alta temperatura. Estos aditivos al disociarse en el agua se comportan como bases fuertes de Lewis pero como ácidos débiles de Lewis lo cual provoca la reducción de la actividad de los iones H^+ .

La descomposición hidrolítica del metil *tert*-butil éter se da mediante un mecanismo de cuatro etapas tal y como se muestra en la Figura 6. El MTBE es protonado primero para después eliminar metanol mediante S_N1 formándose el carbocatión *tert*-butil de alta estabilidad (ver Anexo A). Este intermediario puede ser atacado por el agua para formar *tert*-butanol o bien, eliminar H^+ para formar isobutileno. La constante de velocidad de pseudo-primer orden para la desaparición del MTBE en agua alrededor del punto crítico a 250 bar exhibió una dependencia peculiar con la temperatura debido a una discontinuidad pronunciada en el gráfico de Arrhenius cerca de la temperatura crítica del agua (Taylor *et al.*, 2001). Sin embargo, este comportamiento anómalo desaparece al introducir en la ley de velocidad la concentración de iones H^+ provenientes del agua. Esta concentración de protones varía ampliamente dentro del intervalo de temperaturas estudiado por lo que, al ser considerado este fenómeno en el análisis cinético, se obtienen valores de constante de rapidez que muestran el esperado comportamiento tipo Arrhenius. La catálisis ácida fue confirmada mediante cálculos ab initio de química cuántica (Taylor *et al.*, 2002) en donde se observó que, al aumentar la cantidad de protones en el sistema, la reacción reversible de protonación del éter se hacía más importante. Esto explicó la discrepancia entre el orden de reacción respecto a la concentración de H^+ obtenido de los datos experimentales y el orden de reacción predicho por el mecanismo de reacción.

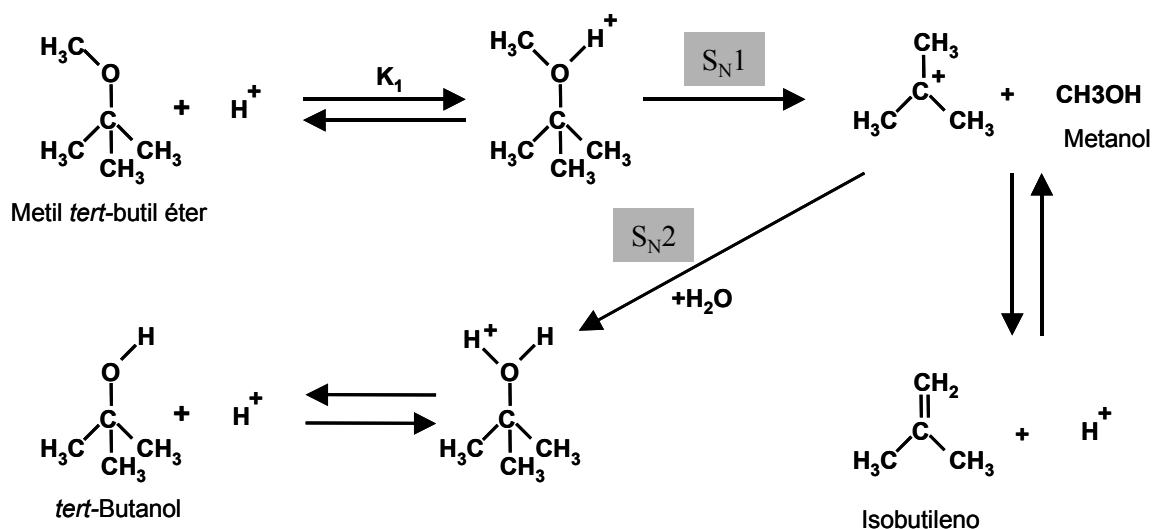


Figura 6. Mecanismo catalizado por ácido para la hidrólisis de MTBE (Taylor *et al.*, 2001).

La molécula más sencilla con enlace éter entre un grupo arilo y uno alquilo es el anisol. Los anisoles sustituidos con diferentes grupos han sido estudiados en agua alrededor del punto crítico para entender los efectos del agua sobre los mecanismos de reacción así como la influencia que presentan los sustituyentes sean electro-atrayentes o electro-donantes (Klein *et al.*, 1992). Se ha indicado que independientemente del sustituyente los anisoles presentan una reacción S_N2 con clara participación de las moléculas de agua como reactivos para formar el correspondiente fenol sustituido (Patrick *et al.*, 2001). Este mecanismo es varios ordenes de magnitud mayor que la catálisis básica que aportan los iones hidroxilo presentes en el medio de reacción.

4.4.2 Esteres

Se ha sugerido que la hidrólisis de los ésteres en agua alrededor del punto crítico se lleva mediante un mecanismo bimolecular sea por interacción con los protones libres en el medio acuoso (Lesutis *et al.*, 1999) o bien, por la interacción directa con el agua sin que medie un proceso de catálisis ácida (Krammer y Vogel, 2000). Las constantes de velocidad no presentaron influencia alguna por el tipo de sustituyente presente en la molécula. Los productos formados son un alcohol y un ácido carboxílico por lo que se ha sugerido un proceso autocatalítico debido a la generación de dicho ácido.

4.4.3 Ácidos carboxílicos

En general los ácidos carboxílicos se estudian por estar presentes en aguas residuales provenientes de procesos de fermentación y por ser compuestos intermediarios de la oxidación en agua supercrítica de moléculas complejas.

El ácido fórmico se descompone rápidamente en agua supercrítica a través de dos rutas paralelas, la descarboxilación y la deshidratación (Yu y Savage, 1998). Los productos principales del mecanismo de descarboxilación fueron CO_2 y H_2 mientras que la deshidratación produjo pequeñas cantidades de CO y H_2O . Una cinética de primer orden dio una descripción buena de estas transformaciones. Debido a que la descomposición del ácido fórmico fue más rápida en agua supercrítica que en fase gaseosa se propuso que el agua jugaba un papel como catalizador así como era causante de cambios en la selectividad de los diferentes productos. Este papel catalítico de las moléculas de agua fue confirmado a través de cálculos *ab initio* de química cuántica, los cuales demostraron que la presencia de moléculas de agua permitió la formación de estados de transición de baja energía (Akiya y Savage, 1998).

El ácido acético se ha mostrado como una molécula particularmente refractaria para reacciones en agua alrededor del punto crítico al punto que es necesario añadir un agente oxidante para poder descomponerlo a gases (Meyer *et al.*, 1995).

Las reacciones de hidrotermólisis del ácido láctico han presentado notable interés pues en agua supercrítica a 340 bar (Mok *et al.*, 1989) o con presencia de catalizadores básicos homogéneos (Lira y McCrackin, 1993) en el medio acuoso, es posible la síntesis del ácido acrílico, el cual es un intermediario de gran importancia comercial para la producción de fibras sintéticas y plásticos. Al reaccionar el ácido láctico en agua subcrítica y supercrítica a 27.6 MPa (Li *et al.*, 1999) se obtuvo acetaldehído en la fase líquida de salida de un reactor tubular mientras que en la fase gas fueron identificados monóxido de carbón y metano. En este trabajo experimental no se identificó el mecanismo de reacción de deshidratación para producir el ácido acrílico ni la descarboxilación.

Diversos ácidos carboxílicos aromáticos fueron estudiados en condiciones alrededor del punto crítico (Dunn *et al.*, 2003) encontrándose que el ácido benzoico no fue degradado después de una hora a 350 °C. Las moléculas con dos funcionalidades ácido fueron convertidas en monoácidos. La desaparición del anhídrido trimelítico y del ácido tereftálico durante el tratamiento hidrotérmico fueron consistentes con un modelo cinético autocatalítico. Esta autocatálisis provino del hecho de que el CO_2 formado durante el proceso de descarboxilación puede formar ácido carbónico en agua a alta temperatura. Este ácido se disocia para producir H^+ adicionales los cuales catalizan la reacción de descarboxilación.

4.4.4 Fenólicos

En agua subcrítica (250 °C) los tres isómeros del cresol fueron estables y la modesta descomposición que presentó el *p*-cresol no fue debida a la dealquilación (Katritzky *et al.*, 1990e; Katritzky *et al.*, 1990f).

Para la reacción del *o*-metoxifenol (guayacol) en agua supercrítica a 383 °C se reportaron constantes de velocidades de primer orden siendo el *o*-dihidroxi-benceno (catecol) el producto principal en tanto fenol y *o*-cresol se encontraron en cantidades menores (Lawson y Klein, 1985; Townsend *et al.*, 1988). El aumento de densidad de agua, y por ende de constante dieléctrica, incrementó la velocidad de la ruta hidrolítica respecto del mecanismo por pirólisis. La presencia de cloruro sódico a

densidad de agua constante produjo el mismo efecto de aumento de la vía hidrolítica, siendo atribuido a un aumento en la polaridad del medio que estabiliza mejor el estado de transición de dicho mecanismo (Huppert *et al.*, 1989).

La reactividad hidrotermolítica del fenol y diversos fenoles sustituidos ha sido estudiada en presencia o ausencia de agentes oxidantes en un afán de comparar la reactividad de las tres posiciones respecto al grupo hidroxilo así como de los diferentes sustituyentes. En general, el fenol ha resultado ser completamente refractario en agua supercrítica a 380 °C, 278 atmósferas y 4 horas de exposición (Thornton y Savage, 1992).

Para efectos prácticos de comparación todos los derivados fenólicos fueron estudiados en soluciones acuosas diluidas a 460 °C, 250 bar y tiempos de residencia del orden de segundos. Mientras que para los cresoles se tuvo una conversión del 10%, los hidroxibenzaldehídos y los nitrofenoles fueron mucho más reactivos siendo el fenol el principal producto (Martino y Savage, 1997). Para un sustituyente dado los fenoles sustituidos en la posición orto reaccionaron más rápidamente que los otros dos isómeros, mientras que para una posición dada los nitrofenoles fueron los de mayor reactividad.

En el caso de los metoxifenoles, la termohidrólisis produjo fenol e hidroxifenoles (bencendioles) y resultaron ser menos reactivos que los nitrofenoles (Martino y Savage, 1999a). De nueva cuenta la posición orto fue mucho más reactiva que los otros dos isómeros, los cuales presentaron un 5% de conversión. En tanto, los etilfenoles y las hidroxiacetofenonas presentaron aún menos reactividad (Martino y Savage, 1999b) produciendo vinilfenoles así como fenol, bencendioles e hidroxibenzaldehídos respectivamente.

4.5 COMPUESTOS QUE CONTIENEN HALUROS

Las reacciones en agua alrededor del punto crítico de este tipo de compuestos presentan interés para entender el tratamiento hidrotérmico de armas químicas, refrigerantes y aerosoles, actualmente prohibidos por diversas normativas ambientales.

Al examinarse la descomposición de 1-cloro-3-fenil-propano, 2-cloro-tolueno y 4-cloro-fenol en agua supercrítica se observó que la dechloración se presentaba en los tres casos (Houser y Liu, 1996). Además de la identificación y cuantificación de los productos de reacción, se estudió el papel de los materiales del reactor sobre las reacciones. Un resultado clave fue la observación de que el ión cloruro (o HCl derivado de él) atacó las paredes metálicas del reactor produciéndose cloruros metálicos. Estos compuestos actuaron como catalizadores en las reacciones de descomposición.

La eliminación de átomos de halógeno fue también evidente durante la hidrólisis del 1,1,2-tricloro-trifluoro-etano (CFC113) en agua supercrítica (Park *et al.*, 1996). Este compuesto fue completamente dechlorado y tuvo cerca de un 90% de defluorado a 400 °C, 500 bar y 100 minutos de tiempo de reacción.

El ácido tricloroacético fue descompuesto por completo hacia HCl, CO, CO₂ y H₂ en agua pura supercrítica a 600 °C y 65 s de tiempo de reacción sin adición de compuesto oxidante (Foy *et al.*, 1996). Se postuló que la hidrólisis fue parcialmente responsable de esta conversión. El tricloroetileno también fue susceptible a ser descompuesto siendo CO y CO₂ los principales productos observados.

El estudio más amplio con respecto a la descomposición hidrotérmica de un compuesto halogenado en agua supercrítica se realizó sobre el cloruro de metileno (Marrone *et al.*, 1998; Tester *et al.*, 1998). De estas reacciones se obtuvieron, además del cloruro de hidrógeno, monóxido de carbón e hidrógeno como productos principales. El monóxido de carbono reaccionó con el agua mediante la reacción water-gas shift para producir dióxido de carbón e hidrógeno. La reacción de hidrólisis para formar cloruro de hidrógeno y formaldehído tuvo una rapidez alta en agua subcrítica pero fue mucho más lenta en agua supercrítica. Esta desaceleración de la reacción al incrementar la temperatura se atribuyó al considerable descenso del valor de la constante dieléctrica. La velocidad de hidrólisis está influenciada por la constante dieléctrica del medio de reacción debido a que se lleva mediante un mecanismo S_N2 que involucra especies cargadas o polares como reactivos o intermediarios. Basándose en estos argumentos se desarrolló un modelo cinético cuantitativo el cual se ajustó de manera exacta a los datos experimentales. Un trabajo posterior realizado en un reactor tubular de titanio, para evitar efectos catalíticos por sales metálicas generadas por corrosión y que minimizó la zona de precalentamiento de los reactivos, reforzó la idea de un mecanismo S_N2 en la región subcrítica (Oshima *et al.*, 2001). El añadir cloruro sódico al sistema reaccionante demostró la influencia de ϵ sobre la constante de rapidez de hidrólisis, aunque el progreso detallado de la reacción y su cinética en agua supercrítica no fue completamente entendido.

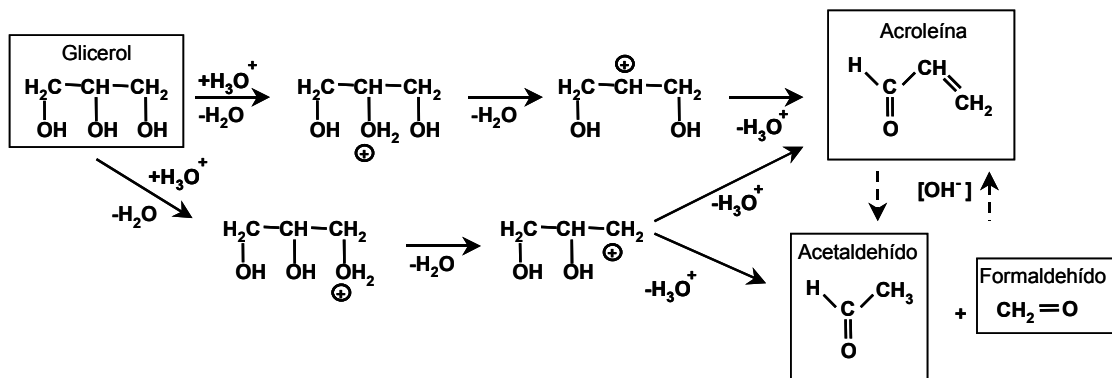
5. HIDRÓLISIS DE MOLÉCULAS COMPLEJAS

La importancia que presentan para producción de líquidos y gases combustibles de alto valor energético así como para la producción de intermediarios clave para las diferentes industrias de transformación. Se han realizado investigaciones para la degradación de polímeros sintéticos (Fang *et al.*, 2000; Lilac y Lee, 2001; Dai *et al.*, 2003) de forma que se recuperan los monómeros de partida y se tratan residuos plásticos de forma benigna para con el medio ambiente. En este apartado se tratará con el estudio de las reacciones de agua alrededor del punto crítico.

5.1 TRIGLICÉRIDOS Y GLICEROL

En la actualidad existen proyectos para el cultivo de plantas energéticas como pueden ser el girasol, la soja y la linaza de las cuales se tiene un buen rendimiento para la producción de aceites vegetales. A parte de su utilización para fabricación de combustibles, estos derivados naturales son una fuente de obtención de diversos ácidos grasos ya que los aceites vegetales son en realidad triglicéridos formados a partir del enlace tipo éster que se da entre el glicerol y diversos ácidos grasos.

Rutas de reacción iónicas



Rutas de reacción por radicales libres

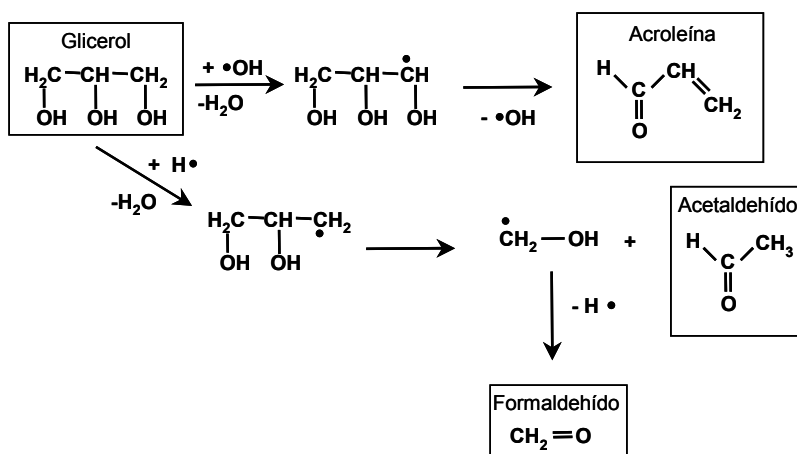


Figura 7. Rutas seleccionadas de los dos mecanismos que se presentan en la hidrotermólisis del glicerol para la formación de acetaldehído, acroleína y formaldehído (Bühler, 2000).

Al realizar un estudio de hidrólisis en agua subcrítica de aceites de soja, linaza y coco (Holliday *et al.*, 1997) se obtuvo una conversión mayor al 97% hacia ácidos grasos con una densidad de agua de 0.7 g ml^{-1} . En la región supercrítica, sin embargo, las rutas pirolíticas de degradación, pirólisis y polimerización de aceites y ácidos resultantes fueron preponderantes sobre la ruta hidrolítica. El proceso fue optimizado para la hidrólisis de aceite de soja (King *et al.*, 1999) y se encontró conversión total hacia ácidos grasos a $338 \text{ }^\circ\text{C}$, 13.1 MPa y tiempo de residencia de 15 minutos en un reactor de flujo tubular. Se encontró que el sistema agua-aceite tenía que estar en una sola fase para lo cual, la relación molar de agua a aceite debe ser 5 a 1. En presencia de dos fases, se encontró que la producción de glicerol en fase acuosa inhibía la hidrólisis de los aceites.

Recientemente se ha llevado a cabo un estudio cinético bastante detallado de los mecanismos en competencia para la reacción de glicerol en agua alrededor del punto crítico (Bühler *et al.*, 2002). Para efectos de construcción del modelo de

reacción, ambos mecanismos fueron compilados dentro de un solo entramado de reacciones. Este modelo de reacción obtenido fue satisfactorio para predecir el comportamiento anómalo a 450 bar de la degradación global respecto del tipo Arrhenius así como la dependencia que tiene la constante de rapidez con respecto a la presión (Bühler, 2000). El mecanismo que consiste de etapas de reacción iónicas tuvo mayor relevancia para altas presiones y bajas temperaturas, mientras que el segundo mecanismo, consistente de la degradación por radicales libres, domina a las presiones más bajas y las temperaturas más altas de los rangos estudiados. En la Figura 7 se pueden apreciar las rutas de reacción propuestas para cada mecanismo en donde se puede observar la forma en que el agua interviene en las diversas etapas que los componen, sea como un catalizador ácido en las reacciones iónicas para la deshidratación del glicerol, o interviniendo con radicales hidroxilo e hidronio para el ataque del glicerol que conducen también a la deshidratación de dicha molécula. Este trabajo ayuda a entender el complejo esquema de reacciones que se presentan en el tratamiento hidrotérmico de la biomasa, en particular de los carbohidratos y aceites vegetales.

5.2 CARBOHIDRATOS

5.2.1 Reacciones de síntesis

Se ha reportado la producción de 5-(hidroximetil)-2-furaldehído (HMF) a partir de las reacciones de D-fructosa y de sucrosa en agua líquida a alta temperatura (Antal *et al.*, 1990). Se encontraron evidencias de que el mecanismo seguido fue una secuencia de reacciones que comenzaron con el anillo de la fructofuranosa, el cual se mantuvo intacto a través de las diferentes etapas. Por otra parte, al someter la D-xilosa a las mismas condiciones de reacción, fue obtenido el 2-furaldehído, o furfural, vía una secuencia catalizada por ácido que procedió a través de un intermediario 2,5-anhidro (Antal *et al.*, 1991). Este par de sustratos, sintetizados vía tratamiento hidrotérmico de hexosas y pentosa, son compuestos polifuncionales y versátiles que pueden a su vez servir como intermediarios en la síntesis de muchos tipos de polímeros (poliamidas, poliésteres y epóxidos).

Recientemente se desarrolló un trabajo extenso sobre la cinética y mecanismos de reacción primarios de la glucosa en agua alrededor del punto crítico así como la influencia de la presión sobre las constantes de rapidez de las diferentes reacciones. Una primera observación fue que en el equilibrio de epimerización la conversión de glucosa hacia fructosa fue mayor que el proceso inverso (Kabyemela *et al.*, 1997a). Se estudió la descomposición de dos intermediarios de la cadena de reacciones, la dihidroxiacetona y el gliceraldehído, bajo las mismas condiciones de operación para comprender mejor el mecanismo de transformación de la glucosa hacia productos líquidos de bajo peso molecular (Kabyemela *et al.*, 1997b). Al cambiarse las condiciones de la región subcrítica hacia la zona supercrítica se observó una discontinuidad de la constante de rapidez respecto de la relación de Arrhenius cerca del punto crítico del agua. Así mismo, se reportó la conversión rápida y selectiva de glucosa hacia eritrosa en agua supercrítica a 400 °C, 30 MPa y un tiempo de residencia de tan solo 0.11 s (Kabyemela *et al.*, 1997c). Este compuesto fue estable con estas variables de operación, siendo un intermediario muy útil en las industrias de alimentos, de química fina y farmacéutica.

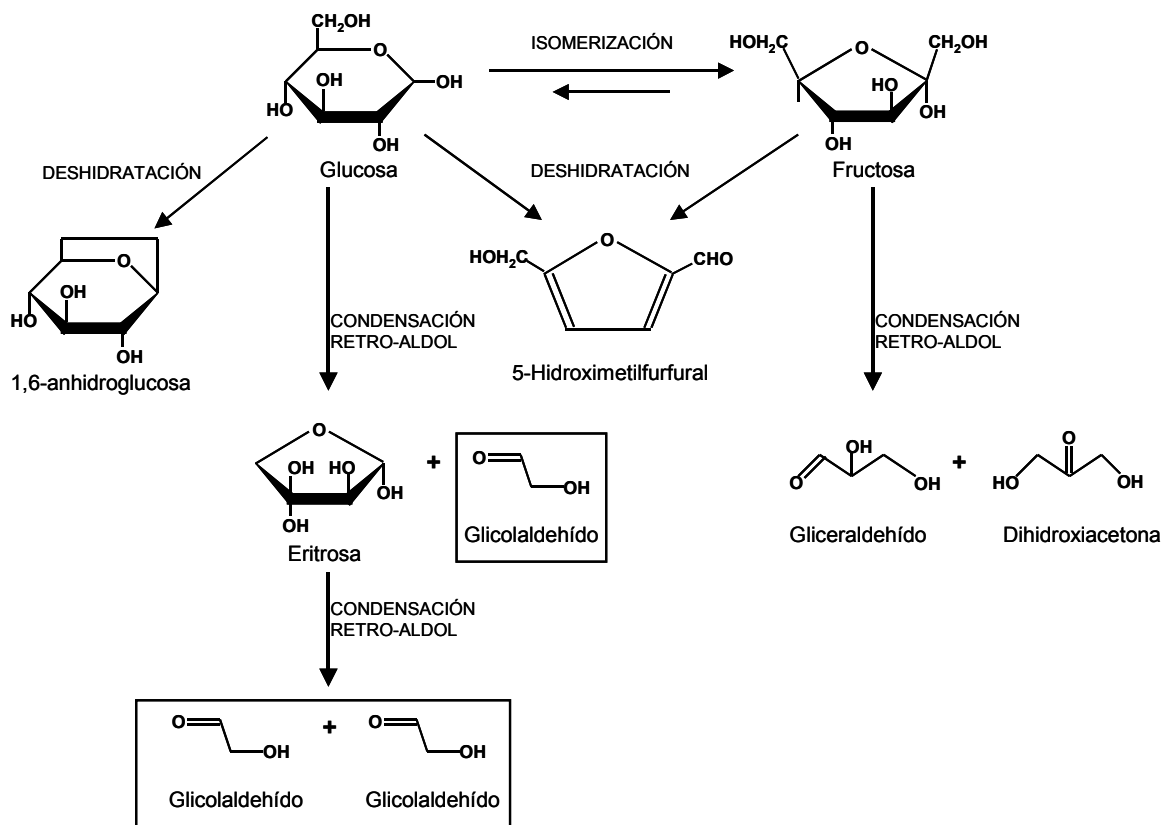


Figura 8. Esquema de reacción de glucosa en agua supercrítica (Sasaki *et al.*, 2002b).

Se corroboró la presencia de tres tipos de reacciones en las transformaciones de la glucosa y sus intermediarios: la isomerización, la ruptura de enlaces y la deshidratación (Kabyemela *et al.*, 1999). También se identificaron el tipo de mecanismos mediante los cuales se llevaban a cabo los dos últimos tipos de reacciones. La condensación tipo retro-aldol de glucosa en agua supercrítica (ver Figura 8) se desarrolló preferencialmente en comparación con la deshidratación y la isomerización para densidades bajas de agua, de forma que se produjo satisfactoriamente glicolaldehído de manera rápida y selectiva sin necesidad de catalizador (Sasaki *et al.*, 2002b). Este compuesto orgánico puede ser empleado como materia prima para producir ácido glicólico, que a su vez es un sustrato para fabricación de resinas. De esta manera se evitan las actuales tecnologías de producción de glicolaldehído que emplean productos petroquímicos, catalizadores y microorganismos, por lo que requieren de un considerable número de tratamientos de residuos. La celobiosa es un disacárido de glucosa unido por enlaces glucosídicos $\beta(1-4)$ semejantes a los existentes en la molécula de celulosa. De allí su importancia como siguiente paso en los estudios de reacciones de termohidrólisis de biomasa en el entendimiento de mecanismos y cinética de reacción. Al ser tratada alrededor del punto crítico se encontró que podía sufrir la hidrólisis del enlace glucosídico o bien, la pirólisis en el extremo reducido que presenta la celobiosa (Kabyemela *et al.*, 1998). Los productos de ambas rutas de reacción fueron bien

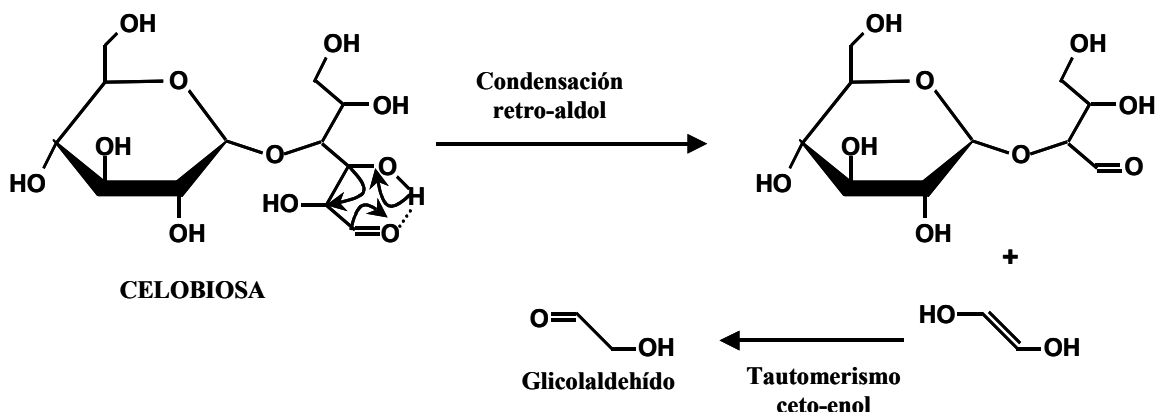


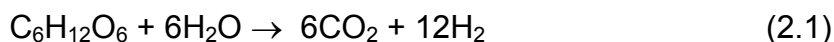
Figura 9. Esquema de reacción del mecanismo propuesto de condensación retro-aldol de celobiosa en agua sub- y supercrítica (Sasaki *et al.*, 2002a).

identificados mientras que hubo una mayor selectividad hacia la ruta hidrolítica sobre la pirólisis en agua supercrítica al aumentar la presión de 30 a 40 MPa. Los tiempos de reacción fueron del orden de 0.02 a 2 s para evitar la subsecuente descomposición de intermediarios de reacción hacia gases.

En reacciones en agua subcrítica y supercrítica de celobiosa, se identificó a la condensación retro-aldol como la vía pirolítica (Sasaki *et al.*, 2002a). Esta ruta aumentó su velocidad al disminuir la presión en agua cercana al punto crítico y obedeció una ley de velocidad de reacción de primer orden. Se propuso que esta reacción tomaba lugar a través del intermediario formado por un enlace intramolecular de puente de hidrógeno en la celobiosa (ver Figura 9), cuya formación fue inhibida por el incremento de moléculas de agua al aumentar la densidad de agua.

5.2.2 Gasificación

Aunque puedan esperarse muchas rutas de reacción para gasificar glucosa en agua supercrítica, sólo el steam reforming (Ec. 2.1) y la reacción water-gas shift (Ec. 2.2) han recibido atención exclusiva en diversas investigaciones (Amin *et al.*, 1975; Xu *et al.*, 1996) debido a la importancia que presentan para determinar el grado de gasificación y composición de los productos gaseosos.



Al estudiarse las reacciones de glucosa en agua supercrítica a 600 °C y 345 bar se observó una completa gasificación para tiempos de residencia de entre 20 y 30 s siendo los productos principales el dióxido de carbón y el hidrógeno (Yu *et al.*, 1993). A una temperatura dada, los rendimientos de producción de gases no presentaron sensibilidad hacia el tiempo de residencia mientras que la conversión de glucosa hacia gases aumentó considerablemente con el aumento de temperatura. Sin embargo, la corrosión de los materiales del reactor, Inconel 625 y Hastelloy C276

favoreció la gasificación e influyó en la composición del gas mediante la catálisis de las sales metálicas de la vía de reacción de water-gas shift.

Un siguiente trabajo corroboró la completa gasificación de la glucosa diluída en agua supercrítica a 246 bar, 600 °C y 6 s de tiempo de residencia en un reactor tubular continuo (Holgate *et al.*, 1995). Se detectaron ácido acético, acetoniacetona, ácido propenoico y acetaldehído en la fase líquida así como CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ y H₂ en la fase gas. Aunque este trabajo no arrojó datos cinéticos globales, sí ayudó a la identificación de productos de la vía hidrolítica.

Para superar la baja eficiencia (~20%) de la gasificación de carbono en la reacción de glucosa en agua supercrítica, así como utilizar concentraciones similares a las encontradas en aguas residuales de la industria, se reaccionó una solución acuosa 0.6 M de glucosa en un intervalo de temperatura de entre 480 y 750 °C, 28 MPa y tiempos de residencia en el reactor de 10 a 50 s (Lee *et al.*, 2002). El rendimiento en la producción de hidrógeno se incrementó con la temperatura por encima de 660 °C, a la vez que el rendimiento de CO disminuía como consecuencia de la relevancia que adquirió la reacción de water-gas shift. La eficiencia de gasificación de carbón alcanzó el 100% a los 700 °C mientras que el metano permaneció como un compuesto estable.

5.3 CELULOSA

5.3.1 Reacciones de síntesis

La obtención de oligosacáridos a partir de celulosa con hidrólisis ácida se ha venido realizando desde hace más de medio siglo mediante los siguientes procesos:

- a. Hidrólisis con ácidos diluidos (3%) en reactores de flujo que sólo aceptan gránulos finos se obtienen rendimientos de hasta 55% de glucosa con tiempos de residencia de pocos segundos.
- b. Con reactores tipo percolador, en donde el agua se evapora, se conduce por un tubo central y entra en contacto con el sólido situado en una cámara con malla. Se obtienen mayores rendimientos de azúcares pero a costa de tener velocidades de reacción reducidas, operación por lotes y los azúcares producidos en soluciones diluidas.
- c. Procesos a baja temperatura y con ácido concentrado. Los rendimientos de obtención de glucosa quedan lejos del 100%.

Con tal de discernir las etapas químicas subyacentes que limitan el rendimiento de producción de glucosa a partir de celulosa, se llevaron a cabo experimentos en un reactor tipo percolador a 34.5 MPa y 0.05% en peso de ácido sulfúrico (Mok *et al.*, 1992). Se obtuvo un rendimiento del 71% de formación de glucosa a 215 °C y se identificó una ruta alterna que competía con la producción de glucosa. Este mecanismo de reacción se acentuaba cuando no se añadía ácido, dando lugar a la producción de oligómeros no hidrolizables.

Un nuevo método sin adición de ácido se propuso para descomponer suspensiones acuosas de celulosa (10% en peso) alrededor de la temperatura crítica y 25 MPa

utilizando un reactor de flujo (Sasaki *et al.*, 1998). Los rendimientos de productos de hidrólisis (hasta 75%) en agua supercrítica fueron mayores que los obtenidos en agua subcrítica. Se observó que en la región de baja temperatura, los oligómeros formados sufrían una descomposición bastante rápida mientras que, cerca de la temperatura crítica, la rapidez de hidrólisis de celulosa fue un orden de magnitud mayor que la descomposición de los oligómeros. Motivándose en los resultados de este trabajo, se diseñó una planta piloto que tuviera capacidad de bombeo a alta presión de hasta 2.4 l h⁻¹ de suspensiones acuosas 10% en peso (Xiuyang *et al.*, 2000). Mediante la identificación de productos se establecieron un modelo cinético para descomposición de celulosa en agua cercana al punto crítico y se estableció un mecanismo de tres etapas para dicha reacción.

Para explicar el hecho de que la descomposición hidrolítica de celulosa cobra mayor relevancia respecto de la descomposición de los oligosacáridos formados, al pasar de la región subcrítica a la zona supercrítica a 25 MPa, se observó de forma directa el desarrollo de esta reacción en una celda con mirilla de cuarzo (Sasaki *et al.*, 2000). En otro trabajo a 500 °C y 35 MPa (Saka y Ueno, 1999) se encontró que la accesibilidad que tuviera el agua sobre la superficie y el interior del sólido cristalino, o no, parecía ser significativa en la conversión química de la celulosa. Así mismo, basándose en estas hipótesis, se pudo explicar el hecho de que el proceso de degradación de celulosa en reactores de flujo continuo, bajo las mismas condiciones de operación, diera una mayor fracción de sacáridos solubles en agua respecto a la operación por lotes (Ehara y Saka, 2002).

Una estrategia alternativa al tratamiento de celulosa en agua supercrítica fue propuesta (Sakaki *et al.*, 2002) mediante el uso de un reactor semicontinuo operando con agua subcrítica (~310 °C y 9.8 MPa). Se observó la descomposición de la celulosa a partir de los 230 °C dando lugar a la formación de dos fases: una soluble en agua compuesta por hexosas y oligosacáridos en el rango de dímeros a pentámeros y otra insoluble compuesta de polisacáridos en el rango de hexámeros hasta eicosámeros. Por arriba de esta temperatura toda la celulosa era descompuesta y aumentó la velocidad de despolimerización de productos, la cual fue inhibida con el aumento progresivo de la velocidad de flujo en el reactor.

5.3.2 Gasificación

La celulosa ha sido gasificada en agua subcrítica en un rango de temperaturas de 200 a 350 °C utilizando un catalizador reducido de níquel (Minowa y Fang, 1998). Se propuso un mecanismo de reacción en base a la distribución de productos, observándose la existencia de oligómeros solubles en agua como intermediarios. El hidrógeno producido fue consumido en una reacción de metanación.

Evaluando trabajos previos de gasificación de biopolímeros, se decidió la utilización de zirconia como catalizador sólido para obtener un gas rico en hidrógeno a partir de la descomposición de celulosa en agua supercrítica (Watanabe *et al.*, 2002). El rendimiento en la producción de hidrógeno fue el doble que cuando se desarrolló el proceso en ausencia de catalizador. Sin embargo, esta producción fue aún bastante menor en comparación con la utilización de un metal alcalino en fase homogénea.

5.4 LIGNINA

Después de la celulosa, la lignina es el recurso renovable más abundante sobre la tierra. A pesar de que es un componente estructural de la madera, junto con la celulosa y las hemicelulosas, su utilización en forma aislada como material intermedio para la síntesis de productos químicos no se ha conseguido de forma exitosa. La principal causa es la falta de estereoregularidad que presentan las moléculas de lignina así como que las unidades repetitivas que la componen son bastante heterogéneas y complejas. Los procesos normales de delignificación para producir pulpa y papel requieren cantidades enormes de energía y aditivos químicos. Debido a esa necesidad de procesos más económicos y efectivos para producir celulosa se han realizado diversas investigaciones en la química de las ligninas con vistas a su degradación. Se puede apreciar que la lignina es un producto secundario del proceso de pulpeo para producir papel, estimándose una producción mundial de más de 50 millones de toneladas de lignina, la inmensa mayoría de la cual se quema como combustible. Sólo pequeñas cantidades se usan como dispersantes, lodos para perforación de campos petroleros, aditivos en concretos y para ampliar poder adhesivo en materiales aglutinados (Pizzi, 1994).

Estrictamente hablando, las ligninas de casi todos los vegetales se componen a partir de tres unidades del tipo fenilpropano a saber: alcohol *trans*-coniferílico (tipo guayacil), alcohol sinapílico (tipo siringil) y alcohol *trans-p*-coumarílico (tipo *p*-hidroxifenil). En la Figura 10 se muestran las estructuras químicas de estas unidades monoméricas de la lignina.

Durante el proceso de biosíntesis, que se da por reacciones de acoplamiento mediante radicales libres de los tres monómeros (Lin y Dence, 1992), se forma un polímero tridimensional el cual adolece de las unidades repetitivas ordenadas y regulares que se encuentran en otros polímeros naturales como la celulosa y las proteínas. Por esta razón, la lignina no es vista como una estructura definida constitucionalmente sino, más bien, como un material compuesto de unidades heterogéneas física y químicamente cuya estructura puede ser representada por modelos como los que se han propuesto para las ligninas de maderas de caducifolias y de coníferas. En la Figura 11 se muestra un modelo estructural para lignina de maderas de caducifolias. Estos modelos no deben ser considerados como fórmulas estructurales de la lignina en el sentido habitual, sino como vehículos para ilustrar los tipos y formas de enlace de los elementos estructurales constituyentes y de las proporciones que se cree ocurren en la lignina.

Un análisis detenido en base a las estructuras propuestas hace ver que la lignina puede ser considerada un tipo de condensado de agregados de unidades fenólicas en el más amplio sentido del término, haciéndose lógica su utilización en la producción de resinas fenólicas. Sobra decir la tremenda importancia económica que tienen estas resinas con un consumo mundial de hasta 3.5 millones de toneladas de materiales que requieren en su estructura de alguna de las seis funciones adhesivas de estos derivados fenólicos. En los últimos años se han realizado pruebas pertinentes que involucran el uso de la lignina en diversas áreas con este fin, siendo algunas de ellas prometedoras (Gardziella *et al.*, 2000). Empero, actualmente la industria de resinas se encuentra a la espera de que surjan procesos de digestión de

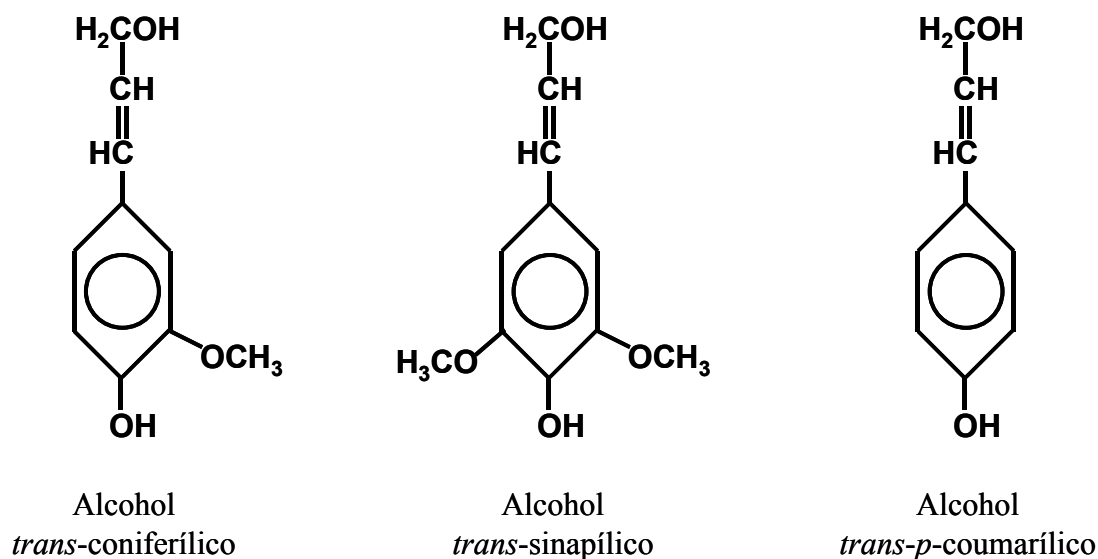


Figura 10. Monómeros precursores de la lignina.

madera libres de azufre y cuya producción sean llevados a gran escala, ya que un requerimiento básico para el uso de lignina es normalmente la disponibilidad ligninas de bajo peso molecular libres de azufre. Unas primeras investigaciones dieron cuenta de que era posible despolimerizar la lignina aislada hacia diversos monómeros fenólicos empleando para ello solamente agua a alta temperatura (Bobleter y Concin, 1979; Chua y Wayman, 1979).

Se han realizado descomposiciones de lignina sulfonada (Funazukuri *et al.*, 1990) y de lignina Organosolv (Yokoyama *et al.*, 1998) en agua subcrítica y supercrítica para mejorar el rendimiento de producción de combustible líquido y disminuir la producción de residuos carbonosos sólidos. Se determinó que a 350 °C y 40 MPa se obtenía el máximo rendimiento de líquido mientras que a 420 °C se obtenía una gasificación del 15%. Al realizar experimentos en metanol supercrítico se observó que inhibía la formación de residuos carbonosos al actuar como donador de hidrógeno.

Se ha desarrollado también un proceso de dos etapas con etanol o metanol supercrítico como medio de reacción para convertir la lignina en composiciones reformuladas de gasolina (Shabtai *et al.*, 1997). El primer paso implica una despolimerización catalizada con bases. El uso del alcohol supercrítico, en lugar de las soluciones acuosas provenientes del pulpeo, fue debida a que se habían obtenido buenos resultados al degradar alquitrán de hulla de bajo rango (Shabtai y Saito, 1988). La segunda etapa implica el hidroprocesamiento del intermediario de la lignina despolimerizada. Al realizar este proceso mediante calentamiento rápido hasta 290 °C en reactores por lotes usando etanol o metanol supercrítico se observó que se requería un exceso de base en relación con las unidades de monómero de la lignina para lograr una conversión máxima (Miller *et al.*, 1999). Se confirmó que la ruta de despolimerización dominante fue la solvólisis de los enlaces éter mientras que el solvente sufrió conversiones hacia ácido acético, alcoholes de mayor peso

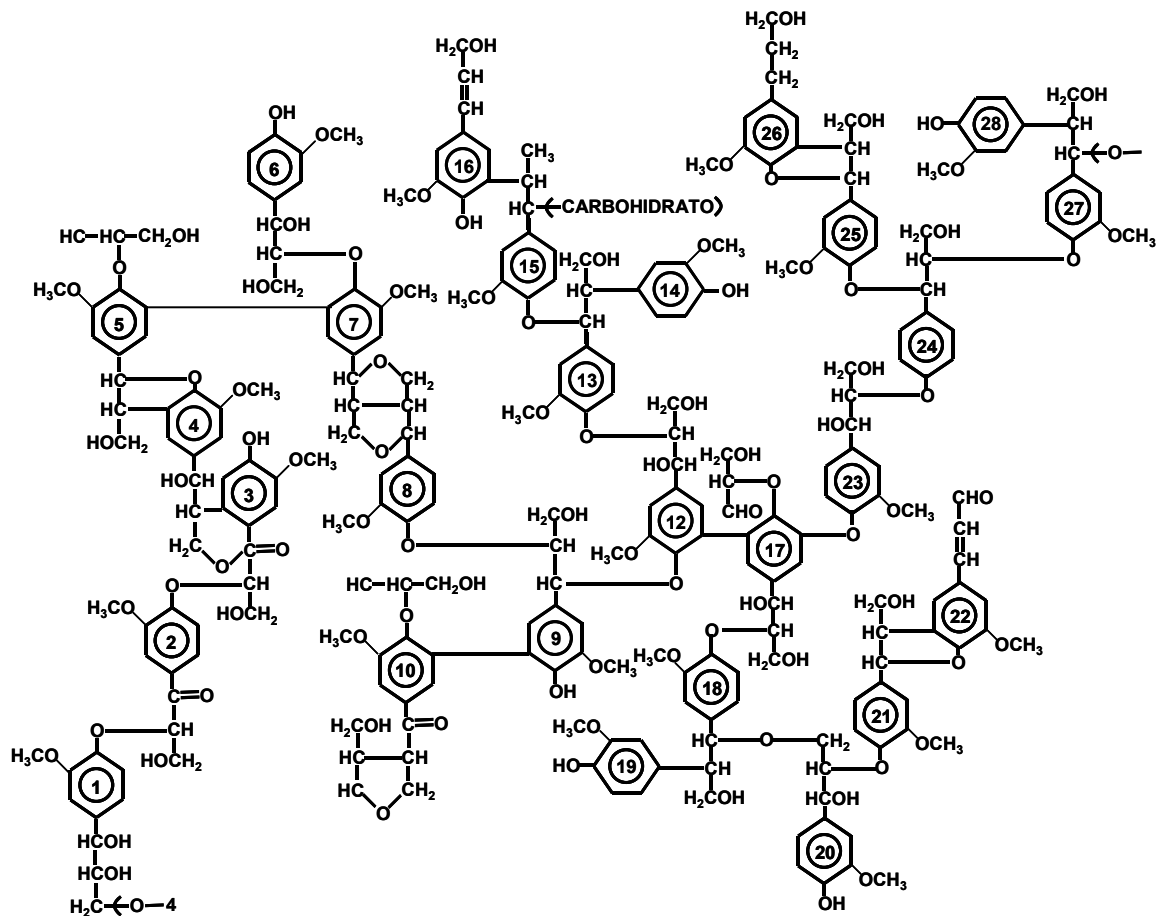


Figura 11. Modelo estructural de lignina de maderas de caducifolias (Sakakibara, 1991).

molecular y otros productos además de alquilar los anillos fenólicos. Se propuso que la formación de fenoles con un pK_a importante en estas condiciones, con el aumento de acidez del medio que esto suponía, provocó la necesidad de añadir un exceso de base.

5.5 BIOMASA

La biomasa es una fuente importante de energía que ha sido señalada como una de las alternativas al petróleo. Es posible que el dióxido de carbono generado a partir de procesamiento de biomasa sea de nueva cuenta fijado en materiales biopoliméricos a través de la fotosíntesis con agua y energía solar. Por consiguiente, los procesos químicos de síntesis que utilicen recursos vegetales han sido identificados como tecnologías benignas con el medio ambiente. Los principales componentes de la biomasa son la celulosa, las hemicelulosas y la lignina, los cuales como se ha visto, presentan un gran potencial para producción de hidrógeno, combustibles líquidos e intermediarios en la síntesis de productos químicos de alto valor agregado.

La gasificación en agua supercrítica, en donde el agua participa no solo como solvente de los materiales orgánicos sino también como reactivo, es una de las

aplicaciones para producir gas combustible a partir de recursos orgánicos. Diferentes compuestos orgánicos, lodos de drenaje, desperdicios agrícolas y residuos del procesamiento de alimentos (Elliott *et al.*, 1994a) han sido examinados como importantes suministros para ser gasificados en agua supercrítica. Estas biomazas no se consideran como materiales promisorios para los procesos convencionales de gasificación debido a su alto contenido de humedad. Debido a que el agua contenida en la biomasa húmeda se utiliza como solvente y reactivo a la vez, se evita el proceso de secado para tratar este tipo de materiales. Además, estas biomazas húmedas al ser fermentadas en condiciones ambientales se pudren, generando una cantidad considerable de lixiviados con olores bastante desagradables.

5.5.1 Gasificación

Un trabajo pionero fue el realizado en el Laboratorio Nacional del Noroeste del Pacífico de los Estados Unidos donde se desarrolló un proceso utilizando agua subcrítica (350 °C; 20 MPa) y diversos catalizadores metálicos soportados para gasificar diferentes compuestos modelo, aguas residuales orgánicas así como soluciones acuosas de desperdicios agrícolas (Elliott *et al.*, 1993; Sealock *et al.*, 1993). Este proceso convirtió los compuestos orgánicos en dióxido de carbono y metano principalmente, pues las condiciones de operación no favorecieron termodinámicamente la producción de hidrógeno (Elliott *et al.*, 1994b), aunque el proceso fue diseñado para obtener parte importante de la energía requerida por el reactor para operar mediante la combustión del gas obtenido (Sealock *et al.*, 1996).

Se propuso la utilización de diferentes clases de carbón con el agua supercrítica para gasificar suministros concentrados de biomasa (alrededor de 20% en peso), permaneciendo la eficiencia de los mismos cerca del 100% durante seis horas al operar a 600 °C y 34.4 MPa, obteniéndose un gas de síntesis rico en hidrógeno (Xu *et al.*, 1996). Al desarrollar este proceso en reactores continuos y por encima de 650 °C (Antal *et al.*, 2000) se obtuvieron extraordinarios rendimientos de gas ($> 2 \text{ l h}^{-1}$) con un alto contenido de hidrógeno (57% mol) pero se formaron tapones de residuos carbonosos que atascaron los reactores después de dos horas de uso al usar alimentaciones con 15% en peso de material orgánico y las paredes de los reactores sufrieron corrosión severa.

Con el objeto de desarrollar un modelo que predijese la gasificación de diversos biomateriales se propuso que era esencial entender las interacciones entre los tres principales componentes de la biomasa. Para ello, se realizaron mezclas en diversas proporciones de celulosa, xilano (compuesto modelo de hemicelulosa) y lignina en agua supercrítica a 350 °C y 25 MPa (Yoshida y Matsumura, 2001). Los resultados indicaron que el contenido de lignina afectó significativamente la cantidad y composición del gas producido mientras que la celulosa o el xilano hicieron las veces de donadores de hidrógeno para la lignina. La cantidad de materia seca del biomaterial influye en la cantidad de fenólicos que se pueden obtener a 500 °C y presiones de entre 30 y 50 MPa (Kruse *et al.*, 2003)

La identificación de los compuestos clave es muy relevante para establecer las rutas de reacción química que se siguen al degradar biomasa en agua alrededor del punto crítico (Kruse y Gawlik, 2003). Esto hace que continúe la vigencia en el estudio de

compuestos modelo que sean intermediarios de los diversos mecanismos que puede seguir la biomasa durante el tratamiento hidrotérmico, para avanzar en el modelado cinético de gasificación que permita optimizar rendimientos y cantidad de gases de alto poder combustible.

6. EPÍLOGO

El agua alrededor del punto crítico presenta perspectivas interesantes para la síntesis de diversos intermediarios químicos. Entre otros beneficios podemos citar que se evita el uso de solventes orgánicos que tienen un impacto perjudicial sobre el medio ambiente; se evita o minimiza tanto el uso de aditivos como los problemas posteriores de corrosión de los equipos y de separación que acarrea consigo. Nuevas rutas de síntesis pueden ser abiertas debido a las peculiares características fisicoquímicas y de transporte que presenta el agua bajo estas condiciones.

El agua mediante constante dieléctrica y parámetro de solubilidad favorece la estabilización de un estado de transición sobre otros posibles a través de interacciones electrostáticas y polaridad. Este efecto hace que un tipo de mecanismo tenga mayor relevancia que otro. Con el efecto de jaula alrededor del reactivo se logra el predominio de un mecanismo bimolecular sobre uno unimolecular, así como la difusión del estado de transición hacia uno u otro tipo de productos posibles. Ello puede resultar en alteraciones significativas de los rendimientos de los posibles productos. El producto ion aumenta la capacidad de favorecer reacciones de tipo iónico mediante la catálisis ácida o básica. La súbita caída de iones hidronio y/o hidroxilo disponibles desde el agua en las cercanías del punto crítico provoca una discontinuidad en la constante de rapidez de transformación del reactivo.

La biomasa es el recurso energético que se presenta con mayor viabilidad para reemplazar a los combustibles fósiles. Además, y al igual que estos, hay la posibilidad de generar los compuestos químicos que requieren las industrias de transformación para producir los diversos satisfactores requeridos por la sociedad moderna. Una gran parte de la biomasa disponible para su utilización presenta un gran contenido de agua. En los procesos clásicos de gasificación o de licuefacción, estos biomateriales tendrían que ser sometidos a un secado preliminar que para estos contenidos de humedad se presentan como excesivamente costosos. Por ello, el procesamiento de la biomasa con agua líquida presurizada a alta temperatura o con agua supercrítica se presenta como una tecnología importante para transformar los biomateriales en productos líquidos y/o en gases de alto poder combustible.

Muchas preguntas permanecen abiertas para entender los mecanismos y las rutas de reacción que sigue la biomasa durante la termohidrólisis así como para determinar las cinéticas que permitan optimizar y escalar a nivel industrial la transformación de los diversos biopolímeros mediante este proceso.

REFERENCIAS

- Adschiri, T.; Shibata, R.; Sato, T.; Watanabe, M.; Arai, K. (1998). Catalytic Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene through Partial Oxidation and a Water-Gas Shift Reaction in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2634-2638.
- Akiya, N.; Savage, P. E. (1998). Role of Water in Formic Acid Decomposition. *AIChE Journal*, 44(2), 405-415.
- Akiya, N.; Savage, P. E. (2001). Kinetics and Mechanism of Cyclohexanol Dehydration in High-Temperature Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1822-1831.
- Akiya, N.; Savage, P. E. (2002). Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water. *Chem. Rev.*, 102, 2725-2750.
- Amin, S.; Reid, R. C.; Modell, M. (1975). *Reforming and Decomposition of Glucose in an Aqueous Phase*. The Intersociety Conference on Environmental Systems, San Francisco, CA, The American Society of Mechanical Engineers (ASME).
- An, J.; Bagnell, L.; Cablewski, T.; Strauss, C. R.; Trainor, R. W. (1997). Applications of High-Temperature Aqueous Media for Synthetic Organic Reactions. *J. Org. Chem.*, 62, 2505-2511.
- Anikeev, V. I.; Menion, D.; Ermakova, A. (2001). "Supercritical Water" Density Effects on the Rate of Isopropanol Dehydration. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 75(8), 1259-1265.
- Antal, M. J., Jr.; Mok, W. S. L.; Richards, G. N. (1990). Mechanism of Formation of 5-(Hydroxymethyl)-2-Furaldehyde from D-Fructose and Sucrose. *Carbohydrate Research*, 199, 91-109.
- Antal, M. J., Jr.; Leesomboon, T.; Mok, W. S. (1991). Mechanism of Formation of 2-Furaldehyde from D-Xylose. *Carbohydrate Research*, 217, 71-85.
- Antal, M. J., Jr.; Carlsson, M.; Xu, X.; Anderson, D. G. M. (1998). Mechanism and Kinetics of the Acid-Catalyzed Dehydration of 1- and 2-Propanol in Hot Compressed Liquid Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3820-3829.
- Antal, M. J., Jr.; Allen, S. G.; Schulman, D.; Xu, X.; Divilio, R. J. (2000). Biomass Gasification in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4040-4053.
- Barner, H. E.; Huang, C. Y.; Johnston, T.; March, M. A.; Killilea, W. R. (1992). Supercritical Water Oxidation: An Emerging Technology. *J. Hazard. Mater.*, 31, 1-17.
- Battino, R. *Solubility Data Series 7: Oxygen and Ozone*. Pergamon Press: Oxford.1981
- Bobleter, O.; Concin, R. (1979). Degradation of Poplar Lignin by Hydrothermal Treatment. *Cell. Chem Technol.*, 13, 583-593.
- Brennecke, J. F.; Chateauneuf, J. E. (1999). Homogeneous Organic Reactions as Mechanistic Probes in Supercritical Fluids. *Chem. Rev.*, 99, 433-452.

- Bröll, D.; Kaul, C.; Krämer, A.; Krammer, P.; Richter, T.; Jung, M.; Vogel, H.; Zehner, P. (1999). Chemistry in Supercritical Water. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 2998-3014.
- Bröll, D.; Krämer, A.; Vogel, H.; Lappas, I.; Fueß, H. (2001). Heterogeneously Catalyzed Partial Oxidation in Supercritical Water. *Chem. Eng. Technol.*, 24(2), 142-146.
- Bröll, D.; Krämer, A.; Vogel, H. (2002). Partialoxidation Von Propen in Unter and Überkritischem Wasser. *Chemie Ingenieur Technik*, 74(1-2), 81-85.
- Bühler, W. (2000). Modellierung Des Reaktionsverhaltens Von Glycerin in Sub- and Überkritischem Wasser. *Technik und Umwelt Wissenschaftliche Berichte FZKA 6553*. Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe, 186.
- Bühler, W.; Dinjus, E.; Ederer, H. J.; Kruse, A.; Mas, C. (2002). Ionic Reactions and Pyrolysis of Glycerol as Competing Reaction Pathways in near- and Supercritical Water. *J. Supercrit. Fluids*, 22, 37-53.
- Chandler, K.; Deng, F.; Dillow, A. K.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. (1997). Alkylation Reactions in near-Critical Water in the Absence of Acid Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 5175-5179.
- Chua, M. G. S.; Wayman, M. (1979). Characterization of Autohydrolysis Aspen (*P. Tremuloides*) Lignins. 1. Composition and Molecular Weight Distribution of Extracted Autohydrolysis Lignin. *Can. J. Chem.*, 57, 2603-2611.
- Cocero, M. J.; Alonso, E.; Torío, R.; Vallelado, D.; Sanz, T.; Fdz-Polanco, F. (2000). Supercritical Water Oxidation (SCWO) for Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Industry Effluents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4652-4657.
- Cocero, M. J.; Sanz, M. T.; Fernández-Polanco, F. (2001). Study of Alternatives for the Design of a Mobile Unit for Wastewater Treatment by Supercritical Water Oxidation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 257-264.
- Connolly, J. F. (1966). Solubility of Hydrocarbons in Water near the Critical Solution Temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 11(1), 13-16.
- Dai, Z. Y.; Hatano, B.; Tagaya, H. (2003). Decomposition of a Polyol in Supercritical Water. *Polymer Degradation and Stability*, 80(2), 353-356.
- Dell'Orco, P. C.; Gloyna, E. F.; Buelow, S. J. (1997). Reactions of Nitrate Salts with Ammonia in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36(7), 2547-2557.
- Ding, Z. Y.; Frisch, M. A.; Li, L.; Gloyna, E. F. (1996). Catalytic Oxidation in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 3257-3279.
- Downey, K. W.; Snow, R. H.; Hazlebeck, D. A.; Roberts, A. J. In *Innovations in Supercritical Fluids*; N. R. Foster, Eds.; ACS Symposium Series 608; American Chemical Society: Washington, DC, 1989; 313-326.
- Dunn, J. B.; Urquhart, D. I.; Savage, P. E. (2002). Terephthalic Acid Synthesis in Supercritical Water. *Adv. Synth. Catal.*, 344(3+4), 385-392.
- Dunn, J. B.; Burns, M. J.; Hunter, S. E.; Savage, P. E. (2003). Hydrothermal Stability of Aromatic Carboxylic Acids. *J. Supercrit. Fluids*, 27, 263-274.

- Ehara, K.; Saka, S. (2002). A Comparative Study on Chemical Conversion of Cellulose between the Batch-Type and Flow-Type Systems in Supercritical Water. *Cellulose*, 9, 301-311.
- Elliott, D. C.; Sealock, L. J., Jr.; Baker, E. G. (1993). Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 2. Development of Catalysts for Gasification. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32(8), 1542-1548.
- Elliott, D. C.; Sealock, L. J., Jr.; Baker, E. G. (1994a). Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 3. Batch Reactor Process Development Experiments for Organics Destruction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33(3), 558-565.
- Elliott, D. C.; Phelps, M. R.; Sealock, L. J., Jr.; Baker, E. G. (1994b). Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 4. Continuous-Flow Reactor Process Development Experiments for Organics Destruction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33(3), 566-574.
- Fang, Z.; Smith, R. L.; Inomata, H.; Arai, K. (2000). Phase Behavior and Reaction of Polyethylene in Supercritical Water at Pressures up to 2.6 GPa and Temperatures up to 670 Degrees C. *J. Supercrit. Fluids*, 16(3), 207-216.
- Foy, B. F.; Waldthausen, K.; Sedillo, M. A.; Buelow, S. J. (1996). Hydrothermal Processing of Chlorinated Hydrocarbons in a Titanium Reactor. *Environ. Sci. Technol.*, 30(9), 2790-2799.
- Funazukuri, T.; Wakao, N.; Smith, J. M. (1990). Liquefaction of Lignin Sulphonate with Subcritical and Supercritical Water. *Fuel*, 69(3), 349-353.
- Funazukuri, T.; Serikawa, R. M.; Yamaura, K. (1997). Rate of Dibenzyl Ether Decomposition in Supercritical Water. *Fuel*, 76(9), 865-870.
- Gardziella, A.; Pilato, L. A.; Knop, A. *Phenolic Resins. Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*. Springer-Verlag: Heidelberg (Germany).2000
- Gloyna, E. F.; Li, L.; Mcbrayer, R. N. (1994). Engineering Aspects of Supercritical Water Oxidation. *Water Sci. Technol.*, 30, 1-10.
- Gopalan, S.; Savage, P. E. (1995). A Reaction Network Model for Phenol Oxidation in Supercritical Water. *AIChE J.*, 41(8), 1864-1873.
- Goto, M.; Nada, T.; Ogata, A.; Kodama, A.; Hirose, T. (1998). Supercritical Water Oxidation for the Destruction of Municipal Excess Sludge and Alcohol Distillery Wastewater of Molasses. *J. Supercrit. Fluids*, 13(1-3), 277-282.
- Gron, L. U.; Tinsley, A. S. (1999). Tailoring Aqueous Solvents for Organic Reactions: Heck Coupling Reactions in High Temperature Water. *Tetrahedron Lett.*, 40(2), 227-230.
- Habenicht, C.; Kam, L. C.; Wilschut, M. J.; Antal, M. J., Jr. (1995). Homogeneous Catalysis of Ethyl *Tert*-Butyl Ether Formation from *Tert*-Butyl Alcohol in Hot, Compressed Liquid Ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 3784-3792.
- Harano, Y.; Sato, H.; Hirata, F. (2000). Solvent-Effects on a Diels-Alder Reaction in Supercritical Water. RISM-CF Study. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2289-2293.

- Holgate, H. R.; Meyer, J. C.; Tester, J. W. (1995). Glucose Hydrolysis and Oxidation in Supercritical Water. *AIChE Journal*, 41(3), 637-648.
- Holliday, R. L.; King, J. W.; List, G. R. (1997). Hydrolysis of Vegetable Oils in Sub- and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 932-935.
- Houser, T. J.; Liu, X. (1996). Reactions of 1-Chloro-3-Phenylpropane, 2-Chlorotoluene, and 4-Chlorophenol in Supercritical Water. *J. Supercrit. Fluids*, 9(3), 167-171.
- Huppert, G. L.; Wu, B. C.; Townsend, S. H.; Klein, M. T.; Paspek, S. C. (1989). Hydrolysis in Supercritical Water: Identification and Implications of a Polar Transition State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 161-165.
- Ikushima, Y.; Hatakeda, K.; Sato, O.; Yokoyama, T.; Arai, M. (1999). Noncatalytic Organic Synthesis Using Supercritical Water: The Peculiarity near the Critical Point. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38(19), 2910-2914.
- Ikushima, Y.; Hatakeda, K.; Sato, O.; Yokoyama, T.; Arai, M. (2000). Acceleration of Synthetic Organic Reactions Using Supercritical Water: Noncatalytic Beckmann and Pinacol Rearrangements. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 1908-1918.
- Ikushima, Y.; Hatakeda, K.; Sato, O.; Yokoyama, T.; Arai, M. (2001). Structure and Base Catalysis of Supercritical Water in the Noncatalytic Benzaldehyde Disproportionation Using Water at High Temperatures and Pressures. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40(1), 210-213.
- Iyer, S.; Klein, M. T. (1997). Effect of Pressure on the Rate of Butyronitrile Hydrolysis in High-Temperature Water. *J. Supercrit. Fluids*, 10, 191-200.
- Iyer, S. D.; Nicol, G. R.; Klein, M. T. (1996). Hydrothermal Reactions of 1-Nitrobutane in High Temperature Water. *J. Supercrit. Fluids*, 9, 26-32.
- Izzo, B.; Klein, M. T.; Lamarca, C.; Scrivner, N. C. (1999). Hydrothermal Reaction of Saturated and Unsaturated Nitriles: Reactivity and Reaction Pathway Analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(4), 1183-1191.
- Johnston, K. P.; Haynes, C. (1987). Extreme Solvent Effects on Reaction Rate Constants at Supercritical Fluid Conditions. *AIChE Journal*, 33(12), 2017-2026.
- Kabyemela, B. M.; Adschiri, T.; Malaluan, R.; Arai, K. (1997a). Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1552-1558.
- Kabyemela, B. M.; Adschiri, T.; Malaluan, R.; Arai, K. (1997b). Degradation Kinetics of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde in Subcritical and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 2025-2030.
- Kabyemela, B.; Adschiri, T.; Malaluan, R.; Arai, K.; Ohzeki, H. (1997c). Rapid and Selective Conversion of Glucose to Erythrose in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 5063-5067.
- Kabyemela, B. M.; Takigawa, M.; Adschiri, T.; Malaluan, R. M.; Arai, K. (1998). Mechanism and Kinetics of Cellobiose Decomposition in Sub- and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 357-361.

- Kabyemela, B. M.; Adschiri, T.; Malaluan, R. M.; Arai, K. (1999). Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2888-2895.
- Kajimoto, O. (1999). Solvation in Supercritical Fluids: Its Effects on Energy Transfer and Chemical Reactions. *Chem. Rev.*, 99, 355-389.
- Katritzky, A. R.; Balasubramanian, M.; Siskin, M. (1990a). Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 2. Monosubstituted Benzenes: Benzyl Alcohol, Benzaldehyde, and Benzoic Acid. *Energy & Fuels*, 4, 499-505.
- Katritzky, A. R.; Luxem, F. J.; Siskin, M. (1990b). Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 5. Monosubstituted Benzenes with a Two Carbon Atom Side Chain Oxygenated at the β -Position. *Energy & Fuels*, 4, 514-517.
- Katritzky, A. R.; Luxem, F. J.; Siskin, M. (1990c). Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 6. Monosubstituted Benzenes with Two Carbon Atom Side Chains Unsubstituted or Oxygenated at the α -Position. *Energy & Fuels*, 4, 518-524.
- Katritzky, A. R.; Luxem, F. J.; Siskin, M. (1990d). Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 7. Monosubstituted Benzenes with Two Carbon Atom Side Chains Oxygenated at the α - and β - Positions. *Energy & Fuels*, 4, 525-531.
- Katritzky, A. R.; Murugan, R.; Siskin, M. (1990e). Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 8. Aquathermolysis of Para-Substituted Phenols in the Presence and Absence of Sodium Bisulfite. *Energy & Fuels*, 4, 531-538.
- Katritzky, A. R.; Murugan, R.; Siskin, M. (1990f). Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 9. Aquathermolysis of Ortho-Substituted, Meta-Substituted, and Multisubstituted Phenols in the Presence and Absence of Sodium Bisulfite. *Energy & Fuels*, 4, 538-543.
- Katritzky, A. R.; Murugan, R.; Balasubramanian, M.; Siskin, M. (1990g). Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 10. Aquathermolysis of Acyclic and Cyclic Phenol Ethers in the Presence of Sodium Bisulfite or Phosphoric Acid. *Energy & Fuels*, 4, 543-546.
- Katritzky, A. R.; Luxem, F. J.; Murugan, R.; Greenhill, J. V.; Siskin, M. (1992). Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 19. Pyrroles and Indoles. *Energy & Fuels*, 6, 450-455.
- Katritzky, A. R.; Barcock, R. A.; Balasubramanian, M.; Greenhill, J. V.; Siskin, M.; Olmstead, W. N. (1994a). Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 20. Reactions of Some Benzenoid Hydrocarbons and Oxygen Containing Derivatives in Supercritical Water at 460 °C. *Energy & Fuels*, 8(2), 487-497.

- Katritzky, A. R.; Barcock, R. A.; Balasubramanian, M.; Greenhill, J. V.; Siskin, M.; Olmstead, W. N. (1994b). Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 21. Reactions of Sulfur-Containing Compounds in Supercritical Water at 460 °C. *Energy & Fuels*, 8, 498-506.
- Katritzky, A. R.; Shipkova, P. A.; Allin, S. M.; Barcock, R. A.; Siskin, M.; Olmstead, W. N. (1995). Aqueous High-Temperature Chemistry. 24. Nitrogen-Containing Heterocycles in Supercritical Water at 460 °C. *Energy & Fuels*, 9(4), 580-589.
- Katritzky, A. R.; Allin, S. M.; Siskin, M. (1996). Aquathermolysis: Reactions of Organic Compounds with Superheated Water. *Acc. Chem. Res.*, 29.
- Katritzky, A. R.; Ignatchenko, E. S.; Allin, S. M.; Barcock, R. A.; Siskin, M.; Hudson, C. W. (1997). Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 29. Reactions of Aryl Hydrocarbons, Aryl N-Oxides, and Aryl Carbonyl Compounds in Supercritical Water at 460 C. *Energy & Fuels*, 11(1), 160-173.
- Katritzky, A. R.; Nichols, D. A.; Siskin, M.; Murugan, R.; Balasubramanian, M. (2001). Reactions in High-Temperature Aqueous Media. *Chem. Rev.*, 101, 837-892.
- Kieke, M. L.; Schoppelrei, J. W.; Brill, T. B. (1996). Spectroscopy of Hydrothermal Reactions. 1. The CO₂-H₂O System and Kinetics of Urea Decomposition in an FTIR Spectroscopy Flow Reactor Cell Operable to 725 K and 335 Bar. *J. Phys. Chem.*, 100(18), 7455-7462.
- King, J. W.; Holliday, R. L.; List, G. R. (1999). Hydrolysis of Soybean Oil in a Subcritical Water Flow Reactor. *Green Chemistry*, 1(6), 261-264.
- Klein, M. T.; Mentha, Y. G.; Torry, L. A. (1992). Decoupling Substituent and Solvent Effects During Hydrolysis of Substituted Anisoles in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 182-187.
- Krammer, P.; Vogel, H. (2000). Hydrolysis of Esters in Subcritical and Supercritical Water. *J. Supercrit. Fluids*, 16, 189-206.
- Kritzer, P.; Dinjus, E. (2001). An Assessment of Supercritical Water Oxidation (SCWO) Existing Problems, Possible Solutions and New Reactor Concepts. *Chem. Eng. J.*, 83, 207-214.
- Kruse, A.; Gawlik, A. (2003). Biomass Conversion in Water at 330-410 °C and 30-50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 267-279.
- Kruse, A.; Henningsen, T.; Sinag, A.; Pfeiffer, J. (2003). Biomass Gasification in Supercritical Water: Influence of the Dry Matter Content and the Formation of Phenols. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 3711-3717.
- Kuhlmann, B.; Arnett, E. M.; Siskin, M. (1994). Classical Organic Reactions in Pure Superheated Water. *J. Org. Chem.*, 59, 3098-3101.
- Lawson, J. R.; Klein, M. T. (1985). Influence of Water on Guaiacol Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24, 203-208.
- Lee, I.-G.; Kim, M.-S.; Ihm, S.-K. (2002). Gasification of Glucose in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 1182-1188.

- Lesutis, H. P.; Gläser, R.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. (1999). Acid/Base-Catalyzed Ester Hydrolysis in near-Critical Water. *Chem. Commun.*, 20, 2063-2064.
- Li, L.; Portela, J. R.; Vallejo, D.; Gloyna, E. F. (1999). Oxidation and Hydrolysis of Lactic Acid in near-Critical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2599-2606.
- Lilac, W. D.; Lee, S. (2001). Kinetics and Mechanisms of Styrene Monomer Recovery from Waste Polystyrene by Supercritical Water Partial Oxidation. *Advances in Environmental Research*, 6(1), 9-16.
- Lin, S. Y.; Dence, C. W. *Methods in Lignin Chemistry*. Springer-Verlag: Heidelberg (Germany).1992
- Lira, C. T.; Mccrackin, J. (1993). Conversion of Lactic Acid to Acrylic Acid in near-Critical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2608-2613.
- March, J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. John Wiley and Sons: New York.1985
- Marrone, P. A.; Gschwend, P. M.; Swallow, K. C.; Peters, W. A.; Tester, J. W. (1998). Product Distribution and Reaction Pathways for Methylene Chloride Hydrolysis and Oxidation under Hydrothermal Conditions. *J. Supercrit. Fluids*, 12, 239-254.
- Martino, C. J.; Savage, P. E. (1997). Thermal Decomposition of Substituted Phenols in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1385-1390.
- Martino, C. J.; Savage, P. E. (1999a). Oxidation and Thermolysis of Methoxy-, Nitro-, and Hydroxy-Substituted Phenols in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1784-1791.
- Martino, C. J.; Savage, P. E. (1999b). Supercritical Water Oxidation Kinetics and Pathways for Ethylphenols, Hydroxyacetophenones, and Other Monosubstituted Phenols. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1775-1783.
- Matsumura, Y.; Nunoura, T.; Urase, T.; Yamamoto, K. (2000). Supercritical Water Oxidation of High Concentrations of Phenol. *J. Hazard. Mater.*, 73, 245-254.
- Meyer, J. C.; Marrone, P. A.; Tester, J. W. (1995). Acetic Acid Oxidation and Hydrolysis in Supercritical Water. *AIChE Journal*, 41(9), 2108-2121.
- Miller, J. E.; Evans, L.; Littlewolf, A.; Trudell, D. E. (1999). Batch Microreactor Studies of Lignin and Lignin Model Compound Depolymerization by Bases in Alcohol Solvents. *Fuel*, 78, 1363-1366.
- Minowa, T.; Fang, Z. (1998). Hydrogen Production from Cellulose in Hot Compressed Water Using Reduced Nickel Catalyst: Product Distribution at Different Reaction Temperatures. *J. of Chem. Eng. Japan*, 31(3), 488-491.
- Mitton, D. B.; Yoon, J. H.; Cline, J. A.; Kim, H. S.; Eliaz, N.; Latanision, R. M. (2000). Corrosion Behavior of Nickel-Based Alloys in Supercritical Water Oxidation Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4689-4696.
- Modell, M. (1985). Processing Methods for the Oxidation of Organics in Supercritical Water, U. S. Patent 4,543,190.

- Mok, W. S.-L.; Antal, M. J., Jr.; Jones, M., Jr. (1989). Formation of Acrylic Acid from Lactic Acid in Supercritical Water. *J. Org. Chem.*, 54(19), 4596-4602.
- Mok, W. S.-L.; Antal, M. J., Jr.; Varhegyi, G. (1992). Productive and Parasitic Pathways in Dilute Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 94-100.
- Muske, K. R.; Littell, J. D.; Dell'Orco, P. C.; Le, L. A.; Flesner, R. L. (2001). Hydrothermal Treatment of C-N-O-H Wastes: Model-Based Reactor Effluent Control. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1397-1405.
- Narayan, R.; Antal, M. J., Jr. In *Supercritical Fluid Science and Technology*; K. P. Johnston, J. M. L. Penninger, Eds.; ACS Symposium Series 406; American Chemical Society: Washington, D. C., 1989; 226-241.
- Narayan, R.; Antal, M. J., Jr. (1990). Influence of Pressure on the Acid-Catalyzed Rate Constant for 1-Propanol Dehydration in Supercritical Water. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1927-1931.
- Neichel, M.; Franck, E. U. (1996). Critical Curves and Phase Equilibria of Water-N-Alkane Binary Systems to High Pressures and Temperatures. *J. Supercrit. Fluids*, 9, 69-74.
- Oshima, Y.; Bijanto, B.; Koda, S. (2001). Kinetics of Methylene Chloride Hydrolysis and the Salt Effect under Hydrothermal Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1026-1031.
- Park, S. W.; Yoon, J. H.; Lee, H. (1996). Destruction of CFC113 in Supercritical and Subcritical Water. *Korean J. of Chem. Eng.*, 13(6), 640-641.
- Patrick, H. R.; Griffith, K.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A.; Gläser, R. (2001). Near-Critical Water: A Benign Medium for Catalytic Reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 6063-6067.
- Penninger, J. M. L.; Kersten, R. J. A.; Baur, H. C. L. (1999). Reactions of Diphenylether in Supercritical Water - Mechanism and Kinetics. *J. Supercrit. Fluids*, 16, 119-132.
- Pizzi, A. *Advanced Wood Adhesives Technology*. Marcel Dekker Inc.: New York. 1994
- Portela, J. R.; Nebot, E.; Martínez de la Ossa, E. (2001). Generalized Kinetic Models for Supercritical Water Oxidation of Cutting Oil Wastes. *J. Supercrit. Fluids*, 21, 135-145.
- Ramayya, S.; Brittain, A.; Dealmeida, C.; Mok, W.; Antal, M. J., Jr. (1987). Acid-Catalysed Dehydration of Alcohols in Supercritical Water. *Fuel*, 66, 1364-1371.
- Rice, S. F.; Hunter, T. B.; Rydén, A. C.; Hanush, R. G. (1996). Raman Spectroscopic Measurement of Oxidation in Supercritical Water. 1. Conversion of Methanol to Formaldehyde. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(7), 2161-2171.
- Rice, S. F.; Steeper, R. R. (1998). Oxidation Rates of Common Organic Compounds in Supercritical Water. *J. Hazard. Mater.*, 59, 261-278.

- Rice, S. F.; Croiset, E. (2001). Oxidation of Simple Alcohols in Supercritical Water III. Formation of Intermediates from Ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 86-93.
- Richter, T.; Vogel, H. (2001). The Dehydration of 1,4-Butanediol to Tetrahydrofuran in Supercritical Water. *Chem. Eng. Technol.*, 24(4).
- Richter, T.; Vogel, H. (2002). The Partial Oxidation of Cyclohexane in Supercritical Water. *Chem. Eng. Technol.*, 25(3), 265-268.
- Saka, S.; Ueno, T. (1999). Chemical Conversion of Various Celluloses to Glucose and Its Derivatives in Supercritical Water. *Cellulose*, 6, 177-191.
- Sakaki, T.; Shibata, M.; Sumi, T.; Yasuda, S. (2002). Saccharification of Cellulose Using a Hot-Compressed Water-Flow Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 661-665.
- Sasaki, M.; Kabyemela, B.; Malaluan, R.; Hirose, S.; Takeda, N.; Adschiri, T.; Arai, K. (1998). Cellulose Hydrolysis in Subcritical and Supercritical Water. *J. Supercrit. Fluids*, 13, 261-268.
- Sasaki, M.; Fang, Z.; Fukushima, Y.; Adschiri, T.; Arai, K. (2000). Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2883-2890.
- Sasaki, M.; Furukawa, M.; Minami, K.; Adschiri, T.; Arai, K. (2002a). Kinetics and Mechanism of Cellobiose Hydrolysis and Retro-Aldol Condensation in Subcritical and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6642-6649.
- Sasaki, M.; Goto, K.; Tajima, K.; Adschiri, T.; Arai, K. (2002b). Rapid and Selective Retro-Aldol Condensation of Glucose and Glycolaldehyde in Supercritical Water. *Green Chemistry*, 4, 285-287.
- Sato, T.; Sekiguchi, G.; Adschiri, T.; Arai, K. (2002a). Ortho-Selective Alkylation of Phenol with 2-Propanol without Catalyst in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 3064-3070.
- Sato, T.; Sekiguchi, G.; Saisu, M.; Watanabe, M.; Adschiri, T.; Arai, K. (2002b). Dealkylation and Rearrangement Kinetics of 2-Isopropylphenol in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 3124-3130.
- 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.
- Savage, P. E. (1999). Organic Chemical Reactions in Supercritical Water. *Chem. Rev.*, 99(2), 603-621.
- Savage, P. E. (2000). Heterogeneous Catalysis in Supercritical Water. *Catalysis Today*, 62, 167-173.
- Schanzenbächer, J.; Taylor, J. D.; Tester, J. W. (2002). Ethanol Oxidation and Hydrolysis Rates in Supercritical Water. *J. Supercrit. Fluids*, 22, 139-147.
- Sealock, L. J., Jr.; Elliott, D. C.; Baker, E. G.; Butner, R. S. (1993). Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 1. Historical Development and Continuing Developments. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32(8), 1535-1541.

- Sealock, L. J., Jr.; Elliott, D. C.; Baker, E. G.; Fassbender, A. G.; Silva, L. J. (1996). Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 5. New Processing Concepts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4111-4118.
- Shabtai, J. S.; Saito, I. (1988). US Patent 4,728,418.
- Shabtai, J.; Zmierczak, W.; Chornet, E. (1997). Proceedings of the Third Biomass Conference of the Americas, Montreal, Elsevier.
- Shaw, R. W.; Brill, T. B.; Clifford, A. A.; Eckert, C. A.; Franck, E. U. (1991). Supercritical Water a Medium for Chemistry. *Chemical and Engineering News*, 69(51), 26-39.
- Siskin, M.; Ferrughelli, D. T.; Katritzky, A. R.; Rabai, J. (1995). Aqueous Organic Chemistry. 8. Reactivity of Biaryls. *Energy & Fuels*, 9(2), 331-343.
- Siskin, M.; Katritzky, A. R. (2000). A Review of the Reactivity of Organic Compounds with Oxygen-Containing Fuctionality in Superheated Water. *J. Anal. Appl. Pyrolys.*, 54, 193-214.
- Subramaniam, B.; Mchugh, M. A. (1986). Reactions in Supercritical Fluids-a Review. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25, 1-12.
- Swallow, K. C.; Killilea, W. R.; Malinowski, K. C.; Staszak, C. N. (1989). The MODAR Process for the Destruction of Hazardous Organic Wastes-Field Test of a Pilot-Scale Unit. *Waste Manage.*, 9, 19-26.
- Taylor, J. D.; Steinfeld, J. I.; Tester, J. W. (2001). Experimental Measurement of the Rate of Methyl *Tert*-Butyl Ether Hydrolysis in Sub- and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 67-74.
- Taylor, J. D.; Pacheco, F. A.; Steinfeld, J. I.; Tester, J. W. (2002). Multiscale Reaction Pathway Analysis of Methyl *Tert*-Butyl Ether Hydrolysis under Hydrothermal Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 1-8.
- Tester, J. W.; Marrone, P. A.; Dipippo, M. M.; Sako, K.; Reagan, M. T.; Arias, T.; Peters, W. A. (1998). Chemical Reactions and Phase Equilibria of Model Halocarbons and Salts in Sub- and Supercritical Water (200-300 Bar, 100-600 °C). *J. Supercrit. Fluids*, 13, 225-240.
- Tester, J. W.; Cline, J. A. (1999). Hydrolysis and Oxidation in Subcritical and Supercritical Water: Connecting Process Engineering Science to Molecular Interactions. *Corrosion*, 55(11), 1088-1099.
- Thammanayakatip, C.; Oshima, Y.; Koda, S. (1998). Inhibition Effect in Supercritical Water Oxidation of Hydroquinone. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2061-2063.
- Thornton, T. D.; Savage, P. E. (1992). Phenol Oxidation Pathways in Supercritical Water. *AIChE Journal*, 38, 321-327.
- Townsend, S. H.; Klein, M. T. (1985). Dibenzyl Ether as a Probe into the Supercritical Fluid Solvent Extraction of Volatiles from Coal with Water. *Fuel*, 64, 635-638.
- Townsend, S. H.; Abraham, M. A.; Huppert, G. L.; Klein, M. T.; Paspek, S. C. (1988). Solvent Effects During Reactions in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 143-149.

- Tsujino, Y.; Wakai, C.; Matubayasi, N.; Nakahara, M. (1999). Noncatalytic Cannizzaro-Type Reaction of Formaldehyde in Hot Water. *Chem. Lett.*, 28(4), 287-288.
- Tucker, S. C. (1999). Solvent Density Inhomogeneities in Supercritical Fluids. *Chem. Rev.*, 99(391), 391-418.
- Wang, X.; Gron, L. U.; Klein, M. T.; Brill, T. B. (1995). The Influence of High-Temperature Water on the Reaction Pathways of Nitroanilines. *J. Supercrit. Fluids*, 8(3), 236-249.
- Watanabe, M.; Inomata, H.; Arai, K. (2002). Catalytic Hydrogen Generation from Biomass (Glucose and Cellulose) with ZrO₂ in Supercritical Water. *Biomass and Bioenergy*, 22, 405-410.
- Wu, B. C.; Klein, M. T.; Sandler, S. I. (1989). Reactions in and with Supercritical Fluids: Effect of Phase Behavior on Dibenzyl Ether Pyrolysis Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 255-259.
- Xiuyang, L.; Sakoda, A.; Suzuki, M. (2000). Decomposition of Cellulose by Continuous near-Critical Water Reactions. *Chinese J. of Chem. Eng.*, 8(4), 321-325.
- Xu, X.; De Almeida, C. P.; Antal, M. J., Jr. (1990). Mechanism and Kinetics of the Acid-Catalyzed Dehydration of Ethanol in Supercritical Water. *J. Supercrit. Fluids*, 3, 328-332.
- Xu, X.; De Almeida, C. P.; Antal, M. J., Jr. (1991). Mechanism and Kinetics of the Acid-Catalyzed Formation of Ethene and Diethyl Ether from Ethanol in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1478-1485.
- Xu, X.; Matsumura, Y.; Stenberg, J.; Antal, M. J., Jr. (1996). Carbon-Catalyzed Gasification of Organic Feedstocks in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2522-2530.
- Xu, X.; Antal, M. J., Jr. (1997). Mechanism and Temperature-Dependent Kinetics of the Dehydration of *Tert*-Butyl Alcohol in Hot Compressed Liquid Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 23-41.
- Yamasaki, Y.; Enomoto, H.; Yamasaki, N.; Nakahara, M. (1999). Methanol Formation from Dichloromethane under Hydrothermal Conditions. *Chem. Lett.*, 28(1), 83-84.
- Yokoyama, C.; Nishi, K.; Nakajima, A.; Seino, K. (1998). Thermolysis of Organosolv Lignin in Supercritical Water and Supercritical Methanol. *Sekiyu Gakkaishi J. of the Japan Petroleum Institute*, 41(4), 243-250.
- Yoshida, T.; Matsumura, Y. (2001). Gasification of Cellulose, Xylan, and Lignin Mixtures in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5469-5474.
- Yu, D.; Aihara, M.; Antal, M. J., Jr. (1993). Hydrogen Production by Steam Reforming Glucose in Supercritical Water. *Energy & Fuels*, 7, 574-577.
- Yu, J.; Savage, P. E. (1998). Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2-10.

III. FUNDAMENTOS

MARCO TEÓRICO

1. INTRODUCCIÓN

El punto crítico de un fluido indica el término de la curva de co-existencia entre líquido y vapor. Cuando la temperatura y la presión de un sistema líquido-vapor en equilibrio aumentan, la expansión térmica provoca que el líquido comience a ser menos denso. Al mismo tiempo, el vapor evoluciona a ser más denso a medida que la presión se incrementa. En el punto crítico, las densidades de las dos fases llegan a ser idénticas y la distinción entre ellas desaparece. Por arriba de la temperatura crítica (T_c) la sustancia es simplemente descrita como un fluido, el cual no puede llevar a cabo una transición hacia la fase líquida independientemente de la presión que se le aplique. Cuando a este fluido es sometido a una presión mayor a la presión del punto crítico (P_c) entonces se entra en la región supercrítica. Técnicamente, un fluido supercrítico es un gas y no un vapor, aunque en la práctica estos términos sean utilizados indistintamente.

En el caso del agua (IAPWS, 1995) la temperatura crítica es 647.096 K (373.946 °C), la presión crítica es 22.064 MPa y la densidad crítica es 322 kg m⁻³. El punto crítico sólo puede ser alcanzado cuando la extensión de la fuerza de las interacciones entre las moléculas de agua caen por debajo de un cierto nivel límite. Debido a la extensión y a la fuerza de los puentes de hidrógeno, se requiere de alta energía para causar esta reducción de la interacción molecular, por lo que el agua requiere de una mayor temperatura que otras moléculas con peso molecular similar. Incluso cerca del punto crítico un número considerable de puentes de hidrógeno permanecen alargados, perdiéndose el arreglo tetraédrico (Jedlovsky, 1999).

En la Figura 12 se muestra el diagrama de fases para el agua pura, apreciándose las regiones de temperatura y presión donde existe como sólido, líquido, gas, y fluido supercrítico. A lo largo de la curva AT, las fases sólido y vapor están en equilibrio y es llamada la curva de presión de sublimación del sólido. La curva T-PC, conocida como la curva de presión de vapor, indica la existencia de vapor y líquido en equilibrio en tanto que la curva TB marca el equilibrio entre las fases sólida y líquida. En el punto T, llamado punto triple, las tres fases (sólido, líquido y vapor) están en equilibrio. El punto PC marca la existencia del punto crítico por encima de cuya presión y temperatura desaparece la distinción entre líquido y vapor.

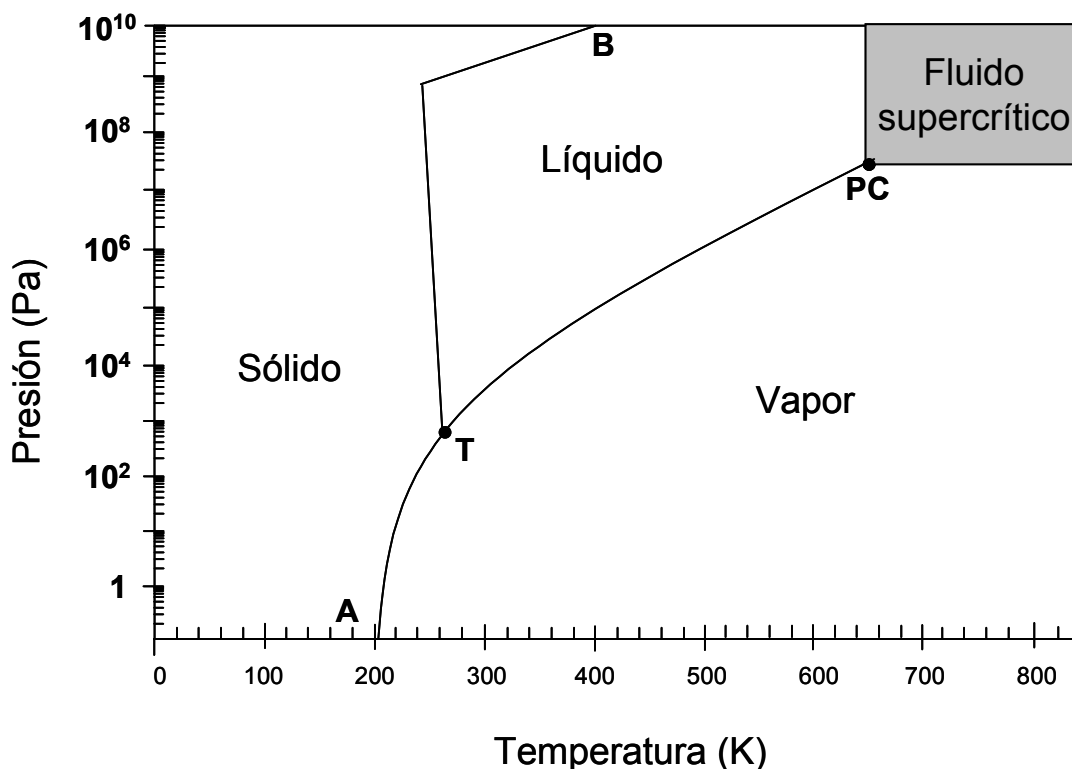


Figura 12. Diagrama PT con diferentes fases del agua.

2. ESTRUCTURA DEL AGUA

2.1 PUENTES DE HIDRÓGENO

Las propiedades físicas y estructurales del agua pura a elevadas temperaturas y presiones han sido determinadas con diversas técnicas experimentales y computacionales (Cochran *et al.*, 1992; Matubayasi *et al.*, 1997; Mizan *et al.*, 1997; Kalinichev y Churakov, 1999; Matubayasi *et al.*, 1999). Los datos que han arrojado estos estudios proporcionan claves importantes para entender los efectos de solvente que el agua en torno al punto crítico tiene sobre diferentes tipos de reacciones químicas.

Las funciones de correlación por pares (*pair correlation functions*) se utilizan para medir la correlación espacial de la densidad del fluido y de esta manera intentar descifrar las estructuras de dicho fluido. Los cambios que experimenta la apariencia de la función de correlación oxígeno-oxígeno (o de centro de masa) con variaciones de temperatura y densidad (Mizan *et al.*, 1994) muestran que existe una pérdida de la coordinación tetraédrica que tiene el agua líquida en condiciones ambientales. Esto es debido a la extensión reducida de la red de puentes de hidrógeno. Como era de esperarse, se demuestra que la estructura del agua a altas temperaturas se asemeja más a la de un gas simple debido al decremento de densidad.

Cabe destacar que los puentes de hidrógeno son la causa de muchas de las propiedades únicas del agua líquida. En general, los puentes de hidrógeno en el agua van debilitándose y son menos persistentes a medida que se aumenta la temperatura y decrece la densidad (Mizan *et al.*, 1996). Sin embargo, se ha establecido de formas experimental y computacional que un reducido número de puentes de hidrógeno persiste en agua a altas temperaturas, sin que se llegue a un valor de cero inclusive estando en temperaturas supercríticas (tan altas como ~ 800 K) o en densidades semejantes a la del estado gaseoso (tan bajas como $\sim 0.1 \text{ g cm}^{-3}$) (Mountain, 1999). Esta persistencia de los puentes de hidrógeno en agua a altas temperaturas se manifiesta en la no desaparición del pico correspondiente a puente de hidrógeno de la función de correlación oxígeno-hidrógeno. Como ejemplo, diremos que el agua a 773 K y $\sim 0.1 \text{ g cm}^{-3}$ retiene de entre un 10% y un 14% de los puentes de hidrógeno que existen en condiciones ambientales, mientras que el agua a 673 K y $\sim 0.5 \text{ g cm}^{-3}$ retiene entre un 30% y un 45% (Hoffmann y Conradi, 1997).

A diferencia de la red de infinitud de interacciones que se encuentra en el agua líquida en condiciones ambientales, la red de puentes de hidrógeno en agua a alta temperatura existe en forma de pequeños agregados de moléculas de agua enlazadas a través de los hidrógenos siendo la distribución de tamaño del agregado dependiente del estado de la materia (Jedlovsky *et al.*, 1998). El tamaño promedio de los agregados decrece al aumentar la temperatura y al disminuir la densidad. Las simulaciones moleculares han demostrado que a pesar de que la mayoría de las moléculas de agua pertenecen a agregados de cinco miembros o menos a condiciones supercríticas de temperaturas entre 773 K y 1073 K y de densidades de entre 0.12 g cm^{-3} y 0.66 g cm^{-3} , puede existir un pequeño número de agregados con 20 o más moléculas (Kalinichev y Churakov, 1999). Estos estudios demuestran por tanto que, aunque el agua en torno al punto crítico y supercrítica está mucho menos ordenada que el agua líquida en condiciones ambientales, aún conserva algunas estructuras tipo agua líquida a nivel microscópico.

Experimentalmente se ha determinado la fuerza de solvante del agua cercana al punto crítico (agua líquida entre 200 y 374 °C) mediante la medición in-situ con espectroscopia ultravioleta y visible de los parámetros de dipolaridad y polarizabilidad de Kamlet-Taft. Estos proporcionan medidas comprensibles de la habilidad de un solvante para estabilizar una molécula de soluto basándose en los efectos dieléctricos así como la habilidad de dicho solvante para formar puentes de hidrógeno, sea por donación ácida de protones o aceptación básica de protones. Se ha encontrado que estos parámetros para el agua líquida a 275 °C y 250 bar son comparables con los del ácido acético a temperatura ambiente (Lu *et al.*, 2002) y que en estas condiciones, el agua es capaz de funcionar como catalizador ácido eficaz en la hidrólisis de 4-nitroanilina y de N,N-dimetil-4-nitroanilina.

2.2 CONSTANTE DE DISOCIACIÓN

Marshall y Franck propusieron una ecuación empírica (Ec. 3.1) que correlaciona las mediciones experimentales de la constante de disociación, o producto ión, del agua (K_w) con la temperatura y la densidad:

$$\log K_w = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} + \left(E + \frac{F}{T} + \frac{G}{T^2} \right) \log \rho \quad (3.1)$$

en donde K_w se expresa en $\text{mol}^2 \text{kg}^{-2}$; T es la temperatura absoluta, ρ es la densidad en g cm^{-3} y A-G son parámetros ajustables (Marshall y Franck, 1981).

Históricamente los investigadores en el campo del agua alrededor del punto crítico han utilizado esta correlación para K_w sobre todas las condiciones de temperatura y densidad. Sin embargo, algunos autores han expresado su preocupación sobre la precisión del valor estimado de K_w para valores de densidad menores a 0.4 g cm^{-3} . Se ha propuesto una nueva correlación (Bandura y Lvov, 2000) que ha dispuesto de un conjunto de datos experimentales más completo para bajas densidades. Esta expresión presenta una extrapolación correcta para el límite de gas ideal.

El valor de K_w para el agua líquida cerca de la temperatura crítica es casi tres ordenes de magnitud mayor que el valor del agua líquida en condiciones ambientales. En consecuencia, el agua presurizada a alta temperatura disfruta de concentraciones de iones H^+ y OH^- mucho mayores que el agua líquida en condiciones ambientales, por lo que el agua densa a alta temperatura es un medio efectivo para las reacciones catalizadas por ácidos y bases. Por otra parte, K_w para agua supercrítica con valores de densidad tipo fase vapor ($< 0.1 \text{ g cm}^{-3}$) puede ser varios ordenes de magnitud menor que el valor del agua líquida en condiciones ambientales. De acuerdo a esto, la química de radicales libres predomina en estas condiciones de alta temperatura y bajas densidades. Al explorar la competencia entre mecanismos iónicos y por radicales de la disociación del cloruro de *tert*-butilo, a medida que se varía la densidad del agua, se ha encontrado que la disociación heterolítica iónica es favorecida sobre la disociación homolítica por radicales libres a densidades mayores a 0.03 g cm^{-3} (Westacott *et al.*, 2001).

En la Figura 13 se muestra la evolución del logaritmo de la constante iónica del agua respecto de la temperatura para valores de presión de 150, 350 y 550 bar, equivalentes a presiones reducidas de 0.68, 1.59 y 2.49 respectivamente. En el gráfico se ha tomado como referencia el valor del logaritmo de K_w de -14 , el cual es el que presenta el agua a condiciones ambientales. Se puede apreciar que para unas condiciones de operación límite en la industria, como son $T = 470 \text{ °C}$ y $P = 550 \text{ bar}$, es posible tener la misma cantidad de iones hidroxilo e hidronio que el agua ordinaria. Esto implica que es posible tener rutas y mecanismos de reacción iónicos en zonas de temperatura donde se esperarí el predominio de degradación térmica por radicales libres (pirólisis). Se observa claramente para cada una de las presiones que, a medida que aumenta la temperatura, hay una disminución del producto ion, siendo este efecto más drástico en la presión más cercana a la presión crítica ($P = 150 \text{ bar} / P_r = 0.68$). Este es un ejemplo claro de la forma en que al seleccionar las coordenadas de presión y temperatura de forma correcta, es posible influenciar el desarrollo de un tipo de reacciones preferentemente sobre otras. En este caso estarían en competencia reacciones homolíticas (por radicales libres) frente a reacciones hterolíticas (iónicas).

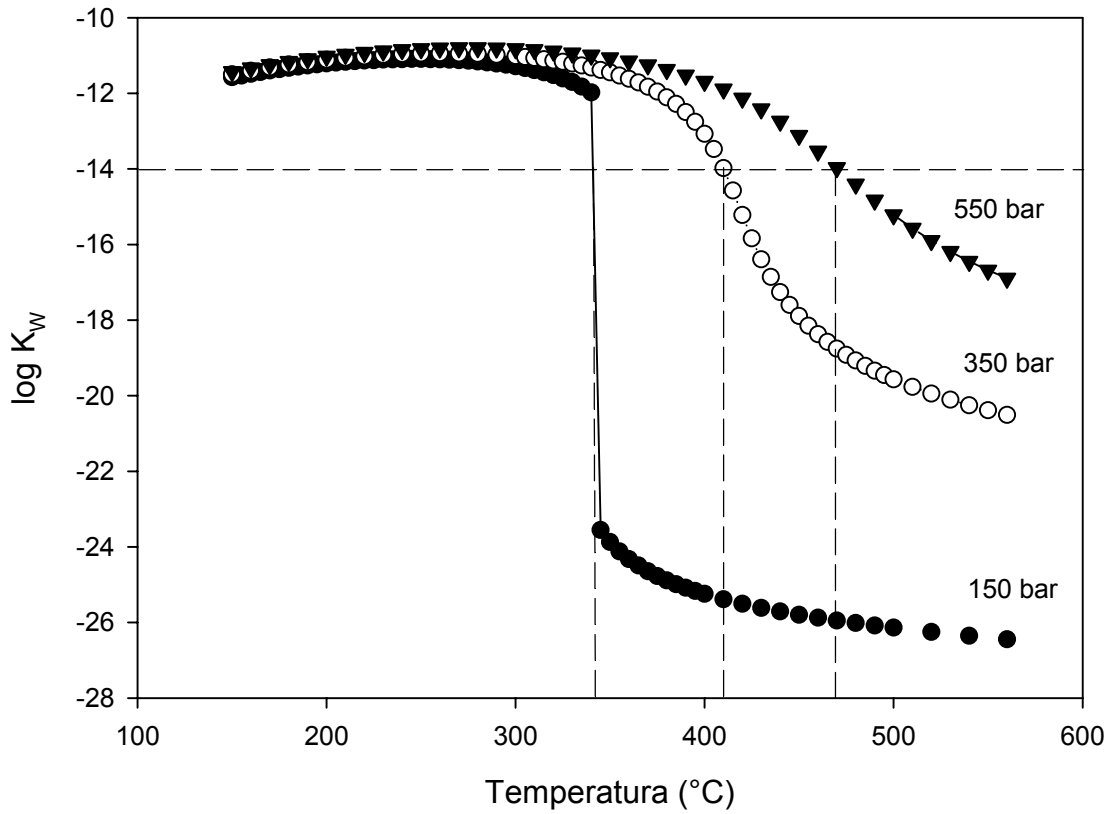


Figura 13. Variación del logaritmo de la constante de disociación del agua con la temperatura para tres presiones distintas (Wagner y Kruse, 1998).

3. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DEL AGUA

A partir de la formulación industrial de la Asociación Internacional para las Propiedades del Agua y del Vapor IAPWS-IF97 se presentan las ecuaciones para calcular las propiedades termodinámicas del agua y del vapor, así como para la región supercrítica (Wagner y Kruse, 1998). Así tenemos que para una sola fase se puede conocer la energía libre de Gibbs, el volumen específico (densidad), la entalpía, la capacidad calorífica, la entropía y la velocidad del sonido. Para la línea de saturación es posible obtener para cada temperatura de saturación su correspondiente presión de saturación y calcular la energía libre de Gibbs. En la Figura 14 se presenta el cambio de densidad respecto de la temperatura para tres presiones distintas, a saber 200, 350 y 500 bares que corresponden a unas presiones reducidas de 0.91, 1.59 y 2.27 respectivamente. Se observa que a medida que aumenta la temperatura, para cualquier isobara, la densidad disminuye. Este decremento es drástico en la presión más cercana a la presión crítica.

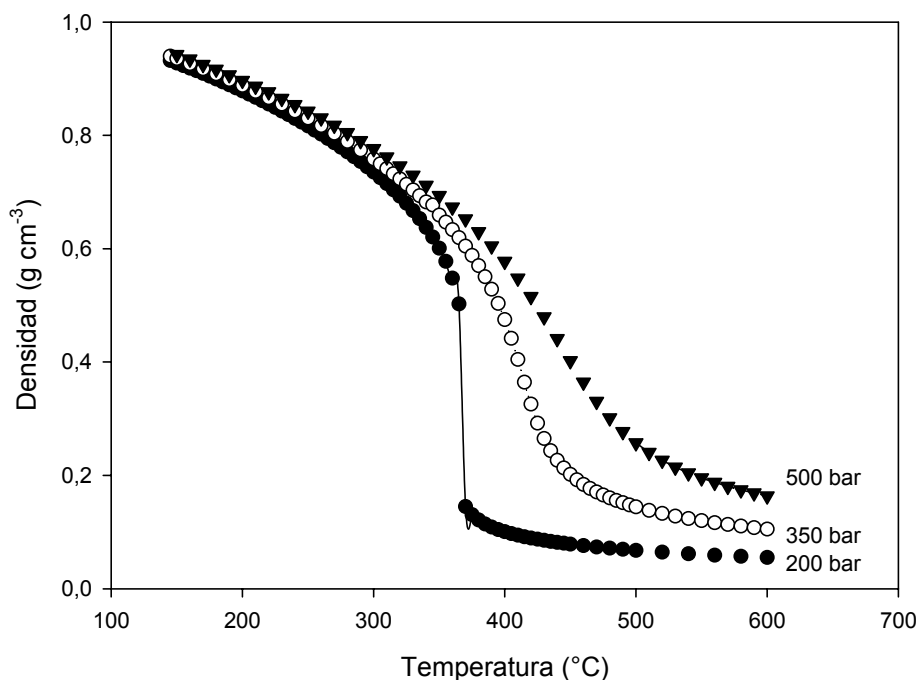


Figura 14. Variación de la densidad del agua con la temperatura para tres presiones distintas (Wagner y Kruse, 1998).

Así mismo, manteniendo una temperatura constante cercana al valor crítico, se observa que al aumentar la presión el incremento de densidad es bastante importante. La implicación tecnológica de operar alrededor del punto crítico del agua es que todas las propiedades de transporte están estrechamente relacionadas con la densidad, por lo cual se puede esperar unos comportamientos similares con temperatura y presión de dichas propiedades. La variación de la concentración de agua en el medio de reacción, también es importante a la hora de determinar la mayor o menor relevancia de un mecanismo tipo unimolecular sobre uno bimolecular donde intervenga el agua como reactivo. De igual manera, se puede predecir si las rutas térmicas serán de mayor o menor importancia frente a las vías de reacción iónicas.

Una propiedad termodinámica de gran relevancia en los balances de energía del reactor es la capacidad calorífica isobárica específica (C_p). En la Figura 15 se presenta el comportamiento que presenta esta propiedad con respecto a la temperatura para tres isobaras a 200, 350 y 500 bar, que representan presiones reducidas de 0.91, 1.59 y 2.27 respectivamente. En el gráfico se puede apreciar que para las presiones cercanas al valor crítico, el valor de C_p se incrementa vertiginosamente en las cercanías de la temperatura crítica hasta alcanzar un valor máximo y después descender asintóticamente hasta un valor cercano al del agua en condiciones medioambientales ($4.18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

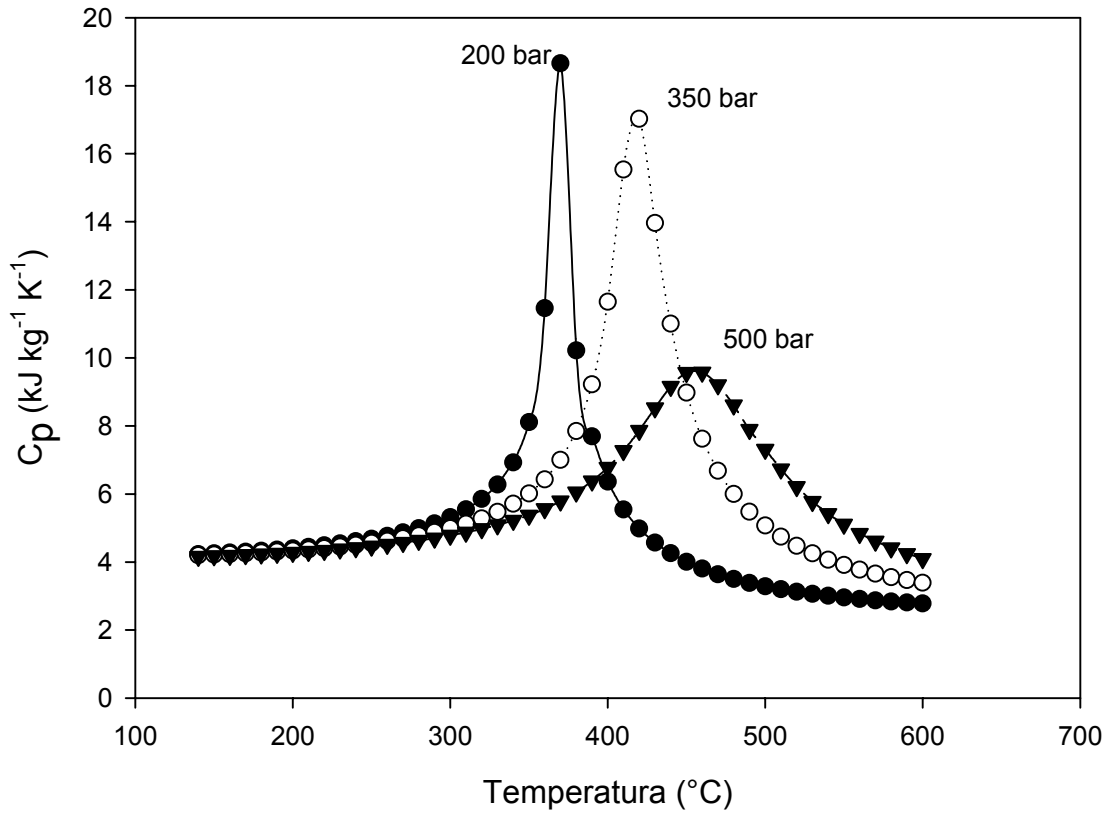


Figura 15. Variación de la capacidad calorífica específica isobárica del agua con la temperatura para tres presiones distintas (Wagner y Kruse, 1998).

De hecho, en el punto crítico el valor de la C_p se aproxima a infinito. La relevancia para la industria de este fenómeno de tener un valor alto de esta propiedad al operar en las cercanías del punto crítico, es el hecho de que, si ocurriese un disparo de energía producida por la reacción de trabajo, el medio de reacción tendría gran capacidad de absorber esa energía liberada sin que ocurriesen aumentos drásticos de temperatura en el reactor. De esta manera se disminuyen los riesgos para la seguridad y control de la operación, así como alteraciones fuertes en selectividad y rendimientos de productos.

4. PROPIEDADES DE TRANSPORTE DEL AGUA

4.1 CONSTANTE DIELECTRICA ESTÁTICA

La constante dieléctrica estática (ϵ) es la relación entre la permitividad de la sustancia respecto a la permitividad del vacío, siendo la permitividad una medida de la habilidad de un material para resistir la formación de un campo eléctrico dentro de él. Otra definición es que la constante dieléctrica es una expresión de la extensión

en la que un material es capaz de concentrar las líneas electrostáticas de flux eléctrico.

Los materiales dieléctricos son malos conductores de la electricidad pero eficientes para soportar campos electrostáticos a la vez que disipan un mínimo de energía en forma de calor. Cuando la constante dieléctrica aumenta, la densidad de flux eléctrico se incrementa permitiendo a la sustancia mantener su carga eléctrica por largos periodos de tiempo y/o mantener grandes cantidades de carga. Finalmente, cuando se ponen dos cargas eléctricas dentro de un material dieléctrico, esto hace que disminuya la fuerza que actúa entre ellas tal y como si hubieran sido separadas una distancia proporcional a $\varepsilon^{1/2} \cdot r$, donde r es el radio interatómico existente entre el par ion en contacto. En suma, el valor alto de ε del agua ordinaria explica la capacidad de este solvente para disolver grandes cantidades másicas de sales, ácidos y bases a través de su disociación como iones libres.

Los cambios en la extensión de los puentes de hidrógeno que se dan con las variaciones de temperatura y densidad en las inmediaciones del punto crítico, se ven acompañados por los correspondientes cambios en la constante dieléctrica estática del agua. Al incrementar la temperatura y decrecer la densidad, la constante dieléctrica estática del agua disminuye. Por ejemplo, la constante dieléctrica es 22.2 a 250 °C y 0.7 g cm⁻³ y 6.5 a 450 °C y 0.4 g cm⁻³, comparado con el valor de 78.7 para agua líquida a condiciones ambientales (Uematsu y Franck, 1980). Con esta constante dieléctrica disminuida, el agua en torno al punto crítico se comporta más bien como los solventes orgánicos polares y no tanto como el agua líquida en condiciones ambientales bajo ciertas condiciones. De esta forma, los compuestos orgánicos de peso molecular medio son altamente solubles en agua a alta temperatura y completamente miscibles en agua supercrítica (Connolly, 1966; Abdulagatov *et al.*, 1997). Inclusive compuestos orgánicos de peso molecular mayor a 250 g mol⁻¹ llegan a ser solubles entre 1% y 10% en agua presurizada a 350 °C (Sanders, 1986).

El efecto contrario sucede con los iones que generalmente existen como pares de contacto en soluciones acuosas cercanas al punto crítico, debido a que la solubilidad de las sales inorgánicas es bastante reducida (Sue *et al.*, 2002).

En la Figura 16 se presenta la variación de la constante dieléctrica estática respecto de la temperatura para tres presiones diferentes correspondientes a 150, 350 y 550 bar, que representan presiones reducidas de 0.68, 1.59 y 2.49 respectivamente. En dicho gráfico se muestran los valores de ε de diversos solventes usados para síntesis orgánica bajo condiciones normales de operación. De esta manera se pueden apreciar claramente las enormes posibilidades del agua en torno al punto crítico para servir como medio de reacción para moléculas con poca o nula polaridad. En la isobara a 350 bar el decrecimiento de ε es continuo, consiguiéndose los valores de diversos solventes orgánicos, habitualmente utilizados en reacciones de síntesis, con variaciones moderadas de temperatura. Así por ejemplo, al variar la temperatura de esta isobara de 320 °C a 420 °C, se pasa de un valor de ε correspondiente a la acetona hasta un valor que tendría el tetrahidrofurano a condiciones normales de operación.

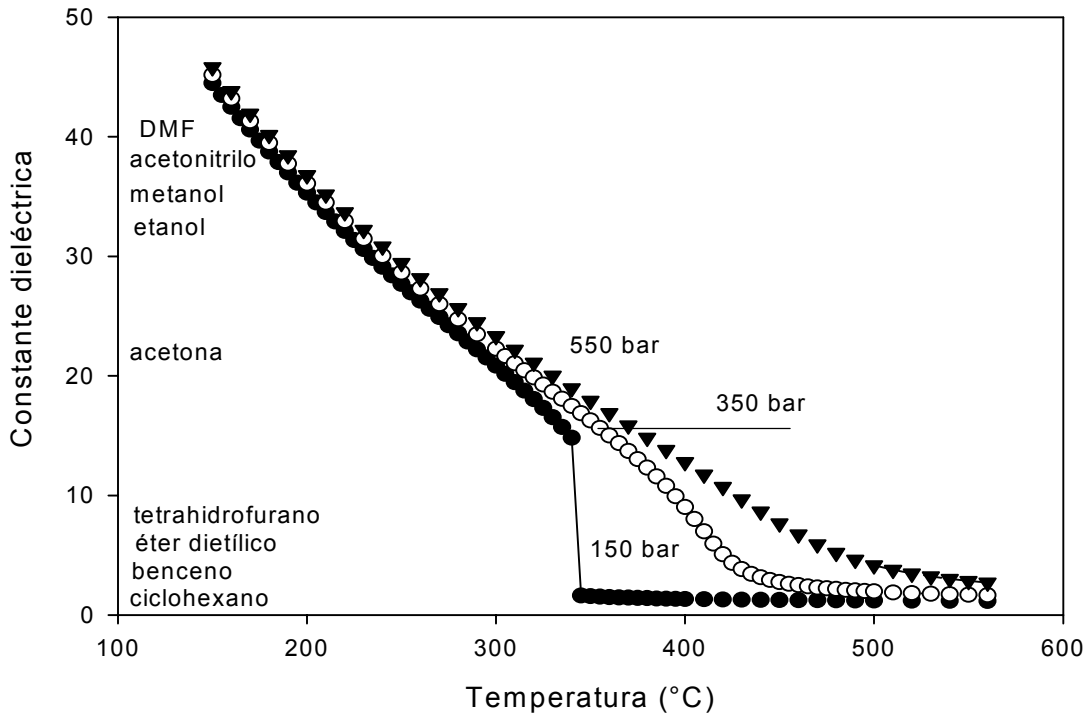


Figura 16. Variación de la constante dieléctrica estática del agua con la temperatura para tres presiones distintas (Wagner y Kruse, 1998) comparado con valores de solventes orgánicos en condiciones medioambientales.

La constante dieléctrica puede evaluarse mediante la correlación empírica propuesta por Uematsu y Franck (1980) que se muestra a continuación:

$$\varepsilon = 1 + \left(\frac{A_1}{T}\right)\rho + \left(\frac{A_2}{T} + A_3 + A_4T\right)\rho^2 + \left(\frac{A_5}{T} + A_6T + A_7T^2\right)\rho^3 + \left(\frac{A_8}{T} + \frac{A_9}{T} + A_{10}\right)\rho^4 \quad (3.2)$$

donde T es una temperatura normalizada, ρ es una densidad normalizada y A_i son parámetros ajustados (Uematsu y Franck, 1980).

En la actualidad se dispone de una base de datos experimentales aumentada (Fernández *et al.*, 1995) con la cual se ha desarrollado una nueva ecuación (Ec. 3.3) para la constante dieléctrica estática del agua (Fernández *et al.*, 1997).

$$\varepsilon = \frac{1 + A + 5 \cdot B + \left(9 + 2 \cdot A + 18 \cdot B + A^2 + 10 \cdot A \cdot B + 9 \cdot B^2\right)^{0.5}}{4 - 4 \cdot B} \quad (3.3)$$

Esta expresión fue aprobada por la Asociación Internacional para las Propiedades del Agua y del Vapor (IAPWS) en 1997 (Wagner y Kruse, 1998). Las definiciones de A y B se muestran en las Ecuaciones (3.4) y (3.5).

$$A = \frac{10^3 \cdot N_A \cdot \mu^2 \cdot \rho \cdot g}{M \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot T} \quad (3.4)$$

$$B = \frac{10^3 \cdot N_A \cdot \alpha \cdot \rho}{3 \cdot M \cdot \varepsilon_0} \quad (3.5)$$

en donde k es la constante de Boltzmann, N_A es el número de Avogadro, α es la polarizabilidad promedio molecular, ε_0 es la permitividad del vacío y μ es el momento dipolar molecular. La ecuación que muestra la correlación para el factor g de Harris-Alder se expresa como

$$g = 1 + \sum_{i=1}^{11} n_i \cdot \delta^{I_i} \cdot \tau^{J_i} + n_{12} \cdot \delta \cdot \left(\frac{T}{228K} - 1 \right)^{-1.2} \quad (3.6)$$

en donde $\delta = \rho/\rho^*$, y $\tau = T/T^*$ con $\rho^* = 317.763 \text{ kg m}^{-3}$, y $T^* = 647.226 \text{ K}$. Los coeficientes n_i y los exponentes I_i y J_i son los parámetros de ajuste.

4.2 VISCOSIDAD DINÁMICA

La viscosidad dinámica isocórica (a volumen constante) disminuye con la temperatura a alta densidad mientras que aumenta con la temperatura para densidades bajas. Las mediciones de la viscosidad reflejan la competencia entre la transferencia de momentum entre moléculas de agua ya sea mediante colisiones o bien, a través del movimiento traslacional. Estos dos tipos de transferencia son igualmente importantes en la región alrededor del punto crítico. Para una región amplia de densidades – de entre cerca de 0.6 y 0.9 g cm^{-3} y entre 400 y 600 °C – la dependencia de la viscosidad con la temperatura no es relevante y es fácil de predecir (Shaw *et al.*, 1991). Cuando la densidad del agua supercrítica es alta (presiones reducidas mayores a 2.5) su viscosidad es baja comparada con la viscosidad normal del agua bajo condiciones normales. Por ello, las moléculas de solutos difunden fácilmente a través del agua supercrítica, lo cual ayuda a convertir a este solvente en un medio muy reactivo.

En la Figura 17 se encuentra representada la variación de la viscosidad dinámica isocórica (η) en función de la temperatura para presiones en las inmediaciones inferior (200 bar) y superior (350 bar) del valor crítico así como para una presión (500 bar) de la zona claramente supercrítica. En ellas se puede apreciar una disminución continua del valor de η desde la región de 100 °C sin que la discontinuidad en las inmediaciones al punto crítico represente una variación importante como es el caso de otras propiedades del agua. Para temperaturas mayores a la temperatura crítica comienza un ligerísimo aumento en el valor de esta propiedad.

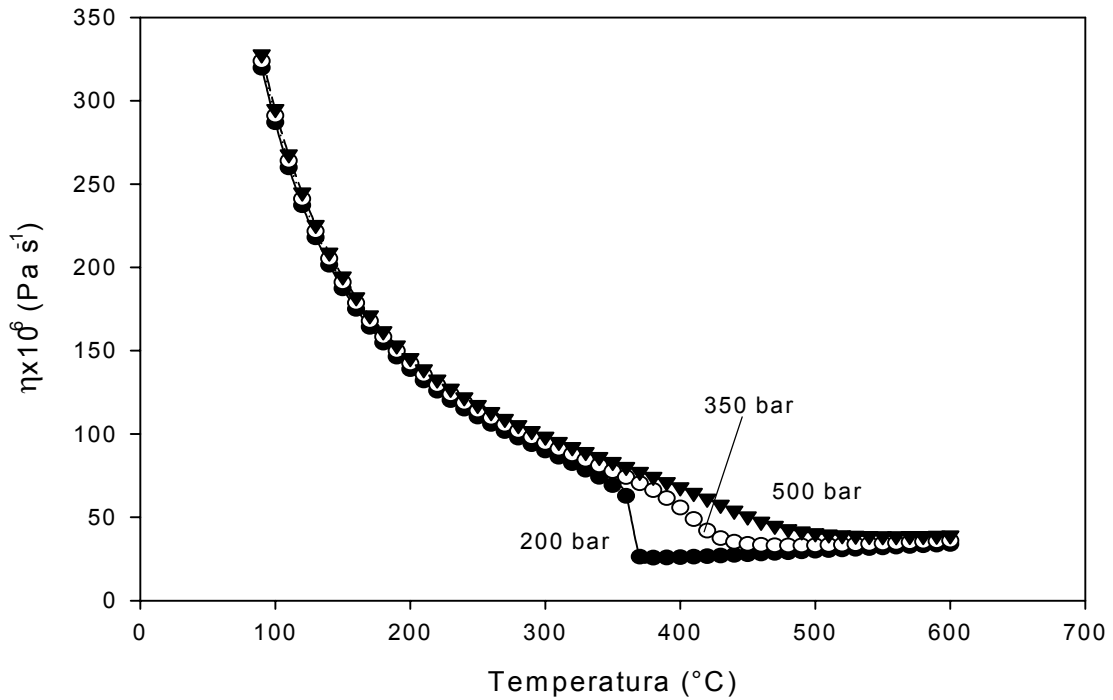


Figura 17. Variación de la viscosidad dinámica isocórica del agua con la temperatura para tres presiones distintas (Wagner y Kruse, 1998).

La expresión aprobada por la Asociación Internacional para las Propiedades del Agua y del Vapor para calcular la viscosidad dinámica isocórica del agua esta representada por la ecuación

$$\Psi(\delta, \tau) = \Psi_0(\tau) \cdot \Psi_1(\delta, \tau) \tag{3.7}$$

en donde $\Psi = \eta/\eta^*$, $\delta = \rho/\rho^*$, y $\tau = T/T^*$ con $\eta^* = 55.071 \times 10^{-6} \text{ Pa s}$, $\rho^* = 317.763 \text{ kg m}^{-3}$, y $T^* = 647.226 \text{ K}$: El primer término del producto en la Ecuación (3.3) representa la viscosidad del vapor en el límite del gas ideal y tiene la forma

$$\Psi_0(\tau) = \left[\tau^{0.5} \sum_{i=0}^3 n_i^0 \tau^i \right]^{-1} \tag{3.8}$$

mientras que el segundo factor multiplicativo de la Ecuación (3.3) se lee como la ecuación

$$\Psi_1(\delta, \tau) = \exp \left[\delta \sum_{i=1}^{19} n_i (\delta - 1)^{I_i} (\tau - 1)^{J_i} \right] \tag{3.9}$$

Tanto los coeficientes n_i^0 y n_i como los exponentes I_i y J_i son los parámetros de ajuste (Wagner y Kruse, 1998).

4.3 DIFUSIÓN

Los cambios estructurales del agua también afectan la dinámica de las moléculas de agua. La ruptura de la red de puentes de hidrógeno provoca la reducción de la barrera para movimientos rotacionales y traslacionales. Este efecto contribuye al incremento de la difusividad en sí misma del agua con el aumento de temperatura y la disminución de la densidad. Con el cambio en densidad de 1 hasta 0.1 g cm^{-3} el coeficiente de difusión aumenta en casi un orden de magnitud. El comportamiento de la difusividad a bajas densidades ($\rho < \rho_c$) es consistente con la teoría cinética de los gases (Liew *et al.*, 1998). De forma similar, la relajación rotacional disminuye al aumentar la temperatura, pero su variación con la densidad muestra un mínimo alrededor de una densidad de 0.2 g cm^{-3} a 600 K (Yoshii *et al.*, 1998). Estos cambios en las propiedades de transporte afectan a las reacciones que están influenciadas por efectos de solvatación en no equilibrio o a las reacciones controladas por la etapa de difusión.

El método más común para estimar los coeficientes de difusión en gases diluidos fue desarrollado independientemente por Chapman y Enskog. Esta aproximación fue adoptada aquí. Este modelo se deriva al resolver la ecuación de Boltzmann, detallando explícitamente las ecuaciones entre dos moléculas:

$$D_{AB} = 2.264 \cdot 10^{-5} \frac{M_B}{\rho_B \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{AB}} \left[\frac{T(M_A + M_B)}{M_A \cdot M_B} \right]^{1/2} \quad (3.10)$$

con A la especie a difundir, B el solvente, M el peso molecular, ρ la densidad, σ la longitud característica de colisión (depende de la ley seleccionada de fuerza intermolecular), y Ω la integral de colisión por difusión que es función de la temperatura y que depende de la ley de fuerza intermolecular para moléculas colisionando. Esta relación presenta un error promedio del 8% en gases diluidos.

Para densidades mayores, se recomienda utilizar la modificación de Enskog-Thorne (Hamann, 1963) de la Ecuación (3.6) que toma en cuenta la disminución de volumen libre disponible y el consecuente incremento en la probabilidad de colisiones

$$\frac{D_{AB}\rho(T,P)}{(D_{AB}\rho)^0(T,P_{baja})} = \frac{1}{X_{AB}} \quad (3.11)$$

X_{AB} es el factor de corrección que toma en cuenta la probabilidad de colisiones, debida a la variación del volumen libre, y está definida por:

$$X_{AB} = 1 + 1.26\sigma_A^3 \left(\frac{\sigma_A + 4\sigma_B}{4\sigma_A + 4\sigma_B} \right) \frac{\rho_A}{M_A} \quad (3.12)$$

Esta formulación es razonablemente exacta hasta valores moderados de densidad. El modelo parece fallar, sin embargo, para valores de densidad mayores a ρ_c . El rango de aplicabilidad para el modelo varía y los errores son normalmente más pronunciados por encima del punto crítico. Pero hasta ahora la fórmula de Enskog-Thorne permanece como la técnica más confiable y recomendada desde el punto de vista teórico (Wu *et al.*, 1991).

Un método de estimación de coeficiente de difusión para fluidos sometidos a altas presiones es el propuesto por Takahashi (Reid *et al.*, 1987) el cual utiliza un método de estados correspondientes muy simple y que es satisfactorio con la base de datos limitada con que se dispone. Esta base de datos, sin embargo, incluye experimentos de trazas de soluto en fluidos supercríticos. La correlación está descrita como

$$\frac{D_{AB} \cdot P}{(D_{AB} \cdot P)^+} = f(T_r \cdot P_r) \quad (3.13)$$

donde D_{AB} es el coeficiente de difusión en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ y P es la presión en bar. El superíndice + denota que se ha de utilizar el valor a baja presión. La función $f(T_r, P_r)$ está definida para rangos de temperatura reducida de entre 0.9 y 3.5 y para un intervalo de presiones reducidas de entre 0 y 6, leyéndose su valor para la coordenada de $T_r - P_r$ en un gráfico que se encuentra en el libro de Reid *et al.* (1987).

4.4 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

Aunque las diferentes revisiones en la literatura sobre reacciones en agua alrededor del punto crítico prestan poca atención a la conductividad térmica (λ), se debe recordar que, así como el coeficiente de difusión y la viscosidad son los coeficientes de transporte de masa y de momentum respectivamente, la conductividad térmica es el coeficiente de transporte de energía por lo que tiene gran importancia al hacer análisis de la operación de un reactor.

Desde una perspectiva teórica, las aproximaciones elementales de gas ideal han resultado inexactas al tratar de conseguir valores razonables de conductividad térmica respecto de los obtenidos experimentales. Esta dificultad se ha debido principalmente a que se requiere un tratamiento detallado que tome en cuenta el efecto de tener un amplio espectro de velocidades moleculares, además de que las moléculas pueden almacenar energía a través de grados de libertad traslacionales, rotacionales y vibracionales (Reid *et al.*, 1987). Así que las diferentes expresiones que se han publicado para describir la conductividad térmica tratan de separar las contribuciones de energía interna de las traslacionales.

El comportamiento anormal que presenta λ en general cerca del punto crítico de un fluido tampoco ha podido ser explicado de forma clara. Se ha propuesto que esto puede deberse a un ordenamiento molecular transitorio o bien, puede ser provocado por los efectos de circulación a pequeña escala resultantes por la migración de agregados de moléculas.

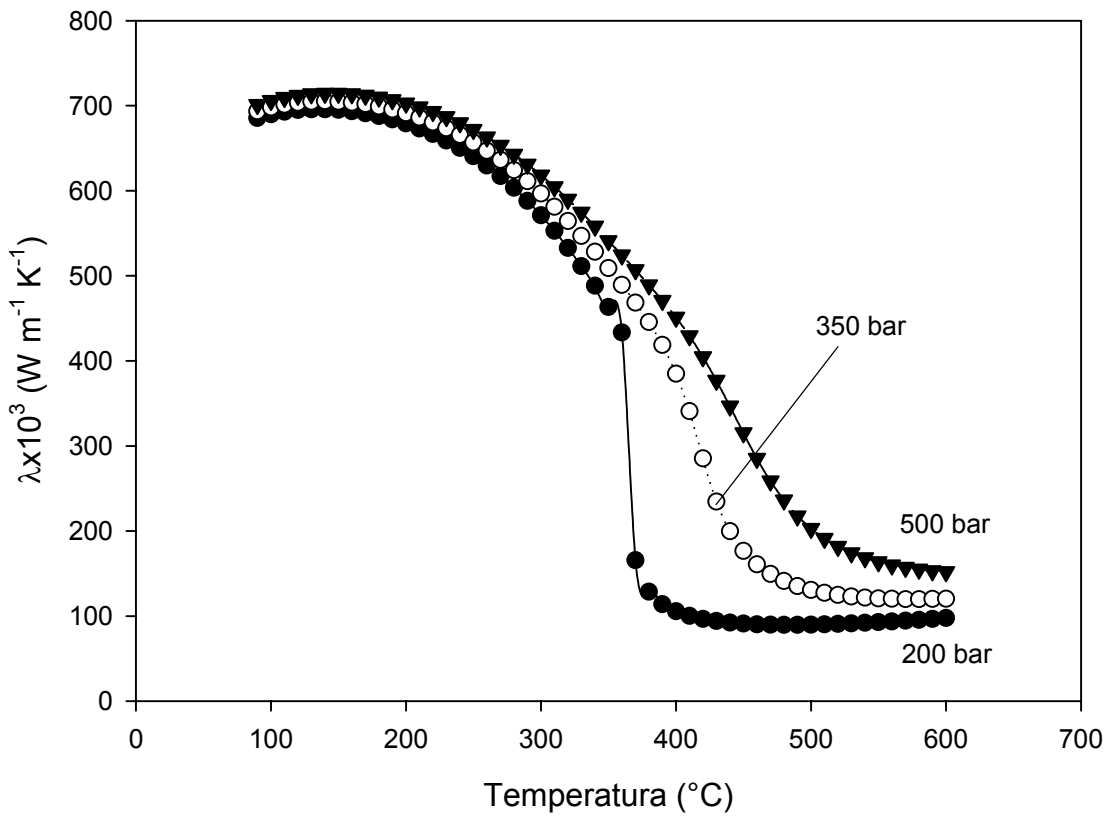


Figura 18. Variación de la conductividad térmica del agua con la temperatura para tres presiones distintas (Wagner y Kruse, 1998).

En la Figura 18 se presenta la variación de λ del agua con respecto a la temperatura para tres isobaras a 200, 350 y 500 bar, que representan presiones reducidas de 0.91, 1.59 y 2.27 respectivamente. En los alrededores del punto crítico hay una fuerte discontinuidad en el decremento de este coeficiente de transporte con la temperatura.

La Asociación Internacional para las Propiedades del Agua y del Vapor ha aprobado dos ecuaciones que han usado la misma base de datos.

La ecuación seleccionada para calcular la conductividad térmica (Wagner y Kruse, 1998) establece

$$\Lambda(\delta, \tau) = \Lambda_0(\tau) \cdot \Lambda_1(\delta, \tau) + \Lambda_2(\delta, \tau) \quad (3.14)$$

en donde $\Lambda = \lambda/\lambda^*$, $\delta = \rho/\rho^*$, y $\tau = T/T^*$ con $\lambda^* = 0.4945 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\rho^* = 317.763 \text{ kg m}^{-3}$, y $T^* = 647.226 \text{ K}$. El factor $\Lambda_0(\tau)$ representa la conductividad térmica del vapor en el límite del gas ideal y tiene la forma

$$\Lambda_0(\tau) = \left[\tau^{0.5} \sum_{i=0}^3 n_i^0 \cdot \tau^i \right]^{-1} \quad (3.15)$$

El factor Λ_1 es como sigue

$$\Lambda_1(\delta, \tau) = \exp \left[\delta \sum_{i=0}^4 \sum_{j=0}^5 n_{ij} \cdot (\tau - 1)^i \cdot (\delta - 1)^j \right] \quad (3.16)$$

El término aditivo $\Lambda_2(\delta, \tau)$ de la Ecuación (3.10), el cual toma en cuenta el aumento de la conductividad térmica en la región crítica, es necesario para la representación de la conductividad térmica dentro de la incertidumbres que se dan incluso fuera de la región próxima al punto crítico. La ecuación para el término Λ_2 tiene la forma

$$\Lambda_2(\delta, \tau) = \frac{0.0013848}{\Psi(\delta, \tau)} (\tau \cdot \delta)^{-2} \cdot \left[\frac{\partial \pi}{\partial (\tau^{-1})} \right]_{\delta}^2 \cdot \left[\delta \cdot \left(\frac{\partial \delta}{\partial \pi} \right)_{\tau} \right]^{0.4678} \cdot \delta^{0.5} \cdot \exp \left[-18.66 \cdot (\tau^{-1} - 1)^2 - (\delta - 1)^4 \right] \quad (3.17)$$

con n_{i0} y n_{ij} parámetros de ajuste, Ψ se calcula conforme la ecuación (3.7) y las derivadas parciales $(\delta\pi/\delta(\tau^{-1}))_{\delta}$ y $(\delta\delta/\delta\pi)_{\tau}$ deben ser calculadas a partir de las ecuaciones correspondientes del IAPWS-IF97 (Wagner y Kruse, 1998).

4.5 RESUMEN

A modo de resumen se presenta la Tabla 3.1 donde se pueden observar las propiedades termodinámicas y de transporte discutidas a lo largo de esta sección para diferentes coordenadas de presión y temperatura del agua pura.

En ella se puede constatar que el agua alrededor del punto crítico, sea subcrítica o supercrítica, posee valores intermedios para la mayoría de las propiedades entre los que presentan el agua líquida en condiciones normales y el vapor. Esta característica proviene del hecho de que las fases líquido y vapor convergen y se hacen indistinguibles en el punto crítico.

No todas las propiedades de la región en torno al punto crítico son intermedias entre las que se presentan en las fases líquida y vapor; la compresibilidad isotérmica y la capacidad calorífica isobárica específica, por ejemplo, son significativamente mayores de los valores que presentan en agua líquida ordinaria o en vapor (o incluso de los valores en la región supercrítica lejana al punto crítico). A pesar de que muchas propiedades del agua cambian drásticamente con la presión cerca del punto crítico, varias de ellas no presentan discontinuidad. Los cambios comienzan gradualmente, más que con un cambio repentino, cuando las condiciones se acercan al punto crítico.

Los beneficios que se pueden encontrar en un proceso que opere con agua alrededor del punto crítico derivados de las propiedades fisicoquímicas del agua,

Tabla 3.1 Propiedades del agua bajo diferentes condiciones. (Krammer *et al.*, 1999)

| Fluido | Agua ordinaria | Agua subcrítica | Agua supercrítica | | Vapor |
|---|----------------|-----------------|-------------------|------|--------|
| Temperatura T / °C | 25 | 250 | 400 | 400 | 400 |
| Presión P / bar | 1 | 50 | 250 | 500 | 1 |
| Densidad $\rho / \text{g cm}^{-3}$ | 1 | 0.80 | 0.17 | 0.58 | 0.0003 |
| Constante dieléctrica, ϵ | 78.5 | 27.1 | 5.9 | 10.5 | ~ 1 |
| pK _w | 14.0 | 11.2 | 19.4 | 11.9 | — |
| Capacidad calorífica Cp / $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ | 4.22 | 4.86 | 13.0 | 6.8 | 2.1 |
| Viscosidad dinámica $\eta / \text{mPa s}$ | 0.89 | 0.11 | 0.03 | 0.07 | 0.02 |
| Conductividad térmica $\lambda / \text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$ | 608 | 620 | 160 | 438 | 55 |

tales como alta difusividad, baja viscosidad y densidad intermedia entre líquido y vapor, convierten a dicho solvente particularmente apto para procesos en flujo continuo. Las soluciones de ingeniería para escalar reacciones que han sido estudiadas en reactores por lotes o semi-continuos, en muchos casos no requerirán de incrementar el tamaño del recipiente de reacción, sino más bien necesitarán el diseño de un sistema de flujo continuo con valores altos de velocidad espacial.

Otra ventaja que presenta el agua alrededor del punto crítico es la manipulación del poder de solvatación de diversos compuestos orgánicos de toda clase así como de pares iónicos en el medio de reacción. El alto producto ión que se puede obtener en la región supercrítica, para presiones reducidas por arriba de valores de 2 a 2.5, permite que se desarrollen reacciones de mecanismos iónicos (heterolíticos) en paralelo con reacciones por radicales libres (homolíticas). Los valores de constante dieléctrica pueden ser ajustados para favorecer mecanismos dependiendo de la polaridad que presenten los reactivos, los estados de transición intermedios y los productos resultantes.

5. EQUILIBRIO DE FASES DE SISTEMAS BINARIOS

Entre las ventajas potenciales que se tienen al utilizar el agua alrededor del punto crítico como medio de reacción, se encuentran la posibilidad de incrementar la selectividad de una reacción a la par que se mantienen conversiones altas así como la disolución de reactivos y catalizadores en una sola fase de fluido de forma que la reacción ocurra en un medio homogéneo. El proceso de separar los productos de interés del resto de componentes de la mezcla de reacción (reactivos, catalizadores, subproductos) puede ser mejorado o facilitado enormemente sabiendo utilizar el comportamiento de fases que exhiba dicha mezcla en la región crítica. De igual forma, las velocidades de reacción pueden ser incrementadas al operar dentro de la región crítica de la mezcla debido a la dependencia favorable que pueda presentar la constante de velocidad de reacción así como por el comportamiento volumétrico inusual de los solutos pesados solubilizados en agua alrededor del punto crítico.

Para capitalizar estas características únicas es necesario conocer el comportamiento de fases que exhibe la mezcla de reacción a altas presiones. Se ha argumentado que los estudios cinéticos que no toman en cuenta el comportamiento de fases involucradas para reacciones en torno al punto crítico son de poco valor (Subramaniam y McHugh, 1986). Es importante analizar los datos de una reacción realizada en torno al punto crítico del solvente teniendo conocimiento del número y tipos de fases presentes en ese sistema particular de reacción.

Cuando se opera una reacción en la región crítica de la mezcla, la localización de las curvas de frontera entre fases en el espacio presión-temperatura-composición (P-T-x) es de vital importancia. Estas curvas de frontera entre fases, que separan las regiones de los distintos estados de la materia, pueden ser fronteras entre dos fases líquidas (LL) o entre líquido y vapor (LV), o bien fronteras de tres fases líquido-líquido-vapor (LLV) o entre sólido-líquido-vapor (SLV). Con el propósito de describir el impacto del equilibrio de fases sobre el comportamiento de la reacción en un medio cuyo solvente está alrededor del punto crítico, es necesario saber interpretar los diagramas esquemáticos P-T de mezclas binarias. Los motivos son que existen relativamente pocos tipos de estos diagramas, que son más fáciles de entender que los diagramas de fases de sistemas multicomponentes, que representan un caso límite del comportamiento de fases de sistemas multicomponentes y que exhiben ciertas características (como el fenómeno de tres fases LLV) que aparecen en las mismas regiones del plano PT de las mezclas multicomponentes. La representación más simple del comportamiento de fases de un sistema binario es el diagrama PT debido a que las regiones de múltiples fases son reducidas en complejidad geométrica debido a que la temperatura y la presión son variables que son las mismas en cada una de las fases en equilibrio. Sin embargo, para conocer todos los detalles pormenorizados del comportamiento de fases de sistemas binarios, se deben interpretar los diagramas tridimensionales P-T-x, de quienes existen buenas explicaciones en la literatura (McHugh y Krukoniš, 1994).

Tabla 3.2 Definiciones de las transiciones de fase que ocurren a altas presiones (McHugh y Krukoni, 1994).

| <i>Abreviatura</i> | <i>Transición</i> | <i>Descripción</i> |
|--------------------|---|--|
| TCIS (LCST) | Temperatura crítica inferior de solución (Lower critical solution temperature) | (a) Temperatura a la cual emergen dos líquidos críticamente para formar una sola fase líquida cuando la temperatura del sistema es disminuida isobáricamente. (b) Temperatura a la cual la transición descrita en (a) ocurre en presencia de una fase vapor |
| TCSS (UCST) | Temperatura crítica superior de solución (Upper critical solution temperature) | Temperatura a la cual dos líquidos emergen críticamente para formar una sola fase líquida cuando se incrementa la temperatura del sistema. La TCSS está a una temperatura menor que la TCIS. |
| PCFS (UCEP) | Punto crítico final superior (Upper critical end point) | Para sistemas líquido-fluido supercrítico, el PCFS ocurre en la intersección de la curva TCSS y una curva de equilibrio entre tres fases LLV en donde dos fases líquidas emergen críticamente para formar una sola fase de fluido en presencia de una fase vapor cuando se incrementa la temperatura. El PCFS es también la intersección de la línea LLV con la rama de menor temperatura de la curva de mezcla crítica, en donde una fase líquida y una vapor surgen críticamente para formar una sola fase fluida en presencia de otra fase líquida. |
| PCFI (LCEP) | Punto crítico final inferior (Lower critical end point) | Para sistemas de fluido supercrítico-sólido el PCFI ocurre en la intersección de la rama de menor temperatura de la línea SLV y la curva crítica de mezcla. En el PCFI una fase líquida y una vapor emergen críticamente para formar una fase fluida en presencia de una fase sólida. |

De los cinco tipos de diagramas PT representativos de comportamientos de fases en sistemas binarios se ha observado (Bühler, 2000) que el agua presenta los comportamientos tipo I (sistema H₂O-NH₃) y tipo III (sistemas H₂O-H₂; H₂O-C₆H₆; H₂O-CO₂). En la Tabla 3.2 se presentan definiciones de las abreviaturas que aparecen en la discusión de estos diagramas.

5.1 DIAGRAMA TIPO I

La Figura 19(a) muestra el diagrama de fases PTx y la Figura 19(b) muestra el diagrama PT para un sistema tipo I, el cual representa el comportamiento de fases más simple posible para un sistema binario. Una característica de este tipo de sistemas es que existe solamente una fase líquida a través de todo el diagrama de fases. Así mismo la curva crítica de la mezcla corre de forma continua desde el punto crítico del componente más volátil (A) hasta el punto crítico del componente menos volátil (B). Esta curva crítica de mezcla continua se da normalmente cuando los componentes de la mezcla son de tamaño o diámetro molecular similar, presentan fuerzas de interacción similares o tienen propiedades críticas de magnitud comparable.

El diagrama PTx (Fig 19a) se construye mediante la compilación de planos isotérmicos P-x. Para T_1 , una temperatura por debajo de la temperatura crítica de ambos componentes, es posible identificar los dos puntos de presión de vapor, a la extrema izquierda el del componente ligero (A) y a extrema derecha el del pesado (B). El envolvente de líquido-vapor también se observa. Para una composición global fija existe una sola fase vapor para bajas presiones. Cuando se incrementa isotérmicamente la presión, se intersecta el envolvente de dos fases líquido-vapor en el punto de rocío y aparece la fase líquida. La sucesión de puntos que separa la región de dos fases LV de la región de una sola fase V se llama la curva de puntos de rocío. La concentración de las fases vapor y líquido en equilibrio se determina por una línea horizontal de enlace.

Cuando la presión continua aumentando a esta composición fija, la cantidad de fase líquida se incrementa mientras que la cantidad de fase vapor va cayendo hasta que solo queda una burbuja. Si la presión se continua aumentando, la burbuja de vapor finalmente desaparece y solo existe una fase líquida. La sucesión de puntos que separan la región de dos fases LV de la región de una fase L se llama la curva de puntos de burbuja.

Para temperaturas mayores a la temperatura crítica del componente A, desaparece la curva de presión de vapor del mismo. A presiones mayores de la presión crítica del componente ligero y fracciones másicas pequeñas del componente B se tiene la fase supercrítica de la mezcla. A medida que se aumenta la temperatura, la zona supercrítica de mezcla se amplía para fracciones másicas mayores de componente B.

En el punto crítico de la mezcla, los puntos de burbuja y de rocío coinciden y todas las propiedades de cada una de las fases llegan a ser idénticas. Si la curva de puntos de rocío se determina experimentalmente, se observará un rápido incremento en la solubilidad del componente B para presiones cercanas al punto crítico de la mezcla.

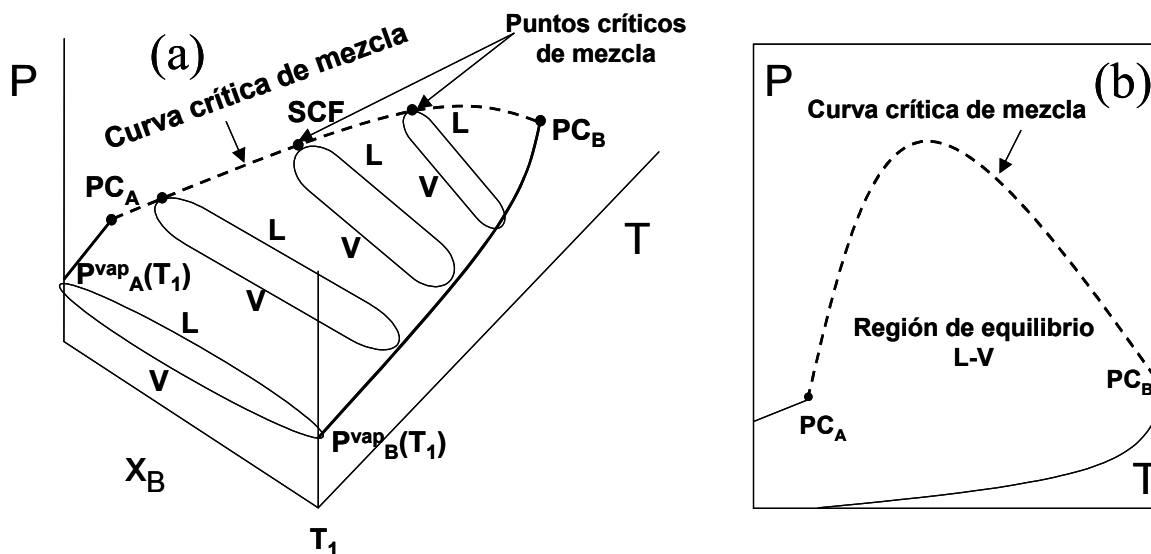


Figura 19. Diagramas de equilibrio de fases para un sistema binario tipo I: (a) P-T-x; (b) P-T.

Los envolventes de vapor-líquido obtenidos a temperaturas mayores a la temperatura crítica del componente A se irán alejando del eje izquierdo de la presión y se irán desplazando ligeramente a presiones mayores dado que la presión de vapor del componente B continuamente se incrementa con el aumento de temperatura. El surgimiento de la curva crítica de mezcla mostrada en la Figura 19(b) se hace evidente al dibujar una línea a través de la sucesión de puntos críticos de mezcla que son los máximos de las diversas curvas P-x. Debe quedar claro entonces que la curva crítica de mezcla mostrada en la Figura 18(b) representa los puntos críticos de mezcla para diferentes composiciones del sistema binario. Cabe destacar que es posible obtener curvas críticas de mezcla que exhiban mínimos de presión en lugar de un máximo con el incremento de temperatura.

Para una mezcla binaria, la región de dos fases en equilibrio se encuentra delimitada dentro del área que marcan la curva crítica de mezcla y las dos curvas de presión de vapor de los componentes puros. En las condiciones por arriba de la curva crítica de mezcla, se debe especificar una variable adicional a P y T para que el sistema este definido pues sólo existe una sola fase.

5.2 DIAGRAMA TIPO III

El diagrama del comportamiento de fases tipo III se muestra en la figura 20. En este tipo de equilibrio en sistemas binarios existe una región LLV localizada muy cerca del punto crítico del componente más volátil. En el caso de las mezclas agua con componentes aromáticos, comúnmente el componente ligero es el agua. Por ello es importante en la operación alrededor del punto crítico del agua, trabajar con presiones mayores a la presión crítica del agua para salir de esta zona.

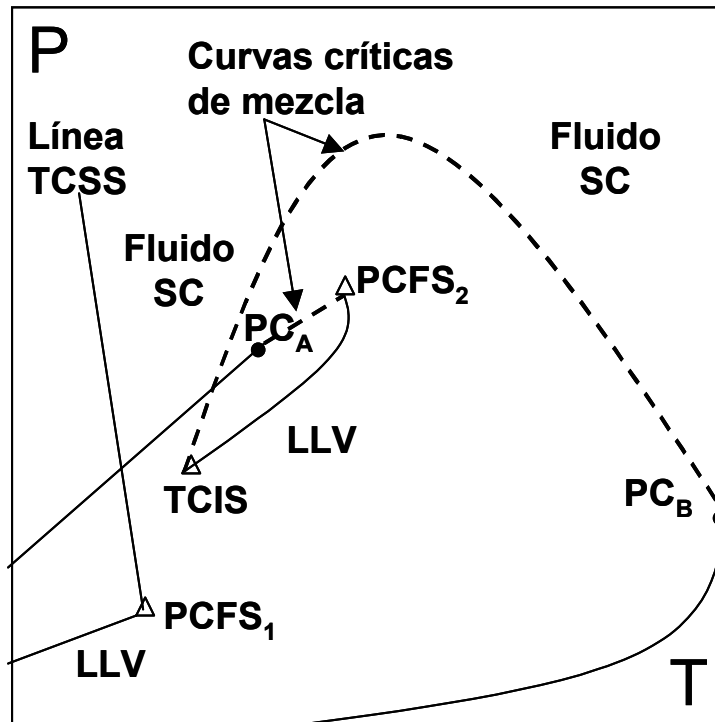


Figura 20. Diagrama P-T de equilibrio de fases para un sistema binario tipo III.

Una rama de la curva crítica de mezcla comienza en el punto crítico del componente con mayor temperatura crítica e intersecta la línea LLV al extremo inferior de temperatura llamado una temperatura crítica inferior de solución (TCIS, ver tabla 3.2). La otra rama de la curva crítica de mezcla comienza en la temperatura crítica del otro componente e intersecta la línea LLV en el extremo superior de temperatura llamado punto crítico final superior (PCFS, ver tabla 3.2). A temperaturas por debajo de la TCIS, aparece otra región de comportamiento LLV similar a la que se puede encontrar en un equilibrio de fases del tipo II (McHugh y Krukoni, 1994).

El comportamiento de fases tipo III se presenta cuando las propiedades de los dos componentes de la mezcla difieren sustancialmente. Al ser estas propiedades para una sustancia dada, funciones del peso molecular, la estructura y las fuerzas intermoleculares se puede decir que este diagrama corresponderá a mezclas binarias de componentes de propiedades muy diferentes el uno del otro.

6. FACTORES QUE AFECTAN A LA CINÉTICA Y LOS MECANISMOS DE REACCIÓN

6.1 INFLUENCIA DE ALTA PRESIÓN

Es un hecho conocido en cinética química que la velocidad de una reacción depende de la presión. Esto se comprende cuando se considera la expresión para la velocidad de una reacción simple homogénea

$$r = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \quad (3.18)$$

Por una parte, la presión actúa sobre las concentraciones, C_A y C_B , de los reactivos A y B. Este efecto de la presión es más relevante en reacciones en fase vapor y es menos pronunciado cuando la reacción toma lugar en la fase líquida debido a la baja compresibilidad. Las concentraciones de vapores o de líquidos siempre aumentan con la presión, conduciendo por esta vía hacia velocidades de reacción mayores.

Por otro lado, la presión influencia a la constante de velocidad, k . La constante de velocidad puede aumentar o disminuir con la presión, lo cual resulta en un incremento o en una reducción de la velocidad. Este efecto, el cual no es generalmente conocido, puede ser tan pronunciado y tan variado como el que es provocado por cambios en la temperatura.

La influencia de la presión es más compleja cuando en el medio de reacción se encuentran involucrados iones. El estrechamiento o el estiramiento de los enlaces electrostáticos entre las especies reactivas y el solvente produce cambios en el volumen del solvente y altera la velocidad de reacción a través de la constante de velocidad.

En reacciones múltiples la influencia de la presión sobre la velocidad de las distintas etapas es muy diferente. Esto hace que la interpretación de los resultados de las mediciones cinéticas sea más difícil. A pesar de ello, mediante la aplicación de alta presión al sistema de reacción se puede mejorar la relación del rendimiento de producción del compuesto deseado respecto de la conversión de los reactivos iniciales.

6.1.1 Teoría molecular de las constantes de velocidad de reacción

El efecto de la presión sobre la constante de rapidez de reacción puede ser interpretado tanto por la teoría de las colisiones como por los postulados del estado de transición o complejo activado. Sin embargo, se ha encontrado normalmente que el papel que juega la presión puede ser evaluado de forma más clara mediante la aproximación del estado de transición (Amis y Hinton, 1973).

El concepto del estado de transición asume que la energía de base de una reacción bimolecular es aquella que poseen los reactivos A y B. La evolución de una reacción bimolecular según esta teoría es

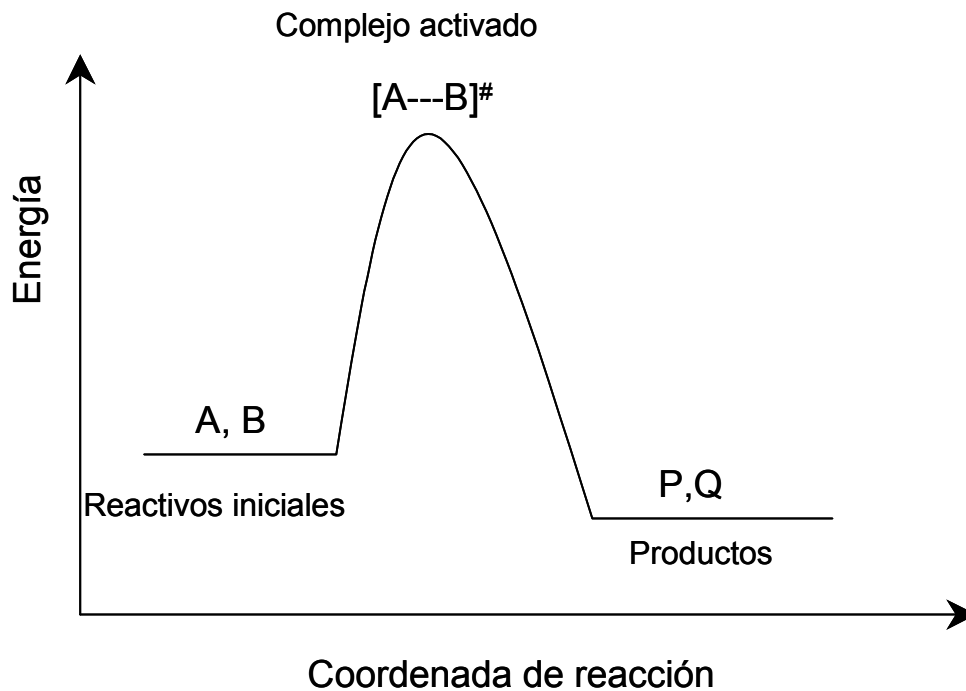
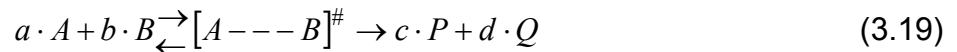


Figura 21. Perfil de reacción bimolecular homogénea.



evoluciona hacia un estado de energía máxima, el así llamado estado de transición, y entonces decrece al tiempo que los productos P y Q se separan (ver Fig. 21). En la cima, los reactivos han sido traídos juntos a unos grados de cercanía y distorsión tales que una pequeña distorsión en la apropiada dirección conducirán al sistema reacciona en la dirección de la formación de los productos. Esta configuración crítica es llamada el complejo activado, $[A---B]^{\#}$.

Este complejo activado está en equilibrio con los reactivos, A y B, como se observa en la Ecuación (3.19). La constante de equilibrio para la reacción bimolecular bajo consideración está definida por

$$K^{\#} = \frac{[A---B]^{\#}}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (3.20)$$

donde $[A---B]^{\#}$, $[A]$ y $[B]$ denotan las concentraciones de complejo activado y reactivos respectivamente.

Esta constante de equilibrio del estado de transición está relacionada con la constante de velocidad, k , a través de la ecuación

$$k = \chi \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K^{\#} \quad (3.21)$$

en la cual k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y h es la constante de Planck. El producto $h \cdot k_B^{-1} \cdot T^{-1}$ es el tiempo de vida del complejo en el estado de transición. El coeficiente de transmisión, χ , es un factor que define la probabilidad de que el complejo activado derive hacia los productos, P y Q, y no retorne hacia las especies originales, A y B. En la literatura se ha considerado que la probabilidad, o coeficiente de transmisión, χ , es cercana a la unidad, y es independiente de la presión y de la temperatura (Glasstone *et al.*, 1941).

Transformando la Ecuación (3.21) mediante la aplicación del logaritmo neperiano en ambos lados de la expresión

$$\ln k = \ln K^\# + \ln T + C \quad (3.22)$$

donde C es una constante. Diferenciando la Ecuación (3.22) con respecto a la presión a temperatura constante

$$\left. \frac{\partial \ln k}{\partial P} \right|_T = \left. \frac{\partial \ln K^\#}{\partial P} \right|_T \quad (3.23)$$

La constante de equilibrio está relacionada con el cambio estándar de energía libre, $\Delta G^\#$, cuando el estado de transición es formado a partir de los reactivos iniciales

$$\frac{\partial \ln K^\#}{\partial P} = -\frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \Delta G^\#}{\partial P} = -\frac{\Delta V^\#}{R \cdot T} \quad (3.24)$$

Debe notarse que tanto k como $K^\#$ deben estar basados en la misma escala de concentración. Si se selecciona la escala de fracción mol, x, se obtiene

$$\left. \frac{\partial \ln k_x}{\partial P} \right|_T = -\frac{\Delta V^\#}{R \cdot T} \quad (3.25)$$

siendo $\Delta V^\#$ el volumen de activación que representa el exceso del volumen molar parcial del estado de transición sobre el volumen molar parcial de las especies iniciales, a la composición de la mezcla tal y como se define en la Ecuación (3.26).

$$\Delta V^\# = V_x^\# - (a \cdot V_A + b \cdot V_B) \quad (3.26)$$

La Ecuación (3.25) es comparable a la ley de temperatura de Arrhenius, la cual describe la dependencia de la constante de velocidad respecto de la temperatura por medio de la energía de activación, E_a .

En caso de utilizar concentraciones molares en lugar de fracciones molares el desarrollo cuasi-termodinámico conduce a

$$K_C^\# = K_x^\# \cdot V_S^{-(a+b)} \quad (3.27)$$

en la cual V_S es el volumen molar del solvente puro. La derivada expresada en la Ecuación (3.24) adquiere entonces la forma

$$\left. \frac{\partial(R \cdot T \cdot \ln K_C)}{\partial P} \right|_{C=0} = -(\Delta V^\#)^\infty + (1 - a - b) \cdot R \cdot T \cdot \kappa_T \quad (3.28)$$

donde $(\Delta V^\#)$ es el volumen de activación cuando la solución está en el límite de dilución infinita, y

$$\kappa_T = -\left(\frac{\partial \ln V_S}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{\rho_S} \cdot \left(\frac{\partial \ln \rho_S}{\partial P} \right)_T \quad (3.29)$$

representa el coeficiente isotérmico de compresibilidad del solvente. De esta forma la Ecuación (3.28) queda reducida a la expresión

$$\left. \frac{\partial \ln k_C}{\partial P} \right|_T = -\frac{\Delta V^\#}{R \cdot T} + (1 - a - b) \cdot \kappa_T \quad (3.30)$$

Para reacciones en solvente líquido con orden de reacción mayor a la unidad, el término aditivo que implica al coeficiente isotérmico de compresibilidad representa una variación del volumen de activación de entre 1 y 6 cm³ mol⁻¹ (Isaacs, 1981). Normalmente es despreciado este término por considerarse que κ_T es muy pequeño en los líquidos. Sin embargo, este coeficiente tiene grandes variaciones alrededor del punto crítico del solvente por lo que es recomendable tomarlo en cuenta.

Si las concentraciones de los reactivos en la solución líquida se consideran a 1 atm entonces se vuelven independientes de la presión y la corrección no debe ser aplicada ya que el hacerlo conducirá a valores erróneos de $\Delta V^\#$ (Van Eldik *et al.*, 1989). Sin embargo, esta corrección si es necesaria en el caso de trabajar en condiciones en torno al punto crítico del solvente (Johnston y Haynes, 1987) en donde hay discontinuidades muy importantes del valor del volumen molar del solvente con cambios ligeros en la presión. En este caso se tiene que calcular la concentración de solvente en la región de reacción para cada presión, de tal suerte que se pueda calcular el volumen de activación a partir de esos datos.

6.2 VOLUMEN DE ACTIVACIÓN

El volumen de activación es una función compuesta en la cual contribuyen diferentes efectos. Esta función puede ser separada en dos grandes términos:

$\Delta V_R^\#$ el cambio de volumen molar parcial de las moléculas reaccionantes en cada etapa de reacción;

$\Delta V_S^\#$ el cambio de volumen molar parcial que se da en el solvente debido a los cambios que se presentan en las fuerzas electrostáticas conforme evolucionan las diferentes etapas de reacción.

6.2.1 Términos que contribuyen a $\Delta V_R^\#$

La principal contribución a $\Delta V_R^\#$ resulta de la formación de nuevos enlaces, así como del estrechamiento o elongación de los enlaces existentes, durante el proceso de

transición. La alteración de las atracciones intra e intermoleculares de una parte de las moléculas lejanas a los centros de reacción provocan efectos menores.

En una disociación unimolecular



el enlace covalente en la molécula AB se estira durante el proceso de activación. El complejo activado tendrá un mayor volumen que el estado inicial, por lo que el volumen de activación es positivo para este tipo de reacción. El rango típico de ΔV^\ddagger para esta clase de reacciones en fase líquida (Luft *et al.*, 1978) está entre 0 y 15 cm³ mol⁻¹.

Durante la asociación bimolecular se forman nuevos enlaces



la distancia entre A y B se reduce durante el proceso de activación, lo cual resulta en un volumen de activación negativo. A través de las investigaciones que se han hecho con reacciones de Diels-Alder (adición de anillos cíclicos) en fase líquida se sabe que el volumen de activación para esta clase de reacción está dentro de un rango de -25 a -50 cm³ mol⁻¹ (Eckert, 1972). El estado de transición cíclico tiene una estructura compacta similar a la que presentan los productos de reacción. De esta forma, ΔV^\ddagger es un poco menor que el cambio de volumen molar parcial que hay entre las estructuras iniciales y las de productos.

Cuando en el mecanismo de reacción toman lugar simultáneamente la creación y ruptura de enlaces



el cambio efectivo de volumen es dominado por la contribución de la formación de los nuevos enlaces. Por lo tanto, el volumen de activación es negativo. Un ejemplo de esta clase de reacciones en fase líquida lo tenemos en el rearrreglo tipo Claisen del eter alil vinílico en donde ΔV^\ddagger está entre -8 y -20 cm³ mol⁻¹ (Ingold, 1969). En estas reacciones, los enlaces covalentes O-C se estiran y rompen a la vez que se forman nuevos enlaces del tipo C-C.

6.2.2 Términos que contribuyen a ΔV^\ddagger_s

En la disociación de una molécula neutra AB en dos iones libres, A⁺ y B⁻,



hay presencia de cargas eléctricas que se desarrollan durante la transición de AB hacia X[‡]. Las cargas de los iones ejercen importantes fuerzas atractivas sobre los dipolos permanentes o inducidos de las moléculas del solvente, provocando una contracción en los agregados moleculares del solvente. La magnitud de este efecto es mayor que el incremento del volumen debido al alargamiento del enlace entre A y B, lo que provoca volúmenes de activación negativos. La dependencia de ΔV^\ddagger con el efecto del solvente ha sido investigado en las reacciones de Menshutkin donde el yoduro de metilo se descompone a la vez que el catión metilo se enlaza al nitrógeno

de la piridina generándose cargas eléctricas en el medio de reacción. En estos trabajos se han observado valores de ΔV^\ddagger de entre -20 y $-40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (McCabe *et al.*, 1970).

Durante la asociación bimolecular entre compuestos con carga eléctrica para formar productos no iónicos



la reducción de la polaridad provoca que haya una expansión en los agregados moleculares del solvente. A pesar de que la contracción intermolecular por la formación de enlaces genera una fuerza en dirección opuesta, el volumen de activación de estos procesos reactivos es positivo.

En general, las variaciones de la velocidad de la reacción son importantes si esta se lleva a cabo en un solvente polar o apolar, aprótico o prótico debido a las diferentes interacciones moleculares que se darán entre reactivos, complejo activado y productos con el medio de reacción. Inclusive puede haber cambios de signo en el volumen de activación por el hecho de cambiar de solvente. Esto se observó (Glugla *et al.*, 1985) en el intercambio de haluros en alquilos al realizar dicha reacción en presencia de un solvente aprótico y poco polar polar (ΔV^\ddagger negativo; r mayor) o en presencia de un solvente prótico y polar (ΔV^\ddagger positivo; r menor).

Se debe recalcar que este predominio de ΔV^\ddagger_S sobre ΔV^\ddagger_R se observa casi siempre pero no es una regla estricta. En la siguiente sección de este capítulo se estudiará con más detalle los efectos electrostáticos y de polaridad que ejerce el solvente sobre la cinética y mecanismos de una reacción dada.

6.2.3 Evaluación de ΔV^\ddagger a partir de datos experimentales

En la discusión previa se obtuvieron las Ecuaciones (3.25) y (3.30) que permiten determinar el volumen de activación a partir de la dependencia que presentan las constantes de equilibrio, K , y de velocidad, k , con respecto a la presión, independientemente de que estos parámetros estén expresados para fracciones o concentraciones molares. Es importante hacer notar que los gráficos de $\ln k$ (o $\ln K$) enfrente de la presión no necesariamente son lineales (Asano y LeNoble, 1978). Unos cuantos ejemplos típicos de estos gráficos se muestran en la Figura 22. El comportamiento lineal que se observa en la curva B indica que el volumen de activación para esa reacción en particular es independiente de la presión y, por ello, conserva el valor calculado a partir de la pendiente en todo el rango de presión en esa isoterma.

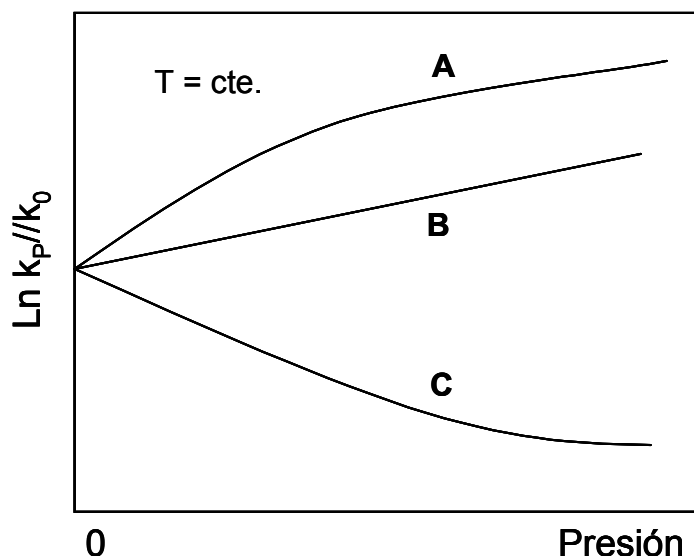


Figura 22. Gráficos típicos de $\ln (k_P/k_0)$ enfrente de la presión. (A) reacción de adición de ciclos; (B) reacción de sustitución de ligantes; (C) Reacción de escisión homolítica (Van Eldik *et al.*, 1989).

En las curvas A y C se puede observar una línea curva, aunque en un intervalo corto a presiones moderadas se encuentra un comportamiento lineal. Este comportamiento del perfil frente a la presión indica la dependencia del volumen de activación con respecto a la presión. En el caso particular de la escisión homolítica (curva C) incluso se puede observar que la constante de velocidad disminuye con la presión.

Se puede llegar a observar un punto de inflexión, el cual marca una transición en el signo de la pendiente a la curva, lo que se ha interpretado como un indicativo de un cambio en el mecanismo que sigue la reacción (Van Eldik *et al.*, 1989).

Se han propuesto varios métodos para calcular las pendientes para cada coordenada de presión y $\ln k$. Estos modelos en realidad son ecuaciones cuyo ajuste por mínimos cuadrados describe el comportamiento de los puntos experimentales y deben de evolucionar asintóticamente a altas presiones pues para valores de presión extremos ΔV^\ddagger es cero. Existen, por supuesto, muchas ecuaciones que pueden imitar esos comportamientos, pero para que su uso sea práctico, el número de parámetros ajustables debe ser mínimo. Entre las ecuaciones propuestas y utilizadas, quizá la más popular sea el ajuste parabólico

$$\ln k = a + b \cdot P + c \cdot P^2 \quad (3.36)$$

de tal forma que derivando esta expresión respecto a la presión y con el valor de la presión igual a cero

$$\Delta V_{P=0}^\ddagger = -b \cdot R \cdot T \quad (3.37)$$

La ventaja de utilizar la Ecuación (3.36) es su simplicidad aritmética, sin embargo, el punto débil es que su forma (con presencia de un máximo o de un mínimo) no

atiende a la realidad, especialmente si se dispone de datos en un rango de presión amplio, el ajuste será muy pobre y la magnitud absoluta de ΔV^\ddagger probablemente será sobre-estimada.

Otro par de relaciones que se utilizan para ajustar la tendencia de la variación de $\ln k$ con la presión son las expresiones descritas en las Ecuaciones (3.38) y (3.39) (Van Eldik *et al.*, 1989).

$$\ln k = \ln k_0 + a \cdot P + \frac{b \cdot P}{(1 + c \cdot P)} \quad (3.38)$$

$$\ln k = \ln k_0 + a \cdot P + b \cdot \ln(1 + cP) \quad (3.39)$$

6.2.4 Comportamiento anómalo en fluidos supercríticos

Después de la realización de varios trabajos en donde se estudiaron hidrólisis y pirólisis a alta presión y temperatura de modelos compuestos de coque y alquitrán de hulla (Huppert *et al.*, 1989; Wu *et al.*, 1989; Wu *et al.*, 1991), los cuales aislaron diversos efectos que puede ejercer el solvente sobre la cinética de estas reacciones, se llegó a proponer la descomposición del volumen de activación aparente en los siguientes términos

$$\Delta V_{ap}^\ddagger = -RT \left(\frac{\partial \ln r}{\partial P} \right) = \Delta V_{hidr} + \Delta V_{comp} + \Delta V_{dif} + \Delta V_{elec} + \Delta V_{eqfas} \quad (3.40)$$

en donde se toman en cuenta las contribuciones debidas a efectos por presión mecánica, la compresibilidad del solvente, las limitaciones difusionales, las interacciones electrostáticas así como los efectos por el comportamiento de fases, respectivamente.

Se propuso el término de volumen de activación aparente para el caso de reacciones que se llevan a cabo alrededor del punto crítico del solvente, debido a que la variación e influencia de las diversas propiedades del fluido sobre la reacción son drásticas y diferentes entre sí.

Se determinaron los siguientes valores para diferentes contribuciones al volumen de activación aparente: $\Delta V_{dif} = 1090 \text{ cm}^3 \text{ gmol}^{-1}$ para la pirólisis del bencil fenil éter; $\Delta V_{elec} = -3700, -2600 \text{ y } -220 \text{ cm}^3 \text{ gmol}^{-1}$ para la hidrólisis en agua supercrítica del dibencil éter, del fenetil fenil éter y guayacol, respectivamente; finalmente, $\Delta V_{dif} = 1600 \text{ cm}^3 \text{ gmol}^{-1}$ para la pirólisis del dibencil éter en tolueno supercrítico (Wu *et al.*, 1991). Estos valores son hasta dos ordenes de magnitud mayores que los valores reportados en la literatura para ΔV^\ddagger de reacciones en solución líquida.

Diversos trabajos ya habían reportado con anterioridad el hallazgo de volúmenes de activación anormalmente grandes para reacciones en fluidos supercríticos (Simmons y Mason, 1972; Simmons y Mason, 1972; Flarsheim *et al.*, 1983; Johnston y Haynes, 1987). Se observó, así mismo, que los volúmenes molales parciales de diversos solutos eran pequeños y positivos a altas presiones mientras que, en la región altamente compresible cercana al punto crítico del solvente, eran muy grandes y negativos. Estos resultados fueron interpretados en términos de las variaciones

dramáticas que se suceden en la estructura del solvente y en las fuerzas intermoleculares (Eckert *et al.*, 1986). Existen revisiones en la literatura con recopilaciones de los esfuerzos teóricos que se han venido realizando para tratar de entender este comportamiento anormal de la solubilidad, y por ende del volumen molar parcial de especies, en los fluidos supercríticos, mediante el auxilio de técnicas espectroscópicas y de simulación molecular (Kajimoto, 1999; Tucker, 1999).

Una vez identificada la importancia que tienen tanto las fuerzas electrostáticas, como el efecto hidrostático de la presión externa sobre las reacciones de éteres en agua alrededor del punto crítico, se propuso (Iyer *et al.*, 1996) la siguiente estrategia para calcular la magnitud de dichos efectos sobre el volumen de activación aparente:

1. Seleccionar una Ecuación de entre (3.36), (3.38) y (3.39) para describir el comportamiento del $\ln k$ con la presión.
2. Calcular los parámetros de ajuste de la ecuación seleccionada contra los datos experimentales obtenidos $\ln k$ vs P .
3. Obtener la derivada de la ecuación seleccionada con respecto a la presión.
4. Calcular $\Delta V_{ap}^{\#}$ para cada presión de operación utilizada en el trabajo experimental.
5. Recalcular $\ln k$ con la ecuación ajustada.

Con los valores teóricos de $\ln k$ obtenidos, ajustar los parámetros para la siguiente expresión en donde interviene la constante dieléctrica estática, ϵ . La Ecuación (3.41) fue propuesta tomando en cuenta el análisis de Kirkwood sobre la influencia de la polaridad del solvente sobre la constante de velocidad de reacción.

$$\ln k = A + B \cdot P + C \cdot P^2 + \frac{D}{\epsilon} \quad (3.41)$$

6. Derivar la expresión (3.41) con respecto a la presión. Como la constante dieléctrica esta estrechamente relacionada al volumen del solvente, se debe seleccionar una expresión que defina a ϵ como función de la densidad, la cual a su vez es función de la presión. Una buena opción (Uematsu y Franck, 1980) es la Ecuación (3.2).

Para la reacción de hidrólisis de butironitrilo en agua a alta temperatura se encontró que la influencia del efecto electrostático sobre el volumen de activación era el doble de grande respecto del efecto hidrostático.

6.3 INFLUENCIA DEL SOLVENTE

Para la gran mayoría de las reacciones que se desarrollan en presencia de un fluido diferente de la fase vapor, las propiedades específicas del solvente son importantes para la determinación no sólo de la velocidad, sino también del equilibrio. En esta sección se discutirán los efectos de diferentes propiedades del solvente, en particular aquellas que conducen a desviaciones del comportamiento ideal.

Primero se debe partir de las expresiones para los coeficientes de actividad de los compuestos no electrolitos presentes como solutos en los diversos compuestos que habitualmente se emplean como solventes. Si se supone que el calor de mezclado es el único responsable de todas las desviaciones respecto al comportamiento ideal, y que la energía de interacción de una molécula de soluto y una molécula de solvente es la media geométrica de las interacciones soluto-soluto y solvente-solvente, entonces es posible derivar la siguiente ecuación

$$RT \ln \gamma_2 = V_2 \cdot \phi_1^2 \cdot \left[\left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (3.42)$$

donde V_2 es el volumen molar del soluto (como líquido), ΔE_2 es la energía molar de vaporización del soluto (como líquido puro), V_1 y ΔE_1 son las mismas cantidades para el solvente; ϕ_1 es la fracción volumen del solvente, igual a uno para una solución diluida; y γ_2 es el coeficiente de actividad del soluto referido a un estado estándar del soluto líquido puro (no en dilución infinita). Para soluciones diluidas la Ecuación (3.42) puede ser escrita como

$$R \cdot T \cdot \ln \gamma_2 = V_2 \cdot (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (3.43)$$

donde $\delta_2^2 = \Delta E_2/V_2$ es un parámetro conocido como la densidad de energía cohesiva. La raíz cuadrada de este parámetro es el parámetro de solubilidad. Representa la energía necesaria para formar en el solvente una cavidad en la cual poder acomodar al soluto (Herbrandson y Neufeld, 1966). La Ecuación (3.43) es muy útil para predecir las solubilidades de no electrolitos.

Para que exista una miscibilidad completa, tanto el soluto como el solvente deberían tener valores idénticos de δ . En la teoría de soluciones regulares, como es llamada, solo son posibles las desviaciones positivas respecto del comportamiento ideal.

Ahora bien, para una reacción entre dos no electrolitos A y B en solución regular, la teoría del estado de transición establece una relación entre la constante de velocidad de reacción y la constante de equilibrio entre complejo activado y reactivos, descrita por la expresión

$$k_s = \left(\frac{R \cdot T}{N_A \cdot h} \right) \cdot K_S^\# \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^\#} \quad (3.44)$$

donde N_A es el número de Avogadro, h es la constante de Planck, γ_i son los coeficientes de actividad de especies presentes en la reacción mientras que el subíndice S indica que la reacción se lleva a cabo en solución líquida y no en fase vapor.

Si k_S se escribe en términos de k_0 , que es la constante de rapidez de una reacción bimolecular en solución ideal, entonces la Ecuación (3.44) se transforma en

$$k = k_0 \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^\#} \quad (3.45)$$

Cabe destacar que k_0 es independiente del solvente, cuyas propiedades solo afectan a la relación entre coeficientes de actividad. Combinando las Ecuaciones (3.43) y (3.45) se tiene

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{V_A}{R \cdot T} \cdot (\delta_2 - \delta_A)^2 + \frac{V_B}{R \cdot T} \cdot (\delta_2 - \delta_B)^2 + \frac{V^\#}{R \cdot T} \cdot (\delta_2 - \delta^\#)^2 \quad (3.46)$$

si el complejo activado tiene una solubilidad mayor en el solvente respecto a los reactivos, la velocidad será mayor en comparación con la velocidad en una solución ideal. Si los reactivos son más afines al solvente de lo que es el estado de transición sucederá lo contrario. De esto se deduce que las reacciones que generen productos más polares que los reactivos se verán favorecidas en solventes polares; mientras que para reacciones con producción de sustancias poco polares evolucionarán con mayor rapidez en solventes no polares.

Debido a que generalmente no se conocen las energías de cohesión internas de las especies involucradas en la reacción, conviene dejar a la Ecuación (3.46) en términos del parámetro de solubilidad del solvente, ya que existen bases de datos muy fiables donde se tienen los valores de δ para todo tipo de solventes. Si se asume que $V^\# = V_A + V_B$ (Moore y Pearson, 1981) se obtiene una ecuación lineal que se expresa como

$$R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{k}{k_0} \right) = 2 \cdot \delta_2 \cdot (V^\# \cdot \delta^\# - V_A \cdot \delta_A - V_B \cdot \delta_B) + (V_A \cdot \delta_A^2 + V_B \cdot \delta_B^2 - V^\# \cdot \delta^{\#2}) \quad (3.47)$$

En la Figura 23 se puede observar un gráfico de $\ln k$ frente a δ_2 para una reacción que parte de especies neutras y genera compuestos con carga eléctrica, como sucede en las reacciones de Menschutkin mencionadas en la anterior sección. La pendiente positiva en este gráfico indica que $\delta^\#$ es mayor que el promedio de δ_A y δ_B . Una pendiente negativa se encontrará para el caso opuesto.

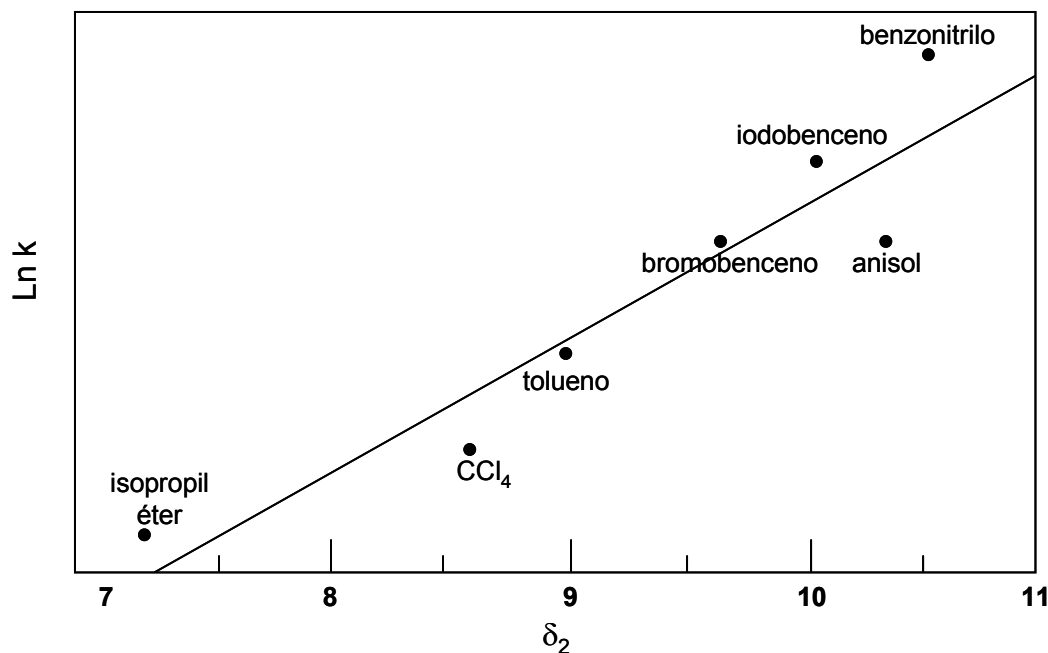


Figura 23. Reacción tipo Meschutkin. Evolución de $\ln k$ frente al parámetro de solubilidad de diferentes solventes (Eckert, 1967).

Una reacción que genera productos con carga presenta una constante de rapidez mayor al realizarse en solventes de mayor polaridad. Sin embargo, las desviaciones que se presentan de la linealidad con estos solventes son mayores. De hecho, en presencia de alcoholes, las constantes de rapidez obtenidas son mucho menores de lo que predeciría la Ecuación (3.47), debido a que este tipo de solventes presentan interacciones de tipo puente de hidrógeno con algunos reactivos, inhabilitando a estos últimos para poder formar el complejo activado con los otros reactivos. Dicha capacidad la tienen los solventes de tipo prótico.

La pendiente positiva en este gráfico indica que δ^\ddagger es mayor que el promedio de δ_A y δ_B . Una pendiente negativa se encontrará para el caso opuesto.

En términos generales, incluso para reacciones que no implican la desaparición o formación de iones, la aproximación de la teoría de solución regular es casi siempre inapropiada debido a las grandes interacciones de dipolo entre algunas de las especies de reacción con otras y/o con el solvente (Eckert, 1967). Un acercamiento alternativo es caracterizar la termodinámica de soluciones en términos de las interacciones polares y utilizarlas para predecir los efectos del solvente.

6.3.1 Solvatación de iones

La falla de las escalas generalizadas de la polaridad de los solventes se debe principalmente a la falta de consideración de las interacciones de corto alcance específicas entre las moléculas de reactivo, el estado de transición y el solvente. Por mucho, las más importantes son aquellas que pueden ser clasificadas como interacciones receptor-donante, o interacciones ácido-base de Lewis, como se muestra a continuación



Los solventes con mayor potencial son aquellos que presentan ambas funcionalidades. Por ejemplo, el agua es una base en virtud de los pares de electrones solitarios que posee el oxígeno, y es un ácido gracias a los átomos de hidrógeno que pueden formar puentes de hidrógeno con las bases. Estas posiciones son llamadas centros nucleófilos o base de Lewis y centros electrófilos o ácido de Lewis, respectivamente. La fuerza de interacción entre A y :B es una función compleja y no puede ser expresada en términos de un parámetro simple para A y otro para :B.

Los solutos iónicos pueden atraer hacia sí mayor número de moléculas de solvente debido a la magnitud de las interacciones creadas, siendo más marcado el efecto para iones de tamaño pequeño. La energía de solvatación de un catión pequeño puede dividirse en dos partes. En un primer momento se requiere de energía para la interacción con una capa primaria de coordinación del solvente, formándose un complejo entre el catión y esas moléculas de solvente. Posteriormente, este complejo formado mediante un proceso molecular, tendrá una energía de interacción con su entorno, llamada energía de Born.

La energía del catión con una primera capa de moléculas de solvente interaccionando con un entorno continuo de solvente puede calcularse mediante las ecuaciones de la electrostática clásica para un ion de carga $Z \cdot e$ y radio r

$$\Delta G_{elec} = -N_A \cdot \frac{Z^2 \cdot e^2}{8 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} \cdot \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (3.49)$$

con ϵ_0 la permitividad en el vacío y ϵ la constante dieléctrica del solvente.

Si un ion es lo suficientemente grande, y la carga del mismo está distribuida con simetría esférica, entonces sólo se necesita considerar la energía de Born. En caso de que el ion no sea lo suficientemente grande o esférico, puede intentarse representarlo mediante una serie de cargas puntuales, como sería el caso de un núcleo con cargas efectivas disponibles Q_i y Q_j en la primera capa electrónica. En ese caso, se puede usar una generalización de la ecuación de Born

$$\Delta G_{elec} = -N_A \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \cdot \left(\sum_{i>j} \frac{Q_i \cdot Q_j}{r_{ij}} + \sum_i \frac{Q_i^2}{2 \cdot r} \right) \quad (3.50)$$

con r_{ij} la distancia entre las cargas, que normalmente se toma como el radio del ion. La Ecuación (3.50) puede aplicarse también para calcular la energía de solvatación de una molécula neutra, en cuyo caso la suma de cargas efectivas debe ser cero.

En el proceso de solvatación es necesario romper enlaces entre las moléculas de solvente para crear una cavidad que mantenga a la molécula de soluto o al ion, por lo que debe hacerse una corrección debida a esta energía de formación de cavidad. Esta puede calcularse, como un estimado muy aproximado, multiplicando el área superficial de la molécula de soluto por la tensión superficial del solvente. Los valores que se obtienen, considerando al soluto como una esfera, rondan los 40 kJ

mol^{-1} lo cual es una cantidad bastante considerable en comparación con los calores de vaporización de moléculas simples. Este dato es útil como un recordatorio de que es difícil disolver un soluto en un solvente con un valor alto de densidad interna de cohesión.

6.3.2 Efecto de la ionización de especies

Al analizar los valores experimentales de energías y entropías de activación para diferentes reacciones que involucran la formación de iones a partir de moléculas neutras en diferentes solventes se llega a dos generalizaciones

1. La energía de activación depende del tipo de reacción y no varía de manera importante al cambiar de solvente
2. La entropía de activación es casi siempre negativa y cambia con el solvente, llegando a ser más negativa conforme la polaridad del solvente disminuye.

La consecuencia es que en reacciones que generan iones en solución la velocidad de reacción aumenta con la polaridad del solvente y este incremento depende fuertemente del cambio en la entropía de activación. La ionización en solución está acompañada por un gran descenso de la entropía en comparación con el incremento que se encuentra en fase vapor, debido a la orientación de las moléculas de solvente alrededor de los iones con la consecuente pérdida de movilidad de estas moléculas.

Se ha establecido una analogía útil entre la orientación de las moléculas de solvente y el “congelamiento” del solvente alrededor del ion o soluto. La entropía de congelación del agua es de magnitud similar a la entropía de la disociación de ácido acético en agua y lo mismo sucede con la disminución de C_p en ambos procesos.

Este modelo de moléculas de solvente congeladas predice los resultados de mayor cambio de entropía de solvatación de iones en solventes no polares respecto de los solventes polares. Las moléculas de solventes no polares son relativamente libres en la fase líquida y la entropía de solidificación de estos solventes es casi el doble del valor que presenta el agua, ya que esta última está parcialmente “congelada” alrededor de otras moléculas de agua por los puentes de hidrógeno. Así que por ello, las moléculas de solventes no polares presentan una variación de entropía mayor al ser unidas en torno a una molécula ionizada en comparación con los solventes polares cuyas moléculas ya están asociadas.

Al analizar la disminución de la entropía cuando la reacción evoluciona de los reactivos originales al complejo activado y de allí al congelamiento de moléculas de solvente alrededor de los incipientes iones formados. El complejo activado es prácticamente un par iónico en contacto con una distancia de máximo acercamiento y la polaridad aumenta notoriamente. Cada extremo del complejo polar acumula una capa de moléculas de solvente, cuya presencia es necesaria para permitir que continúe el proceso de separación por completo de los iones.

Al ocurrir la separación total de los iones, la capa de moléculas de solvente se completa, de forma que normalmente debe haber otro descenso en la entropía al evolucionar el estado de transición hacia los productos. Los solventes menos

polares tienen una mayor pérdida de libertad de moción al ser congelados alrededor de una molécula con carga respecto a los solventes polares y de allí las bajas velocidades en los solventes menos polares. Si se añaden materiales polares, como por ejemplo sales, se pueden provocar grandes cambios en la velocidad de reacción.

La disminución de la velocidad de las reacciones que producen moléculas con carga puede explicarse con la teoría de colisiones de reacciones en solución. Los cambios de entropía grandes y negativos corresponden a factores muy bajos de probabilidad en la ecuación

$$k = p \cdot Z \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (3.51)$$

Para valores de p cercanos a la unidad la reacción se lleva a cabo cada vez dos moléculas de reactivo colisionan con la energía requerida. Cuando la colisión tiene que ocurrir simultáneamente con la presencia de muchas moléculas adecuadamente orientadas por el solvente o si la colisión en realidad se debe dar entre n moléculas, entonces deben esperarse factores de probabilidad muy bajos. De esta forma, se puede explicar cualitativamente la variación del factor p con el solvente mediante la suposición de que una molécula polar estará más frecuentemente coordinada con la molécula de reactivo en la posición necesaria para participar en la reacción respecto de lo que estaría una molécula no polar.

Otra aproximación para estudiar este fenómeno es tomar en cuenta la influencia de la constante dieléctrica del medio de reacción sobre la energía libre de una molécula polar, lo cual fue establecido por la teoría de Kirkwood. Si se considera únicamente la presencia de fuerzas electrostáticas, la diferencia en energía libre de un dipolo en un medio con constante dieléctrica ϵ y esa molécula en otro solvente con constante dieléctrica igual a uno, está dada por la siguiente expresión

$$\Delta G_{el} = -N_A \cdot \frac{\mu^2 \cdot (\epsilon - 1)}{r^3 \cdot (2 \cdot \epsilon + 1) \cdot 4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \quad (3.52)$$

en donde μ es el momento dipolar y r es el radio de la molécula. De la teoría del estado de transición para una reacción $A + B \leftrightarrow M^\ddagger$ se tiene una expresión análoga a la Ecuación (3.40)

$$k = \left(\frac{R \cdot T}{N_A \cdot h} \right) \cdot e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}} \quad (3.53)$$

Considerando que A, B y M^\ddagger son especies polares y combinando las Ecuaciones (3.52) y (3.53)

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{N_A \cdot (\epsilon - 1)}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot T \cdot (2 \cdot \epsilon - 1)} \cdot \left[\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu^{\ddagger 2}}{r^{\ddagger 3}} \right] \quad (3.54)$$

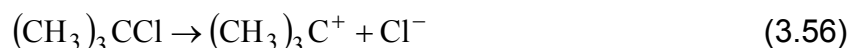
donde k es la constante de velocidad en el medio de constante dieléctrica ϵ , y k_0 es la constante de velocidad en un medio condensado de constante dieléctrica igual a uno, donde las fuerzas no electrostáticas son las mismas para el complejo activado que para los reactivos. La Ecuación (3.54) predice que, si el complejo activado es más polar que los reactivos (lo cual es verdad cuando se generan iones como productos), la velocidad de la reacción aumentará con la constante dieléctrica del medio. La razón de variación de $\ln k$ enfrente de $(\epsilon-1) \cdot (2\epsilon+1)^{-1}$ debe tener una tendencia lineal.

En la Ecuación (3.54) se considera que las moléculas son esféricas con el dipolo puntual. Una aproximación más realista es la consideración de que la molécula tiene diversas cargas puntuales distribuidas en una superficie no esférica. Entonces la expresión para ΔG^\ddagger a utilizar sería la Ecuación (3.50), la cual también puede describir desde el punto de vista clásico la contribución electrostática a la energía de solvatación de cualquier molécula. En este caso, la aplicación de la teoría del estado de transición nos da

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{N_A \cdot (\epsilon - 1)}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot T \cdot \epsilon} \cdot \Gamma \quad (3.55)$$

La constante Γ representa al cambio de distribución de carga cuando los reactivos evolucionan en la formación del complejo activado.

Para ilustrar el efecto que las contribuciones electrostáticas tienen sobre los diferentes mecanismos de reacción se propone considerar la ionización del cloruro de *tert*-butilo en agua contra la solvólisis del cloruro de metileno en agua. En el primer caso la formación de un carbocatión estable es posible gracias a una distribución de la carga en una amplia superficie molecular, por lo el cloruro de *tert*-butilo presenta un mecanismo S_N1 , una reacción de sustitución nucleofílica que es unimolecular.



Debido a efectos estéricos el factor de probabilidad de colisiones del agua con esta molécula es muy bajo. Sin embargo, en el caso del cloruro de metileno, estos efectos que ocultan al centro reactivo desaparecen por lo que se cree que la molécula de agua juega un papel específico como reactivo nucleofílico



Este tipo de mecanismo es llamado un proceso S_N2 , una sustitución nucleofílica bimolecular en donde se puede hablar de solvólisis (hidrólisis en este caso por ser el agua el solvente).

Para el proceso S_N1 , ΔS^\ddagger es $51 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ mientras que para el proceso S_N2 la variación de entropía es $-18 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Esta diferencia refleja tanto la pérdida de entropía de la molécula de agua enlazada como la polaridad y tamaño del estado de transición.

Independientemente de si el solvente juega un papel específico como reactivo, su gran exceso en concentración normalmente garantiza que las cinéticas de las reacciones solvolíticas muestren un comportamiento simple de primer orden. De aquí surge la pregunta de si la constante de velocidad de primer orden observada debería ser dividida por la concentración de solvente para obtener una constante de segundo orden. Dicha constante sería útil para comparar la reactividad nucleofílica, o la basicidad, del solvente frente a otras moléculas y iones añadidos como solutos. Se presentan entonces muchas dificultades ya que no siempre es posible decir si el solvente está jugando en realidad un papel específico como reactivo.

En general, cuando una reacción puede proseguir a través de diferentes vías mecanísticas se deben considerar tanto el potencial de ionización como la nucleofilicidad del solvente para predecir la ruta que seguirán los reactivos. Los métodos de predicción están basados en la existencia de relaciones lineales con la energía libre.

6.3.3 Reacciones entre iones

Algunas reacciones entre iones ciertamente son muy rápidas y casi siempre están controladas por las velocidades de difusión, aunque en otros casos la etapa limitante sea la velocidad de nucleación. Después de la formación de núcleos de tamaño coloidal, el crecimiento de estos núcleos y su agregación están controlados normalmente por difusión. Incluso las reacciones lentas entre iones tendrían como primera etapa la formación de un complejo por encuentro controlada por difusión. La ley de difusión debe modificarse para involucrar a las fuerzas que existen entre los iones. Estas fuerzas electrostáticas conducen a un movimiento relativo de las partículas, bien sea para alejarse o acercarse unas de otras. Hay una contribución a la velocidad relativa por parte de esas fuerzas y, cuando la aceleración es despreciable, la fuerza viscosa iguala a la fuerza de atracción o de repulsión.

En el estado estacionario, la energía potencial entre dos iones se expresa por la ecuación de Coulomb

$$U = \frac{Q_A \cdot Q_B}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot d} \quad (3.58)$$

con d la distancia entre los iones. La expresión para la constante de velocidad bimolecular se representa

$$k = \frac{Q_A \cdot Q_B \cdot N_A^2 \cdot D}{\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot R \cdot T \cdot \left[\exp\left(\frac{Q_A \cdot Q_B \cdot N_A}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot d_{AB} \cdot R \cdot T}\right) - 1 \right]} \quad (3.59)$$

donde D el coeficiente de difusión y d_{AB} la distancia entre los iones reactivos A y B. Los valores límite de la Ecuación (3.59) son interesantes. Cuando la energía electrostática $Q_A \cdot Q_B \cdot N_A (4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot d_{AB})^{-1}$ es pequeña en comparación a la energía térmica, RT , entonces dicha expresión se reduce al caso de esferas no interaccionantes colisionando

$$k = 4 \cdot \pi \cdot d_{AB} \cdot D \cdot N_A \quad (3.60)$$

en donde la reacción bimolecular ocurre a cada colisión y está controlada por la difusión y el número de encuentros, definiendo la máxima velocidad que se puede conseguir en un medio fluido.

Cuando, por el contrario, la energía electrostática es mayor y negativa (iones de carga opuesta) en comparación a la energía térmica entonces la Ecuación (3.59) se transforma en

$$k = \frac{Q_A \cdot Q_B \cdot N_A^2 \cdot D}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot R \cdot T} = \frac{\Lambda_M}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon} \quad (3.61)$$

con Λ_M siendo la conductancia molar del electrolito que forman en conjunto la suma de iones A y B. La Ecuación (3.61) generalmente se usa para estimar la máxima velocidad de reacción entre dos iones de cargas opuestas aunque se ha observado que predice valores por debajo de los encontrados experimentalmente.

Si la energía electrostática es grande pero positiva (iones con cargas de igual signo) entonces se predicen valores de constante de velocidad pequeños, hasta un tercio del valor que presentarían esferas neutras en el mismo solvente con los mismos d_{AB} y D . Para iones altamente cargados o solventes de baja constante dieléctrica, la ralentización debida a la repulsiones electrostáticas puede ser aún mayor.

De las constantes de velocidad observadas en reacciones entre iones en agua controladas por la difusión, se observa una transferencia muy rápida del protón. Esto ha sugerido una vez se ha formado un par iónico entre el ion hidronio y el anión de un ácido débil, entonces el protón se mueve rápidamente hacia su sitio final de enlace tal y como se observa en la Figura 24 (a).

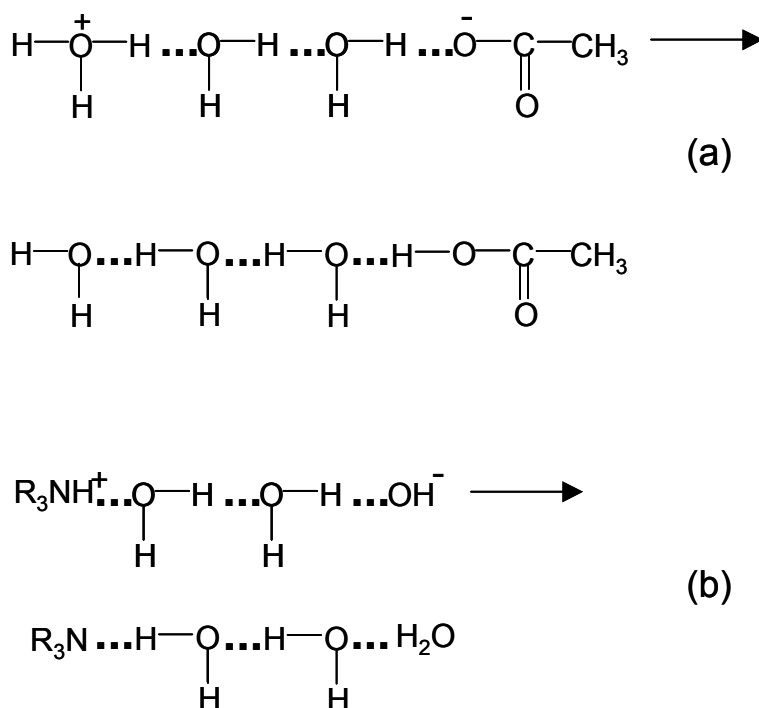


Figura 24. Transferencia de protones e iones hidroxilo a través de las redes de puentes de hidrógeno (líneas punteadas) formadas en torno de (a) anión de ácido débil; (b) catión de base débil (Moore y Pearson, 1981).

Incluso en el caso de que una o dos moléculas de agua llegasen a intervenir, los protones saltan a través de mecanismos en cadena por la red de puentes de hidrógeno. Con el ión hidroxilo ocurre un comportamiento similar como se muestra en la Figura 24 (b). Para que la transferencia de cargas se lleve a cabo de manera muy rápida se requiere de un rearrreglo de electrones primario con desplazamientos menores de protones únicamente. Los rearrreglos de densidad de carga entre un par en contacto y sus iones pueden alterar este proceso controlado por difusión.

Algunas de las reacciones entre iones tienen mecanismos bastante complejos, sobre todo cuando se tiene que formar previamente un par iónico en contacto. Un ejemplo extremo es la reacción en agua del cianato de amonio para formar urea



Sugiriendo un simple encuentro de los dos iones entonces la ley de velocidad es de segundo orden

$$\text{velocidad} = k \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CNO}^-] \quad (3.63)$$

Sin embargo, existe un equilibrio entre los iones y los productos moleculares

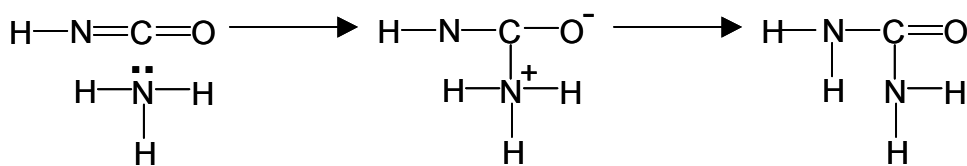


Figura 25. Mecanismo propuesto para la reacción de formación de urea a partir de cianato de amonio en agua (Frost y Pearson, 1961).



de forma que la ley de velocidad también puede ser interpretada como

$$\text{velocidad} = k' \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{HCNO}] = \left(\frac{k' \cdot K_w}{K_a \cdot K_b} \right) \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CNO}^-] \quad (3.65)$$

en donde $K_w \cdot K_a^{-1} \cdot K_b^{-1}$ es la constante de equilibrio para la Ecuación (3.64). Muchas investigaciones (Frost y Pearson, 1961) se realizaron para tratar de decidir cuál expresión química era la correcta de entre (3.62) y (3.64), incluyendo la utilización de la teoría electrostática para probar que los reactivos eran las especies iónicas. En este último caso, al realizar el gráfico de $\ln k$ enfrente de ε^{-1} se debería obtener un comportamiento lineal con pendiente positiva.

Las pruebas realizadas reflejaron que no se puede distinguir entre reactivos iónicos y reactivos neutros que están en rápido equilibrio entre ellos. Los resultados de los experimentos cinéticos dan sólo la composición del complejo activado y no pueden dar detalles acerca de su estructura. Desde el punto de vista cinético, puede que no importe si el complejo activado se forma a partir de NH_4^+ y CNO^- o a partir de NH_3 y HCNO , ya que en ambos casos el efecto del cambio de constante dieléctrica es el mismo. Desde la perspectiva del mecanismo, se dedujo que la reacción era entre moléculas neutras, es decir, un ataque nucleofílico del amoniaco sobre el grupo carbonilo, como se muestra en la Figura 25.

La solvatación selectiva y una constante dieléctrica microscópica alrededor de las partículas de reactivo, diferente de la constante dieléctrica en el medio, causará una desviación entre la observación experimental y la teoría de los tratamientos expuestos en los párrafos anteriores.

6.3.4 Reacciones entre iones y moléculas neutras

A diferencia de las reacciones en que se forman o destruyen iones, en donde se presentan factores de frecuencia anormales debido a la fuerte solvatación, para las reacciones en donde se conserva el número de cargas entre reactivos y productos se deben esperar valores de pZ más normales. Incluso en las reacciones entre un ion y una molécula neutra donde se generan cargas, los factores de frecuencia son bajos debido a la fuerte solvatación de las cargas creadas.

En otros pocos casos también se encuentran valores bajos del factor de frecuencia a pesar, incluso, de que no haya incremento del número de iones. Este hecho se debe al mecanismo que pueda seguir la reacción como puede ser el caso del completo enlace entre un reactivo nucleofílico a un sustrato antes de que se expulse al grupo saliente de dicho sustrato. Esto sucede en la hidrólisis de los esteres en donde primero se forma un intermediario tetraédrico formado por el ester en coordinación con cuatro moléculas de agua. La pérdida de entropía traslacional potencia el factor electrostático favorable.

Debido a que muchas moléculas son polares, puede haber efectos electrostáticos entre los iones y las moléculas neutras. La interacción puede conducir a valores mayores de la constante de equilibrio para la formación de un complejo por encuentro que cuando se da el caso en que la energía potencial entre moléculas (U) es cero. Para valores grandes de la distancia desde el centro del ion hasta el centro del dipolo, r , esta energía potencial está dada por

$$U = -\frac{|Z \cdot e| \cdot \mu_p \cdot \cos \Xi}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot r^2} \quad (3.66)$$

donde $Z \cdot e$ es la carga del ion, μ_p es el momento dipolar y Ξ es el ángulo de acercamiento del ion a la línea del dipolo (Ξ es cero cuando el ion se acerca al extremo de carga opuesta del dipolo y 180° cuando se aproxima al extremo del dipolo con la misma carga). Esta energía es pequeña comparada con la que se produce entre dos iones. Además, es de esperarse que la solvatación total de un ion y de una molécula neutra no será mucho mayor que la solvatación del complejo activado formado mediante su unión. El complejo activado tendrá, desde luego, la misma carga que el ion.

El efecto del solvente sobre la velocidad de reacción entre un ion y una molécula neutra puede ser estimado a partir de la Ecuación (3.66). Debido a que la atracción será algo mayor, suponiendo que el dipolo está correctamente orientado, la velocidad de la reacción aumentará en un medio con baja constante dieléctrica. Este efecto del solvente se explica a través de la ecuación de Born para la carga de un ion en un medio dieléctrico continuo. Debido a la diferencia que existe entre el radio del ion reactivo, r , y el del complejo activado, r^\ddagger , hay una diferencia en energía libre que se añade a la energía libre de activación

$$\Delta G_{elec}^\ddagger = \frac{N_A \cdot Z^2 \cdot e^2}{8 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot R \cdot T} \cdot \left(\frac{1}{r^\ddagger} - \frac{1}{r} \right) \quad (3.67)$$

Conforme a ello, la expresión para la constante de velocidad puede escribirse como

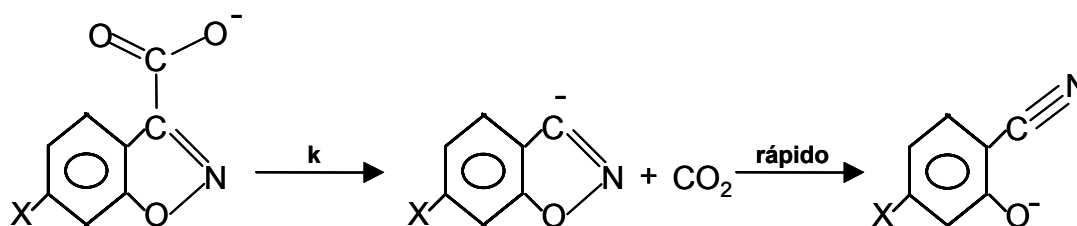


Figura 26. Descarboxilación del anión bencisoxazol-3-carboxilato (Kemp y Paul, 1970).

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{N_A \cdot Z^2 \cdot e^2}{8 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot R \cdot T} \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^\#} \right) \quad (3.68)$$

en donde k_0 es la constante de velocidad en un medio con un valor infinito de constante dieléctrica. Como $r^\#$ es mayor que r , la velocidad de nuevo será algo mayor en un medio de menor constante dieléctrica. Sin embargo, se ha visto que la Ecuación (3.64) no da aproximaciones cuantitativas satisfactorias.

Los efectos específicos del solvente y la distribución de carga en iones no esféricos tienen consecuencias mayores que los debidos a la constante dieléctrica. Estos efectos se observan en la descomposición unimolecular del anión bencisoxazol-3-carboxilato sustituido (Kemp y Paul, 1970) la cual se muestra en la Figura 26. Se puede observar que la descarboxilación produce un anión más pequeño de modo que se puede esperar que los solventes polares produzcan un aumento sustancial en la velocidad de esta reacción. Pero, en realidad, se observó que la reacción fue más lenta en agua y en metanol, se aceleraba en presencia de benceno y alcanzaba valores máximos en solventes polares pero apróticos. Esto se explica notando que el ion reactivo tiene la carga negativa altamente localizada en los átomos de oxígeno del grupo carboxilato. Los puentes de hidrógeno estabilizan esta estructura, provocando una disminución en la velocidad de reacción. El producto inmediato es un anión con la carga bastante deslocalizada, siendo esta estructura más estable en solventes polares pero que no formen puentes de hidrógeno. La reacción en benceno está fuertemente influenciada por el emparejamiento iónico con el catión, lo cual estabiliza la carga localizada. Las reacciones exotérmicas entre un ion y un dipolo se llevan a cabo más rápido en fase vapor que en presencia de un solvente. Incluso la escala de reactividad nucleofílica que presentan los aniones en fase vapor se invierte en presencia de un solvente polar y prótico. Las reacciones en fase vapor ocurren a través de una colisión entre el ion y la molécula que no es fortuita sino controlada por las grandes fuerzas que existen entre un ion y un dipolo, así como las existentes entre un ion y un dipolo inducido. Debido a esto, el complejo activado que se forma presenta una energía de enlaces elevada. Al ser difícil desactivar las colisiones, la disminución de energía potencial debe ser balanceada por incrementos en las energías traslacional, rotacional y vibracional. Esta energía interna puede

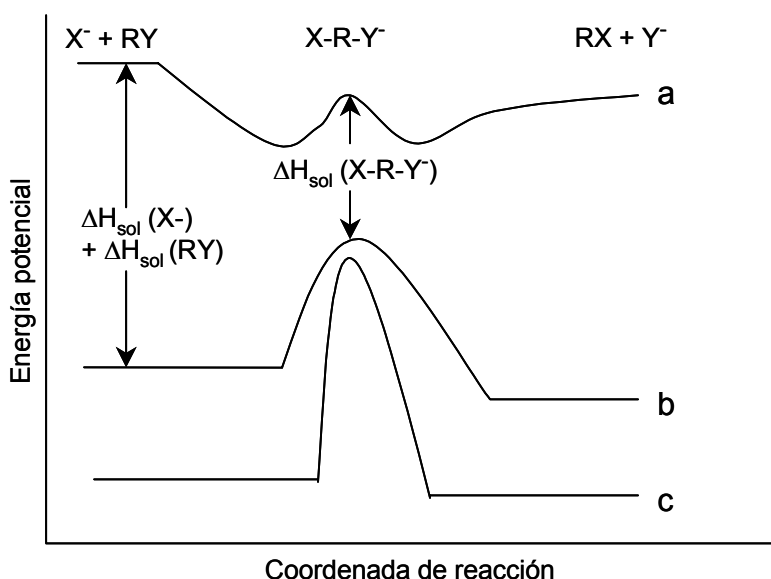


Figura 27. Diagrama representativo de la coordenada de reacción para una reacción S_N2 realizada en (a) fase vapor, en (b) presencia de solvente aprótico y en (c) solvente prótico (Olmstead y Brauman, 1977).

entonces ser utilizada para remontar cualquier barrera modesta de energía potencial que deba superar la reacción.

En la Figura 27 se observa un esquema del perfil de energía enfrente de la coordenada de reacción para una reacción S_N2 típica. Se muestra la influencia de solventes tanto apróticos como próticos con la suposición de que los grupos entrantes y salientes del complejo activado son iones con carga localizada. Este diagrama sugiere que las energías de activación para muchas reacciones en solución son debidas por entero a efectos de solvente.

Se puede suponer entonces, que para muchas reacciones que tienen iones involucrados, la energía de activación puede deberse por completo a la energía requerida para desolvatar parcialmente el ion reactivo, liberándolo para que pueda interactuar con el sustrato dipolar. Se ha reportado que las energías de activación para muchas reacciones simples con aniones son, en promedio, una cuarta parte de la energía de solvatación.

Mientras que la desolvatación de los reactivos puede jugar algún papel en la determinación de las energías de activación en solución, muchos otros factores pueden estar involucrados. Incluso en la fase vapor existen muchas barreras de energía intrínseca para la mayoría de las reacciones químicas, las cuales están determinadas por la interacción de los reactivos cuando estos son traídos juntos para formar el complejo activado. Así mismo, la cantidad de reorganización del solvente necesaria para que se efectúe la reacción no es una constante, sino que depende de cada reacción en particular.

6.3.5 Influencia de la fuerza iónica

Las discusiones precedentes se han basado en la suposición de que las propiedades de la solución son las mismas de una solución a dilución infinita, esto es, que la presencia de iones y de otras moléculas de soluto no afectan las propiedades de los reactivos o del complejo activado. En la práctica real, las soluciones presentan una desviación de la idealidad a concentraciones moderadas. Si se tiene la presencia de iones, la desviación llega a ser aparente incluso a bajas concentraciones. El efecto sobre la constante de rapidez está dictado por la teoría del estado de transición como

$$k = k_0 \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^\#} \quad (3.69)$$

donde k_0 es la constante de velocidad a dilución infinita en un solvente dado y se obtiene midiendo k a una serie de concentraciones finitas de reactivos y extrapolando los resultados a dilución infinita.

La aplicación más importante de la Ecuación (3.69) ocurre cuando uno o más de los reactivos son iones. De acuerdo con la teoría de Debye-Hückel, la relación entre el coeficiente de actividad de un ion y la fuerza iónica para soluciones diluidas (menos de 0.01 M) está dada por

$$-\ln \gamma_i = \frac{Z_i^2 \cdot \alpha \cdot \sqrt{I}}{1 + \beta \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} \quad (3.70)$$

donde I es la fuerza iónica, a_i es la aproximación más cercana que tiene otro ion al ion i -ésimo; α y β son constantes para un solvente dado. La fuerza iónica está definida como

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_j n_j \cdot Z_j^2 \quad (3.71)$$

donde n_j es el número densidad de cada ion presente, pudiendo expresarse como las concentraciones molares de los mismos., en cuyo caso se tiene que dividir por la densidad del solvente.

Sustituyendo la Ecuación (3.70) en (3.69) queda la expresión para la constante de velocidad como

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{2 \cdot Z_A \cdot Z_B \cdot \alpha \cdot \sqrt{I}}{1 + \beta \cdot a \cdot \sqrt{I}} \cong \ln k_0 + 2 \cdot Z_A \cdot Z_B \cdot \alpha \cdot \sqrt{I} \quad (3.72)$$

en donde se han considerado que a es la distancia de la aproximación más cercana; que $1 \gg \beta \cdot a$ en una solución diluida; y $Z_M = Z_A + Z_B$.

La constante α definida como

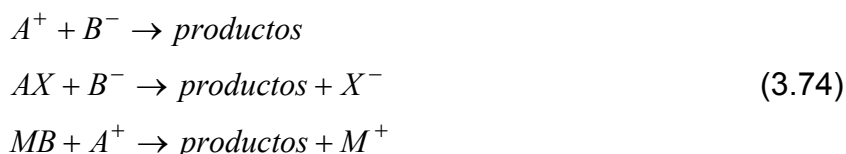
$$\alpha = \frac{e^2}{\varepsilon \cdot k_B \cdot T} \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot N_A}{1000 \cdot \varepsilon \cdot k_B \cdot T} \right) \quad (3.73)$$

con k_B la constante de Boltzmann y e la carga del electrón

Una expresión similar a la Ecuación (3.72) puede ser derivada partiendo de la teoría de las colisiones. En ella se considera que el efecto de perturbación de la atmósfera iónica sobre los valores calculados de la energía libre electrostática necesaria para traer juntos a dos reactivos con carga. De esta forma, las colisiones entre iones de carga opuesta son reducidas y las colisiones entre iones de carga similar son aumentadas por la presencia de diferentes atmósferas, las cuales tienden a reducir la atracción electrostática en el primer caso y la repulsión en el segundo.

La Ecuación (3.72) predice una relación lineal si se grafica al $\ln k$ frente a la raíz cuadrada de la fuerza iónica, siendo la pendiente proporcional al producto $Z_A \cdot Z_B$. Esto se cumple para soluciones por debajo de 0.01 molal para electrolitos 1-1, pero no tiene justificación teórica su utilización para iones de carga mayor aunque estén presentes en bajas concentraciones. Adicionalmente, incluso a concentraciones muy bajas hay evidencia de que puede formarse un complejo entre el ion reactivo y un ion añadido de signo contrario, lo cual hace a esta ecuación inválida.

Ha habido importantes mejoras en la teoría de soluciones de electrolitos mediante ecuaciones para calcular el coeficiente de actividad de los iones, no obstante que estas expresiones aún se basan en el principio de que la fuerza iónica determina esos coeficientes de actividad. La actividad, en el sentido cinético, está determinada principalmente por los iones de cargas opuestas en solución. Si hay una reacción entre los iones A^+ y B^- en la presencia de un electrolito "inerte", MX , se deben considerar al menos tres reacciones independientes



Esto significa que hay dos constantes de equilibrio adicionales para la formación de AX y MB .

En una solución acuosa se puede eliminar esta complejidad trabajando con soluciones suficientemente diluidas. En soluciones no acuosas con baja constante dieléctrica, es casi imposible evitar el problema de los pares iónicos en contacto, excepto para el caso de iones muy grandes libres de grupos expuestos que sean químicamente activos. El $LiCl$ en solución con acetona está extensivamente asociado y es considerablemente menos reactivo que el ion cloruro libre. Una sal cuaternaria de amonio estará mucho más disociada.

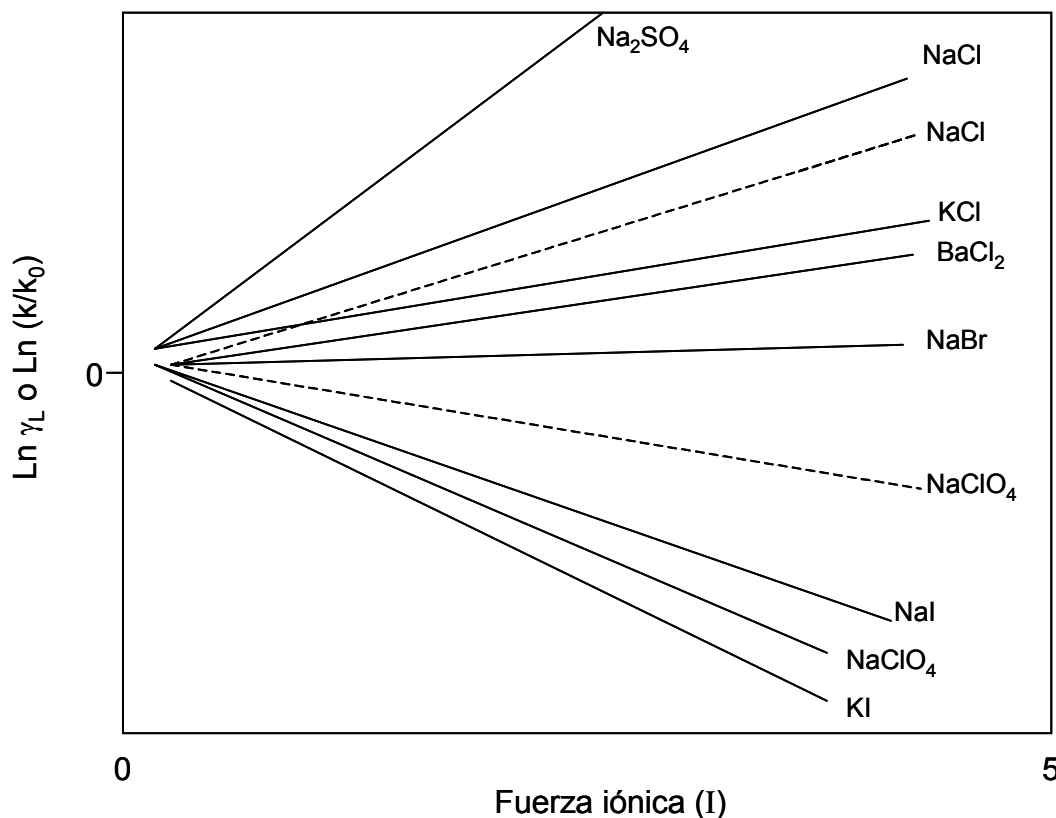


Figura 28. Gráfico de — logaritmo del coeficiente de actividad y ---- de la velocidad relativa de hidrólisis de γ -butirolactona en diferentes soluciones acuosas con sal (Moore y Pearson, 1981).

En la Figura 28 se muestran algunos resultados representativos para una reacción entre una molécula neutra y un ion. La reacción es la hidrólisis catalizada por ácido de γ -butirolactona para formar el ácido γ -hidroxibutírico. La velocidad es proporcional a la concentración de protones y de lactona. En el gráfico se muestra la evolución de $\ln(k \cdot k_0^{-1})$ frente de la fuerza iónica de soluciones de diversas sales. Se puede observar que el efecto de añadir sales tiene efectos opuestos. Para una mejor comparación se ha graficado también el coeficiente de actividad de la lactona contra la fuerza iónica de diversas sales. Se pueden observar efectos de sales opuestos para el cloruro y el perclorato de sodio sobre la constante de velocidad y están relacionados con los efectos opuestos de estas sales sobre el coeficiente de actividad de la lactona.

6.3.6 Efectos por adición de sales

El efecto principal por añadir sales es influenciado por la constante dieléctrica del solvente de forma secundaria debido a la modificación de los coeficientes de actividad de las partículas que participan en la reacción. Hay dos tipos de efectos por la presencia de sales en el medio de reacción:

1. La alteración, por la presencia de la sal, de la actividad del reactivo, sea ión o molécula neutra, con o sin momento dipolar.

2. La concentración efectiva de un ion, que participa como reactivo, que proviene de un electrolito débil es disminuida por la reducción en la ionización de dicho electrolito debida a la presencia de la sal.

Este último efecto es ilustrado por el descenso de efecto catalítico en la inversión de sacarosa mediante la reacción con ácido acético y en presencia de acetatos de metal alcalino (Amis y Hinton, 1973). La actividad de los protones que participan como reactivos se incrementa por la sal añadida, pero este aumento de actividad es opacado por el descenso de la concentración de protones provocada por la represión de la ionización del ácido acético por el ion acetato que tiene en común con la sal añadida. De tal suerte, depende en qué concentraciones relativas estén presentes el ácido y la sal, la constante de velocidad de inversión puede caer hasta la mitad del valor en ausencia del aditivo.

En los diferentes tratamientos que se han propuesto para predecir la alteración de los coeficientes de actividad debida a la presencia de sales, se ha visto que no importa si la velocidad de reacción se calcula a partir de la concentración de las especies reactivas o a partir del número de colisiones con la orientación y energía necesarias multiplicado por un término que toma en cuenta la duración de una colisión. La reacción se efectuará por colisión cuando la partícula de reactivo llegue a estar suficientemente deformada y correctamente orientada para obtener la energía necesaria antes de la colisión. Por otra parte, una formación preliminar del complejo ocurrirá si la colisión ocurre antes que cualquiera de los otros pasos haya tomado lugar.

El comportamiento anómalo también se explica por la asociación que se da entre iones de cargas opuestas para formar pares en contacto o complejos iónicos. La formación de estos pares en contacto debe tomarse en cuenta para recalcularse la fuerza iónica del medio de reacción. La etapa determinante de velocidad puede cambiar a aquella en donde los pares iónicos ejerzan una notable influencia. Estos efectos pueden alterar tanto el tipo de carga del complejo activado, como el tipo iónico de la reacción y la corrección por coeficientes de fugacidad de la ecuación de velocidad. También puede verse alterada la reactividad del sistema de una manera más drástica al cambiarse la energía potencial del complejo activado para descomponerse hacia los productos debido a que su composición y estabilidad han sido alteradas.

Las determinaciones experimentales de la energía de activación de una reacción pueden utilizarse para detectar efectos no electrostáticos sobre la reacción provocados por la adición a la mezcla de reacción de diferentes sales en diversos rangos de concentraciones, con el objeto de variar la fuerza iónica (Indelli y Amis, 1960). En la Figura 29 se observa un gráfico de la energía aparente de activación medida para la reacción entre iones yoduro y persulfato en presencia de diferentes sales a varias concentraciones. Es notorio que ΔE_{ap} aumenta con el primer pequeño incremento de concentración de cualquiera de las sales añadidas, pero a altas concentraciones de sal, ΔE_{ap} muestra un descenso notable en el caso de los cloruros de magnesio, sodio y potasio; exhibiéndose con esta última sal el grado de descenso más marcado.

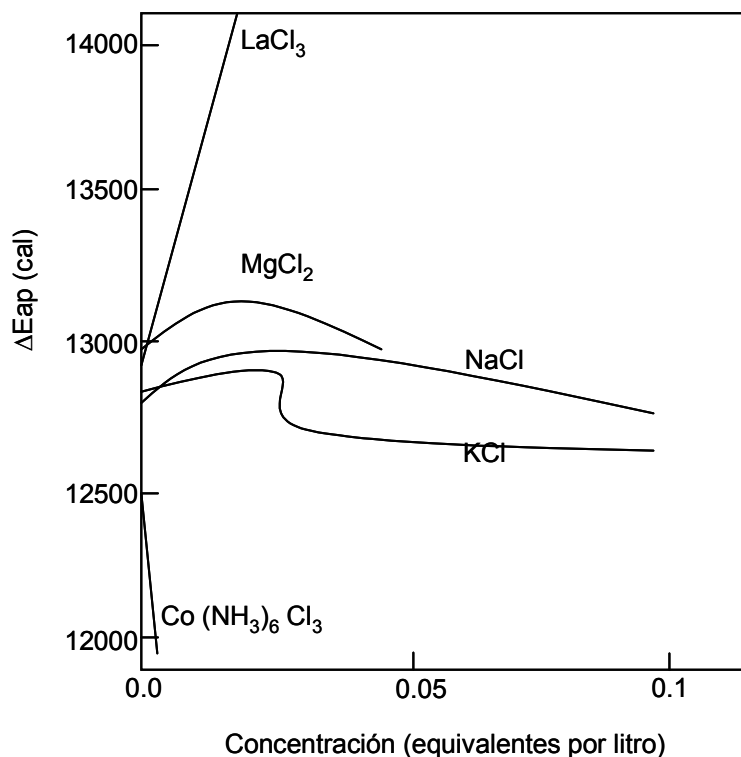


Figura 29. Gráfico de energía de activación experimental frente de la concentración de equivalentes para la reacción entre iones yoduro y persulfato en la presencia de diferentes sales. (Indelli y Amis, 1960).

Este descenso en la energía de activación ha sido atribuido a la polarización que ejerce el catión sobre los electrones del anión cuando se forman pares iónicos en contacto o cuando el catión llega a estar lo suficientemente cerca del complejo activado. Si un ión con carga de signo opuesto se aproxima lo bastante cerca al ion reactivo o al complejo, se hacen presentes tanto los efectos de polarización como los efectos electrostáticos.

Para que se de la reacción entre los iones del caso estudiado debe haber la transferencia de un electrón del ión yoduro al ión persulfato. Sin embargo, el ion persulfato libre será un receptor de electrones más pobre en comparación con el par iónico de contacto que se forma entre el ion persulfato y el catión metálico proveniente de la sal. La forma del ion persulfato, $S_2O_8^{2-}$, es tal que la atracción que sus cargas negativas ejercen sobre un catión se da con igual intensidad como se muestra en la Figura 30. Los cationes de radio pequeño pueden inducir una mayor carga negativa hacia el centro del ion persulfato que los cationes de mayor radio. En una solución es difícil determinar sin ambigüedades el radio iónico (Stern y Amis, 1959) y es aquí donde el solvente debe ser considerado, a pesar de que en muchas determinaciones de solvatación sólo se encuentra el número relativo de solvatación del ion y no el valor absoluto. Se sabe que el ion sodio tiene un número de solvatación mayor que el ion potasio en soluciones acuosas a la misma concentración y temperatura. Por tanto, el ion sodio será más voluminoso que el

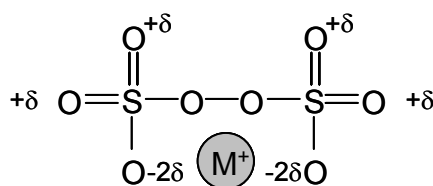


Figura 30. Esquema de inducción de carga al centro de masa provocado por la presencia de un catión metálico sobre el ion persulfato.

ion potasio pese a que cuando no están solvatados, el potasio es mayor. En el modelo propuesto el ion potasio hidratado causaría mayor polarización del ion persulfato de lo que podrá hacerlo el ion sodio.

6.3.7 Resumen

La velocidad de reacción será incrementada si la presión aumenta cuando el volumen del complejo activado sea menor que la suma de los volúmenes de los reactivos, mientras que la velocidad de reacción disminuirá con un incremento de la presión si el volumen del complejo activado es mayor que la suma de los volúmenes de las especies reactivas. Para una disminución en la presión, el efecto opuesto sucederá para ambos casos. Las variaciones serán más dramáticas para regiones del fluido que actúa como medio de reacción, en donde el coeficiente de compresibilidad isotérmica sea mayor.

La presencia de un punto de inflexión en la curva que representa el comportamiento de la constante de velocidad frente de la presión puede indicar un cambio de mecanismo, pasando de procesos unimoleculares a bimoleculares o viceversa.

Para reacciones donde se encuentran involucrados solventes polares (próticos y/o apróticos), así como iones y/o dipolos de fuerza media, los efectos electrostáticos y de polaridad sobre la cinética y mecanismo de reacción son más pronunciados que los cambios estructurales provocados por variaciones en la presión.

Para tratar de entender los efectos electrostáticos sobre la constante de velocidad, se han postulado diversas teorías que intentan predecir el alejamiento del comportamiento de solución ideal, a través del cálculo de los coeficientes de actividad de las especies involucradas. Dichos coeficientes han sido relacionados con el parámetro de solubilidad, la constante dieléctrica del medio de reacción y la fuerza iónica para tomar en cuenta la creación y desaparición de cargas eléctricas. Sin embargo, deben tenerse en consideración las restricciones para las que aplica cada modelo así como las causas que pueden provocar desviaciones respecto de la teoría. Entre ellas se cuentan la formación de pares iónicos de contacto, la solvatación de los reactivos y fenómenos selectivos asociados, la solvólisis, así como la alteración de la constante dieléctrica en las intermediaciones de las especies reactivas.

La presencia de sales en el medio de reacción altera las constantes de disociación de las especies así como la estructura y propiedades electrostáticas del solvente.

7 ADICIÓN DE SALES EN AGUA SUPERCRÍTICA

Al realizarse estudios sobre la reacción éteres diarílicos en agua supercrítica (Townsend *et al.*, 1988) se observó que en el límite de densidad tipo vapor de agua ocurrían preferentemente reacciones homolíticas (por radicales libres); mientras que al pasar a la región de densidad tipo líquido las reacciones heterolíticas (iónicas). Al realizar pruebas a concentración constante de guayacol (*o*-metoxifenol) en agua supercrítica a 383 °C y 30 minutos de reacción (Huppert *et al.*, 1989), se observó un comportamiento aceptablemente lineal para el gráfico de análisis tipo Kirkwood (Ec. 3.55). Esto hizo sospechar la presencia de un estado de transición iónico. Para eliminar el efecto de la presión, se añadieron sales para alterar las propiedades del solvente manteniendo una densidad del agua de 0.5 g cm⁻³ constante. La constante de velocidad de hidrólisis aumentó con la cantidad de cloruro sódico añadido confirmando la polaridad de un estado de transición generado mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica en el carbón saturado.

El efecto de la concentración de sal sobre la hidrólisis del dibencil éter y de la bencil fenil amina se estudió en agua supercrítica (Torry *et al.*, 1992) a 385 °C, con cargas de cloruro de sodio de hasta 6 M y densidades reducidas de agua de 0.5 y 2.0. Se observó, para la ρ_r menor, un aumento de la constante de velocidad de hidrólisis con las cargas iniciales (hasta 0.5 M) de sal alcanzando un valor máximo; la velocidad disminuyó al continuar añadiendo sal. Para el valor de ρ_r mayor no hubo variación de la constante de velocidad de hidrólisis prácticamente. El resultado se explicó como un incremento inicial de la polaridad del medio con las primeras cargas de sal. Este efecto se vio contrarrestado al continuar aumentando la concentración de sal, por la disminución del agua disponible para la reacción debido al aumento de iones solvatados y a la formación de dos fases en equilibrio.

La velocidad de hidrólisis de difenil éter en agua supercrítica a 430 °C y una densidad de agua de 0.46 g cm⁻³ sufrió un descenso pronunciado al realizarse en presencia de 0.74% en peso de NaCl (Penninger *et al.*, 2000). Sin embargo, al continuar añadiendo sal, la velocidad de hidrólisis volvió a aumentar hasta llegar ser el doble del valor sin aditivo, para una concentración de NaCl de 3.1% en peso. La solución del difenil éter era lo suficientemente diluida pues la relación molar agua respecto al compuesto orgánico fue 576 : 1. Estos resultados se explicaron en base a la diferenciación de mecanismos para una región de baja concentración de la sal y otro para una zona de alta concentración. En el primer caso, el exceso de iones Cl⁻, provenientes de la disociación de la sal, capturan los protones generados por la autodisociación del agua interfiriendo en la protonación del oxígeno de la funcionalidad éter. Este paso es crítico en la química de la hidrólisis del difenil éter (Penninger *et al.*, 1999). Para la zona de alta concentración se invoca el comportamiento ácido-base de Lewis que presentan los iones generados por la sal. Mediante esta funcionalidad ambos iones transfieren carga eléctrica al conglomerado de moléculas de agua que los rodea. De esta forma, se generarían iones H⁺ y OH⁻ en las capas externas de hidratación de esos conglomerados formándose la especie activa necesaria para la hidrólisis del difenil éter. Siguiendo la

teoría ácido base de Lewis se corroboró que la velocidad de hidrólisis fue proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de sal en el medio de reacción.

Para dilucidar el mecanismo de reacción de hidrólisis del cloruro de metileno en agua en torno al punto crítico (Oshima *et al.*, 2001) se añadieron tres diferentes concentraciones de sal de hasta 0.12 M a 360 °C y 24.1 MPa. Este diseño experimental se hizo pensando en tener suficiente solubilidad de la sal. La velocidad de reacción aumentó hasta un 25% para 0.1 M de sal añadida. Sin embargo, la predicción teórica resultante de la relación entre constante de rapidez y fuerza iónica del medio, fue que tendría que haber habido un efecto diez veces mayor al observado experimentalmente. El hecho de que la reacción quizá no procedía a través de especies iónicas no contradecía la posibilidad de un mecanismo S_N2 ya que el aumento de constante de velocidad.

Otros trabajos sólo han observado el efecto en general que provoca la presencia de sales sobre una reacción sin entrar en explicaciones detalladas del fenómeno observado. La presencia de NaCl en la descomposición del 2-cloro fenol en agua supercrítica (440 °C y 26 MPa) tuvo muy poca influencia sobre la conversión, a diferencia de las bases añadidas que tuvieron un efecto mucho más significativo (Lee *et al.*, 2001). La adición de carbonato de potasio para el tratamiento hidrotérmico de biomasa y desechos orgánicos a 600 °C y 250 bar provoca la completa gasificación de los sustratos generándose un gas rico en hidrógeno y dióxido de carbono (Schmieder *et al.*, 2000). Se ha propuesto también la utilización de NaCl en oxidaciones hidrotérmicas de fenol para mejorar el proceso de separación de sólidos del efluente del reactor (Cocero *et al.*, 2001).

7.1 SOLUCIONES ACUOSAS DE NaCl SUPERCRÍTICAS

Debido a la gran importancia que tiene entender primero el comportamiento del cloruro sódico en agua alrededor del punto crítico, antes de utilizar esta sal en estudios cinéticos y de mecanismos en este entorno, se dedica un apartado al estudio de las soluciones acuosas de NaCl subcríticas y supercríticas.

7.1.1 Estructura

Las moléculas de agua pueden ser vistas como dipolos con carga negativa en el oxígeno y carga positiva en los dos hidrógenos. Además, y debido a la disociación, existen protones y iones hidroxilo libres. Mediante atracciones electrostáticas entre todas las especies se da la formación de puentes de hidrógeno y colapsos en la estructura debida a la mayor concentración de dipolos en torno a los iones. Al añadir una sal, en este caso el par iónico NaCl, esta se disocia y aporta aniones y cationes en el medio. Estos generan más colapsos locales por la formación de conglomerados de agua en torno a un ion central.

La agregación de moléculas de agua también ocurre en la región supercrítica dando evidencia de ello los valores fuertemente negativos de las reacciones de disociación iónica, los valores negativos de los volúmenes molares parciales de iones disueltos en agua supercrítica y los valores enormes de exceso de hidratación (Quint y Wood, 1985). Mediante cálculos de dinámica molecular se ha mostrado que el catión Na^+ es un soluto fuertemente atractivo a $T_r = 1$ y $\rho_r = 1.5$ (Cochran *et al.*, 1992). La

primera capa de solvatación contiene cuatro moléculas de agua en exceso y la región local contiene al menos 26 moléculas de agua en exceso, lo cual representa que la densidad del agua en la vecindad del catión es 20 veces mayor que la densidad en el volumen de fluido. En el caso del anión Cl^- este atrae cuatro moléculas de agua en exceso en la primera capa y veinte en la región local, por lo que la densidad de agua en esta primera capa de hidratación es 10 veces mayor respecto a la densidad del volumen de fluido. Al corregir por densidad el número de moléculas de agua en exceso en la primera capa de hidratación, se obtienen los mismos valores que hay en condiciones ambientales.

Al realizarse cálculos de funciones de correlación de pares para NaCl disuelto en agua supercrítica, entre 700 y 800 K y una densidad de agua de 0.1 g cm^{-3} , se observó (Cui y Harris, 1994) que la sal existe preferentemente como pares iónicos en contacto y sólo una fracción pequeña se disoció como iones libres. Tanto los pares iónicos como los iones estaban hidratados, resultando que la suma de los números de hidratación en exceso de los iones superaban al número de hidratación de los pares en contacto por 10.2 moles de agua. Los autores hicieron hincapié en el hecho de que sus resultados se correlacionaron satisfactoriamente con mediciones experimentales reportadas con anterioridad (Quist y Marshall, 1968). Los números de hidratación en exceso difieren ligeramente entre los iones Na^+ y Cl^- pero varían notoriamente con la temperatura y la densidad, aumentando más del doble al pasar de 1000 K y 0.3 g cm^{-3} a 700 K y 0.125 g cm^{-3} .

A partir de cálculos de funciones de distribución radiales de los enlaces iónicos $-\text{O}$ y $-\text{H}$ se observa una mayor interacción dipolo-ion para el Na^+ y las moléculas de agua de hidratación. Estas fuertes interacciones entre la carga eléctrica y los dipolos no sólo resultan en agregados estables de agua alrededor del ion sino que también provocan mayor polarización de los dipolos de agua en dichos agregados. El ejemplo de esta transferencia elemental de carga se da en el protón hidratado que se forma en agua supercrítica por auto disociación. La carga positiva no se localiza en el centro del agregado $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ sino que se encuentra en la capa de hidratación externa como un protón móvil (Wei *et al.*, 1991), tal y como se ilustra esquemáticamente en la Figura 31.

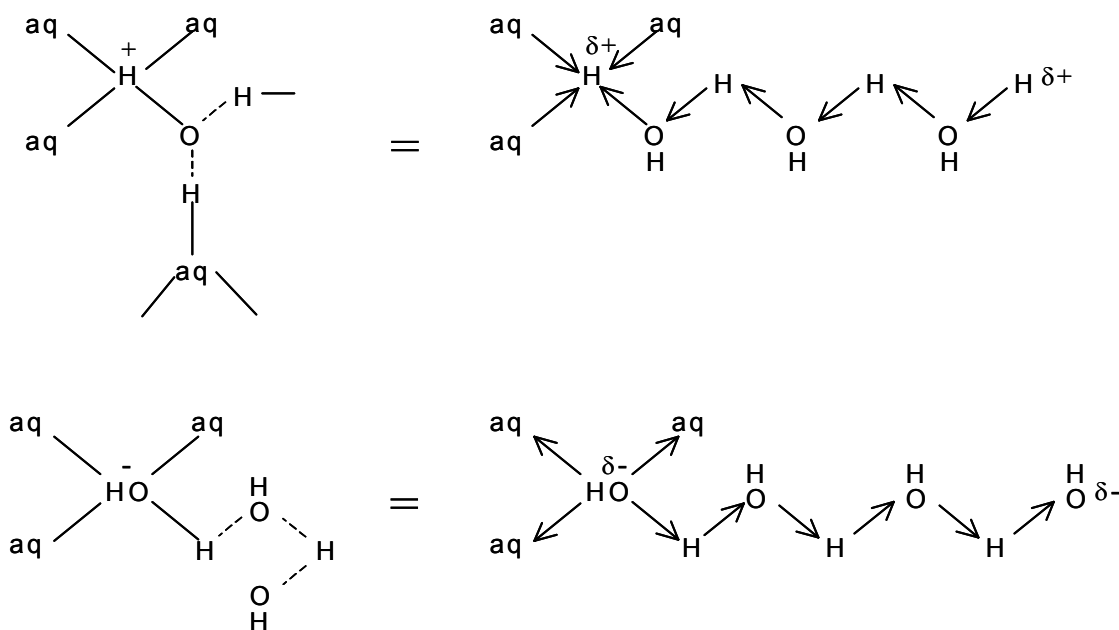


Figura 31. Esquema de formación de carga en la capa externa de moléculas de agua que rodean a un protón y aun ion hidroxilo. (Penninger *et al.*, 2000)

Esta transferencia de carga es común en las soluciones acuosas de ciertas sales, entre ellas las que contienen los cationes Fe^{3+} y Al^{3+} , lo cual les confiere la acidez que se observa en tales soluciones.

Estos aglomeramientos de moléculas de agua también ocurren alrededor de especies no iónicas pero cargadas. Se ha obtenido evidencia de la formación, en la región supercrítica, de capas de agua alrededor de moléculas orgánicas que contienen grupos nitrilos o aminos (Yang y Castleman, 1989) así como también para acetona y benzofenona (Bennett y Johnston, 1994). Las moléculas no cargadas, en cambio, repelen a las moléculas de agua, lo que se deduce a partir de los valores positivos de los volúmenes molares parciales de componentes en agua supercrítica tales como etileno, argón y xenón (Biggerstaff y Wood, 1988). De todas estas evidencias se ha concluido que el conglomeramiento de moléculas de agua alrededor de especies cargadas en un entorno acuoso es un fenómeno común para una amplia gama de condiciones (Penninger *et al.*, 2000).

La estructura molecular de una solución acuosa de cloruro sódico puede representarse como aglomerados de alta densidad de moléculas de agua alrededor de los iones centrales H^+ , OH^- , Na^+ y Cl^- ; estos iones con su capa de hidratación están dispersos en agua libre. Si la presión disminuye, estos agregados moleculares se vuelven menos estables y comienzan a deshacerse gradualmente. Los protones y los iones hidroxilo se ven liberados y se recombinan en moléculas de agua. Lo mismo ocurre con los iones centrales Na^+ y Cl^- los cuales se recombinan en conglomerados de pares iónicos de contacto que precipitan.

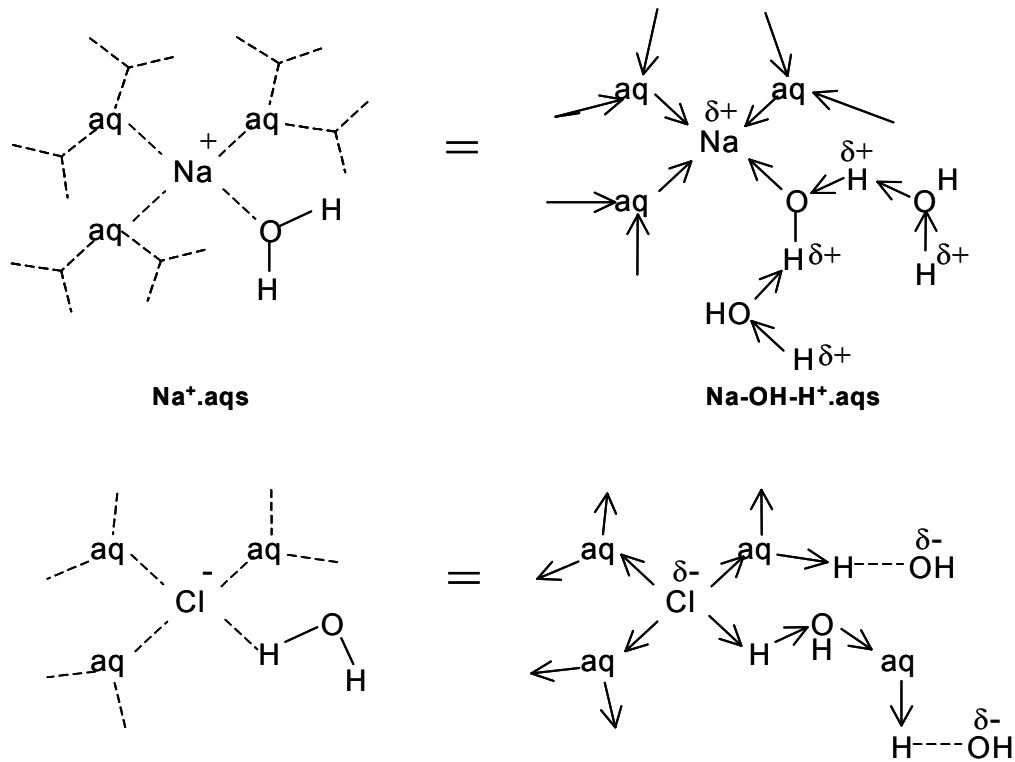


Figura 32. Esquema del efecto que el carácter de ácido de Lewis del Na^+ y de base de Lewis del Cl^- tienen como iones centrales sobre los conglomerados de moléculas de agua. (Penninger *et al.*, 2000)

Bajo este marco teórico se postuló que la hidrólisis de difenil éter en soluciones acuosas de NaCl en la región supercrítica (Penninger *et al.*, 2000) ocurría a través de interacciones de moléculas de difenil éter hidratadas y los conglomerados de agua alrededor de iones centrales.

Estas especies de alta densidad de agua se encontraban dispersas en agua libre sin asociar de baja densidad. El carácter iónico de la solución estaba localizado, por tanto, en los conglomerados de agua. El medio de dispersión, en cambio, era no iónico y neutral. La transferencia de carga dentro del conglomerado de moléculas en torno al Na^+ era lo suficientemente fuerte como para mantener la formación de protones en la capa externa de hidratación, en analogía con lo que ocurría en los conglomerados de agua en torno al protón (Fig. 31). Se propuso una transferencia de carga similar para el conglomerado de moléculas de agua en torno al Cl^- , con la formación de OH^- en la capa externa de hidratación de dichos conglomerados. Ambas transferencias se ilustran en la Figura 32. De esta forma, los iones Na^+ y Cl^- hidratados actúan como un ácido de Lewis y una base de Lewis respectivamente, proveyendo de iones H^+ y OH^- a las capas más externas de hidratación por transferencia a las moléculas adyacentes con receptores de protones e hidroxilos.

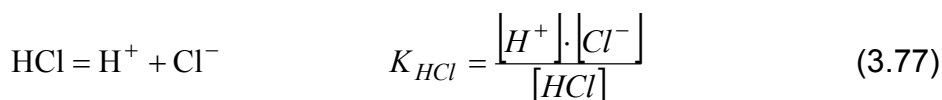
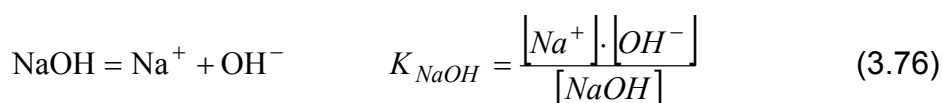
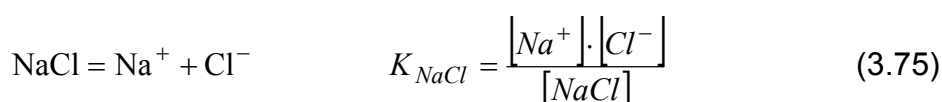
7.1.2 Constante de ionización de NaCl y especies asociadas

Con el propósito de calcular la fuerza iónica de diversas soluciones acuosas de cloruro de sodio en torno al punto crítico del agua, es necesario conocer la constante de disociación de dicha sal bajo esas condiciones. De esta forma, es posible estimar

cuantitativamente el efecto que puede tener este electrolito sobre las reacciones que se efectúan en agua a alta presión y temperatura.

Un trabajo (Quist y Marshall, 1968) que, por muchos años, ha sido la referencia para calcular la constante de disociación del cloruro sódico en agua bajo condiciones alrededor del punto crítico, estimó dicho parámetro a través de la medición de conductancia eléctrica de soluciones acuosas de cloruro de sodio para concentraciones de sal de entre 0.001 y 0.1 m, temperaturas de 0 a 800 °C y presiones de hasta 4000 bares. Se observó que el NaCl se comportaba como un electrolito cada vez más débil cuando la temperatura se incrementaba a partir de 400 °C y a densidad constante. Lo mismo ocurría cuando la densidad disminuía por debajo de 0.8 g cm⁻³ a temperatura constante.

Al disociarse el cloruro de sodio en agua se liberan cationes y aniones que guardan un equilibrio con el par de contacto NaCl (Ec. 3.75). Sin embargo, estos iones provenientes de la sal también entran en contacto con las especies iónicas de la auto disociación del agua. De esta forma, se establece un equilibrio adicional (Ec. 3.76) entre el catión Na⁺ y los iones hidroxilo del agua para formar el par iónico de contacto NaOH, el hidróxido de sodio. Los aniones Cl⁻ ejercen atracción sobre los protones apareciendo un tercer equilibrio (Ec. 3.77) entre estos iones y el par de contacto HCl, el cloruro de hidrógeno.



La constante de disociación del agua, Kw, bajo estas condiciones se calcula con la Ecuación (3.1)

Se debe recordar que la constante de disociación o de ionización de una sal está definida por el negativo del logaritmo base diez de la constante de equilibrio que se da entre el par de contacto y los iones.

Varios trabajos han sido publicados (Franck, 1961; Frantz y Marshall, 1984; Mesmer *et al.*, 1988; Ho y Palmer, 1996) donde se estudiaron las constantes de disociación de los diversos pares de contacto involucrados en soluciones acuosas de NaCl a altas presiones y temperaturas.

Recientemente se han reportado expresiones matemáticas para calcular los logaritmos de las constantes de equilibrio de cloruro de sodio, hidróxido de sodio y cloruro de hidrógeno (Lvov *et al.*, 2000). Estas expresiones se obtuvieron a través del ajuste paramétrico de las bases de datos publicadas con mediciones de K_{NaCl}, K_{NaOH}, y K_{HCl} para diferentes rangos de temperatura, densidad y presión. Dichas relaciones fueron validadas para el rango estimado de mayor confiabilidad

comprendido entre 25 °C y 400 °C así como para densidades de solución de entre 0.17 y 1 g cm⁻³. La validación se realizó a través de mediciones del pH de un flujo continuo de solución en una celda electroquímica para resolver el problema con los electrodos de referencia. Se utilizaron soluciones 0.01 m y 0.001 m de HCl en presencia de 0.1 m de NaCl.

$$\begin{aligned} \log K_{HCl} = & \rho(255.63 - 192.62 \cdot T^*) + \rho^2(-385.80 + 295.00 \cdot T^*) + \rho^3(162.46 - 135.20 \cdot T^*) \\ & + 42.16 \cdot [\exp(-31.202 \cdot \rho \cdot T^*) - 1] + 1.652 + 35.6 \cdot T^* - 0.221 \cdot \log T^* - 1.744 \end{aligned} \quad (3.78)$$

$$\begin{aligned} \log K_{NaCl} = & \rho(13.384 - 49.322 \cdot T^*) + \rho^2(-69.643 + 119.11 \cdot T^*) + \rho^3(19.292 - 61.348 \cdot T^*) \\ & + (-27.161 + 42.031 \cdot T^* - 50.123 \cdot \log T^*) \cdot [\exp(-19.814 \cdot \rho \cdot T^*) - 1] - 3.798 + 29.019 \cdot T^* \\ & + 0.5367 \cdot \log T^* + \log\left(83.144 \cdot \frac{\rho}{T^*}\right) \end{aligned} \quad (3.79)$$

$$\begin{aligned} \log K_{NaOH} = & \rho(148.07 - 106.94 \cdot T^*) + \rho^2(-149.28 + 96.13 \cdot T^*) + \rho^3(49.65 - 25.43 \cdot T^*) \\ & + 40.06 \cdot [\exp(-29.051 \cdot \rho \cdot T^*) - 1] - 4.817 + 34.700 \cdot T^* - 0.2351 \cdot \log T^* + \log\left(83.144 \cdot \frac{\rho}{T^*}\right) \end{aligned} \quad (3.80)$$

en donde K se expresa en mol kg⁻¹, ρ es la densidad del agua en g cm⁻³ y T* = 10³ T¹ (T en K).

7.1.3 Equilibrio de fases sistema agua – cloruro de sodio

Los intereses que dieron origen al estudio del sistema agua – cloruro sódico fueron de diversa índole. La posibilidad de generar electricidad en lechos y domos salinos subterráneos mediante procesos de fisión o fusión con agua a alta presión; la desmineralización del agua de mar a través de evaporaciones a alta presión y temperatura; el entendimiento de muchos procesos geológicos han requerido de valores de equilibrio para conocer la concentración de sal de vapor y líquido en equilibrio. Con esta motivación se realizó un trabajo muy completo (Sourirajan y Kennedy, 1962) el cual estudió el sistema H₂O – NaCl para presiones de hasta 1240 bar barriendo un intervalo de temperatura de entre 250 y 700 °C. En él se determinó la temperatura y presión de la curva de frontera vapor-sólido-líquido, así como las composiciones de los líquidos y vapores a presiones por arriba de la presión de fusión y por debajo de la presión crítica, para isotermas en el rango de entre 350 y 700 °C. A través de los datos recopilados se pudieron determinar la composición y presión críticas para diferentes isotermas.

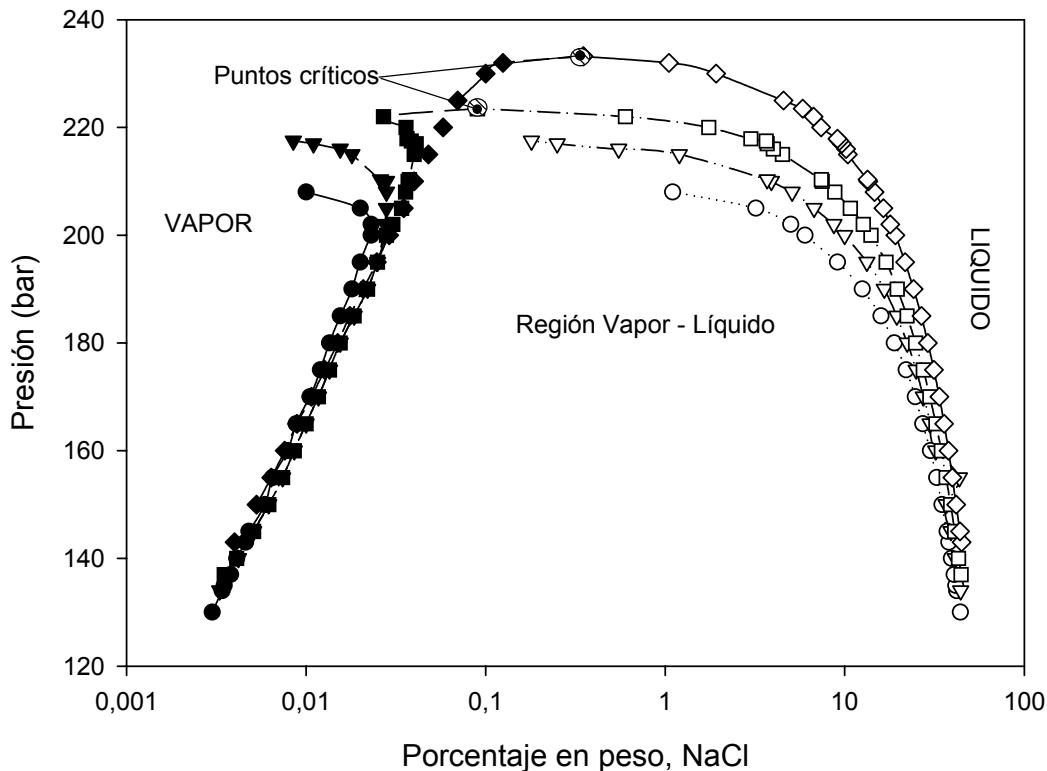


Figura 33. Diagrama P-x con datos experimentales para la región de equilibrio vapor – líquido y diferentes isoterma justo antes y después del primer punto crítico hallado para dicho sistema binario. Composición de NaCl en vapor ○ 370 °C ▽ 373 °C □ 375.5 °C ◇ 380 °C; composición de NaCl en líquido ● 370 °C ▼ 373 °C ■ 375.5 °C ◆ 380 °C ⊙ Punto crítico de mezcla (Bischoff y Pitzer, 1989).

Trabajos posteriores encontraron discrepancias al realizar mediciones en intervalos menos extensos de presión y temperatura (Bischoff y Rosenbauer, 1988). Debido a esto se obtuvo una bases de datos (Bischoff y Pitzer, 1989) para las relaciones de equilibrio vapor – líquido para el sistema NaCl – H₂O con el propósito de mejorar el estimado la superficie P-T-x de equilibrio de dichas fases para un intervalo de temperatura de 300 a 500 °C. Esta zona fue elegida para estudiar el cambio de comportamiento del sistema de la región subcrítica a la región supercrítica. En la Figura 33 se muestra un diagrama P-x que presenta datos experimentales en la región de equilibrio líquido – vapor para varias isoterma. Se han tomado datos que muestran la aparición de dos primeros puntos críticos de mezcla obtenidos de forma experimental. El primer punto corresponde a una temperatura de 375.5 °C, una presión de 223.5 bar y un porcentaje en peso de 0.09 de NaCl. El segundo punto crítico de mezcla tiene una temperatura de 380 °C, una presión de 233.2 bar y un porcentaje en peso de 0.35 de NaCl. A medida que se añade sal tanto la temperatura crítica de mezcla como la presión crítica de mezcla aumentan de valor con respecto a los valores correspondientes del agua pura (ver sección 1 de este capítulo).

REFERENCIAS

- Abdulagatov, I. M.; Bazaev, A. R.; Gasanov, R. K.; Bazaev, E. A. (1997). Measurement of the PVTX Properties of N-Heptane in Supercritical Water. *J. Supercrit. Fluids*, 10, 149-173.
- Amis, E. S.; Hinton, J. F. *Solvent Effects on Chemical Phenomena*. Academic Press Inc.: London, UK. 1973
- Asano, T.; Lenoble, W. J. (1978). Activation and Reaction Volumes in Solution. *Chem. Rev.*, 78(4), 407-489.
- Bandura, A. V.; Lvov, S. N. In *Steam, Water, and Hydrothermal Systems: Physics and Chemistry Meeting the Needs of Industry.*; P. R. Tremaine, P. G. Hill, D. E. Irish, P. V. Palakrishnan, Eds.; NRCC: Ottawa, Ontario, Canada, 1989.
- Bennett, G. E.; Johnston, K. P. (1994). Uv-Visible Absorbance Spectroscopy of Organic Probes in Supercritical Water. *J. Phys. Chem.*, 98, 441-447.
- Biggerstaff, D. R.; Wood, R. H. (1988). Apparent Molar Volumes of Aqueous Argon, Ethylene and Xenon from 300 to 716 K. *J. Phys. Chem.*, 92(7), 1988-1994.
- Bischoff, J. L.; Rosenbauer, R. J. (1988). Liquid-Vapor Relations in the Critical Region of the System NaCl-H₂O from 380 to 415°C: A Refined Determination of the Critical Point and Two-Phase Boundary of Seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2121-2126.
- Bischoff, J. L.; Pitzer, K. S. (1989). Liquid-Vapor Relations for the System NaCl-H₂O: Summary of the P-T-X Surface from 300° to 500°. *American Journal of Science*, 289, 217-248.
- Bühler, W. (2000). Modellierung Des Reaktionsverhaltens Von Glycerin in Sub- and Überkritischem Wasser. *Technik und Umwelt Wissenschaftliche Berichte FZKA 6553*. Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe, 186.
- Cocero, M. J.; Sanz, M. T.; Fernández-Polanco, F. (2001). Study of Alternatives for the Design of a Mobile Unit for Wastewater Treatment by Supercritical Water Oxidation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 257-264.
- Cochran, H. D.; Cummings, P. T.; Karaborni, S. (1992). Solvation in Supercritical Water. *Fluid Phase Equilibria*, 71, 1-16.
- Connolly, J. F. (1966). Solubility of Hydrocarbons in Water near the Critical Solution Temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 11(1), 13-16.
- Cui, S. T.; Harris, J. G. (1994). Ion Association and Liquid Structure in Supercritical Water Solutions of Sodium Chloride: A Microscopic View from Molecular Dynamics Simulations. *Chem. Eng. Sci.*, 49(17), 2749-2763.

- Eckert, C. A. (1967). Molecular Thermodynamics of Chemical Reactions. *Ind. Eng. Chem.*, 59(9), 20-32.
- Eckert, C. A. (1972). High Pressure Kinetics in Solution. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 23, 239-264.
- Eckert, C. A.; Ziger, D. H.; Johnston, K. P.; Kim, S. (1986). Solute Partial Molal Volumes in Supercritical Fluids. *J. Phys. Chem.*, 90, 2738-2746.
- Fernández, D. P.; Mulev, Y.; Goodwin, A. R. H.; Levelt Sengers, J. M. H. (1995). A Database for the Static Dielectric Constant of Water Substance. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 24, 33-69.
- Fernández, D. P.; Goodwin, A. R. H.; Lemmon, E. W.; Levelt Sengers, J. M. H. (1997). A Formulation for the Static Permittivity of Water and Steam at Temperatures from 238 K to 873 K at Pressures up to 1200 MPa, Including Derivatives and Debye-Hückel Coefficients. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 1125-1166.
- Flarsheim, W. M.; Bard, A. J.; Johnston, K. P. (1983). Effects on Reversible Electrode Reactions in Supercritical Water. *J. Phys. Chem.*, 93, 4234-4242.
- Franck, E. U. (1961). Überkritisches Wasser Als Elektrolytisches Lösungsmittel. *Angew. Chem.*, 73(10), 309-322.
- Frantz, J. D.; Marshall, W. L. (1984). Electrical Conductances and Ionization Constants of Salts, Acids, and Bases in Supercritical Aqueous Fluids: I. Hydrochloric Acid from 100° to 700°C and at Pressures to 4000 Bars. *Am. J. Science*, 284, 651-667.
- Frost, A. A.; Pearson, R. G. *Kinetics and Mechanism*. Wiley Interscience: New York.1961
- Glasstone, S.; Laidler, K. J.; Eyring, H. *The Theory of Rate Processes: The Kinetics of Chemical Reactions, Viscosity, Diffusion and Electrochemical Phenomena*. McGraw-Hill Co.: New York, USA.1941
- Glugla, P. G.; Byon, J. H.; Eckert, C. A. (1985). High-Pressure Kinetics and Solvent Effects on a Halide Exchange Reaction. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24, 379-385.
- Hamann, S. D. *High Pressure Physics and Chemistry*. Academic Press: New York.1963
- Herbrandson, H. F.; Neufeld, F. R. (1966). Organic Reactions and the Critical Energy Density of the Solvent. The Solubility Parameter, δ , as a New Solvent Parameter. *J. Org. Chem*, 31, 1140-1143.
- Ho, P. C.; Palmer, D. A. (1996). Ion Association of Dilute Aqueous Sodium Hydroxide Solutions to 600°C and 300 MPa by Conductance Measurements. *J. Solution Chem.*, 25(8), 711-729.

- Hoffmann, M. M.; Conradi, M. S. (1997). Are There Hydrogen Bonds in Supercritical Water? *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 3811-3817.
- Huppert, G. L.; Wu, B. C.; Townsend, S. H.; Klein, M. T.; Paspek, S. C. (1989). Hydrolysis in Supercritical Water: Identification and Implications of a Polar Transition State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 161-165.
- IAPWS Release on the Values of Temperature, Pressure and Density of Ordinary and Heavy Water Substances at Their Respective Critical Points In *Physical Chemistry of Aqueous Systems, Proc. 12 Th Icpws, Orlando, Fl, 1994*; H. J. White, Jr., J. V. Sengers, D. B. BNeumann, J. C. Bellows, Eds.; Begell House: New York, 1989.
- Indelli, A.; Amis, E. S. (1960). Activation Energy Measurements in the Reaction between Iodide and Persulfate Ions in the Presence of Different Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 332-338.
- Ingold, C. K. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Cornell University Press: Ithaca, USA. 1969
- Isaacs, N. S. *Liquid Phase High Pressure Chemistry*. John Wiley & Sons Co.: New York, USA. 1981
- Iyer, S. D.; Nicol, G. R.; Klein, M. T. (1996). Hydrothermal Reactions of 1-Nitrobutane in High Temperature Water. *J. Supercrit. Fluids*, 9, 26-32.
- Jedlovsky, P.; Brodholt, J. P.; Bruni, F.; Ricci, M. A.; Soper, A. K.; Vallauri, R. (1998). Analysis of the Hydrogen-Bonded Structure of Water from Ambient to Supercritical Conditions. *J. Chem. Phys.*, 108, 3296-3303.
- Jedlovsky, P. (1999). Voronoi Polyhedra Analysis of the Local Structure of Water from Ambient to Supercritical Conditions. *J. Chem. Phys.*, 111, 5975-5985.
- Johnston, K. P.; Haynes, C. (1987). Extreme Solvent Effects on Reaction Rate Constants at Supercritical Fluid Conditions. *AIChE Journal*, 33(12), 2017-2026.
- Kajimoto, O. (1999). Solvation in Supercritical Fluids: Its Effects on Energy Transfer and Chemical Reactions. *Chem. Rev.*, 99, 355-389.
- Kalinichev, A. G.; Churakov, S. V. (1999). Size and Topology of Molecular Clusters in Supercritical Water: A Molecular Dynamics Simulation. *Chemical Physics Letters*, 302, 411-417.
- Kemp, D. S.; Paul, K. (1970). Decarboxylation of Benzisoxazole-3-Carboxylic Acids. Catalysis by Extraction of Possible Relevance to the Problem of Enzymic Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2553-2554.
- Krammer, P.; Mittelstädt, S.; Vogel, H. (1999). Investigating the Synthesis Potential in Supercritical Water. *Chem. Eng. Technol.*, 22, 126-130.

- Lee, G.-H.; Nunoura, T.; Matsumura, Y.; Yamamoto, K. (2001). Effects of Salt, Acid and Base on the Decomposition of 2-Chlorophenol in Supercritical Water. *Chemistry Letters*(11), 1128-1129.
- Liew, C. C.; Inomata, H.; Arai, K.; Saito, S. (1998). Three-Dimensional Structure and Hydrogen Bonding of Water in Sub- and Supercritical Regions: A Molecular Simulation Study. *J. Supercrit. Fluids*, 13(1-3), 83-91.
- Lu, J.; Brown, J. S.; Boughner, E. C.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. (2002). Solvatochromic Characterization of Near-Critical Water as a Benign Reaction Medium. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 2835-2841.
- Luft, G.; Mehrling, P.; Seidl, H. (1978). Decomposition of Polymerization Initiators under High Pressures. *Angew. Makromol. Chem.*, 73(1), 95-111.
- Lvov, S. N.; Zhou, X. Y.; Ulyanov, S. M.; Bandura, A. V. (2000). Reference Systems for Assessing Viability and Accuracy of Ph Sensors in High Temperature Subcritical and Supercritical Aqueous Solutions. *Chemical Geology*, 167, 105-115.
- Marshall, W. L.; Franck, E. U. (1981). Ion Product of Water Substance, 0-1000 °C, 1-10,000 Bars New International Formulation and Its Background. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 10(2), 295-304.
- Matubayasi, N.; Wakai, C.; Nakahara, M. (1997). Structural Study of Supercritical Water. I. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 107, 9133-9140.
- Matubayasi, N.; Wakai, C.; Nakahara, M. (1999). Structural Study of Supercritical Water. II. Computer Simulations. *J. Chem. Phys.*, 110, 8000-8011.
- McCabe, J. R.; Grieger, R. A.; Eckert, C. A. (1970). Solvent Effects on the Volume of a Transition State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 9(1), 156-160.
- McHugh, M. A.; Krukonis, V. J. *Supercritical Fluid Extraction. Principles and Practice*. Butterworth-Heinemann: Boston, USA.1994
- Mesmer, R. E.; Marshall, W. L.; Palmer, D. A.; Simonson, J. M.; Holmes, H. F. (1988). Thermodynamics of Aqueous Association and Ionization Reactions at High Temperatures and Pressures. *J. Solution Chem.*, 17(8), 699-718.
- Mizan, T. I.; Savage, P. E.; Ziff, R. M. (1994). Molecular Dynamics of Supercritical Water Using a Flexible Spc Model. *J. Phys. Chem.*, 98, 13067-13076.
- Mizan, T. I.; Savage, P. E.; Ziff, R. M. (1996). Temperature Dependence of Hydrogen Bonding in Supercritical Water. *J. Phys. Chem.*, 100, 403-408.
- Mizan, T. I.; Savage, P. E.; Ziff, R. M. (1997). Critical Point and Coexistence Curve for a Flexible, Simple Point-Charge Water Model. *J. Supercrit. Fluids*, 10, 119-125.
- Moore, J. W.; Pearson, R. G. *Kinetics and Mechanism*. John Wiley & Sons, Inc.: New York.1981

- Mountain, R. D. (1999). Voids and Clusters in Expanded Water. *J. Chem. Phys.*, 110, 2109-2115.
- Olmstead, W. N.; Brauman, J. I. (1977). Gas-Phase Nucleophilic Displacement Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4219-4228.
- Oshima, Y.; Bijanto, B.; Koda, S. (2001). Kinetics of Methylene Chloride Hydrolysis and the Salt Effect under Hydrothermal Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1026-1031.
- Penninger, J. M. L.; Kersten, R. J. A.; Baur, H. C. L. (1999). Reactions of Diphenylether in Supercritical Water - Mechanism and Kinetics. *J. Supercrit. Fluids*, 16, 119-132.
- Penninger, J. M. L.; Kersten, R. J. A.; Baur, H. C. L. (2000). Hydrolysis of Diphenylether in Supercritical Water. Effects of Dissolved NaCl. *J. Supercrit. Fluids*, 17, 215-226.
- Quint, J. R.; Wood, R. H. (1985). Thermodynamics of a Charged Hard-Sphere Ion in a Compressible Dielectric Fluid. 2. Calculation of the Ion-Solvent Pair Correlation Function, the Excess Solvation, the Dielectric Constant near the Ion, and the Partial Molar Volume of the Ion in a Water-Like Fluid above the Critical Point. *J. Phys. Chem.*, 89, 380-384.
- Quist, A. S.; Marshall, W. L. (1968). Electrical Conductances of Aqueous Sodium Chloride Solutions from 0 to 800° and at Pressures to 4000 Bars. *J. Phys. Chem.*, 72(2), 684-703.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, J. M. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, Inc.: New York. 1987
- Sanders, N. D. (1986). Visual Observation of the Solubility of Heavy Hydrocarbons in near-Critical Water. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25, 169-171.
- Schmieder, H.; Abeln, J.; Boukis, N.; Dinjus, E.; Kruse, A.; Kluth, M.; Petrich, G.; Sadri, E.; Schacht, M. (2000). Hydrothermal Gasification of Biomass and Organic Wastes. *J. Supercrit. Fluids*, 17, 145-153.
- Shaw, R. W.; Brill, T. B.; Clifford, A. A.; Eckert, C. A.; Franck, E. U. (1991). Supercritical Water a Medium for Chemistry. *Chemical and Engineering News*, 69(51), 26-39.
- Simmons, G. M.; Mason, D. M. (1972a). Pressure Dependency of Gas Phase Reaction Rate Coefficients. *Chem. Eng. Sci.*, 27, 89-108.
- Simmons, G. M.; Mason, D. M. (1972b). Gas-Phase Kinetics near the Critical Point. *Chem. Eng. Sci.*, 27, 2307-2308.
- Sourirajan, S.; Kennedy, G. C. (1962). The System H₂O-NaCl at Elevated Temperatures and Pressures. *Am. J. Science*, 260, 115-141.
- Stern, K. H.; Amis, E. S. (1959). Ionic Size. *Chem. Rev.*, 59(1), 1-64.

- Subramaniam, B.; Mchugh, M. A. (1986). Reactions in Supercritical Fluids-a Review. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25, 1-12.
- Sue, K.; Adschiri, T.; Arai, K. (2002). Predictive Model for Equilibrium Constants of Aqueous Inorganic Species at Subcritical and Supercritical Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 3298-3306.
- Torry, L. A.; Kaminsky, R.; Klein, M. T.; Klotz, M. R. (1992). The Effect of Salts on Hydrolysis in Supercritical and near-Critical Water: Reactivity and Availability. *J. Supercrit. Fluids*, 5, 163-168.
- Townsend, S. H.; Abraham, M. A.; Huppert, G. L.; Klein, M. T.; Paspek, S. C. (1988). Solvent Effects During Reactions in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 143-149.
- Tucker, S. C. (1999). Solvent Density Inhomogeneities in Supercritical Fluids. *Chem. Rev.*, 99(391), 391-418.
- Uematsu, M.; Franck, E. U. (1980). Static Dielectric Constant of Water and Steam. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 9(4), 1291-1306.
- Van Eldik, R.; Asano, T.; Lenoble, W. J. (1989). Activation and Reaction Volumes in Solution. 2. *Chem. Rev.*, 89, 549-688.
- Wagner, W.; Kruse, A. *Properties of Water and Steam. The Industrial Standard Iapws-I97 for the Thermodynamic Properties and Supplementary Equations for Other Properties. Tables Based on These Equations.* Springer-Verlag: Heidelberg, Germany. 1998
- Wei, S.; Shi, Z.; Castleman, A. W., Jr. (1991). Mixed Cluster Ions as a Structure Probe: Experimental Evidence for Clathrate Structure of $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ and $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. *J. Chem. Phys.*, 94(4), 3268-3270.
- Westacott, R. E.; Johnston, K. P.; Rossky, P. J. (2001). Stability of Ionic and Radical Molecular Dissociation Pathways for Reaction in Supercritical Water. *J. Phys. Chem. B*, 105(28), 6611-6619.
- Wu, B. C.; Klein, M. T.; Sandler, S. I. (1989). Reactions in and with Supercritical Fluids: Effect of Phase Behavior on Dibenzyl Ether Pyrolysis Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 255-259.
- Wu, B. C.; Klein, M. T.; Sandler, S. I. (1991a). Influence of Supercritical Fluid Solvent Density on Benzyl Phenyl Ether Pyrolysis: Indications of Diffusional Limitations. *Energy & Fuels*, 5(453-458).
- Wu, B. C.; Klein, M. T.; Sandler, S. I. (1991b). Solvent Effects on Reactions in Supercritical Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 822-828.
- Yang, X.; Castleman, A. W., Jr. (1989). Large Protonated Water Clusters $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_N$ ($1 \leq N < 60$): The Production and Reactivity of Clathrate Like Structures under Thermal Conditions. *J. Am. Chem. Soc.*, 111(17), 6845-6846.

Yoshii, N.; Yoshie, H.; Miura, S.; Okazaki, S. (1998). A Molecular Dynamics Study of Sub- and Supercritical Water Using a Polarizable Potential Model. *J. Chem. Phys.*, 109(12), 4873-4884.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

1. MATERIALES

En la Tabla 4.1 se muestran los reactivos empleados para preparar la solución de alimentación del sistema de reacción, incluyendo los aditivos, así como para la identificación y cuantificación de los efluentes del reactor en la reacción de termohidrólisis del ácido vainílico. En dicha tabla se especifican el número de registro CAS, la casa comercial proveedora, la pureza y el peso molecular de cada reactivo. En este listado de reactivos se incluyeron todos aquellos compuestos que tuvieran cierta probabilidad de aparecer como productos de la termohidrólisis del ácido vainílico, a través de rutas hipotéticas establecidas previamente a la ejecución de la parte experimental. Los esquemas de rutas hipotéticas de reacción se presentan en el Anexo B.

Tabla 4.1 Características de reactivos empleados para identificación de ácido vainílico como compuesto modelo y posibles productos de reacción con agua en torno al punto crítico.

| Nombre de compuesto | No. CAS | Casa comercial | Pureza | Peso molecular |
|---------------------------|-----------|----------------|--------|----------------|
| Acido vainílico | 121-34-6 | Merck | >98% | 168.15 |
| Guayacol | 90-05-1 | Aldrich | 98% | 124.14 |
| Catecol | 120-80-9 | Aldrich | 99+% | 110.11 |
| Fenol | 108-95-2 | Aldrich | 99+% | 94.11 |
| <i>o</i> -Cresol | 95-48-7 | Aldrich | 99+% | 108.14 |
| <i>m</i> -Cresol | 108-39-4 | Merck | 98% | 108.14 |
| <i>p</i> -Cresol | 106-44-5 | Aldrich | 99% | 108.14 |
| Acido anísico | 586-38-9 | Aldrich | 99% | 152.15 |
| Anisol | 100-66-3 | Aldrich | 99% | 108.14 |
| Acido benzoico | 65-85-0 | Aldrich | 99.5% | 122.12 |
| Ac. 4-hidroxibenzoico | 99-96-7 | Aldrich | 99+% | 138.12 |
| Ac. 3,4-dihidroxibenzoico | 99-50-3 | Aldrich | 97% | 154.12 |
| Hidroquinona | 123-31-9 | Aldrich | 99+% | 110.11 |
| <i>p</i> -Benzoquinona | 106-51-4 | Fluka | >99.5% | 108.1 |
| Hidróxido de sodio | 1310-73-2 | Panreac | 0.5 N | 40.0 |

En el caso de la hidrólisis térmica del dibencil éter, los reactivos empleados para la preparación de soluciones de alimentación al sistema de reacción, así como para la identificación y cuantificación de los efluentes del reactor se muestran en la Tabla 4.2. En ella se muestra, para cada reactivo, el número de registro CAS, la casa comercial proveedora, la pureza y el peso molecular de cada reactivo. En este listado de reactivos se incluyeron todos aquellos compuestos que tuvieran cierta probabilidad de aparecer como productos de la termohidrólisis del ácido vainílico, a través de rutas hipotéticas establecidas previamente a la ejecución de la parte experimental. Los esquemas de rutas hipotéticas de reacción se presentan en el Anexo B.

2. EQUIPO EXPERIMENTAL

2.1. Sistema de reacción

En la Figura 34 se muestra un esquema del sistema de reacción de flujo continuo que fue construido en este trabajo para estudiar las reacciones hidrolíticas en agua, tanto subcrítica como supercrítica, de los compuestos modelo seleccionados. La zona de reacción fue un reactor de flujo tapón continuo consistente de un tubo de 1/8" (diámetro externo) y construido en Hastelloy C-276 para que pudiese resistir los vectores de presión y temperatura así como los efectos corrosivos de los aditivos a que fue sometido durante la realización de los experimentos. El equipo fue diseñado para trabajar hasta una presión de 400 bar y una temperatura de 600 °C.

Tabla 4.2 Características de reactivos empleados para identificación de dibencil éter como compuesto modelo y posibles productos de reacción con agua en torno al punto crítico

| Nombre de compuesto | No. CAS | Casa comercial | Pureza | Peso molecular |
|---------------------|-----------|----------------|--------|----------------|
| Dibencil éter | 103-50-4 | Fluka | >98% | 198.27 |
| Alcohol bencílico | 100-51-6 | Aldrich | 99+% | 108.14 |
| Benzaldehído | 100-52-7 | Aldrich | 99+% | 106.12 |
| Tolueno | 108-88-3 | Fluka | >99% | 92.14 |
| Benceno | 71-43-2 | Aldrich | 99.9+% | 78.11 |
| o-Cresol | 95-48-7 | Aldrich | 99+% | 108.14 |
| Anisol | 100-66-3 | Aldrich | 99% | 108.14 |
| Acido benzoico | 65-85-0 | Aldrich | 99.5% | 122.12 |
| Acetofenona | 98-86-2 | Aldrich | 99% | 120.55 |
| Hidróxido de sodio | 1310-73-2 | Panreac | 0.5 N | 40.0 |
| Acido clorhídrico | 7647-01-0 | Fluka | >36.5% | 36.46 |
| Cloruro sódico | 7647-14-5 | Fluka | 99.8% | 58.44 |

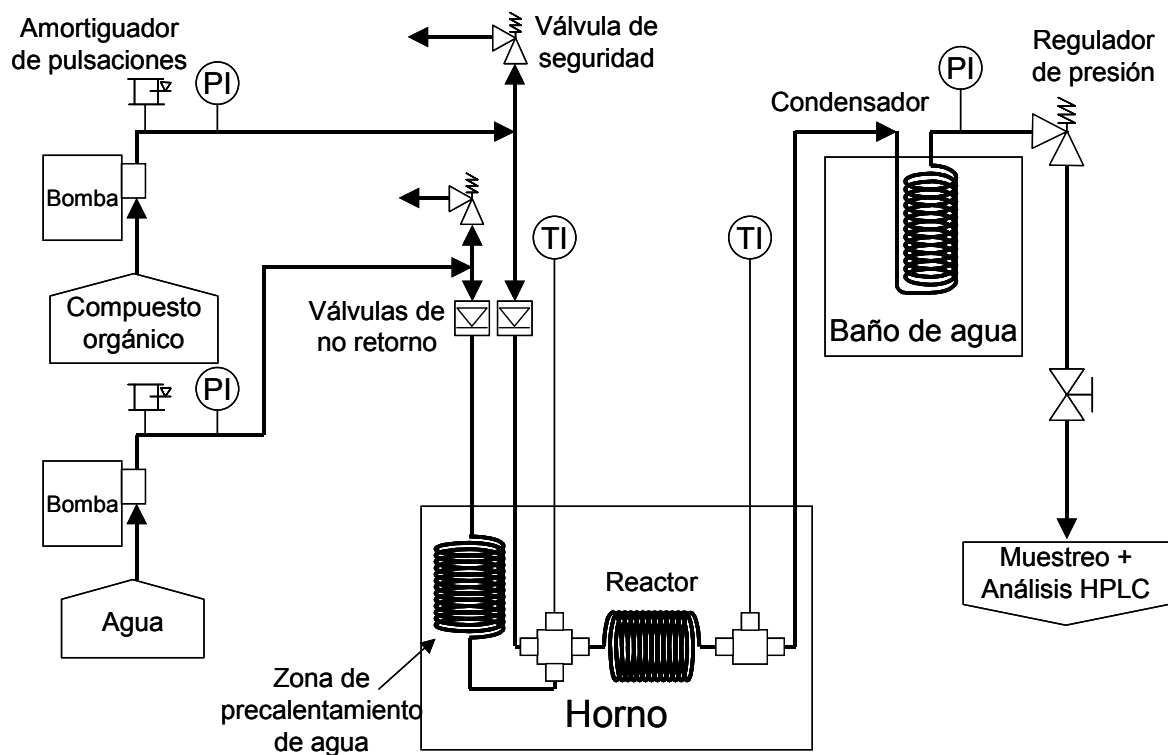


Figura 34. Diagrama esquemático de la unidad para termohidrólisis de flujo continuo y reactor tubular.

El ácido vainílico fue utilizado tal y como se recibió de Merck para preparar soluciones de 800 mg/l y 2400 mg/l en agua deionizada y desgasificada. El dibencil éter se utilizó tal y como fue recibido de Fluka y, al ser líquido en condiciones ambientales, se alimentó al sistema como reactivo puro. Tanto el agua como la alimentación orgánica fueron almacenadas en botellas de Pyrex[®] 1L, y cada una de éstas es depositada sobre una balanza SCALTEC[®] SBA 52 con el fin de medir el cambio de masa (caudal alimentado) a lo largo del experimento. La solución de compuesto modelo orgánico fue alimentada al sistema mediante una bomba Beckman[®] de cromatografía de líquidos de alta resolución con un intervalo de velocidad de flujo nominal de 0.1 a 10 ml/min y una presión de operación máxima de 400 bar. Otra bomba de características idénticas fue empleada para suministrar agua deionizada y desgasificada al reactor. El caudal de ambas bombas fue controlado mediante el software GOLD[®] a través de un ordenador conectado al módulo electrónico de las bombas.

Las líneas de alimentación contaron con amortiguadores de pulsaciones Hidracar[®] para evitar que el golpe de pistón de las bombas variara la presión del sistema y poder considerar, de esta forma, una operación isobárica del sistema de reacción. También se dotó a estas líneas de suministro con una válvula de seguridad Nupro[®] 4R3A y una válvula de no retorno HiP[®]. En cada ramal de suministro se colocó un manómetro con el objeto de detectar la formación de posibles tapones de material orgánico en la zona caliente del sistema de reacción, a través de la medición de un incremento de presión en dichas líneas respecto a la presión indicada por el

manómetro colocado a la salida del reactor. Si dicha presión sobrepasaba los 380 bar, de inmediato se expulsaba fluido circulante por las líneas de alimentación a través de las válvulas de seguridad, con lo cual se garantizó la seguridad de la operación del sistema de reacción. Las líneas de alimentación y sus aditamentos, para el tramo frío de operación hasta aquí descrito, se construyeron con tubo de 1/8" nominal (diámetro externo) de acero inoxidable 316L.

El agua se conduce hacia una zona de precalentamiento donde es vaporizada. Para la zona de calentamiento y de reacción de las reacciones de hidrotermólisis del ácido vainílico se contó con un lecho de arena fluidizado Techne[®] IFB-101. Durante la realización de los experimentos de hidrólisis térmica del dibencil éter la zona de calentamiento y reacción estuvo colocada dentro de un horno eléctrico tubular HOBERSAL[®]. La temperatura de ambos equipos fue ajustada mediante un controlador digital conectado a un termopar tipo K ubicado en la zona de resistencias de calentamiento. En esta zona los materiales empleados tanto en líneas como en conectores, fueron construidos con Hastelloy C-276, el cual se ha comprobado que presenta una resistencia excelente a la corrosión en medios agresivos (Modell, 1989).

En la zona de precalentamiento, la solución de orgánico fluye a través de un tubo de 1/16" de diámetro externo y un metro de longitud para de esta forma reducir el tiempo de residencia a décimas de segundo en esta región, evitándose la degradación por pirólisis del compuesto modelo antes de alcanzar la zona de reacción. Por el contrario, el agua pasa por un tubo de 2.4 m de longitud y 1/8" de diámetro externo de forma que vaporice a la presión de trabajo y alcance la temperatura de operación. Ambas líneas se juntan mediante una cruz HiP[®]. La temperatura en la región de mezcla de las dos alimentaciones fue medida en esta conexión con un termopar tipo K de Inconel 625. El reactor fue enrollado para ajustarlo dentro del espacio disponible del baño de arena o del horno, según fuera el caso. A la salida del reactor se colocó otro termopar tipo K de Inconel 625 para tener lectura de la temperatura de la mezcla efluente de reacción.

Al abandonar la zona caliente y de reacción, la línea de salida fue sumergida en un baño de agua fría para disminuir la temperatura del efluente a temperatura ambiente. A continuación se colocó un manómetro y, en seguida, un regulador de contra-presión Tescom[®] 26-1721-24 mediante el cual fue posible regular la presión de operación del sistema. Al pasar este regulador, la corriente de salida del sistema de reacción pasaba a tener presión atmosférica. Finalmente la mezcla líquida de salida fue colectada en una probeta, cuando se realizaban mediciones de flujo, o en recipientes específicos para ser llevada a análisis.

2.2. Reactor tubular de flujo pistón

En la Figura 35 se muestra una fotografía del reactor empleado en este trabajo, en tanto que la Figura 36 muestra una fotografía del módulo entero del sistema de reacción. El reactor, como ya se ha dicho, consistió en un tubo de Hastelloy C-276 de 1/8" de diámetro externo. Al ser específico para soportar alta presión el espesor de pared fue de 0.032". Se trabajó con dos longitudes, un metro y cuatro metros, dependiendo del rango de tiempos de residencia que se deseaba estudiar.

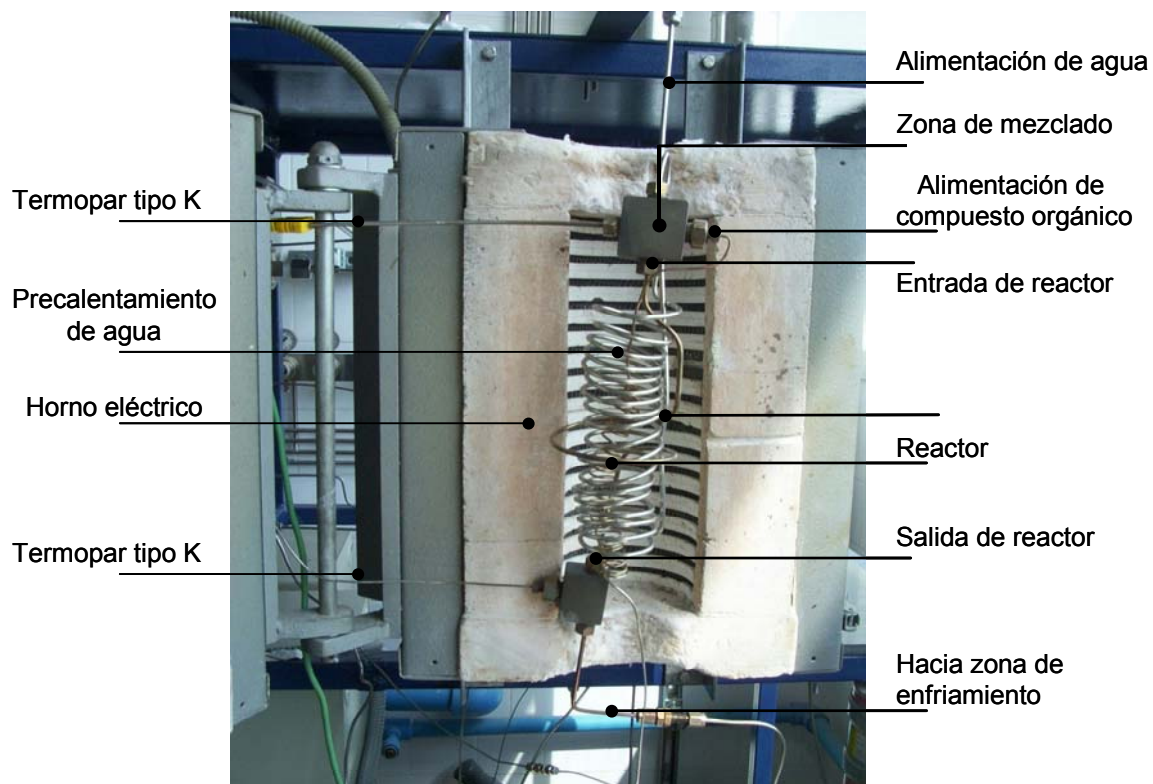


Figura 35. Reactor tubular de flujo pistón colocado dentro de horno eléctrico

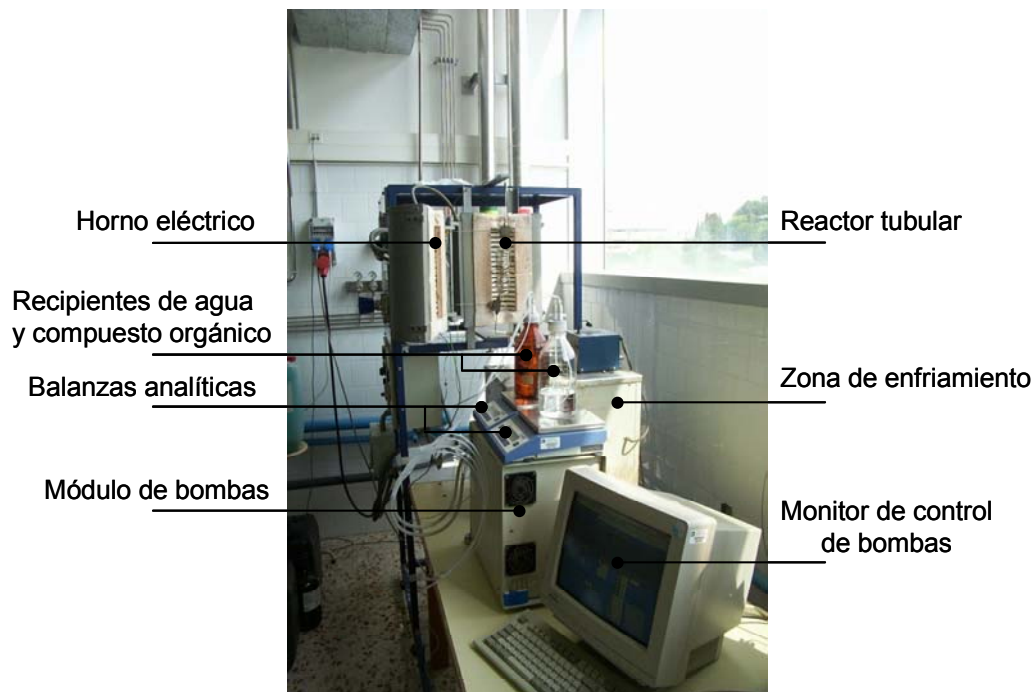


Figura 36. Módulo de reacción para termohidrólisis y sus diferentes componentes.

En la secuencia de cálculos de tiempos de residencia se tomó en cuenta el cambio de densidad del agua para los diferentes puntos experimentales de presión y temperatura. De esta forma, el reactor de 1 m se utilizó para rangos de tiempo de residencia de entre 1 y 45 s mientras que el reactor de 4 m fue empleado para un intervalo de tiempos de residencia de entre 30 y 160 s. Dado que la fracción molar de agua en la mezcla reactiva sobrepasó el valor de 0.99 en la mayoría de los experimentos, entonces el criterio de calcular la densidad de mezcla como la correspondiente al agua pura fue correcto. La excepción fueron los experimentos de hidrotermólisis de dibencil éter para una fracción molar de este compuesto orgánico de 0.05 en donde ya había una desviación de la densidad de la fase presente del 10% respecto de la densidad del agua pura, según resultados obtenidos del cálculo de vaporización súbita (flash) con un simulador ASPEN® Plus.

Las dimensiones de los reactores fueron diseñadas con el propósito de conseguir tener flujo pistón para los valores extremos, tanto inferior como superior, de los intervalos estudiados de densidad y, en consecuencia, de viscosidad, coeficientes de difusión, conductividad térmica y constante de rapidez. Se pudo establecer que el reactor cumplió con los criterios establecidos (Cutler *et al.*, 1988) para poder considerar que el flujo en él fue del tipo pistón. Los cálculos y discusión al respecto se encuentran en el Anexo C. De esta manera los reactores utilizados, al cumplir los criterios y poder ser considerados reactores continuos tubulares de flujo pistón, proporcionaron datos fiables a la hora de establecer los diferentes parámetros que definen la cinética de las reacciones bajo estudio.

2.3. Procedimiento de operación

- Antes de comenzar, el usuario se colocaba bata de laboratorio, gafas de seguridad, guantes de cirujano o de seguridad, según fuera el caso, así como tomaba la bitácora para efectuar los cálculos y anotaciones pertinentes a la jornada laboral que se pretendía comenzar.
- Para las reacciones de hidrotermólisis de ácido vainílico se procedía a poner un litro de agua deionizada en un equipo de ultrasonido por media hora para desgasificar el reactivo. Posteriormente se introducía una línea de nitrógeno en el recipiente para evitar se volviese a disolver oxígeno. Esta etapa es importante para minimizar el ruido provocado en la cinética por un aumento en la velocidad de reacción provocado por radicales oxígeno. Se procedió a pesar 800 mg o 2400 mg de ácido vainílico (dependiendo de la concentración de trabajo indicada en la bitácora de operación) en una balanza analítica. En seguida se añadía el sólido pesado a un matraz aforado de un litro, el cual se enrasaba hasta la marca con agua deionizada y desgasificada. Se agitaba hasta obtener la disolución total del sólido.
- En el caso de efectuar hidrotermólisis del dibencil éter, se procedía a colocar dicho reactivo en un recipiente de vidrio tipo Pyrex® ámbar. Se burbujeaba nitrógeno por espacio de quince minutos para eliminar el oxígeno que se hubiera podido disolver en el reactivo por la operación del trasvase del DBE desde el envase comercial hasta el recipiente de operación.

- En un recipiente de un litro se colocaba agua deionizada la cual se procedía a su desgasificación en el equipo de ultrasonidos. Durante la operación del equipo se mantenía una línea de nitrógeno burbujeando el gas inerte a bajo caudal para evitar la solubilización de oxígeno.
- Se encendía el ordenador y se ejecutaba el software GOLD[®] para control de las bombas tipo HPLC Beckman[®]. Se establecía la velocidad de flujo para cada una de las bombas, dependiendo de la relación molar por trabajar de agua y compuesto orgánico. Se arrancaban ambas bombas a presión atmosférica y se verificaba, mediante medición con probeta y cronómetro, que el caudal suministrado por las bombas correspondiera con el registrado en la pantalla de control. En caso de obtener un flujo menor al indicado en el programa, se procedía a parar ambas bombas y a realizar un purgado de aire de sus respectivas líneas de suministro. Se volvían a arrancar ambas bombas y se verificaba de nueva cuenta se obtuviera el caudal de operación.
- Se ajustaba el regulador de contra-presión para obtener la presión de trabajo y se esperaba un par de minutos hasta observar que el sistema alcanzara los 40 bar \pm 5 bar. Si transcurrido ese tiempo no se había obtenido ese aumento de presión, se procedía entonces a parar las bombas, abrir la compuerta del regulador para despresurizar el sistema, se desmontaba el regulador, se limpiaba con aire a presión (40 kg cm⁻²) para eliminar posibles residuos sólidos acumulados. Se procedía a montar de nueva cuenta el regulador, se encendían las bombas y se ajustaba el regulador aguardando el par de minutos en que el sistema tenía que estar en 40 bar \pm 5 bar.
- Una vez el sistema había alcanzado la presión de operación se procedía a encender el lecho de arena fluidizado o el horno eléctrico, según fuera el caso. Cabe destacar que en el caso de operación del lecho de arena fluidizado había que abrir la entrada de aire a presión y colocar el caudal de aire requerido según fuera la temperatura de operación a manejar durante esa jornada experimental.
- Se comenzaba a aumentar progresivamente la temperatura de la zona de calentamiento y reacción con una rampa aproximada de 4 °C min⁻¹. Una vez alcanzada la temperatura de operación se procedía a apagar las bombas y se observaba que la presión NO disminuyese más de 10 bar en un periodo de tiempo de 15 minutos aproximadamente. En caso de tener un fuga, la caída de la presión del sistema era bastante considerable en un tiempo menor a los 15 minutos, con lo cual había suficiente evidencia de la presencia de una fuga. Si se detectaba fuga de esta manera, había que reencender las bombas, disminuir la temperatura marcada en el registrador del control digital del equipo de calentamiento hasta la ambiental. Una vez se había alcanzado la temperatura ambiental, se retiraba el sistema de reacción del lecho de arena o se abría el horno, según fuera el caso. Se procedía a identificar el sitio de fuga haciendo fluir líquido por ambas líneas de suministro. Una vez eliminada la o las fugas, se repite todo el proceso desde arranque inicial de bombas.

- Una vez alcanzados la temperatura y presión de operación, teniendo un caudal estable y no menor en un 5% al registrado en el programa de control, se consideraba iniciado el experimento. Se procedía entonces a esperar quince minutos, antes de comenzar a tomar la primera muestra de reacción. Este tiempo era seis veces mayor que el máximo valor de tiempo de residencia estudiado a lo largo de todo este trabajo, por lo que se consideró que transcurrido este tiempo la composición del efluente del reactor había alcanzado el estado estacionario antes de tomar muestra. Esta hipótesis se ha corroborado en la literatura (Thornton y Savage, 1992).
- Se tomaban hasta cuatro muestras adicionales a la primera. Durante todo este tiempo se procedía a efectuar registros del caudal medido a la salida del sistema, así como de la presión y de la temperatura del sistema. Se vigilaba la lectura de los tres manómetros del sistema, en busca de un posible tapón formado en la zona de calentamiento y reacción. En caso de que hubiera algún cambio brusco en alguna de las variables de proceso o formación de algún tapón, se procedía a enfriar de inmediato el sistema y cancelar el experimento para poder efectuar la revisión que fuera pertinente.
- Durante una jornada laboral se podía proceder a cambiar una de las siguientes variables del sistema, a saber, la velocidad de flujo, la temperatura o la presión. En este caso, se procedía a recalcular el tiempo de residencia en el reactor, y se esperaba a que transcurriese una hora. Durante este tiempo se registraban continuamente los valores de las diferentes variables teniéndose de esta forma un criterio objetivo para poder determinar que el sistema hubiese alcanzado el régimen estacionario.
- Para apagar el sistema se procedía primero a disminuir la temperatura del sistema registrando el nuevo valor en el control digital del equipo de calentamiento. Una vez alcanzados los 200 °C, aproximadamente, se procedía a parar la bomba de alimentación de la línea de compuesto orgánico, puesto que a esta temperatura ya no se corría el riesgo de que hubiera pirólisis sobre el compuesto orgánico estancado en la línea, con la consecuente formación de tapones de residuos carbonosos. En el momento de alcanzar los 100 °C se apagaba la bomba de suministro de agua deionizada y desgasificada.
- Al estar conformado el sistema con uniones y conexiones diseñadas para soportar altas presiones, se podía dejar el equipo presurizado en caso de volver a ser utilizado al día siguiente. Caso contrario se procedía a su despresurización.
- Las muestras de reacción obtenidas fueron selladas e identificadas para ser guardadas en una nevera a la espera de ser analizadas por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) y por analizador de carbón orgánico total (TOC) según fuera el caso, siguiendo la metodología que se expone en la siguiente parte de este capítulo. En una gran mayoría de casos, fue posible analizar las muestras inmediatamente después de ser colectadas.

3. TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.1. Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)

La determinación de la composición de la fase líquida se realizó mediante los análisis de las muestras de reacción recogidas, en un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC) Agilent® serie 1100 dotado con un detector de espectro en el rango ultravioleta-visible. El módulo correspondiente a este equipo de análisis se muestra en la Figura 37. La separación de los diferentes componentes del efluente del reactor se realizó en una columna Supelco® LC-8 58220-U de octilsilil utilizando como fase móvil una mezcla de agua : acetonitrilo con relación volumen/volumen de 80 : 20 para las reacciones de ácido vainílico. Para la termohidrólisis de dibencil éter se utilizó una relación volumen/volumen de 60 : 40 agua : acetonitrilo. La longitud de onda empleada para detección de compuestos fue de 310 nm \pm 50 nm. Diversos estándares de cada uno de los reactivos químicos enlistados en las tablas 4.1 y 4.2 fueron analizados, y su espectro en la región de ultravioleta se grabó en una biblioteca interna del software, así como el tiempo de elución para cada uno de los compuestos químicos. Los espectros de reactivos y productos identificados se muestran en el Anexo B. Al analizar cualquier muestra de reacción se comparaban los tiempos de elución y los espectros UV de cada uno de los picos obtenidos en el cromatograma, con los registros grabados de los diversos estándares. De esta forma fue posible identificar la gran mayoría de los componentes del efluente del reactor separados.

En la Figura 38 se presenta un cromatograma característico obtenido del equipo de análisis, para una muestra de salida del reactor correspondiente a la hidrólisis térmica del ácido vainílico. Un cromatograma típico de una muestra del efluente del reactor para la hidrólisis térmica del dibencil éter, es el que se presenta en la Figura 39.



Figura 37. Módulo para análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución.

Figura 38. Cromatograma obtenido del análisis por cromatografía líquida de alta resolución del efuente del reactor para hidrotérmólisis del ácido vainílico.

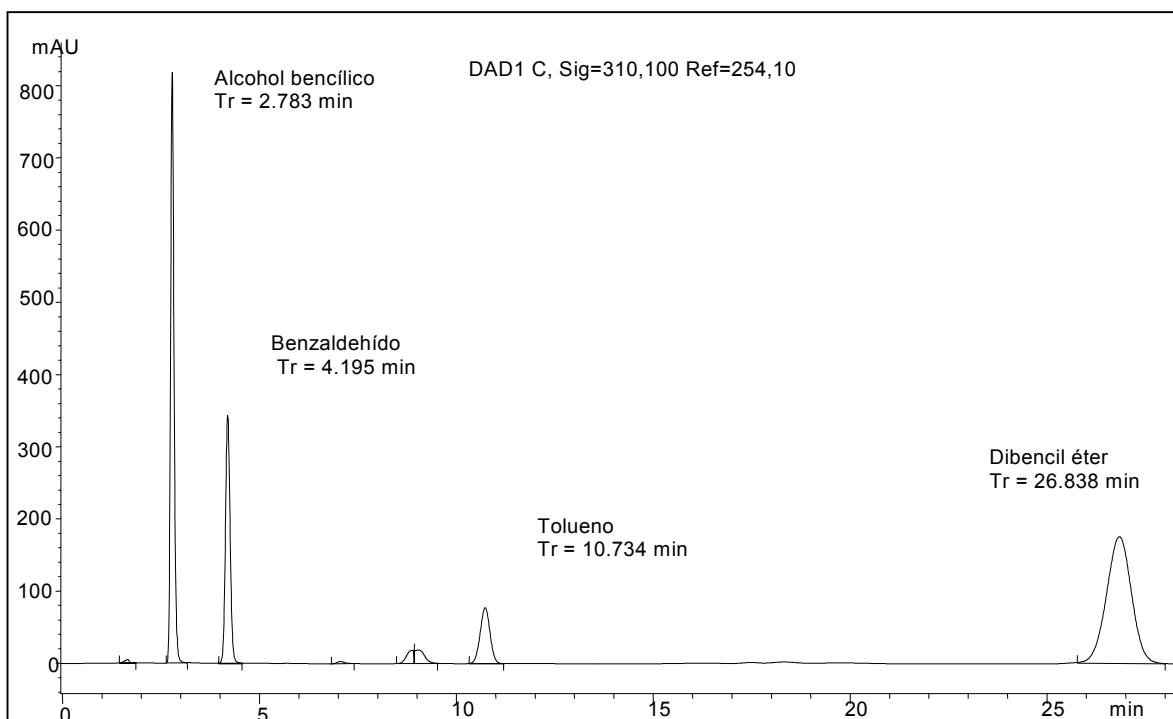


Figura 39. Cromatograma obtenido del análisis por cromatografía líquida de alta resolución del efuente del reactor para hidrotérmólisis del dibencil éter.

3.2. Análisis de carbono orgánico total (TOC)

Se empleó un equipo Shimadzu® 5005 para determinar la cantidad de carbono presente en el efluente de reacción de la termohidrólisis del ácido vainílico, con un límite máximo de detección de 200 mg de carbono orgánico por litro de solución. Este análisis se realizó para identificar cuantitativamente el conjunto de especies orgánicas no aromáticas presentes en la mezcla de salida del reactor. Debido a que del análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución se obtenía la cantidad de miligramos de carbono presentes en las distintas estructuras aromáticas, resultaba que la diferencia entre el carbón orgánico total detectado por el analizador Shimadzu y la cantidad de carbón presente en anillos aromáticos era la cantidad de miligramos de carbono orgánico presente en estructuras diferentes a las aromáticas.

REFERENCIAS

- Cutler, A. H.; Antal, M. J., Jr.; Jones, M., Jr. (1988). A Critical Evaluation of the Plug-Flow Idealization of Tubular-Flow Reactor Data. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 691-697.
- Modell, M. Supercritical-Water Oxidation In *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*; H. M. Freeman, Eds.; McGraw-Hill, Inc.: New York, 1989; 8.153-8.168.
- Thornton, T. D.; Savage, P. E. (1992). Phenol Oxidation Pathways in Supercritical Water. *AIChE Journal*, 38, 321-327.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En un primer apartado se presentan los resultados obtenidos de la hidrotermólisis del ácido vainílico en agua subcrítica y supercrítica. Se muestran las variaciones que sufrieron las constantes de rapidez de las diferentes rutas de reacción al aumentar la concentración del compuesto orgánico así como con la adición de una base, el hidróxido de sodio.

En una segunda parte se exponen los resultados experimentales de hidrólisis térmica del dibencil éter en agua alrededor del punto crítico. A continuación se muestran los efectos que, sobre las constantes de rapidez de las diversas vías de reacción, tuvieron la variación de la relación molar agua : compuesto orgánico, así como la adición de un ácido (cloruro de hidrógeno), y sal común (cloruro de sodio).

1 REACCIONES DE ACIDO VAINÍLLICO

1.1 SIN ADITIVOS

Las reacciones de ácido vainílico en agua alrededor del punto crítico se estudiaron en tres presiones diferentes: 225, 250 y 300 bar; para temperaturas subcríticas de 280, 300 y 350 °C; así como para temperaturas supercríticas de 375, 400, 425, 450 y 500 °C. El rango de densidades de agua cubierto comprendió entre los 78 kg m⁻³ y los 785 kg m⁻³. La concentración de ácido vainílico empleada fue de 200 mg l⁻¹ lo cual equivale a 1.19·10⁻³ M; dicho valor de concentración está dentro del intervalo de concentraciones de los ácidos fenólicos en aguas residuales (Vlyssides *et al.*, 1998).

El tiempo de residencia del reactor se calculó a partir de los datos de volumen de reactor, el flujo másico y la densidad del agua pura a las condiciones de reacción. Esta última suposición es correcta pues la fracción molar del ácido vainílico fue tan pequeña como 2.15·10⁻⁵.

1.1.1 Conversión de ácido vainílico y rendimiento de productos de reacción

Los experimentos que se desarrollaron por debajo de la temperatura crítica del agua a tiempos de reacción cortos hicieron evidente que el ácido vainílico fue convertido exclusivamente a 2-metoxi-fenol (guayacol) a través de descarboxilación. No hubo formación de otros productos primarios en cantidades detectables.

La Figura 40 muestra los rendimientos fraccionales de ácido vainílico y de guayacol para diferentes tiempos de reacción a presiones de 250 y 300 bar y para temperaturas de 280, 300 y 350 °C. A 300 °C el ácido vainílico fue completamente

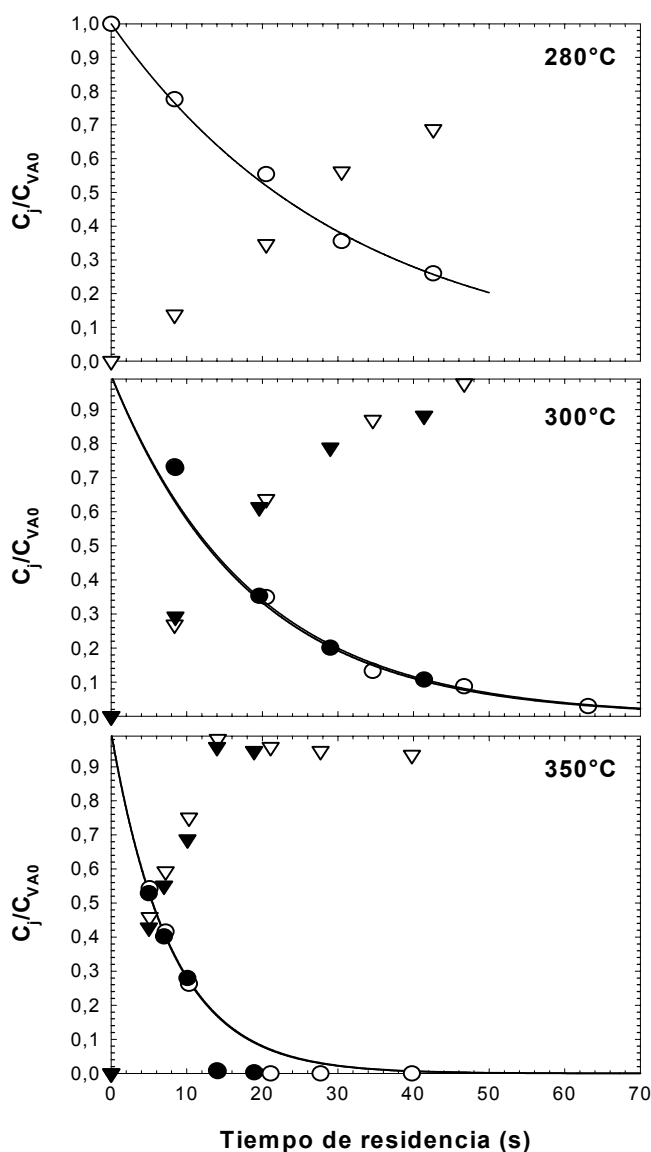


Figura 40. Hidrólisis de ácido vainílico: rendimientos fraccionales de ácido vainílico y 2-metoxi fenol a las temperaturas de reacción de 280 °C (superior), 300 °C (en medio) y 350 °C (inferior). Acido vainílico: 250 bar (●), 300 bar (○); guayacol: 250 bar (▼), 300 bar (▽). Las líneas continuas representan la concentración de ácido vainílico calculada a partir del modelo cinético de primer orden.

convertido a guayacol como el único producto detectable con un tiempo de reacción de 60 s, mientras que la conversión completa de ácido vainílico a través de la descarboxilación sólo tomó 15 s a 350 °C. En este último caso el guayacol también se descompuso, pero a una velocidad de reacción mucho menor. Se detectaron cantidades menores de catecol (*o*-hidroxi-fenol) después de 30 s de reacción, el cual se origina por la hidrólisis del grupo metoxilo en el guayacol a través de un mecanismo S_N2 (Huppert et al., 1989; Martino y Savage, 1999). El hecho de

incrementar la presión de 250 a 300 bar no parece tener efecto ni sobre la velocidad de descomposición del ácido vainílico, ni tampoco sobre la selectividad hacia el guayacol como el único producto primario. Los balances molares hechos para las diferentes corrientes de salida del reactor, representaron entre un 97 y un 102% de la alimentación de ácido vainílico en todos los casos. Este hecho indicó que, a parte del guayacol y pequeñas cantidades de catecol, no hubo formación de otros productos.

En la Figura 41 se muestran los resultados para las series de reacciones que se efectuaron a las dos temperaturas inmediatamente superiores a la temperatura crítica del agua. La velocidad de la descomposición del ácido vainílico fue mayor a 375 °C con respecto a lo observado para las temperaturas subcríticas. Para esta isoterma, la conversión del ácido vainílico fue prácticamente total después de 15 s de reacción, pero la selectividad máxima hacia la formación de guayacol fue tan sólo del 90%. El catecol fue el principal producto secundario habiendo también formación de fenol, el cual ha sido reportado como proveniente de la descomposición del guayacol a través de una ruta pirolítica por radicales libres (Vuori y Bredenberg, 1987; Suryan et al., 1989). En la Figura 42 se presenta un esquema de rutas de reacción homolíticas propuesto para el guayacol a 383 °C (Lawson y Klein, 1985). En él se puede apreciar que el catecol también es formado a partir de la pirólisis del producto primario guayacol.

Al aumentar la temperatura a 400 °C, tanto la velocidad de descomposición del ácido vainílico como la del guayacol se incrementan. El rendimiento en la producción de catecol alcanzó alrededor del 5% después de 5 segundos para, en seguida, permanecer aproximadamente constante para mayores tiempos de reacción. Por otro lado, el rendimiento en la producción de fenol se incrementa de manera continua y alcanza un valor de 17% a 250 bar después de setenta segundos. Este hecho contrasta con un trabajo previo (Lawson y Klein, 1985) en donde, para hidrotermólisis de guayacol a 383 °C, el rendimiento de catecol siempre fue mayor respecto al de fenol. Este hecho puede deberse a la diferente relación molar agua:orgánico empleada en el presente trabajo respecto de aquel, pero sobre todo, parece ser consecuencia de un efecto por catálisis ácida para degradar el catecol debida a la presencia de dióxido de carbono en el medio de reacción. Este CO₂ provendría de la descarboxilación del ácido vainílico. En un trabajo reciente (Hunter y Savage, 2003) se ha observado el incremento de velocidad de la deshidratación de ciclohexanol, así como de la alquilación de p-cresol, en agua a alta temperatura y presión con dióxido de carbono añadido. Se sugirió que había formación de ácido carbónico por la interacción H₂O – CO₂, el cual se disoció en seguida aumentando la concentración de protones en el medio.

Los balances molares para 400 °C y para tiempos de residencia por abajo de 20 s correspondieron con las moles de ácido vainílico de alimentación, pero cayeron por debajo del 90% para tiempos de residencia mayores a 40 s.

En la Tabla 5.1 se presentan los balances de carbono detallados para algunas muestras de la serie experimental en la región supercrítica.

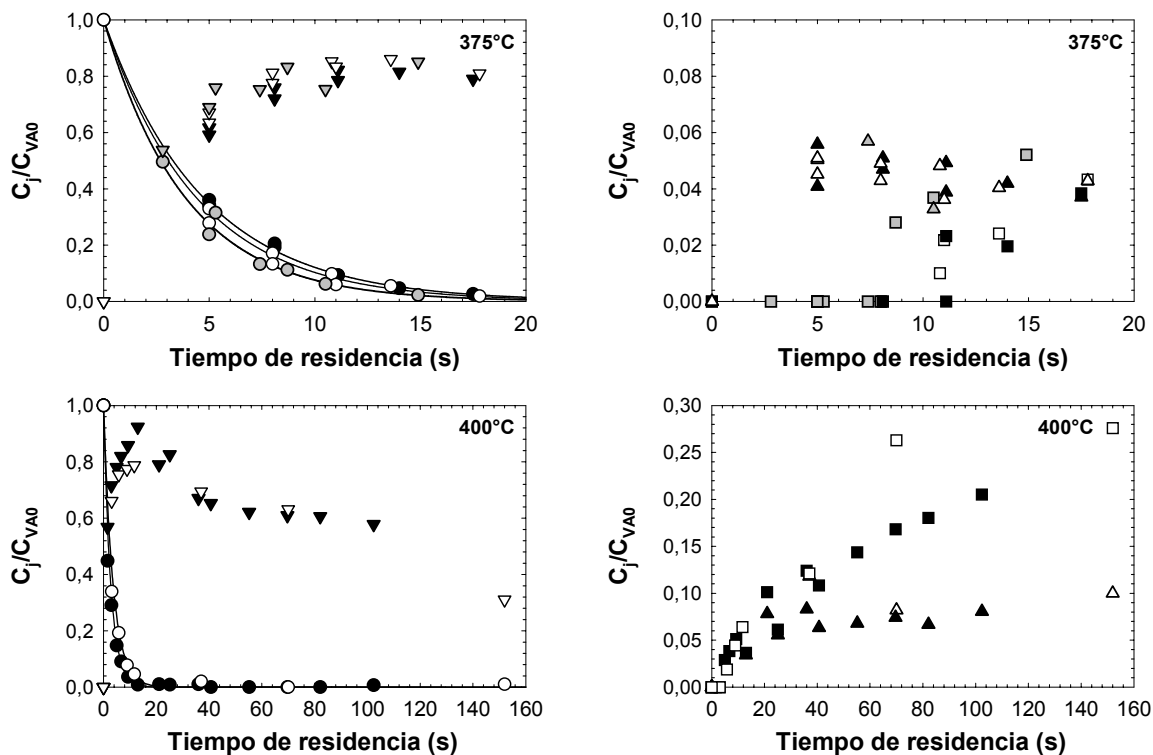


Figura 41. Hidrólisis de ácido vainílico: rendimientos fraccionales de ácido vainílico, 2-metoxi fenol, catecol y fenol a las temperaturas de reacción de 375 y 400 °C. Acido vainílico: 225 bar (●), 250 bar (●), 300 bar (○); guayacol: 225 bar (▼), 250 bar (▼), 300 bar (▽); fenol: 225 bar (▲), 250 bar (▲), 300 bar (△); catecol: 225 bar (■), 250 bar (■), 300 bar (□). Las líneas continuas representan la concentración de ácido vainílico calculada a partir del modelo cinético de primer orden.

Por dar un ejemplo, el carbono contenido en las especies de salida del reactor identificados por HPLC/UV, para el experimento desarrollado a 400 °C, 300 bar y 37 s, representó un 84% del carbono alimentado al sistema. Si consideramos la estequiometría de la reacción para calcular el carbono contenido en el dióxido de carbono proveniente de la descarboxilación del ácido vainílico, así como el metanol o el monóxido de carbono generados por pérdida del grupo metoxilo al formarse catecol y fenol, la aproximación del balance de carbono alcanza un 99%.

Para obtener información adicional a la hora de analizar los balances de carbono, diferentes muestras del efluente del reactor fueron analizadas para determinar la cantidad de carbono orgánico total (TOC, por las siglas en inglés) que contenían.

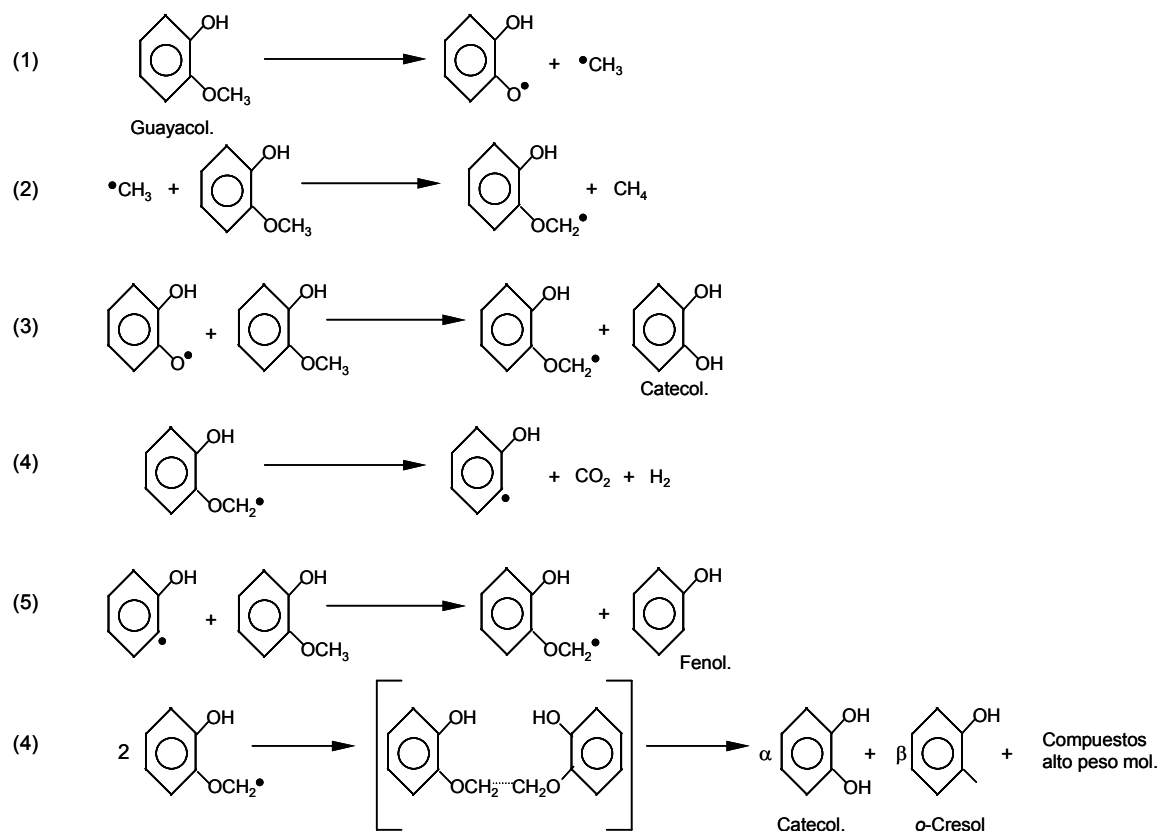


Figura 42. Etapas elementales de la termólisis en ausencia de solvente del guayacol (Lawson y Klein, 1985).

Los análisis de TOC revelaron que un 88% del carbono permaneció como parte de los diferentes compuestos orgánicos, aromáticos o no, en la fase líquida. Si a esta cantidad se le añaden las cantidades estimadas de CO₂ y CO, formados por la descarboxilación del ácido vainílico y la generación del fenol a partir de la pirólisis, entonces el balance de carbono cierra a un 103% del carbono contenido en el ácido vainílico alimentado al sistema. Todo lo anterior está en buen acuerdo con la cantidad de carbono estimada mediante el análisis HPLC/UV. Considerando el nivel de incertidumbre asociado con los métodos experimentales que se utilizaron, los balances de carbono que contabilizan entre el 95 y el 105% del carbono de entrada pueden considerarse como satisfactorios.

En la Figura 43 se muestran los resultados obtenidos para las tres isotermas restantes que se estudiaron en la región supercrítica del agua. La reacción a 450 °C muestra que el ácido vainílico fue completamente convertido a las dos presiones de trabajo, incluso a tiempos de reacción tan cortos como 7 s. El rendimiento de producción de guayacol decrece continuamente a medida que el tiempo de residencia se alarga, mientras que los rendimientos de catecol y de fenol aumentan de manera progresiva, hasta alcanzar valores de 25 y 28%, respectivamente, a 38 s (300 bar). Este fue el tiempo más largo que se estudió a esta temperatura. La tendencia cualitativa es la misma para 250 bar.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.1 Balance de carbono: comparación entre análisis TOC de la fase líquida y carbono contenido en las especies químicas identificadas por HPLC/UV

| Presión (bar) | Temperatura (°C) | Densidad de agua (kg/m ³) | Tiempo de residencia (s) | Balance de carbono (fracción de carbono contenido en la alimentación del reactor) Alimentación del reactor = 200 mg l ⁻¹ de ácido vainílico (114.3 mg _{carbon} l ⁻¹) | | | |
|---------------|------------------|---------------------------------------|--------------------------|---|---|--------------|--------------------------|
| | | | | Productos detectados ¹ | Productos detectados y de estequiometría ² | Análisis TOC | TOC + gases ³ |
| 250 | 400 | 166.6 | 21 | 0.82 | 0.96 | 0.90 | 1.04 |
| | | | 36 | 0.75 | 0.90 | 0.80 | 0.95 |
| | | | 7 | 0.80 | 0.95 | 0.84 | 0.99 |
| | 450 | 109.1 | 10 | 0.77 | 0.93 | 0.83 | 1.00 |
| | | | 25 | 0.65 | 0.84 | 0.86 | 1.04 |
| | | | 6 | 0.51 | 0.71 | 0.70 | 0.89 |
| | 500 | 89.9 | 8 | 0.52 | 0.72 | 0.67 | 0.88 |
| | | | 20 | 0.50 | 0.71 | 0.64 | 0.85 |
| | | | 37 | 0.84 | 0.99 | 0.88 | 1.03 |
| 300 | 400 | 358.1 | 70 | 0.81 | 0.98 | 0.88 | 0.95 |
| | | | 15 | 0.73 | 0.91 | 0.81 | 1.02 |
| | 450 | 157.8 | 38 | 0.61 | 0.81 | 0.78 | 1.05 |
| | | | 7 | 0.48 | 0.67 | 0.70 | 0.99 |
| | 500 | 115.3 | 10 | 0.48 | 0.66 | 0.67 | 0.98 |
| | | | 25 | 0.50 | 0.71 | 0.64 | 0.85 |

¹ Acido vainílico, guayacol, fenol, catecol y o-cresol. ² CO₂ de descarboxilación del ácido vainílico y pérdida de (CH₃O-) por formación de catecol y fenol. ³ Gases: CO₂ generado por la descarboxilación del ácido vainílico y CO proveniente de la formación de fenol.

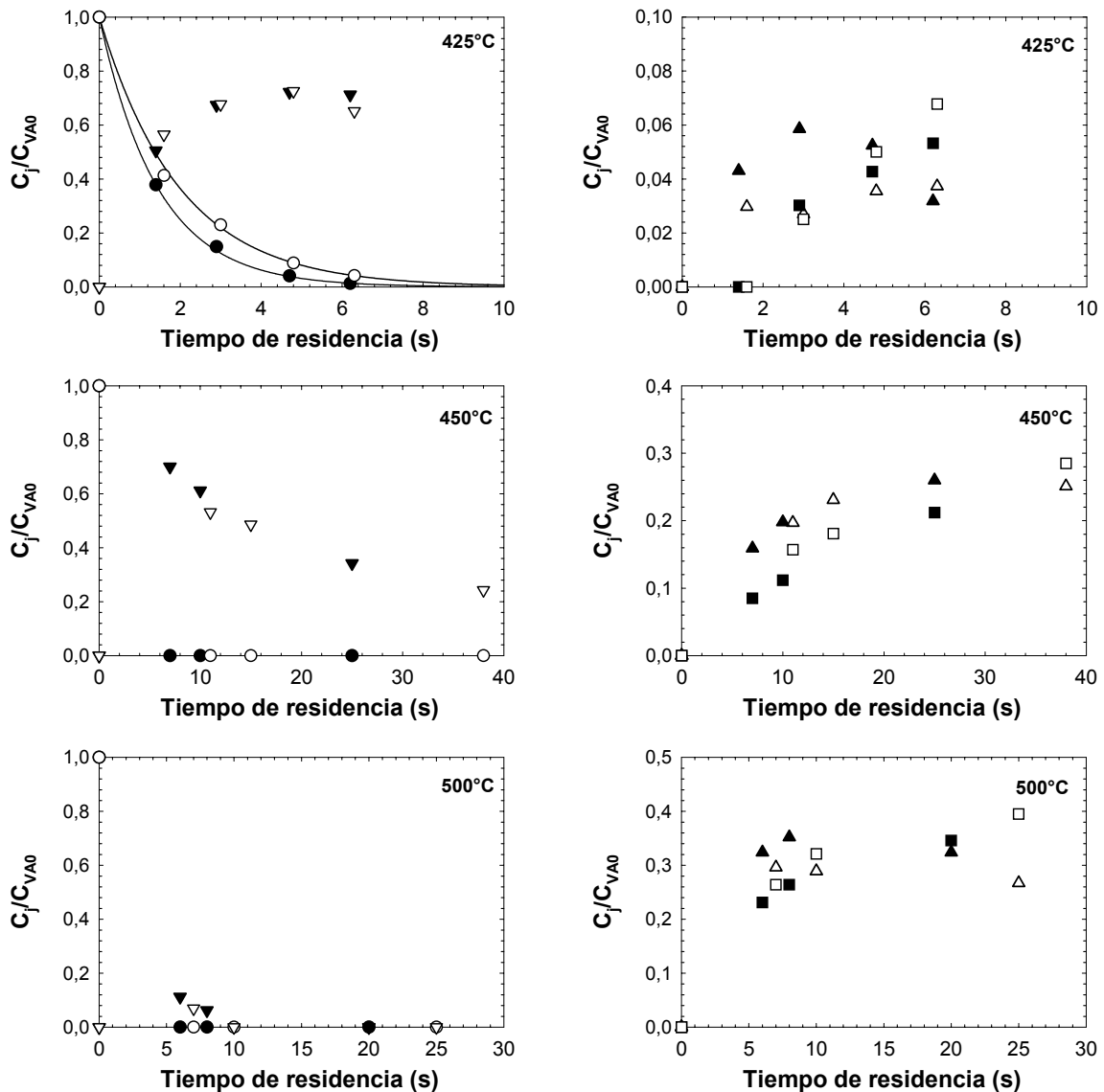


Figura 43. Hidrólisis de ácido vainílico: rendimientos fraccionales de ácido vainílico, 2-metoxi fenol, catecol y fenol a las temperaturas de reacción de 425, 450 y 500 °C. Acido vainílico: 250 bar (●), 300 bar (○); guayacol: 250 bar (▼), 300 bar (▽); fenol: 250 bar (▲), 300 bar (△); catecol: 250 bar (■), 300 bar (□). Las líneas continuas representan la concentración de ácido vainílico calculada a partir del modelo cinético de primer orden.

Los balances de carbono a 450 °C que se basaron en los productos identificados fueron significativamente menores que los balances basados en el análisis de TOC, los cuales se ajustaron razonablemente bien a la cantidad de carbono que entró al reactor como ácido vainílico. La diferencia entre el carbono cuantificado por el análisis TOC y el carbono asociado a los productos identificados por HPLC/UV se atribuye a los productos de la reacción que no fueron cuantificados mediante la última técnica, los cuales probablemente sean compuestos de alto peso molecular formados a través de reacciones de pirólisis (Lawson y Klein, 1985).

Finalmente, los resultados a 500 °C muestran una conversión completa del ácido vainílico y muy bajos rendimientos de guayacol (por debajo del 10%). El rendimiento del catecol alcanzó un valor máximo de 35% a los 8 s, y disminuyó para tiempos de reacción mayores. El rendimiento de fenol aumentó progresivamente hasta un 35% a los 20 s, que fue el tiempo de reacción más largo para esta temperatura. En este caso, los balances de carbono que se basaron en el análisis de HPLC/UV fueron mucho menores que aquellos que se basaron en el análisis por TOC. Además, este balance basado en el análisis TOC y la estimación de los productos gaseosos asociados a la conversión para formar guayacol, catecol y fenol sólo contabilizaron menos del 80% del carbono que entró al reactor. Esto implica que la pirólisis es el proceso dominante a esta temperatura y que una fracción significativa de la alimentación se descompone a gases. Esta formación de gas se observó materialmente durante los experimentos, a través de un burbujeo al tomar muestra líquida, pero no se pudo analizar debido a que la velocidad de flujo de gas era demasiado pequeña para la realización de un correcto muestreo.

1.1.2 Cinética de la descarboxilación de ácido vainílico

Los datos presentados en la sección anterior fueron utilizados para obtener un modelo de la cinética de la descarboxilación del ácido vainílico y para estimar las constantes de velocidad de reacción para cada combinación de presión y temperatura. Se asumió que el reactor tubular tuvo un flujo pistón isobárico e isotérmico y se consideró que la reacción de descarboxilación fue irreversible. El método integral fue usado para discriminar entre diversas expresiones cinéticas que se basan en los diferentes ordenes de reacción respecto de la concentración de ácido vainílico. Para todas las series de datos el mejor ajuste fue obtenido por una dependencia de primer orden, lo cual concuerda con la cinética reportada para otros ácidos orgánico en agua supercrítica, como el ácido fórmico (Yu y Savage, 1998) y el ácido acético (Meyer et al., 1995), cuyas leyes de velocidad fueron también de primer orden respecto a la concentración de ácido. La concentración de agua, al estar presente en exceso, se considera no varía a lo largo de la reacción y por ello se encuentra implícita en la constante de rapidez.

Para una cinética de primer orden en un sistema de flujo pistón isotérmico, la conversión del ácido vainílico, x , está relacionada con el tiempo de residencia, τ , por

$$-\ln(1 - X) = k \cdot \tau \quad (5.1)$$

en donde k es la constante de velocidad de reacción la cual es una función de la temperatura y la densidad del agua.

La Figura 43 muestra el gráfico obtenido para representar el negativo de $\ln(1-x)$ en frente del tiempo de residencia para los experimentos desarrollados a 225, 250 y 300 bar y para las temperaturas por debajo de 425 °C.

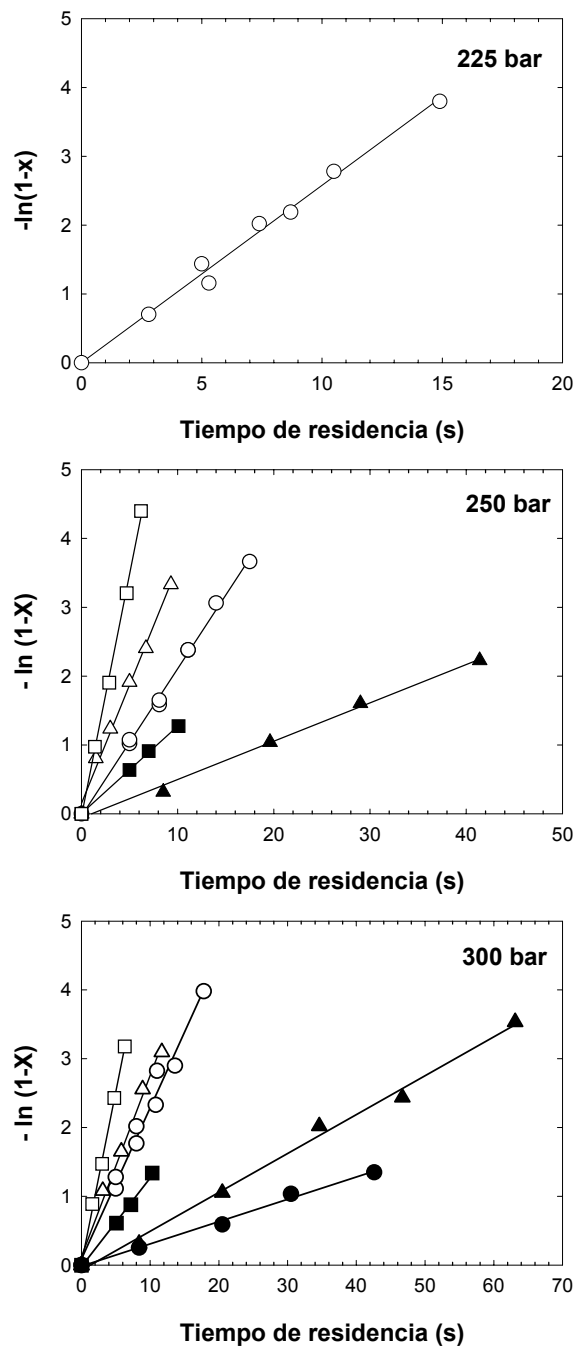


Figura 44. Modelo cinético de la descarboxilación del ácido vainílico a 225 bar (superior), 250 bar (en medio) y 300 bar (inferior). Gráficos de $-\ln(1-X)$ enfrente del tiempo de reacción: 280 °C (●), 300 °C (▲), 350 °C (■), 375 °C (○), 400 °C (△), y 425 °C (□).

Como se muestra en las Figuras 40, 41 y 43, el ajuste es más que aceptable para todas las series experimentales entre las concentraciones de ácido vainílico experimentales y aquellas que fueron calculadas por el modelo cinético de primer orden.

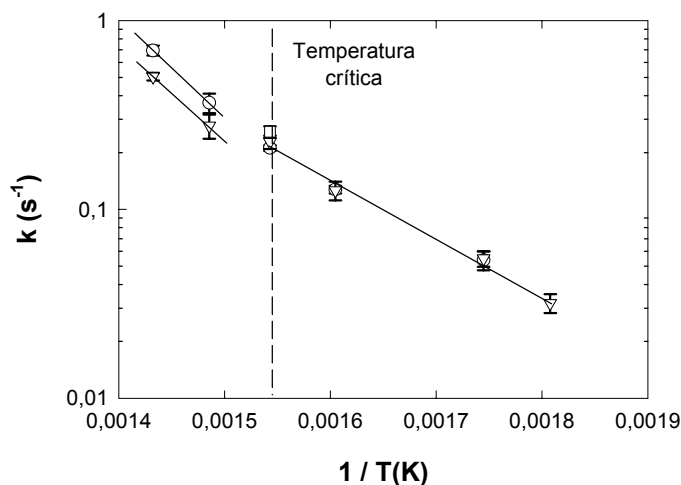


Figura 45. Gráfico tipo Arrhenius para la constante de velocidad de primer orden (k) para la descarboxilación del ácido vainílico a las presiones de 225 bar (□), 250 bar (○), y 300 bar (▽).

La Figura 45 muestra el gráfico de Arrhenius para las constantes de velocidad obtenidas de los datos de la Figura 44. Las barras de error corresponden al intervalo de confianza para constantes de velocidad al 99% de nivel de probabilidad. En la Figura 45 se puede apreciar que la presión no afecta significativamente la constante de velocidad de reacción en agua subcrítica. Citando ejemplos, los valores de la constante de rapidez de reacción (k) a 350 °C fueron $0.127 \pm 0.006 \text{ s}^{-1}$ a 250 bar y $0.126 \pm 0.014 \text{ s}^{-1}$ a 300 bar, los cuales son estadísticamente equivalentes. Este hecho se presentó, así mismo, para 300 °C, donde los valores de la constante de velocidad fueron $0.054 \pm 0.006 \text{ s}^{-1}$ a 250 bar y $0.055 \pm 0.005 \text{ s}^{-1}$ a 300 bar.

En agua supercrítica, la constante de rapidez para la descarboxilación del ácido vainílico disminuyó con la presión. A 400 °C los valores de k fueron $0.367 \pm 0.044 \text{ s}^{-1}$ a 250 bar y $0.277 \pm 0.041 \text{ s}^{-1}$ a 300 bar; mientras que, para 425 °C, los valores fueron $0.694 \pm 0.042 \text{ s}^{-1}$ y $0.505 \pm 0.024 \text{ s}^{-1}$ a las mismas presiones respectivamente.

La energía de activación promedio de la reacción de descarboxilación en la región subcrítica fue de 57 kJ mol^{-1} mientras que para la región supercrítica este valor fue de alrededor de 95 kJ mol^{-1} . Los factores de frecuencia, $\ln A \text{ (s}^{-1}\text{)}$, fueron de 9.0 y de 16.0 para las regiones subcrítica y supercrítica, respectivamente. Esta diferencia en valores de los diferentes parámetros de Arrhenius sugieren que puede haber dos rutas mecanísticas para la descarboxilación del ácido vainílico, con una vía predominando en la región subcrítica y la otra cobrando importancia en la región supercrítica.

Para contribuir con más información a la posibilidad de la existencia de diferentes rutas mecanísticas se procedió a efectuar una estimación de los volúmenes de activación del estado de transición. En las temperaturas subcríticas, la constante de velocidad isotérmica no varía significativamente para las presiones de 250 y 300 bar, lo cual puede significar que el volumen de activación es pequeño, con un valor

similar a los reportados para reacciones en solución líquida (Van Eldik et al., 1989), en donde es necesario tener grandes variaciones de presión, del orden de centenares de bares, para poder apreciar algún efecto importante de dicha variable sobre k . La cantidad de datos disponibles y el margen de presiones de trabajo usado no fueron suficientes para determinar los volúmenes de activación con precisión en la región subcrítica.

Para la zona supercrítica, la presión disminuye la velocidad de descarboxilación. Los volúmenes de activación que se estimaron fueron 62, 310 y 370 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ a 375, 400 °C y 425 °C respectivamente. Estos volúmenes de activación del estado de transición positivos están en buena correspondencia con lo reportado para reacciones donde ocurre un proceso de disociación unimolecular, S_N1 (Eckert, 1972; Luft et al., 1978). Se puede, por tanto, concluir que la descarboxilación del ácido vainílico en agua supercrítica procede a través de la eliminación directa del dióxido de carbono. El hecho de que el volumen de activación aumenta con la temperatura puede ser explicado debido a la disminución de la densidad de agua en el medio de reacción; lo cual tendría repercusiones en el volumen molar parcial que ocupan los conglomerados de moléculas de agua que rodean al ácido vainílico.

1.2 EFECTO DE AUMENTO DE CONCENTRACIÓN DE REACTIVO

Con el objeto de profundizar en la discusión sobre las vías de reacción que se presentan en la hidrotermólisis del ácido vainílico se propone obtener mayor información para una sola coordenada de reacción, de forma que se vea el efecto de otras variables, aparte de las ya estudiadas de presión y temperatura. En esta sección se estudia el efecto de aumentar en tres veces la concentración del ácido vainílico.

Los experimentos desarrollados en la región subcrítica y, sobre todo para tiempos de reacción muy cortos, en la región supercrítica aportan evidencia de que el ácido vainílico es convertido exclusivamente a 2-metoxi-fenol (guayacol) a través de la descarboxilación en tanto no se formaron otros productos primarios en cantidades detectables. La Figura 46 muestra los rendimientos de ácido vainílico y de guayacol a 400 °C y 250 bar ($\rho_r, \text{H}_2\text{O} = 0.523$) para experimentos desarrollados con una concentración de ácido vainílico de 200 mg l^{-1} ($1.19 \cdot 10^{-3} \text{ M}$). La descarboxilación del ácido vainílico fue muy rápida bajo estas condiciones de forma que la conversión fue completa en menos de 15 s. El guayacol formado fue sucesivamente convertido en fenol y catecol como productos secundarios principales, aunque también se detectaron cantidades traza de *o*-cresol para los tiempos de reacción más prolongados. El máximo rendimiento de producción del guayacol fue de 0.9 $\text{mol mol}_{\text{VA0}}^{-1}$ para un tiempo de residencia de 13 s, y comenzó a decrecer gradualmente a partir de ese momento debido a la formación de fenol y de catecol. El fenol fue el principal producto secundario y su rendimiento aumentó progresivamente hasta alcanzar un máximo de 0.2 $\text{mol mol}_{\text{VA0}}^{-1}$ a los 102 s, que fue el tiempo de residencia más largo estudiado.

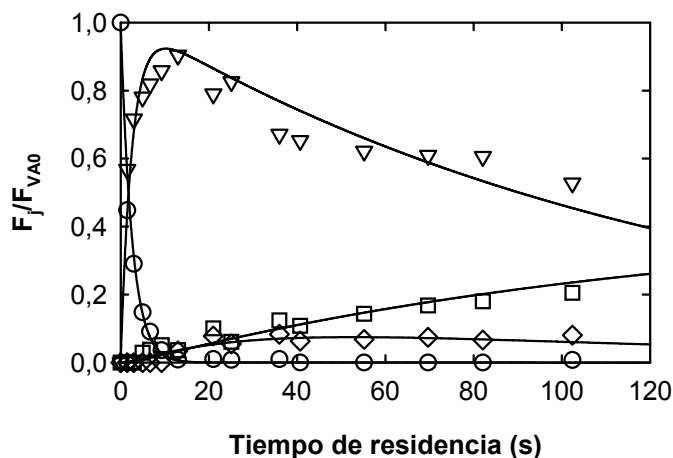


Figura 46. Hidrotérmólisis del ácido vainílico (200 mg l^{-1}) a 400°C y 250 bar: rendimientos de ácido vainílico (○), 2-metoxi fenol (▽), fenol (□) y catecol (◇). Las líneas continuas son las predicciones del modelo cinético.

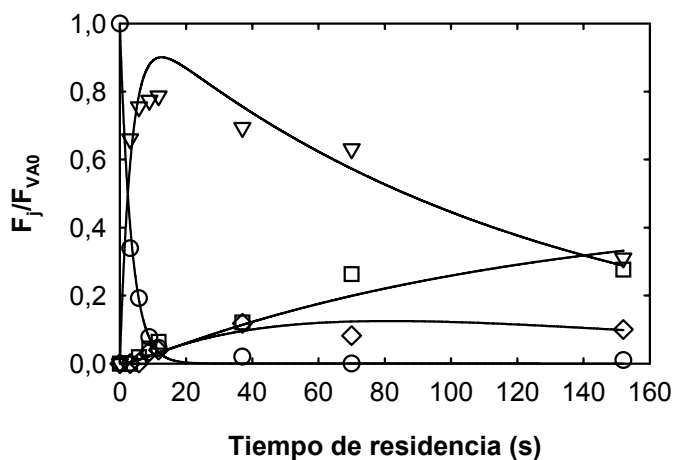


Figura 47. Hidrotérmólisis del ácido vainílico (200 mg l^{-1}) a 400°C y 300 bar: rendimientos de ácido vainílico (○), 2-metoxi fenol (▽), fenol (□) y catecol (◇). Las líneas continuas son las predicciones del modelo cinético.

El rendimiento de catecol creció a la misma velocidad que el rendimiento de fenol hasta un tiempo de residencia de 30 s en donde llegó a un valor asintótico de $0.08 \text{ mol mol}_{VA0}^{-1}$ para posteriormente decrecer a tiempos mayores de 70 s. Esto implica que el catecol reaccionó hacia productos terciarios, los cuales probablemente se formaron a través de reacciones con apertura del anillo aromático y mediante reacciones de condensación para formar productos con alto peso molecular (Lawson y Klein, 1985), a pesar de que estos productos no fueron detectados en el sistema analítico.

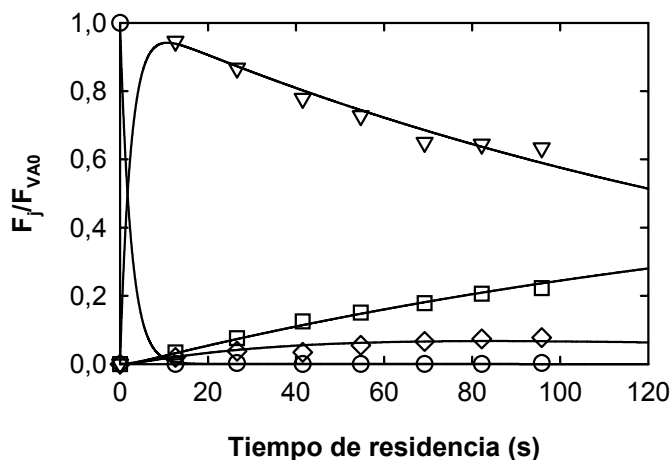


Figura 48. Hidrotérmólisis del ácido vainílico (600 mg l^{-1}) a 400°C y 250 bar: rendimientos de ácido vainílico (○), 2-metoxi fenol (▽), fenol (□) y catecol (◇). Las líneas continuas son las predicciones del modelo cinético.

La Figura 47 muestra que, a 300 bar y 400°C ($\rho_r, \text{H}_2\text{O} = 1.124$), la reacción de descarboxilación fue más lenta que a 250 bar ($\rho_r, \text{H}_2\text{O} = 0.523$). Así mismo, el rendimiento de producción de guayacol fue menor que el resultante a 250 bar, mientras que el rendimiento de catecol aumentó. El rendimiento de fenol permaneció invariante.

La Figura 48 muestra los rendimientos de los principales productos de reacción para una concentración de ácido vainílico de 600 mg l^{-1} ($3.57 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), 400°C y 250 bar ($\rho_r, \text{H}_2\text{O} = 0.523$). De nueva cuenta, la descarboxilación del ácido vainílico fue completa para un tiempo de residencia de tan sólo 15 s, produciendo guayacol como producto principal, el cual fue convertido sucesivamente en catecol y fenol. Debido a que la evolución del rendimiento de producción del fenol con el tiempo fue la misma que a 200 mg l^{-1} , se puede concluir que la concentración inicial de ácido vainílico tiene una influencia menor sobre la velocidad de formación del fenol bajo las concentraciones de estudio. Sin embargo, la concentración inicial de ácido vainílico disminuyó la conversión del guayacol hacia catecol, debido a que el rendimiento de guayacol fue mayor mientras que el de catecol sufrió un decremento para 600 mg l^{-1} .

En la Figura 49 se presenta una propuesta de esquema de reacción para la hidrotérmólisis del ácido vainílico sobre la base de la interpretación cualitativa de los resultados discutidos previamente: el ácido vainílico se descompone mediante descarboxilación formando guayacol, el cual reacciona a continuación a través de tres vías de reacción en competencia para formar fenol, catecol y productos de degradación. De hecho, el catecol es formado a través de dos rutas en competencia, tanto por hidrólisis del guayacol como por química de radicales libres del mismo;

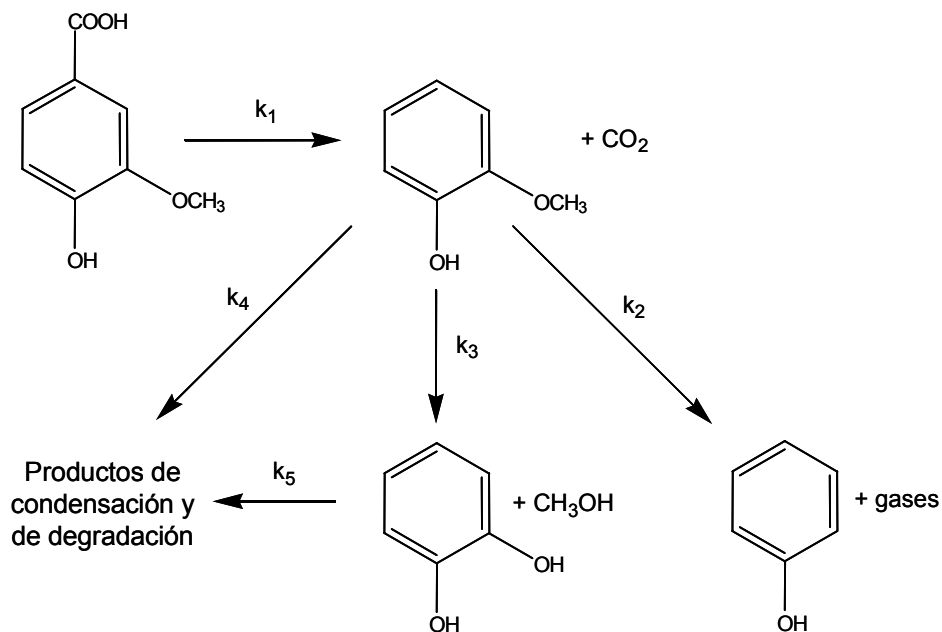


Figura 49. Rutas de reacción para la hidrotérmólisis del ácido vainílico en agua supercrítica.

esta última vía (pirólisis) es la que conduce a la formación de fenol (Lawson y Klein, 1985). Por consiguiente la constante de rapidez k_3 es una constante de rapidez aparente que combina ambas rutas de reacción: homolítica y heterolítica. También se asumió, basándose en trabajos reportados en la literatura, que el fenol es estable bajo las condiciones hidrotérmicas de estudio (Thornton, 1991; Thornton y Savage, 1992), otra suposición fue que el catecol reaccionó para formar productos de degradación.

Considerando un modelo de flujo pistón isobárico e isotérmico para el reactor tubular, con una densidad constante del medio de reacción y una cinética de primer orden respecto de las concentraciones de compuestos orgánicos, el sistema queda descrito por las ecuaciones de balance de materia (5.2) para el ácido vainílico, (5.3) para el guayacol, (5.4) para el fenol, (5.5) para el catecol y (5.6) para los productos de degradación, siendo C_{AV0} la concentración del ácido vainílico a la entrada del reactor:

$$\frac{dC_{AV}}{d\tau} = -k_1 \cdot C_{AV} \quad (5.2)$$

$$\frac{dC_{GUA}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{AV} - k_2 \cdot C_{GUA} - k_3 \cdot C_{GUA} - k_4 \cdot C_{GUA} \quad (5.3)$$

$$\frac{dC_{Fenol}}{d\tau} = k_2 \cdot C_{GUA} \quad (5.4)$$

$$\frac{dC_{CAT}}{d\tau} = k_3 \cdot C_{GUA} - k_5 \cdot C_{CAT} \quad (5.5)$$

$$C_{DEG} = C_{AV0} - (C_{AV} + C_{GUA} + C_{Fenol} + C_{CAT}) \quad (5.6)$$

Los valores de las constantes de rapidez k_1 , k_2 , k_3 , k_4 y k_5 se obtuvieron para cada serie experimental a través de optimización por mínimos cuadrados de la siguiente función objetivo

$$F = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (f_{ij}^{experimental} - f_{ij}^{modelo})^2}{n} \quad (5.7)$$

en donde n es el número de puntos experimentales para unas condiciones dadas (P, T y C_{VA0} constantes); m es el número de especies químicas y

$$f_{ij} = \frac{C_{ij}}{C_{VA0}} \quad (5.8)$$

Las ecuaciones diferenciales ordinarias, Ecuaciones (5.2) a (5.5), fueron integradas numéricamente por un método Runge-Kutta de cuarto orden, para calcular los valores de f_{ij} modelo en cada iteración del procedimiento de minimización.

Los resultados para los valores obtenidos con el mejor ajuste de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden se reportan en la Tabla 5.2. Se realizó un análisis de sensibilidad para determinar la precisión de los valores de las constantes de velocidad obtenidas a partir de los datos experimentales. La Figura 50 muestra los resultados de este análisis de sensibilidad desarrollado para el experimento con una concentración inicial de ácido vainílico de 200 mg l^{-1} , a 400 °C y 250 bar . Se puede observar en esta Figura que las constantes de velocidad k_1 , k_2 , k_3 , y k_5 pueden determinarse con exactitud, mientras que los valores para la constante de rapidez de degradación del catecol (k_5) son los más inciertos debido a que la función error tiene una baja sensibilidad para cambios grandes en el valor de k_5 . Las sensibilidades de todas estas constantes fueron similares para los otros dos experimentos.

Tabla 5.2. Constantes de velocidad de pseudo-primer orden para la hidrotermólisis del ácido vainílico a 400 °C para dos niveles de presión y de concentración inicial de reactivo.

| P (bar) | ρ_w | C_{VA0} (ppm) | k_1 ($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$) | k_3 ($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$) | k_3 ($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$) | k_4 ($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$) | k_5 ($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$) | F ($\times 10^3$) |
|------------|----------|--------------------|---|---|---|---|---|------------------------|
| 250 | 0.523 | 200 | 405. | 3.27 | 2.31 | 11.3 | 1.98 | 5.57 |
| 300 | 1.124 | 200 | 300. | 3.61 | 4.60 | 26.8 | 0.66 | 4.66 |
| 250 | 0.523 | 600 | 420. | 3.25 | 1.36 | 4.02 | 1.33 | 4.89 |

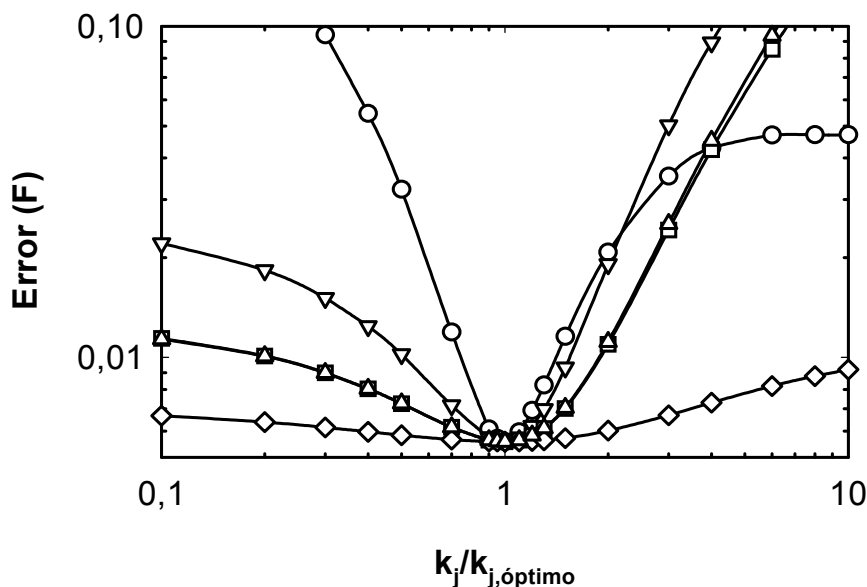


Figura 50. Hidrotermólisis de ácido vainílico (200 mg l^{-1}) a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y 250 bar : análisis de sensibilidad para los valores optimizados de las constantes de velocidad de reacción, k_1 (\circ), k_2 (∇), k_3 (\square), k_4 (\diamond) y k_5 (\triangle).

Se puede observar que la constante de velocidad para la descarboxilación del ácido vainílico (k_1) disminuyó con la densidad del agua, de 0.405 s^{-1} a 250 bar hasta 0.300 s^{-1} a 300 bar , lo cual indica que el volumen de activación para la reacción de descarboxilación es positivo (ver Sección 6.2). La concentración del ácido vainílico no cambió la velocidad de descarboxilación significativamente.

La constante de velocidad para formación de fenol (k_2) permaneció casi inalterada por la presión o por la concentración inicial de ácido vainílico. La constante de rapidez de formación de catecol (k_3) aumentó al doble su valor cuando la presión fue incrementada de 250 a 300 bar , tal y como era de esperarse al obtenerse un mayor rendimiento de catecol para la última presión. Esto puede haber sido causado ya sea por un incremento en la rapidez de hidrólisis del guayacol para formar catecol o bien, debido a un cambio en la selectividad hacia catecol sobre fenol en la descomposición por radicales libres del guayacol. Por otra parte, k_3 disminuyó significativamente con la concentración inicial de ácido vainílico, yendo de $2.31 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 200 mg l^{-1} hasta un valor de $1.36 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 600 mg l^{-1} . El aumento de presión provoca una mayor disociación del agua en la región supercrítica (Marshall y Franck, 1981), por lo que la concentración de iones hidronio e hidroxilo aumenta. Al mismo tiempo, este aumento de presión disminuyó la descarboxilación del ácido vainílico, por lo cual disminuye la concentración de CO_2 que pueda establecer equilibrios con el agua para formar ácido carbónico, y aumentar la presencia de protones en el medio.

En cuanto a la constante de rapidez de desaparición del catecol (k_4) esta varió con la presión y la concentración del ácido vainílico, pero estos valores fueron meramente

indicativos del orden de magnitud debido a la baja sensibilidad mostrada por la función objetivo (optimizada por mínimos cuadrados) hacia k_5 . Finalmente, la velocidad de descomposición de guayacol hacia gases y/o productos de condensación (k_4) disminuyó con la presión indicando que las reacciones de apertura de anillo aromático sufren efectos estéricos debido a la mayor densidad del agua. En el caso de la condensación hacia productos de mayor peso molecular, esta mayor densidad de agua puede impedir la colisión de radicales generados por temperatura.

1.3 EFECTO DE ADICIÓN DE NaOH AL MEDIO DE REACCIÓN

Las variaciones observadas en las constantes de rapidez de formación de catecol a partir de guayacol (k_3) y de descomposición de catecol (k_5), invitan a especular sobre algún efecto de catálisis homogénea tipo ácido-base sobre la velocidad de hidrólisis del guayacol. Recientemente se han reportado tanto el aumento de la gasificación de carbón de hulla en agua supercrítica por la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Wang y Takarada, 2001), como la aceleración de la gasificación de catecol a 600 °C en presencia de KOH. La velocidad de descomposición del 2-cloro-fenol aumentó notablemente a 713 K y 26 MPa (Lee *et al.*, 2002), atribuyéndose este incremento a un efecto promotor del catión metálico (Na^+) o bien, al papel que puedan desempeñar los iones hidroxilo como reactivos nucleofílicos en agua supercrítica. Se ha observado que los iones hidroxilo activan grupos receptores de electrones en el anillo aromático pero desactivan a los grupos donantes de electrones (Morrison y Boyd, 1992). Esto explica bien el por qué la presencia de NaOH no afecta la velocidad de descomposición del fenol (Lee *et al.*, 2002). Por otro lado no se observó la formación de catecol en la descomposición del cloro-fenol, el cual sería el producto generado por la sustitución nucleofílica de OH^- por Cl^- , por lo que se propuso que la reacción de eliminación tomó lugar al mismo tiempo que la reacción de sustitución, entrando ambos mecanismos en competencia y viéndose favorecida la eliminación con el aumento de temperatura.

En el caso de estudios previos de la hidrotermólisis del guayacol en agua supercrítica (Lawson y Klein, 1985; Martino y Savage, 1999) se han ignorado por completo las grandes variaciones del producto ion del agua con el cambio de temperatura y densidad alrededor del punto crítico del agua. Estos cambios en las concentraciones de protones y iones hidroxilo con las condiciones de reacción, pueden jugar un rol dominante sobre los procesos hidrolíticos, como ha sido mostrado para el caso de esteres como el acetato de etilo (Krammer y Vogel, 2000), o bien, para éteres como el difenil éter (Penninger *et al.*, 1999) y el metil-tert-butil éter (Taylor *et al.*, 2001). Además de la disociación del agua, también puede presentarse disociación de grupos funcionales de las especies de reacción que tengan propiedades ácido-base. Como ejemplo, el producto ion del agua a 400 °C y 300 bar es $1.66 \cdot 10^{-15} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$ (Marshall y Franck, 1981) mientras que la constante de disociación del fenol a estas mismas condiciones tiene un valor cercano a $10^{-12} \text{ mol kg}^{-1}$ (Sue *et al.*, 2002). Por tanto, en las reacciones donde el fenol se encuentra involucrado como reactivo o como producto, la concentración de protones libres puede estar por encima de aquella calculada solamente del producto ion del agua, dependiendo de la concentración del fenol en el sistema de reacción.

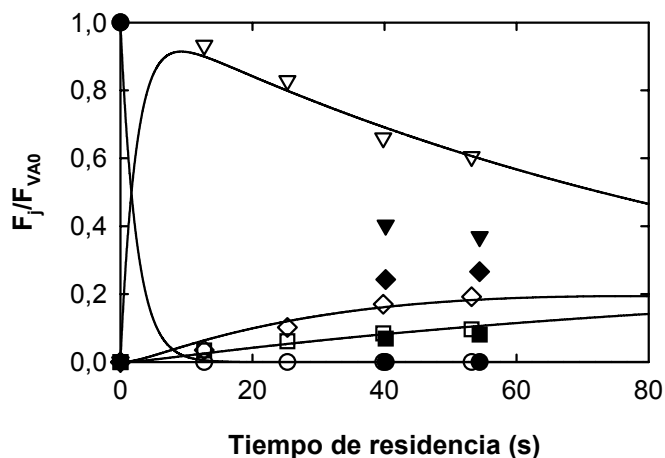


Figura 51. Hidrotérmólisis de ácido vainílico (600 mg l^{-1}) a $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y 250 bar con adición de NaOH (71 mg l^{-1} símbolos abiertos; 246 mg l^{-1} símbolos sólidos): rendimientos de ácido vainílico (\circ, \bullet), 2-metoxi fenol ($\nabla, \blacktriangledown$), fenol (\square, \blacksquare) y catecol (\diamond, \blacklozenge). Las líneas continuas son las predicciones del modelo cinético para la serie a 246 mg l^{-1} de NaOH .

Para comprobar la ocurrencia de una catálisis homogénea tipo ácido-base durante la conversión del ácido vainílico, se realizaron una serie de experimentos en los cuales se añadió hidróxido de sodio al sistema para monitorear el efecto que la concentración de hidróxido de sodio pudiera tener sobre las velocidades de reacción y la selectividad a 250 bar , $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y 600 mg l^{-1} de ácido vainílico. La Figura 51 muestra los resultados obtenidos de estas pruebas. En ella se puede observar que el rendimiento hacia fenol disminuyó mientras que el rendimiento hacia catecol se incrementó con la adición de 71 mg l^{-1} ($\sim 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) de NaOH . Esta selectividad hacia el catecol incluso aumentó aún más al incrementar la cantidad de NaOH añadido hasta 246 mg l^{-1} ($\sim 6.15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), lo cual indica claramente que la hidrólisis de guayacol fue catalizada por los iones hidroxilo.

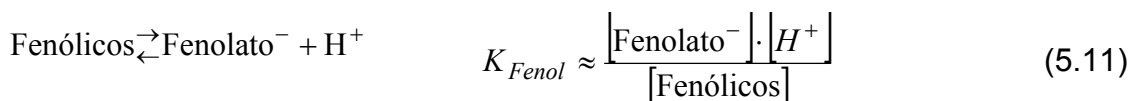
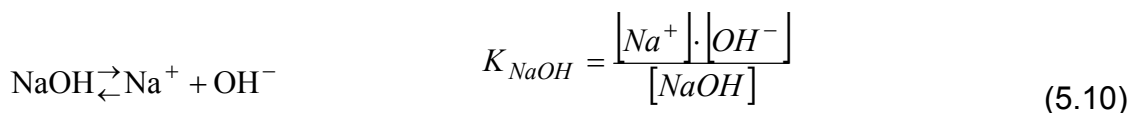
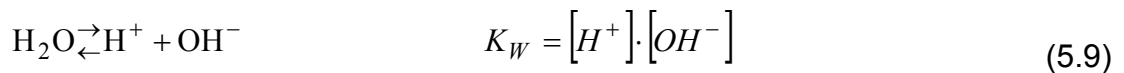
En la Tabla 5.3 se presentan los resultados para los valores obtenidos con el mejor ajuste de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden utilizando las Ecuaciones (5.2) a (5.8). En ella se presentan también, para efectos de comparación, los valores obtenidos para los experimentos bajo las mismas condiciones de presión y temperatura pero sin adición de NaOH . De los resultados reportados en esta tabla se puede observar que la constante de velocidad aparente de formación de catecol (k_3) aumentó de 1.36 s^{-1} hasta 6.50 s^{-1} con la adición de 71 mg l^{-1} de NaOH , mientras que la velocidad de formación del fenol descendió de 3.25 hasta 2.50 s^{-1} . Estas tendencias muestran que la adición de iones hidroxilo aumentó la velocidad de hidrólisis del guayacol, alterándose de esta manera la relación entre los dos mecanismos en competencia teniendo mayor preponderancia la ruta iónica

Tabla 5.3 Constantes de velocidad de pseudo primer orden para la hidrotermólisis, con o sin adición de NaOH, de ácido vainílico a 400°C.

| P (bar) | $\rho_{r,w}$ | C_{VA0} (ppm) | C_{NaOH0} (ppm) | k_1 ($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$) | k_2 ($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$) | k_3 ($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$) | k_4 ($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$) | k_5 ($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$) | F ($\times 10^3$) |
|---------|--------------|-----------------|-------------------|--|--|--|--|--|---------------------|
| 250 | 0.523 | 200 | 0 | 405. | 3.27 | 2.31 | 11.3 | 1.98 | 5.57 |
| 250 | 0.523 | 600 | 0 | 420. | 3.25 | 1.36 | 4.02 | 1.33 | 4.89 |
| 250 | 0.523 | 600 | 71 | 395. | 2.60 | 6.50 | 12.6 | 0.77 | 1.27 |

sobre la ruta pirolítica. Esta aseveración queda reforzada por el hecho de la disminución en la velocidad de formación del fenol. Así mismo, la degradación del catecol también aumentó por la adición de hidróxido de sodio, especialmente para 246 mg l⁻¹ de NaOH, sugiriendo que los iones hidroxilo puedan estar también catalizando la apertura del anillo aromático así como las vías de reacción de condensación.

El modelo cinético desarrollado para las rutas de reacción de la hidrotermólisis del ácido vainílico requiere, llegado este punto, de la inclusión de información precisa del producto ion del agua y de las constantes de disociación para el hidróxido de sodio, el grupo carboxilo del ácido vainílico así como del grupo hidroxilo presente en el ácido vainílico, el guayacol, el catecol y el fenol. A pesar de que se tienen disponibles expresiones para calcular las constantes de disociación a alta presión y temperatura del agua (Marshall y Franck, 1981), del hidróxido de sodio (Lvov et al., 2000) y del fenol (Sue et al., 2002), no se tienen datos para el resto de las especies involucradas. Por consiguiente, se ha hecho la suposición de que la constante de equilibrio entre iones fenolato, protones y el fenol es la misma para todas las especies fenólicas presentes en el medio de reacción, independientemente de los otros grupos funcionales que puedan presentar en el anillo aromático. Otra consideración es no tomar en cuenta el equilibrio del grupo carboxilo con el protón y el carboxilato presentes en el ácido vainílico debido a que la descarboxilación bajo las condiciones estudiadas fue muy rápida. El equilibrio entre CO₂ y H₂O no se considera por no disponerse de datos en la región supercrítica del agua. De esta forma, los equilibrios del sistema con presencia de hidróxido de sodio queda definido por



La expresión para calcular K_W es la Ecuación (3.1); la estimación de K_{NaOH} se realiza mediante la Ecuación (3.80). Para calcular K_{Fenol} se utiliza la siguiente expresión de Sue et al. (2002)

$$\ln K_{Fenol} = \ln K_r - \frac{\Delta H_r^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) - \frac{\eta}{T} \cdot \left(\frac{Z_{H^+}^2}{r_{H^+}} + \frac{Z_{Fenolato^-}^2}{r_{Fenolato^-}} \right) \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_r} \right) \quad (5.12)$$

En este modelo, el subíndice r significa el estado de referencia, el cual se toma a 298.2 K, 0.1 MPa y 0.997 g cm⁻³, la densidad del agua pura a estas condiciones. K_r es la constante de equilibrio del fenol en el estado de referencia y tiene un valor de 1.12·10⁻¹⁰. ΔH_r^0 es la entalpía de la reacción de disociación del fenol en el estado de referencia, con un valor de 22.89 kJ mol⁻¹. Z es la carga de los iones, + 1 para el protón y - 1 para el ion fenolato; r es el radio de los iones que en el caso del protón hidratado es 3.08 Å mientras que para el anión fenolato es de 3.51 Å. η es una constante con un valor de 83549 (Å K)⁻¹. Finalmente, ε es la constante dieléctrica del agua.

El sistema de reacciones en equilibrio, Ecuaciones (5.9) a (5.11), se tiene que cumplir simultáneamente tomando en cuenta las concentraciones de partida de las diferentes especies. En el caso del agua, al considerarse el coeficiente de actividad igual a la unidad, no es necesario considerar la concentración de la misma. Los valores de las diferentes constantes de equilibrio fueron, a 400 °C y 250 bar, $K_W = 6.19 \cdot 10^{-21} \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2}$, $K_{NaOH} = 3.28 \cdot 10^{-7} \text{ l mol}^{-1}$ y $K_{Fenol} = 2.35 \cdot 10^{-16} \text{ l mol}^{-1}$

En la Tabla 5.4 se presentan los valores resultantes al resolver dicho sistema en equilibrio, a 400 °C y 250 bar, para 600 mg l⁻¹ de ácido vainílico iniciales, en ausencia de hidróxido de sodio, así como con la adición de 71 mg l⁻¹ de NaOH. Los datos obtenidos para el equilibrio cuando se añade hidróxido de sodio muestran un aumento de hasta cuatro órdenes de magnitud para la concentración de anión hidroxilo mientras que, en consecuencia, la concentración de protones cae cuatro órdenes de magnitud para mantener el equilibrio de la disociación de agua y de los compuestos fenólicos. De esta forma se tiene una evidencia clara de que la mayor concentración de iones hidroxilo es la causante de las variaciones de k_2 , k_3 y k_5 .

Tabla 5.4 Valor de las concentraciones de pares iónicos de contacto, cationes y iones en el equilibrio para el sistema ácido vainílico – H2O – NaOH a 400 °C y 250 bar. Se ha tomado la constante de disociación del fenol para representar el equilibrio del grupo hidroxilo del ácido vainílico.

| [Ac. Vain] ₀ | [NaOH] ₀ | [H ⁺] _{eq} | [OH ⁻] _{eq} | [Fenolato ⁻] _{eq} | [Na ⁺] _{eq} | [NaOH] _{eq} | [Fenólicos] _{eq} |
|-------------------------|-----------------------|---------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|-----------------------|---------------------------|
| mol l ⁻¹ | mol l ⁻¹ | mol l ⁻¹ | mol l ⁻¹ | mol l ⁻¹ | mol l ⁻¹ | mol l ⁻¹ | mol l ⁻¹ |
| 3.57·10 ⁻³ | 0.00 | 9.19·10 ⁻¹⁰ | 6.74·10 ⁻¹² | 9.12·10 ⁻¹⁰ | 0.00 | 0.00 | 3.57·10 ⁻³ |
| 3.57·10 ⁻³ | 1.78·10 ⁻³ | 3.12·10 ⁻¹⁵ | 1.99·10 ⁻⁶ | 2.50·10 ⁻⁴ | 2.52·10 ⁻⁴ | 1.53·10 ⁻³ | 3.32·10 ⁻³ |

2 REACCIONES DE DIBENCIL ÉTER

2.1 SIN ADITIVOS

El estudio experimental para la hidrotérmólisis del dibencil éter (DBE) se desarrolló en un reactor de flujo cubriendo presiones de entre 225 y 362 bar, temperaturas de entre 325 y 390 °C y tiempos de reacción lo suficientemente cortos para minimizar las reacciones secundarias de los productos primarios. La relación molar, Θ_w , empleada para estas series experimentales fue de 100 moles de agua por una mol de dibencil éter.

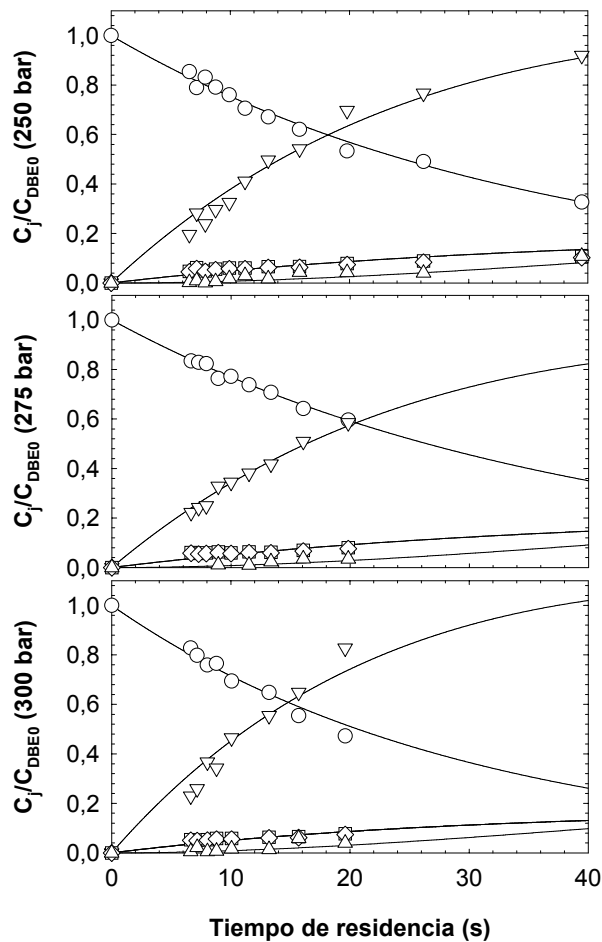


Figura 52. Hidrotérmólisis de DBE con $\Theta_w = 100$ (mol/mol): rendimientos fraccionales de productos de reacción a 325°C y 250, 275 y 300 bar (DBE: ○; BZOH: ▽; BZAL: □; TOL: ◇; DEG: △). Las líneas continuas representan las predicciones del modelo cinético para esta serie.

2.1.1 Hidrotermólisis de dibencil éter y productos de reacción

Los principales productos de la hidrotermólisis del dibencil éter fueron el alcohol bencílico (BZOH), el tolueno (TOL) y el benzaldehído (BZAL). Sólo para los tiempos más largos estudiados en la región supercrítica fue posible detectar muy pequeñas cantidades de benceno.

Las Figuras 52 y 53 muestran los rendimientos de los productos de reacción para los experimentos realizados a las temperaturas subcríticas de 325 °C y 350 °C, respectivamente, para las presiones de 250, 275 y 300 bar.

Los rendimientos quedaron definidos como $C_j \cdot C_{DBEO}^{-1}$ en donde C_j corresponde a la concentración de las especies presentes en la reacción y C_{DBEO} es la concentración de dibencil éter inicial a la entrada del reactor.

Las reacciones involucradas en la hidrotermólisis del dibencil éter fueron rápidas bajo estas condiciones. Por ejemplo, se obtiene una conversión del dibencil éter cercana al 38% a 325 °C y 250 bar en un tiempo de residencia de tan sólo 16 s. El producto principal de la reacción fue el alcohol bencílico con un rendimiento de $0.54 \text{ mol} \cdot \text{mol}_{DBEO}^{-1}$, mientras que el tolueno ($0.064 \text{ mol} \cdot \text{mol}_{DBEO}^{-1}$) y el benzaldehído ($0.066 \text{ mol} \cdot \text{mol}_{DBEO}^{-1}$) fueron también identificados como productos minoritarios. Por consiguiente, un 4.3% del dibencil éter (en base molar) fue convertido a otros productos que no fueron identificados, los cuales se asume fueron compuestos formados a partir de reacciones de degradación y condensación del reactivo y los productos principales. Cuando se aumentó la presión hasta 300 bar entonces el rendimiento fraccional del alcohol bencílico aparentemente disminuye de forma ligera. Después de 16 s de tiempo de residencia la conversión del dibencil éter se incrementó hasta alcanzar un 45% siendo los rendimientos de alcohol bencílico, benzaldehído y tolueno de un 0.65, 0.065 y $0.063 \text{ mol} \cdot \text{mol}_{DBEO}^{-1}$, teniéndose un 5.8% del dibencil éter convertido hacia productos no identificados.

El análisis de los datos que se muestran en la Figura 53 para las series isotérmicas a 350 °C muestran un comportamiento equivalente en cuanto a la influencia que ejerce la presión. A 250 bar la conversión de dibencil éter fue de 54% y los rendimientos de producción del alcohol bencílico, el benzaldehído y el tolueno fueron de 0.79, 0.090 y $0.089 \text{ mol} \cdot \text{mol}_{DBEO}^{-1}$, mientras que a 300 bar la conversión aumentó hasta 59% en tanto que los rendimientos fueron de 0.83, 0.102 y $0.105 \text{ mol} \cdot \text{mol}_{DBEO}^{-1}$ para el alcohol bencílico, el benzaldehído y el tolueno. Los productos no identificados representaron $0.059 \text{ mol} \cdot \text{mol}_{DBEO}^{-1}$ a 250 bar y 0.072 a 300 bar. Se puede concluir que al incrementar la presión a temperatura constante en la región subcrítica, disminuye el rendimiento fraccional de alcohol bencílico, mientras que tiene un efecto discreto sobre la velocidad de formación del tolueno y del benzaldehído.

Tal y como se esperaba, la influencia de la presión fue más importante por encima de la temperatura crítica del agua. La Figura 54 muestra los resultados obtenidos para las series isotérmicas realizadas a 375 °C y presiones de 225, 250, 275, 300 y 325 bar.

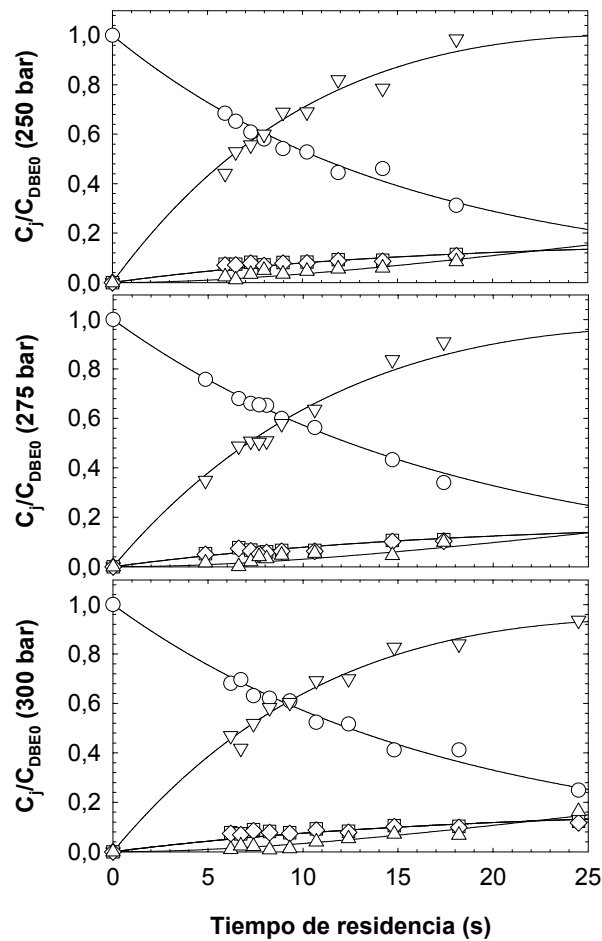


Figura 53. Hidrotermólisis de DBE con $\Theta_W = 100$ (mol/mol): rendimientos fraccionales de productos de reacción a 350°C y 250, 275 y 300 bar (DBE: ○; BZOH: ▽; BZAL: □; TOL: ◇; DEG: △). Las líneas continuas representan las predicciones del modelo cinético para esta serie.

Se observa como tendencia general que, al incrementar la presión se altera la selectividad hacia mayor formación de alcohol bencílico respecto del tolueno y del benzaldehído. Esto, aparentemente, es provocado por una reducción en la velocidad de formación del benzaldehído y del tolueno mientras que el perfil del rendimiento fraccional del alcohol bencílico frente al tiempo de reacción no parece ser alterado por la presión a esta temperatura. Además, la velocidad de formación de los productos de degradación también tiende a disminuir con la presión. Los experimentos a 275 y 300 bar se extendieron hacia tiempos de residencia más largos para alcanzar mayores conversiones de dibencil éter. Se puede observar que a 275 bar, la concentración del dibencil éter tiende a estabilizarse en $0.02 \text{ mol} \cdot \text{mol}_{\text{DBEO}}^{-1}$ sin alcanzar conversión completa, lo cual denota una reacción en equilibrio para la conversión del dibencil éter en alcohol bencílico como fue indicado en un trabajo anterior (Funazukuri et al., 1997).

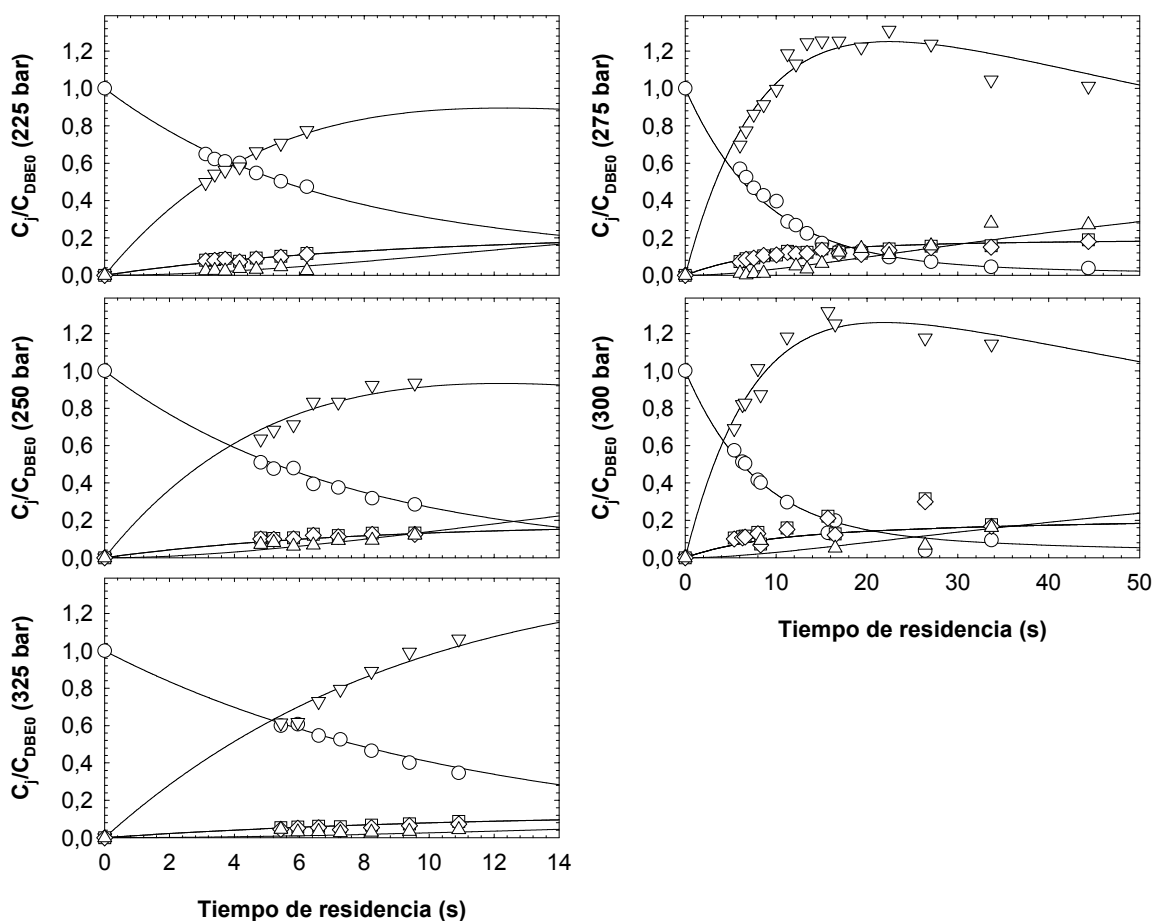


Figura 54. Hidrotermólisis de DBE con $\Theta_W = 100$ (mol/mol): rendimientos fraccionales de productos de reacción a 375 °C y 225, 250, 275, 300 y 325 bar (DBE: ○; BZOH: ▽; BZAL: □; TOL: ◇; DEG: △). Las líneas continuas representan las predicciones del modelo cinético para esta serie.

Estimando de forma muy aproximada la constante de equilibrio en base concentración, K_C , a partir de estos últimos puntos experimentales se obtiene un valor de alrededor de 0.5. El análisis de estos datos también muestra que el tolueno y el benzaldehído están siempre presentes en concentraciones equimolares, incluso para los tiempos de reacción de mayor extensión. Por otra parte, la concentración de estos productos alcanza un valor casi constante cuando el dibencil éter ha sido convertido de forma extensa. Esto indica que han sido formados directamente a partir de la rotura del enlace oxígeno – metilo presente en el dibencil éter, a la vez que no presentan una velocidad significativa de reacción, al menos para el intervalo de tiempos de reacción considerado en este estudio. Este experimento también sugiere que la cantidad de productos no identificados (DEG) crece de forma continua con el tiempo a una velocidad que es equivalente con la de desaparición del alcohol bencílico.

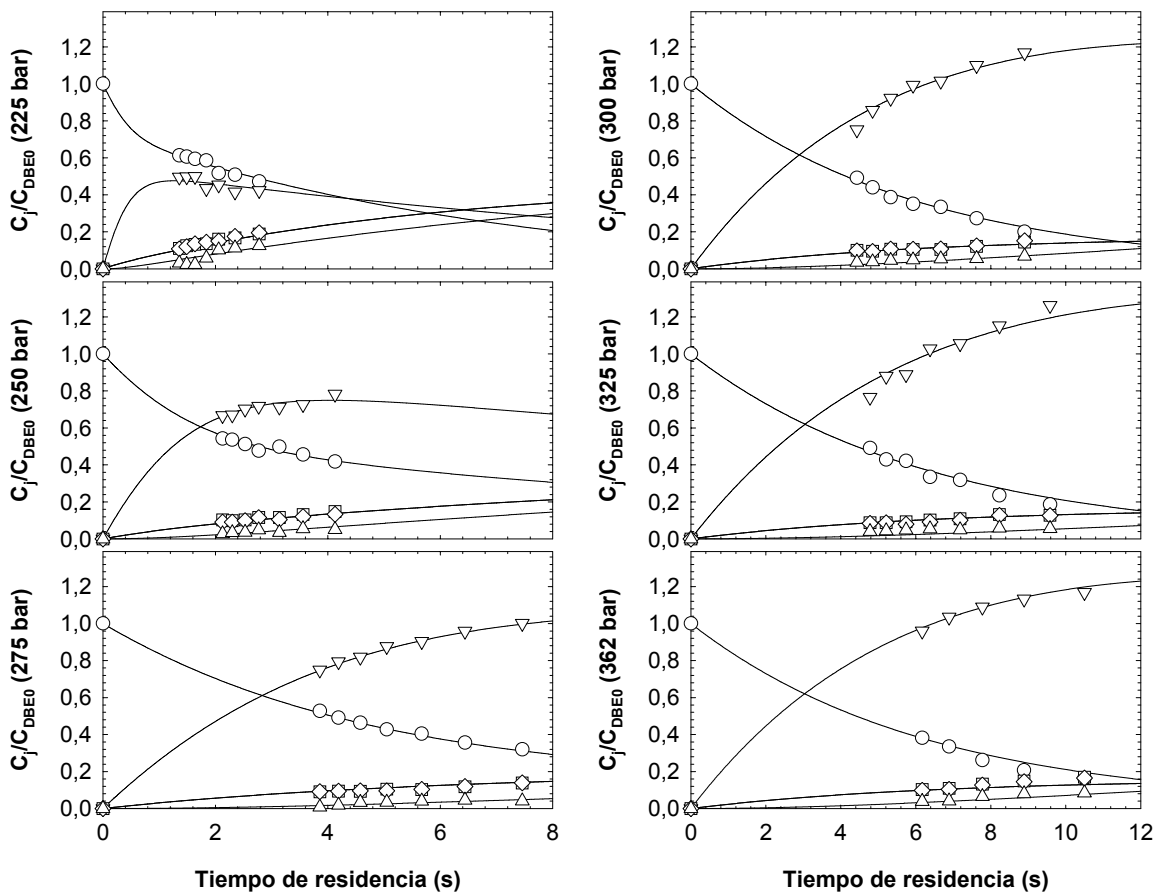


Figura 55. Hidrotermólisis de DBE con $\Theta_W = 100$ (mol/mol): rendimientos fraccionales de productos de reacción a 390 °C y 225, 250, 275, 300, 325 y 362 bar (DBE: ○; BZOH: ▽; BZAL: □; TOL: ◇; DEG: △). Las líneas continuas representan las predicciones del modelo cinético para esta serie.

A partir de los datos obtenidos para la serie isotérmica a 390 °C y presiones en el rango de 225 a 362 bar (ver Figura 55) se obtiene mayor evidencia acerca del equilibrio existente entre el dibencil éter y el alcohol bencílico. Para la reacción a 225 bar, se obtuvo de forma muy rápida, en menos de 2 s, un rendimiento máximo de alcohol bencílico de $0.5 \text{ mol} \cdot \text{mol}_{\text{DBE0}}^{-1}$ mientras que la conversión de dibencil éter era de alrededor de un 40%. Para tiempos de reacción mayores, las concentraciones de dibencil éter y de alcohol bencílico disminuyeron de forma progresiva, mientras que las concentraciones de tolueno y de benzaldehído, así como la cantidad de productos de degradación, se incrementó de manera continua. K_C tuvo un valor aproximado de 0.025, indicando que la temperatura disminuye la constante de equilibrio. Una desaceleración de las velocidades de reacción fue observada a 250 bar, a pesar de que el sistema alcanzó el equilibrio entre dibencil éter y alcohol bencílico alrededor de los 4 s. La reacción fue desplazada hacia la formación de alcohol bencílico por efecto de la presión, ya que el valor estimado para K_C fue de 0.055.

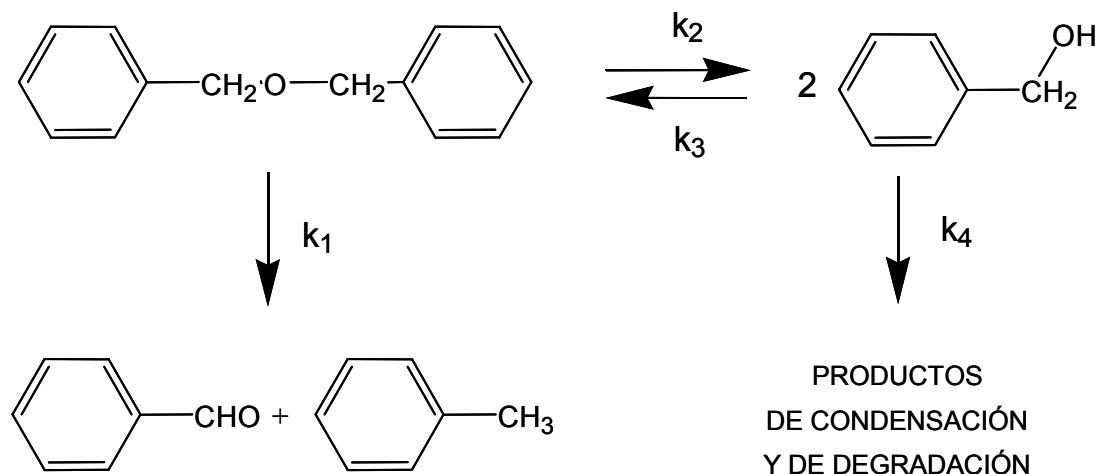


Figure 56. Rutas de reacción para la conversión de dibencil éter en agua bajo condiciones alrededor del punto crítico.

Con la presión, las velocidades de formación de tolueno, benzaldehído y de los productos de degradación fueron también más lentas. Estas mismas tendencias de altos rendimientos de alcohol bencílico y bajos rendimientos de benzaldehído, tolueno y productos de degradación se observó conforme se incrementó la presión hasta 362 bar.

La interpretación cualitativa de estos datos experimentales sugiere que la hidrotérmólisis del dibencil éter procedió a través de dos reacciones paralelas en competición: el rompimiento térmico del enlace éter para formar tolueno y benzaldehído por una parte; mientras que por el otro lado se tiene la hidrólisis del enlace éter para formar el alcohol bencílico. Este último se presentó como el producto principal en ambas regiones, subcrítica y supercrítica, a la vez que sufrió conversión hacia productos de degradación y de condensación, tal y como se propone en la Figura 56. En ella se muestran las dos posibles rutas del dibencil éter, las cuales ya habían sido detectadas en unos primeros trabajos (Townsend y Klein, 1985; Townsend et al., 1988). Adicionalmente se propone la subsecuente degradación y condensación del alcohol bencílico, obteniéndose un esquema simplificado de las vías de reacción que fueron propuestas por Funazukuri et al. (1997). Para el presente trabajo se ha supuesto que tanto el benzaldehído como el tolueno son estables para los cortos tiempos de reacción estudiados, debido a que siempre fueron detectados en cantidades equimolares sin importar las condiciones de operación ni la extensión del tiempo de reacción. De esta forma, las reacciones de formación de benceno, tolueno y alcohol bencílico a partir del benzaldehído; así como la degradación del tolueno y del benzaldehído hacia productos secundarios, no han sido incluidas en el modelo. Estas suposiciones están adicionalmente validadas por el buen acuerdo que hay entre los datos experimentales y el modelo cinético desarrollado de este esquema de reacción en todos los experimentos que se llevaron a cabo.

2.1.2 Cinética de la conversión de dibencil éter

Los balances de materia individuales para el dibencil éter (DBE), el alcohol bencílico (BZOH), el benzaldehído (BZAL), el tolueno (TOL) y los productos de degradación (DEG) se efectuaron considerando un reactor tubular cuyo flujo tiene comportamiento tipo pistón y que opera de forma isotérmica e isobárica. La densidad de la mezcla fue considerada independiente de la composición, por lo que se asumió el valor del agua pura a la temperatura y presión de reacción. Esta última suposición parece ser razonable puesto que la fracción molar del dibencil éter fue muy pequeña ($x_{DBE} \sim 0.01$). Estos balances de materia quedan expresados por

$$\frac{dC_{DBE}}{d\tau} = -k_1 \cdot C_{DBE} - k_2' \cdot C_{DBE} + k_3' \cdot C_{BZOH}^2 \quad (5.13)$$

$$\frac{dC_{BZOH}}{d\tau} = 2 \cdot k_2' \cdot C_{DBE} - 2 \cdot k_3' \cdot C_{BZOH}^2 - k_4' \cdot C_{BZOH} \quad (5.14)$$

$$\frac{dC_{BZAL}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{DBE} \quad (5.15)$$

$$\frac{dC_{TOL}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{DBE} \quad (5.16)$$

$$C_{DEG} = C_{DBE0} - \left(C_{DBE} + \frac{C_{BZOH} + C_{BZAL} + C_{TOL}}{2} \right) \quad (5.17)$$

Estas ecuaciones que reflejan los balances de materia de las distintas especies, también consideran que la ruptura térmica de la molécula de dibencil éter es de primer orden respecto de la concentración del mismo éter (Gilbert y Gajewski, 1982) así como irreversible (Wu et al., 1989). Se hace la suposición, así mismo, de que la reacción de hidrólisis del dibencil éter es de primer orden respecto a la concentración del mismo éter, en tanto que la formación de dibencil éter es de segundo orden respecto a la concentración de benzaldehído por la estequiometría de la reacción. Finalmente, se considera que la degradación del alcohol bencílico es de primer orden en la concentración del alcohol. Como resultado de estas consideraciones se tiene que, tanto la reacción reversible de hidrólisis del dibencil éter como las reacciones de degradación del alcohol bencílico, son catalizadas por protones, los cuales se forman a partir de la disociación del agua. La dependencia de las constantes de velocidad de las reacciones afectadas respecto a la concentración de protones, está dada por las siguientes expresiones

$$k_2 = \frac{k_2'}{C_{H^+}} \quad (5.18)$$

$$k_3 = \frac{k_3'}{C_{H^+}} \quad (5.19)$$

$$k_4 = \frac{k_4'}{C_{H^+}} \quad (5.20)$$

en donde C_{H^+} es la concentración de protones indicada por la constante de disociación del agua (Ec. 3.1) a las condiciones de presión y temperatura

$$C_{H^+} = \rho_W \cdot (K_W)^{0.5} \quad (5.21)$$

La densidad del agua, ρ_W , está expresada en $g\ cm^{-3}$ y se extrajo de datos publicados (Wagner y Kruse, 1998).

Los valores de las constantes de velocidad k_1 , k_2 , k_3 y k_4 se obtuvieron para cada coordenada de presión y temperatura mediante la optimización por mínimos cuadrados de la función objetivo

$$F = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(f_{ij}^{\text{experimental}} - f_{ij}^{\text{modelo}} \right)^2 \quad (5.22)$$

en donde n es el número de puntos experimentales (manteniendo P , T , C_{DBE0} y Θ_W constantes), m es el número de especies químicas y f_{ij} está dado por

$$f_{ij} = \frac{C_{ij}}{C_{DBE0}} \quad (5.23)$$

En las Figuras 52 a 55 se muestra la comparación entre las concentraciones experimentales y aquellas calculadas mediante el modelo, utilizando los valores de mejor ajuste para las constantes de velocidad. Se puede observar que hay un acuerdo muy bueno para todos los experimentos, lo cual apoya la validez del modelo de reacción propuesto.

En la Figura 57 se muestra el gráfico de los valores de la constante de velocidad para la ruptura térmica del enlace oxígeno – metilo en el dibencil éter, $\ln(k_1)$, enfrente del inverso de la temperatura absoluta. La presión juega una influencia muy pequeña sobre esta constante de rapidez por debajo de la temperatura crítica del agua. La energía de activación aparente en la región subcrítica se estimó tiene un valor aproximado de $80\ kJ\ mol^{-1}$. En la Figura 57 también se muestra la dependencia de $\ln(k_1)$ con respecto a la presión para las cuatro series de experimentos isotérmicos. La presión disminuye significativamente la constante de velocidad por encima de la temperatura crítica del agua. A $375\ ^\circ C$ existe una relación lineal entre $\ln(k_1)$ y la presión, por lo que de la Ecuación (3.26) se puede calcular el volumen de activación del estado de transición, cuyo valor para este caso fue $400 \pm 170\ cm^3\ mol^{-1}$. Para $390\ ^\circ C$ el volumen de activación fue también positivo, pero se identificaron dos regiones distintas: por debajo de 275 bar el volumen de activación fue de $180 \pm 190\ cm^3\ mol^{-1}$, mientras que por encima de 275 bar se obtuvo un valor mucho mayor del volumen de activación, a saber, $1230 \pm 640\ cm^3\ mol^{-1}$.

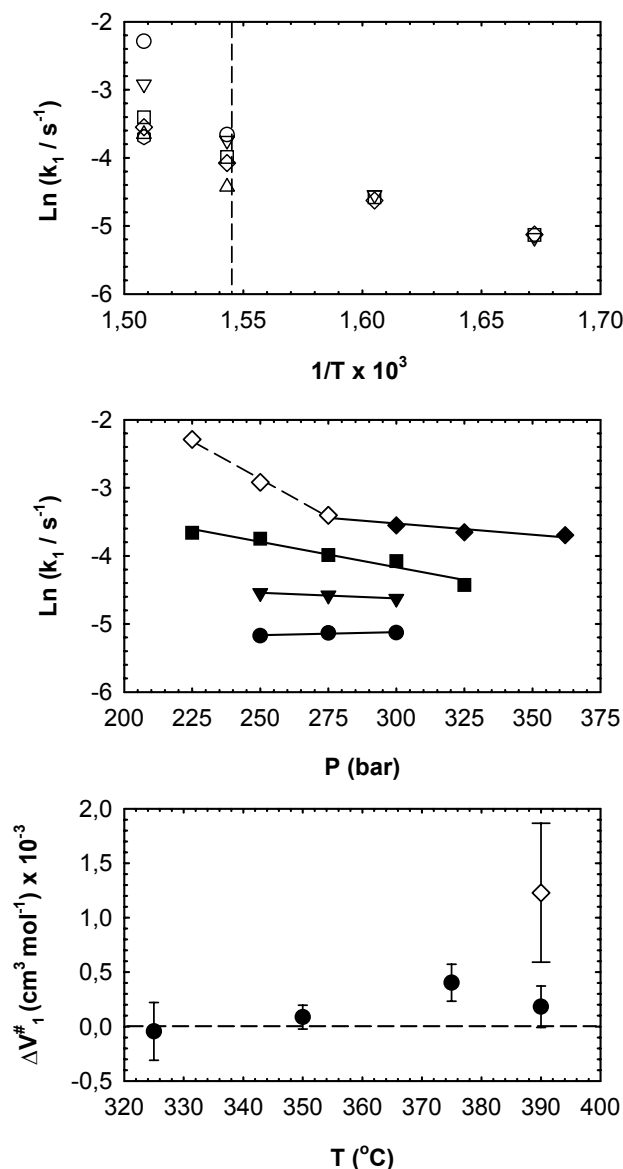


Figura 57. Dependencia de la constante de velocidad de reacción k_1 con la temperatura (parte superior – 225 bar: \circ ; 250 bar: ∇ ; 275 bar: \square ; 300 bar: \diamond ; 325 bar: \triangle ; 362 bar: \hexagon) y con la presión (parte media – 390°C: \blacklozenge ; 375°C: \blacksquare ; 350°C: \blacktriangledown ; 325°C: \bullet). En la parte inferior los volúmenes de activación estimados.

Los intervalos de confianza para los volúmenes de activación se estimaron para un nivel de probabilidad del 95%, y las grandes incertidumbres que se obtuvieron están íntimamente relacionadas con el bajo número de datos experimentales. Para las reacciones donde se encuentran involucrados fluidos supercríticos, el término dominante sobre el volumen de activación es aquel que toma en cuenta las interacciones entre el soluto (molécula de dibencil éter) y el solvente (agua), (Krammer y Vogel, 2000).

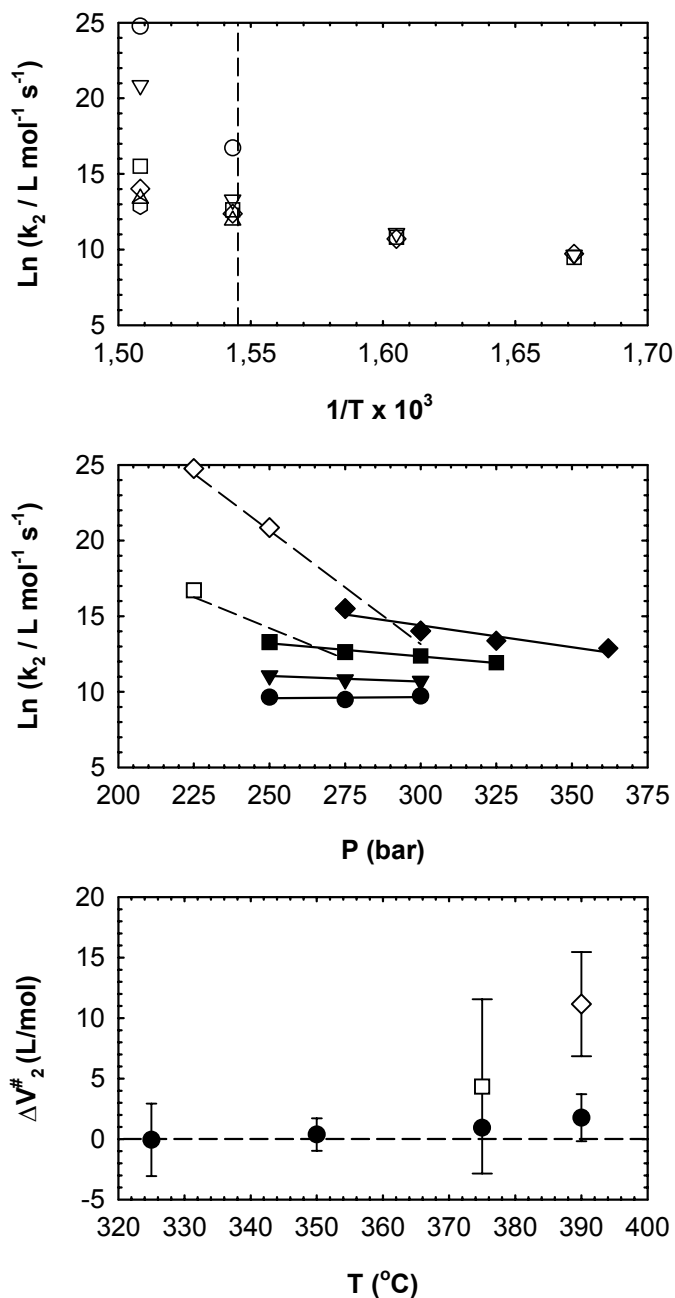


Figure 58. Dependencia de la constante de velocidad de reacción k_2 con la temperatura (parte superior – 225 bar: ○; 250 bar: ▽; 275 bar: □; 300 bar: ◇; 325 bar: △; 362 bar: ⬡) y con la presión (parte media – 390°C: ◆; 375°C: ■; 350°C: ▾; 325°C: ●). En la parte inferior los volúmenes de activación estimados.

La variación aparente en el volumen de activación con la presión a 390 °C está muy probablemente relacionada con el tipo y fuerza de las interacciones entre el dibencil éter y el agua por debajo de un cierto valor de densidad de agua. Parece que por debajo de una densidad de agua de 0.35 g cm^{-3} la molécula de dibencil éter es más susceptible a sufrir rotura térmica del enlace oxígeno – metilo.

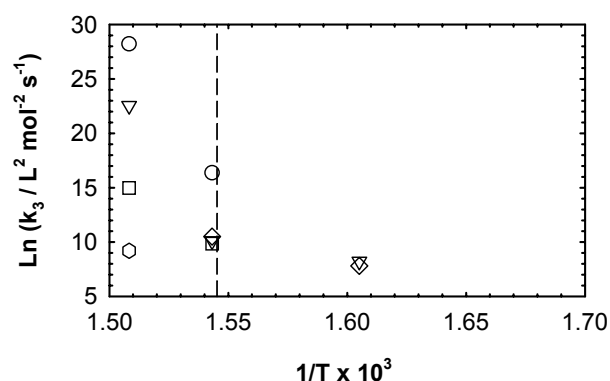


Figure 59. Dependencia de la constante de velocidad de reacción k_3 con la temperatura (225 bar: ○; 250 bar: ▽; 275 bar: □; 300 bar: ◇; 325 bar: △; 362 bar: ⬡).

La Figura 58 muestra el gráfico de Arrhenius para la constante de velocidad de hidrólisis, k_2 . La dependencia de esta constante con la temperatura es cualitativamente equivalente al comportamiento que presentó k_1 . La presión tiene poca relevancia por debajo de la temperatura crítica del agua, en tanto que la energía de activación aparente en la región subcrítica tuvo un valor estimado de alrededor de 160 kJ mol^{-1} . Los volúmenes de activación del estado de transición aparentan ser positivos y con valores muy pequeños, pero la incertidumbre es tan alta para el nivel de probabilidad de 95% como para poder considerarlos estadísticamente diferentes de cero. Por arriba de la temperatura crítica del agua, la presión disminuye el valor de la constante de velocidad, lo cual indica que los volúmenes de activación del estado de transición en la región supercrítica son positivos. De nueva cuenta, se infirieron dos volúmenes de activación distintos, dependiendo de la región de densidad de agua que se estudie. Cuando el valor de densidad estuvo por debajo de aproximadamente 0.35 g cm^{-3} , los volúmenes de activación fueron mucho mayores que para valores mayores de densidad de agua.

A 375 °C , el volumen de activación fue de $920 \pm 490 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para $\rho_w > 0.35 \text{ g cm}^{-3}$, aumentando su valor hasta $4300 \pm 7200 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para $\rho_w < 0.35 \text{ g cm}^{-3}$. Para 390 °C los valores fueron de $1760 \pm 1940 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y $11100 \pm 4300 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, para el mismo rango de densidades, respectivamente. Estos resultados muestran que el mecanismo para la formación del alcohol bencílico fue una sustitución nucleofílica unimolecular, S_N1 , lo cual concuerda con los reportes de que el catión bencilo, resultante de la disociación entre metilo y oxígeno del enlace éter, es muy estable (Morrison y Boyd, 1992; Solomons y Fryhle, 2000). Estos resultados también concuerdan con una investigación reciente sobre la hidrólisis de difenil éter en agua supercrítica (Penninger et al., 1999) que también encontró que el mecanismo era S_N1 .

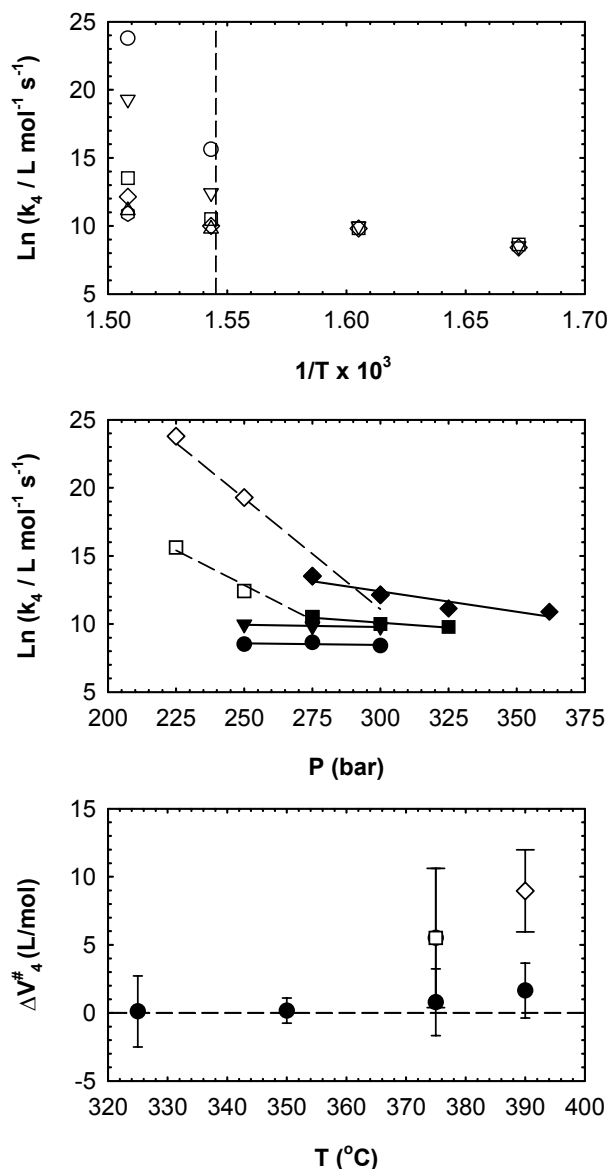


Figura 60. Dependencia de la constante de velocidad de reacción k_4 con la temperatura (parte superior – 225 bar: ○; 250 bar: ▽; 275 bar: □; 300 bar: ◇; 325 bar: △; 362 bar: ⬡) y con la presión (parte media – 390°C: ◆; 375°C: ■; 350°C: ▼; 325°C: ●). En la parte inferior los volúmenes de activación estimados.

Sin embargo, existe contradicción de los resultados reportados en este trabajo con trabajos previos que reportaron un mecanismo S_N2 para la hidrólisis del dibencil éter en agua supercrítica (Townsend et al., 1988), lo cual se determinó mediante el gráfico de Kirkwood al representar $\ln(k_{\text{Hidrólisis}})$ frente a $(1-\epsilon) \cdot \epsilon^{-1}$. Esta representación de los datos mostró que la constante de rapidez de hidrólisis de DBE aumentó con la constante dieléctrica, es decir, con la densidad del agua y la presión del sistema. Se comprobó, así mismo, que la reacción procedió a través de un estado de transición más polar que los reactivos (Torry et al., 1992). La diferencia entre los mecanismos inferidos de esos anteriores trabajos y la presente investigación muy probablemente

se deba a la diferencia de relaciones molares de agua respecto a compuesto orgánico utilizado en cada uno de ellos.

En la Figura 59 se muestran los valores calculados de la constante de rapidez para la formación de dibencil éter a partir de alcohol bencílico, $\ln(k_3)$, la cual se consideró también como catalizada por ácido. La reacción de hidrólisis tuvo bastante desplazamiento hacia la formación de alcohol bencílico (ver Fig. 56) debido a la alta concentración de agua. Para los experimentos realizados a 350 °C los valores con mejor ajuste para k_3 fueron cero, indicando que la reacción fue prácticamente irreversible a esta temperatura. Sin embargo, los valores reportados de k_3 tienen que ser considerados como indicativos de su orden de magnitud, ya que la mayoría de los experimentos se desarrollaron a tiempos de reacción muy cortos, con lo cual, la conversión del dibencil éter no alcanzó el equilibrio lo suficiente para poder obtener valores precisos de k_3 .

La dependencia con respecto a la presión y a la temperatura de k_4 , la constante de rapidez de la descomposición de alcohol bencílico, se muestran en la Figura 60. En la región subcrítica de temperatura, el valor estimado de la energía de activación fue de 170 kJ mol⁻¹, mientras que la presión tuvo un efecto inapreciable sobre esta constante de velocidad. Los volúmenes de activación del estado de transición estimados en esta región fueron cercanos a cero. Por encima de la temperatura crítica del agua, la presión disminuyó los valores de k_4 , en tanto el volumen de activación también fue dependiente de la densidad del agua. Por arriba de una densidad de 0.35 g cm⁻³ ΔV^\ddagger fue de 800 ± 2500 cm³ mol⁻¹ y 1600 ± 2000 cm³ mol⁻¹ para las temperaturas de 375 y 390 °C, respectivamente; mientras que, por debajo del valor de esta densidad, los valores fueron 5500 ± 5100 cm³ mol⁻¹ y 9000 ± 3000 cm³ mol⁻¹ para las mismas temperaturas.

Los volúmenes de activación positivos obtenidos para la degradación / condensación del alcohol bencílico concuerdan con la posibilidad de que dichas reacciones se efectúen a través de mecanismos por radicales libres (Luft et al., 1978). Al aumentar la densidad de agua se puede pensar que la mayor concentración de moléculas de agua por unidad de volumen dificultan el encuentro de los radicales libres, es decir, disminuye la probabilidad de colisión.

2.1.3 Volumen de activación aparente para reacción de hidrólisis

En el análisis clásico para obtener el valor del volumen de activación de una reacción (Van Eldik et al., 1989) se considera, bien un dependencia lineal del logaritmo de la constante de velocidad con respecto a la presión (Ecuación 3.21) o bien, un ajuste para un polinomio de segundo orden respecto de la presión (Ecuación 3.32). Sin embargo, estas ecuaciones provienen de la teoría de soluciones regulares, en donde se considera que el solvente líquido donde se desarrolla la reacción no sufre variaciones importantes de densidad y de sus propiedades fisicoquímicas en amplios intervalos de presión. En el caso de solventes en torno al punto crítico, esta restricción no se cumple debido a que las propiedades del fluido varían considerablemente con variaciones moderadas de presión. Es por ello que se propuso tomar en cuenta los efectos electrostáticos del agua sobre el volumen de activación de las reacciones de hidrólisis en torno al punto crítico (Wu et al., 1991). Con este fin, se generó una expresión para el logaritmo natural de la

constante de velocidad de hidrólisis que combina tanto el ajuste mediante un polinomio de segundo orden respecto a la presión (Ecuación 3.32), como el análisis clásico de Kirkwood, (Ecuación 3.50), que toma en cuenta los efectos electrostáticos sobre la constante de velocidad, k_2 en el presente trabajo. La expresión resultante (Iyer y Klein, 1997) de dicha combinación de teorías es

$$\ln k_2 = A + B \cdot P + C \cdot P^2 + \frac{D}{\varepsilon} \tag{5.24}$$

donde A, B, C y D son los parámetros de ajuste. En la Tabla 5.5 se presentan los valores de ajuste de estos parámetros para las isothermas a 375 °C y a 390 °C; en estas isothermas se disponen suficientes puntos de presión para considerar estadísticamente válido el ajuste paramétrico.

La Ecuación (5.24) se deriva con respecto a la presión para obtener el valor del volumen de activación

$$-\frac{\Delta V^\ddagger}{R \cdot T} = \frac{d \ln k_2}{dP} = B + (2 \cdot C \cdot P) + \left(\frac{d\varepsilon}{dP}\right) \cdot \left(-\frac{D}{\varepsilon^2}\right) \tag{5.25}$$

El término $RT \cdot (B + 2 \cdot C \cdot P)$ toma en cuenta los efectos hidrostáticos de la presión sobre el volumen de activación. Por otra parte el término $-R \cdot T \cdot D \cdot \varepsilon^{-2} (d\varepsilon/dP)$ refleja la contribución por términos electrostáticos al volumen de activación aparente. En la Tabla 5.6 se presentan los valores para cada presión de trabajo, de la derivada de la constante dieléctrica, ε , con respecto a la presión. Dichos valores se obtuvieron mediante la representación de ε , obtenida a partir de la Ecuación (3.2), frente a la presión. Debido a que la constante dieléctrica está en términos de temperatura y densidad, se obtuvo un polinomio de ajuste con respecto a la presión y se procedió a evaluar la derivada. En la Tabla 5.6 también se presentan los valores de la constante dieléctrica y del factor de compresibilidad isotérmico, κ_T , para las presiones de operación de las isothermas a 375 y 390 °C.

Tabla 5.5 Parámetros calculados de la Ecuación (5.24) para ajustar $\ln k_2$ contra los valores experimentales obtenidos para las isothermas 375 y 390°C.

| Parámetro | T = 375 °C | T = 390 °C |
|-----------|------------|------------|
| A | - 19.389 | - 39.453 |
| B | 0.143 | 0.204 |
| C | - 2.329e-4 | - 2.018e-4 |
| D | 115.379 | 56.223 |

Tabla 5.6 Valores de factor de compresibilidad isotérmica, constante dieléctrica y derivada de la constante dieléctrica con respecto a la presión para las isotermas 375 y 390 °C.

| P (bar) | T = 375 °C | | | T = 390 °C | | |
|---------|-------------|-------------|----------------|------------|------------|----------------|
| | κ_T | ϵ | $d\epsilon/dP$ | κ_T | ϵ | $d\epsilon/dP$ |
| 225 | - 4.65e-3 | 7.37 | 5.21e-1 | - 1.07e-3 | 2.03 | 2.10e-2 |
| 250 | - 1.32e-4 | 10.23 | 5.70e-2 | - 1.90e-3 | 2.50 | 9.68e-2 |
| 275 | - 5.81e-5 | 11.21 | 3.10e-2 | - 7.09e-4 | 3.56 | 1.49e-1 |
| 300 | - 4.04e-5 | 11.89 | 2.36e-2 | - 2.07e-4 | 5.93 | 6.76e-2 |
| 325 | - 3.44e-5 | 12.42 | 2.07e-2 | - 2.25e-5 | 7.80 | 2.70e-2 |
| 362 | No estimado | No estimado | No estimado | - 6.00e-5 | 11.08 | 1.96e-2 |

En la Figura 61 se presentan los valores obtenidos para las contribuciones hidrostática y electrostática del volumen de activación de la hidrólisis del dibencil éter para las isotermas a 375 y 390 °C. Para la temperatura de 375 °C y 225 bar se puede apreciar claramente que la contribución electrostática, en valor absoluto, es dos ordenes de magnitud mayor que la contribución hidrostática. Por otro lado, la contribución electrostática presenta signo positivo mientras que la hidrostática tiene signo negativo. Al aumentar la presión ambas contribuciones tienen un valor absoluto similar y se aproximan hacia el valor de cero. De la Tabla 5.6 se puede observar que $d\epsilon/dP$ tiene un valor mayor para 225 bar respecto de los demás valores para el resto de presiones de operación. Lo mismo sucede con el factor de compresibilidad, κ_T . Estas observaciones muestran de forma clara que en el punto de mayor contribución electrostática a ΔV^\ddagger se tiene la mayor variación de propiedades fisicoquímicas del solvente. En la otra isoterma, a 390 °C, se observa un rango más amplio de presión en donde la contribución electrostática es más importante que la hidrostática, observándose un máximo para una presión de 250 bar. La contribución electrostática presenta signo positivo mientras que la hidrostática tiene signo negativo. En el rango de presión donde hay un mayor efecto electrostático se puede observar que se tienen los mayores valores de κ_T y $d\epsilon/dP$ (ver Tabla 5.6), la mayor variación de propiedades fisicoquímicas del solvente.

El signo positivo de la contribución electrostática confirma la hipótesis de que la hidrólisis del DBE está procediendo a través del mecanismo S_N1 . El enlace éter protonado se disocia generándose una molécula de BZOH y el catión fenilo. Alrededor de este último deben congregarse varias moléculas de agua una de las cuales reacciona con el catión fenilo. Al desaparecer la carga eléctrica del catión durante la formación del complejo activado, el conglomerado de moléculas en torno a esta molécula se deshace pues desaparece la atracción electrostática. Como consecuencia de ello, aumenta el volumen molar parcial del estado de transición respecto al que tenían los reactivos, y sabiendo que el volumen de activación (en realidad una diferencia de volúmenes) está definido por:

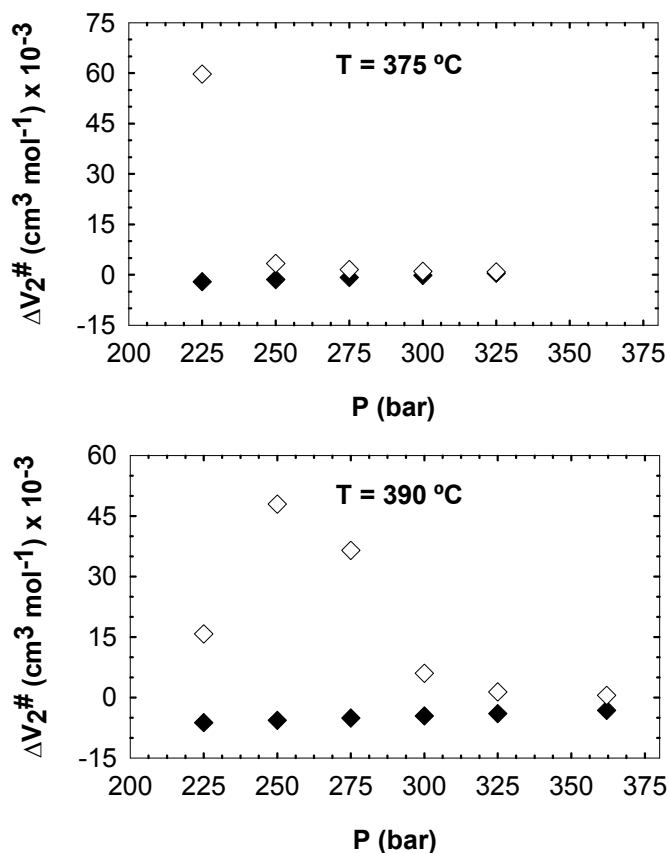


Figura 61. Dependencia con la presión del volumen de activación aparente de la hidrólisis de DBE: contribución hidrostática (◆) y electrostática (◇) a 375 °C (superior) y 390 °C (inferior).

$$\Delta V^\# = V_x^\# - \left(a \cdot V_{fenilo^+} + b \cdot V_{nH_2O^-} \right) \quad (5.26)$$

se infiere entonces que el volumen de activación será positivo para este caso.

Un esquema del mecanismo S_N1 para la hidrólisis de DBE en agua supercrítica se presenta en la Figura 62. Este esquema se realizó basándose en la discusión precedente.

La contribución hidrostática, por otra parte, presenta un signo negativo. Se sugiere que este signo es debido a que, al aumentar la presión externa sobre el medio de reacción, las moléculas son obligadas a estar más juntas entre sí, hay un aumento de densidad molar y, por ende, una disminución del volumen molar parcial de todas las especies de reacción, siendo este fenómeno más importante en las moléculas dipolares, como el estado de transición propuesto para este trabajo experimental, respecto de las moléculas con carga en donde las moléculas atraídas por el ion no pueden acercarse más allá de un cierto límite. Estas especulaciones tienen que ser confirmadas mediante estudios de espectroscopia y mediante simulación molecular.

Por último, y apoyándose en los resultados que se puedan obtener de estudios espectroscópicos y de simulación molecular de variaciones de volumen molar parcial, debe revisarse la validez de la ecuación propuesta por Iyer y Klein (1997) en cuanto a la correcta predicción de las contribuciones al volumen de activación por efectos hidrostáticos y por efectos electrostáticos. Para el presente trabajo, las discrepancias entre el volumen de activación obtenido por el método clásico de ajuste del $\ln(k_2)$ frente a P y el volumen de activación calculado por contribuciones hidrostáticas y electrostáticas, son muy grandes. Por ejemplo, a 375 °C y 225 bar ΔV^\ddagger es $7400\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ según el método clásico mientras que tiene un valor de $57600\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ de acuerdo a la expresión por contribuciones. Para la otra isoterma, 390 °C , y a 250 bar ΔV^\ddagger es $10217\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ de acuerdo al método clásico, en tanto la expresión por contribuciones predice un valor de $42246\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$. Cabe destacar que se han seleccionado aquellas coordenadas de T y P en donde la diferencia de valores estimados para ΔV^\ddagger fue mayor. El valor de ΔV^\ddagger total para la expresión por contribuciones hidrostáticas y electrostáticas se obtiene sumando ambos valores.

2.2 EFECTO DEL AUMENTO DE CONCENTRACIÓN INICIAL

Con el objeto de aportar mayor información para el análisis de la influencia de la relación molar agua respecto de DBE, Θ_W , sobre el tipo de mecanismo de reacción de la hidrólisis en la región supercrítica, se realizaron una serie de experimentos con $\Theta_W = 20\text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}\text{ mol}_{\text{DBEO}}^{-1}$. Esta relación molar está dentro del rango utilizado por Klein y colaboradores en su investigación de la hidrólisis de DBE en agua supercrítica. Se trabajo con una presión constante de 250 bar y temperaturas de 350 , 375 y 390 °C .

La Figura 63 compara la evolución con el tiempo de los rendimientos de dibencil éter (DBE), alcohol bencílico (BZOH), benzaldehído (BZAL) y tolueno (TOL) para esta serie experimental contra el comportamiento presentado por los experimentos análogos desarrollados con $\Theta_W = 20\text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}\text{ mol}_{\text{DBEO}}^{-1}$. La principal incertidumbre con estos experimentos con mayor concentración de dibencil éter es la evaluación de la densidad de la mezcla, para lo cual se requiere saber las concentraciones dentro del reactor y calcular el tiempo de residencia, τ . Para el n-heptano y otros hidrocarburos en agua supercrítica se ha reportado que un incremento de la fracción del compuesto orgánico repercute en un aumento de la densidad de mezcla (Abdulagatov et al., 1997). Por tanto para esta serie experimental se podría considerar que la densidad de la mezcla será mayor que el valor del agua pura, incluso podría discutirse la posibilidad de entrar en una zona de dos fases, líquido y vapor en equilibrio, donde una fracción importante del compuesto orgánico estaría en la fase líquida, por ser menos volátil. Sin embargo, para efectos del presente trabajo, seguiremos considerando el valor de densidad de agua pura como un dato con alta aproximación al valor real de la densidad de mezcla, ya que la fracción molar del dibencil éter continua aún siendo relativamente pequeña (0.0099 para $\Theta_W = 100$ y 0.0476 para $\Theta_W = 20$).

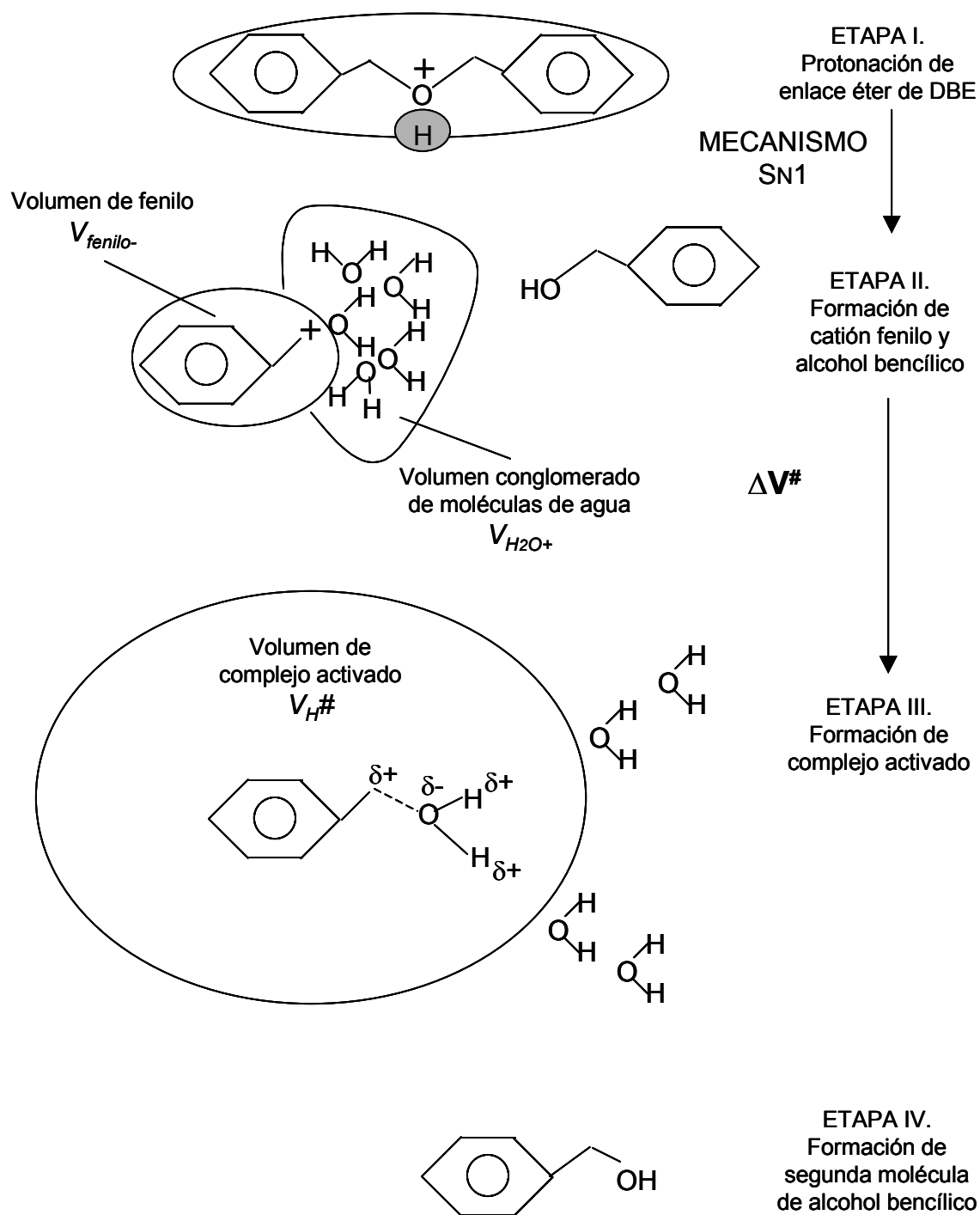


Figura 62. Esquema de reacción de hidrólisis de dibencil éter en agua supercrítica mediante mecanismo tipo S_N1 . Volumen de estado de transición mayor que volúmenes de reactivos, con lo cual se explica el signo positivo de la contribución electrostática al volumen de activación.

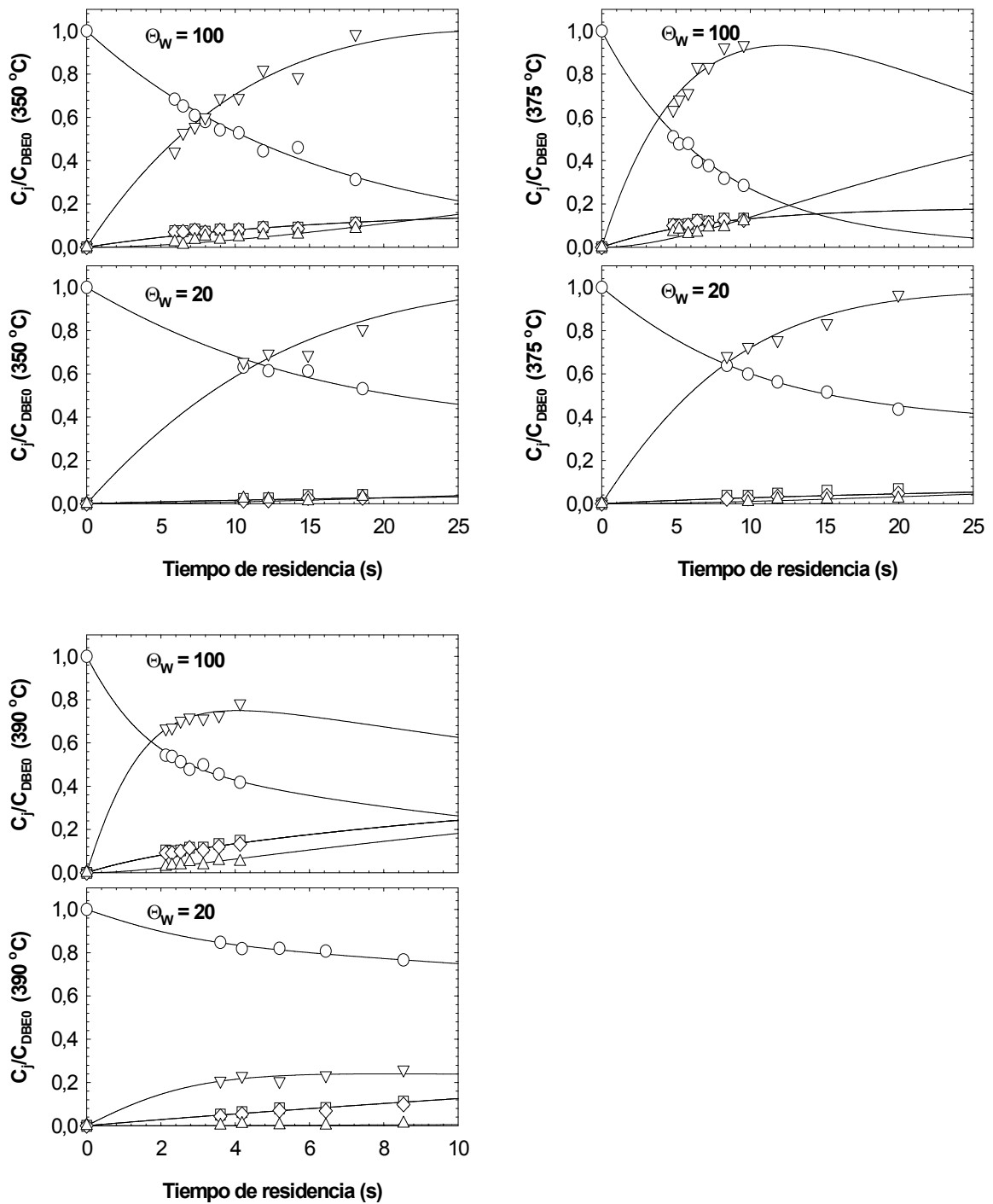


Figure 63. Efecto de la concentración inicial de DBE sobre la distribución de los productos de hidrotermólisis a 250 bar. Comparación de los rendimientos fraccionales para Θ_w de 100 y 20 ($\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{DBE}}$). Temperaturas de 350, 375 y 390 °C (DBE: ○; BAL: ▽; BZA: □; TOL: ◇; DEG: △).

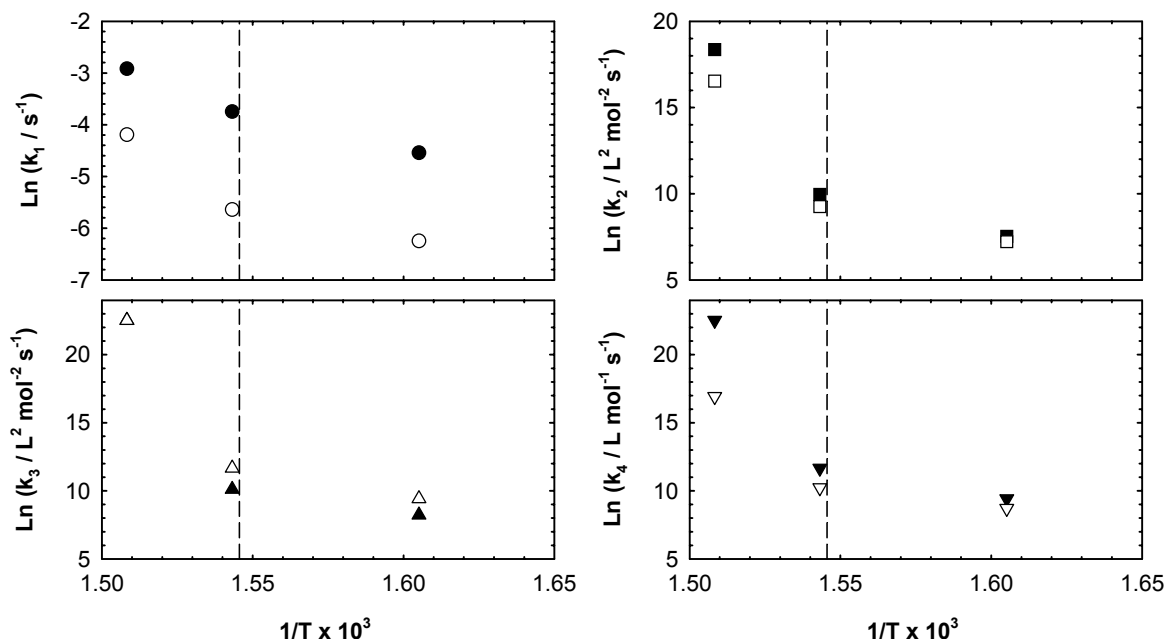


Figura 64. Efecto de la concentración inicial de DBE sobre las constantes de velocidad para la hidrotérmólisis a 250 bar. Variación de las constantes de velocidad con respecto a la temperatura (símbolos sólidos: $\Theta_W = 100 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{DBE}}$; símbolos abiertos: $\Theta_W = 20 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{DBE}}$).

Los datos reportados en la Figura 63 muestran que la concentración inicial del dibencil éter juega un papel importante sobre las velocidades de reacción y, por ende, sobre la selectividad. La Figura 64 muestra los valores calculados para las constantes de velocidad de ambas concentraciones de dibencil éter. El valor de la constante de rapidez para la hidrólisis de DBE catalizada por ácido (k_2) es menor cuando la concentración de DBE es mayor, mientras que la constante de velocidad de la reacción inversa (k_3) aumenta. Esto indica que la constante de equilibrio en base concentración K_C , es reducida sustancialmente, desplazando el equilibrio de la reacción de hidrólisis hacia formación de dibencil éter y agua. Tanto la constante de velocidad de la conversión homolítica de DBE hacia BZAL y TOL (k_1) como la constante de velocidad de degradación de BZOH a través de reacciones secundarias (k_4) son notoriamente reducidas para las temperaturas mayores de operación. Todos estos resultados pueden estar indicando la formación de una segunda fase, líquida, que sería rica en DBE, el componente más pesado. La generación de radicales libres en fase líquida es mucho menor que en fase gas o vapor. Se ha reportado para el sistema tolueno supercrítico – DBE (Wu *et al.*, 1989) la desaceleración de la velocidad de pirólisis del último debido a la formación de una segunda fase en equilibrio, generándose diferentes fracciones molares de DBE en una fase y otra, con la consecuente menor concentración de DBE en la fase donde se lleva a cabo preferentemente la pirólisis. En otro trabajo (Stein *et al.*, 1982), las menores constantes de velocidad que se presentaron para la pirólisis de dibencil en la fase líquida respecto de los valores hallados para la fase vapor fueron explicados

en términos de los efectos de jaula que se puedan presentar en la fase líquida. De igual forma, se ha sugerido que las limitaciones difusionales en la fase líquida pueden restringir las velocidades de encuentro y de desencuentro entre los pares reactivos potenciales, afectando por consiguiente a las constantes de velocidad de reacción (Moore y Pearson, 1981).

Esto también explicaría la gran diferencia en el orden de magnitud en la escala de tiempo de reacción para la hidrotermólisis de DBE entre la presente investigación y los trabajos de Townsend y Klein (1985), Torry *et al.* (1992) y de Funazukuri *et al.* (1997) para coordenadas de presión y temperatura muy semejantes en la región supercrítica del agua. Para alcanzar una conversión dada, en el reactor tubular de flujo pistón utilizado en este trabajo se requirió una decena de segundos. Sin embargo, para alcanzar el mismo valor de conversión en los reportes previos, utilizando reactores por lotes y Θ_W menor, se necesitaron millares de segundos, por lo que se observa una diferencia de dos órdenes de magnitud. La presencia de dos fases con los problemas difusionales pueden ser la causa de esta diferencia. Esta discrepancia en el orden de magnitud de los tiempos de reacción para obtener una conversión dada de termohidrólisis, se ha observado también en los reportes para la reacción del *o*-metoxi-fenol (guayacol) en agua supercrítica de Martino y Savage (1999) respecto a los datos reportados por Lawson y Klein (1985) y por Townsend *et al.* (1988). En el primer trabajo se reportan conversiones del guayacol en agua de alrededor de 75% en 5 s a 460 °C y 25.3 MPa ($\rho_W \sim 0.100 \text{ g cm}^{-3}$) utilizando un reactor tubular y una concentración de alimentación de $9.16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. En los segundos reportes se estudió la hidrólisis térmica del guayacol en reactores por lotes a 383 °C para relaciones molares de entre 0 y 160 $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{mol}_{\text{DBE0}}^{-1}$, obteniéndose una conversión del 75% tras una hora de reacción y una concentración inicial de guayacol equivalente a 0.71 M. El hecho de que haya habido una diferencia de 80 °C entre un experimento y otro sin duda es importante por la ley de Arrhenius, pero no parece justificar la diferencia de cerca de tres órdenes de magnitud en la escala de tiempo. Un aspecto que quizá influya más es el hecho de que el experimento con mayor escala de tiempo para la conversión de guayacol tiene una concentración inicial prácticamente de tres ordenes de magnitud por arriba del experimento de menor escala. La formación de fases en equilibrio en el primer caso parece, por este motivo, ser la causa principal en la diferencia de velocidades de hidrotermólisis de guayacol. Esto sugiere que se tendría que hacer un barrido experimental desde las concentraciones de orgánico próximas a dilución infinita en agua hasta llegar a tener al compuesto orgánico puro. Simultáneamente, se tendría que realizar un estudio de equilibrio de fases para cada una de las concentraciones empleadas de compuesto orgánico, mediante técnicas espectroscópicas y/o de simulación molecular para posteriormente correlacionar los resultados obtenidos de estas investigaciones con las cinéticas observadas experimentalmente. Otra línea de estudio para aclarar el tipo de fenómenos que puedan estar sucediendo en el medio de reacción, podría ser el operar el reactor tubular continuo bajo diferentes regímenes de flujo desde la región laminar pasando por la zona de transición y finalmente llegar a valores altos del número de Reynolds dentro de la región de flujo turbulento. De esta forma se podría establecer un comparativo en el nivel de mezcla que se está consiguiendo en los reactores por lotes respecto de los reactores de flujo continuo. Aunque no se menciona en los reportes de reacciones orgánicas en agua supercrítica en reactores

por lotes, y a la luz de los resultados comentados, parece que la turbulencia que se pueda generar dentro del reactor por lotes durante las diferentes transiciones de fases que se dan en la rampa de calentamiento, es insuficiente para conseguir un buen mezclado de solvente y reactivos. El nivel de homogeneidad en la mezcla podría estar relacionado con el grado que se alcanza en la magnitud de colisiones necesarias para que se lleve a cabo la hidrólisis de un compuesto orgánico.

2.3 EFECTO DE LA ADICIÓN DE SAL

Con el objeto de aumentar la fuerza iónica en el medio de reacción sin alterar las propiedades fisicoquímicas del agua se diseñó una serie experimental para observar el efecto de añadir sal común sobre la termohidrólisis del dibencil éter en agua supercrítica. Aunque algunos autores vieron la oportunidad de aumentar la fuerza iónica del medio supercrítico de reacción con la adición de sales para discernir el mecanismo de reacción (Huppert *et al.*, 1989), lo cierto es que, debido a los equilibrios que se establecen entre las diferentes especies iónicas en solución, la cantidad de iones hidronio y aniones hidroxilo puede verse alterada. Así mismo, se han reportado casos contradictorios en el efecto que ejerce la presencia del cloruro sódico en la hidrólisis de éteres en agua supercrítica. Así, en el caso de la hidrólisis de guayacol (o-metoxi-fenol) hacia catecol, la adición de NaCl provocó un aumento continuo de la constante de velocidad de hidrólisis (Huppert *et al.*, 1989), en tanto que en el caso del dibencil éter (Torry *et al.*, 1992), para densidades menores a la crítica se presentó el mismo fenómeno de aumento de la constante de velocidad, aunque al alcanzar un valor límite de NaCl en solución, k_H comenzó a decrecer de forma importante. Para densidades mayores al valor crítico no se observó efecto alguno sobre la constante de velocidad de hidrólisis del DBE con la presencia de la sal. En un trabajo más contemporáneo, se estableció que la hidrólisis del difenil éter en agua supercrítica seguía un mecanismo S_N1 (Penninger *et al.*, 1999); este hecho se vio confirmado al añadir cloruro sódico al medio de reacción y observar una brusca caída en el valor de la constante de velocidad de esta reacción (Penninger *et al.*, 2000). Sin embargo, al continuar añadiendo sal el valor de la constante se fue recuperando hasta conseguir tener el doble de magnitud que el observado en ausencia de NaCl. Este fenómeno fue explicado a través de diferencias de mecanismos para una región de baja concentración de sal y otra de alta concentración.

Para confirmar la observaciones hechas en el presente trabajo que conducen a la suposición de un mecanismo S_N1 para la hidrólisis del dibencil éter en agua alrededor del punto crítico del agua, se añadieron diferentes cantidades de cloruro sódico (0.2, 0.6, 1.4 y 3.0 % en peso) en agua a 375 °C, 225 bar y Θ_W de 100 mol H_2O mol DBE_0^{-1} . En la Tabla 5.7 se presentan las concentraciones de NaCl empleadas al igual que las concentraciones de las diferentes especies iónicas establecidas por las diferentes constantes de disociación de los diferentes pares iónicos: H_2O , NaCl, NaOH y HCl. Dichas constantes fueron calculadas a las condiciones de operación con las Ecuaciones (3.1) y (3.78) a (3.80). Así mismo, es dicha tabla se presenta la fuerza iónica del medio de reacción resultante de la presencia de los cationes Na^+ y de los aniones Cl^- . Dicha fuerza iónica está definida por este sistema como:

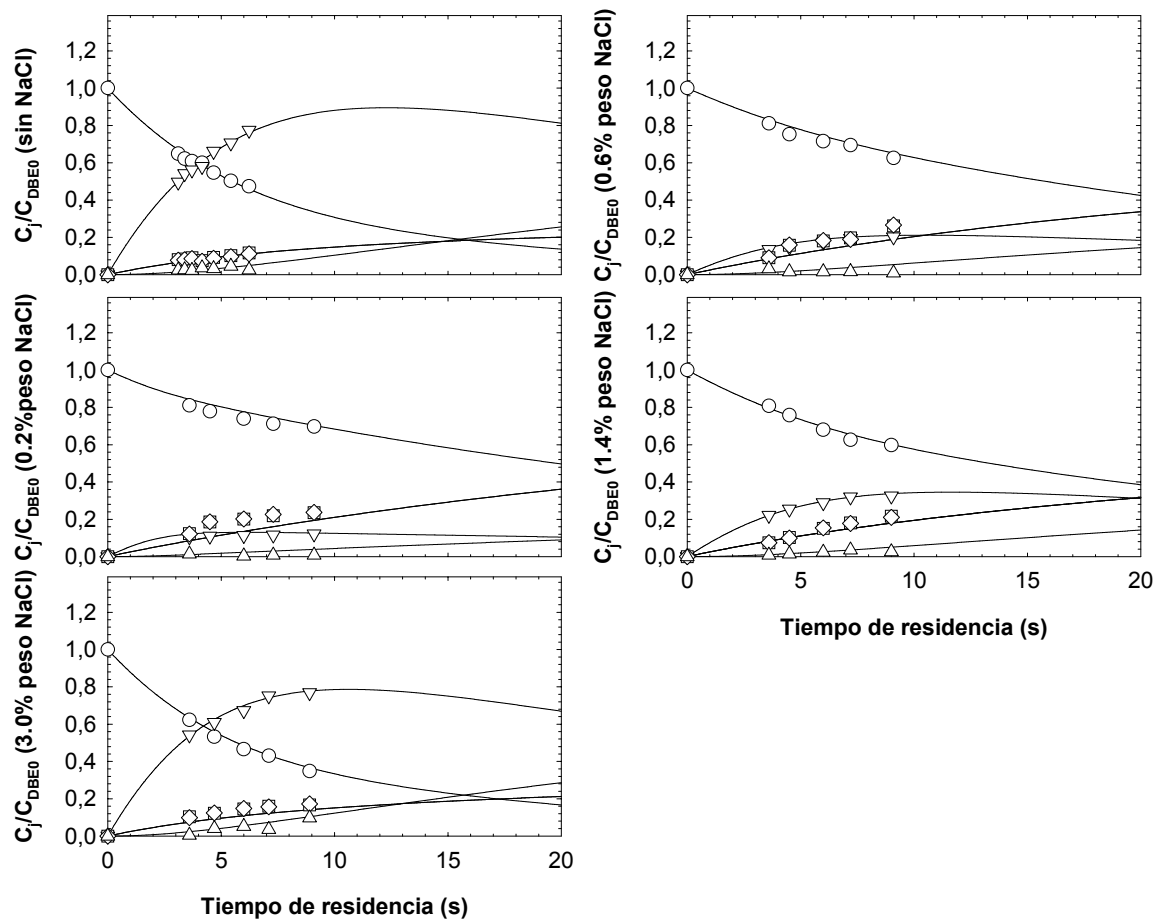


Figura 65. Hidrotermólisis de DBE con $\Theta_W = 100$ (mol/mol) en presencia de diferentes concentraciones de NaCl: rendimientos fraccionales de productos de reacción a 375 °C y 225 bar (DBE: ○; BZOH: ▽; BZAL: □; TOL: ◇; DEG: △). Las líneas continuas representan las predicciones del modelo cinético para esta serie.

$$I = \frac{1}{2} \cdot (C_{Na^+} \cdot Z_{Na^+}^2 + C_{Cl^-} \cdot Z_{Cl^-}^2) \quad (5.31)$$

En la Figura 65 se presentan los resultados obtenidos de los rendimientos fraccionales de las especies de reacción para la serie experimental con adición de cloruro sódico al medio de reacción. Se puede observar de inmediato que al añadir una primera cantidad de sal al medio (0.2% en peso; 0.034 M), el rendimiento fraccional de dibencil éter para cualquier tiempo es claramente mayor que los obtenidos en ausencia de sal; en tanto, el rendimiento fraccional de alcohol bencílico disminuye hasta sólo una cuarta parte del valor que se consiguió en ausencia de NaCl. Estos hechos indican con claridad que la velocidad de hidrólisis de dibencil éter disminuyó considerablemente con la adición de la cantidad más pequeña de sal empleada en la serie experimental. En cuanto a los rendimientos fraccionales de benzaldehído y de tolueno, se aprecia un aumento a prácticamente el doble del valor

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.7 Concentraciones empleadas de cloruro sódico como aditivo en la hidrólisis de DBE en agua supercrítica a 375 °C, 225 bar y $\Theta_W = 100 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{DBE}0}^{-1}$. Concentraciones de especies iónicas resultantes del equilibrio y fuerza iónica del medio de reacción.

| [NaCl] ₀ mol l ⁻¹ | [H ⁺] mol l ⁻¹ | [OH ⁻] mol l ⁻¹ | [Na ⁺] mol l ⁻¹ | [Cl ⁻] mol l ⁻¹ | Fuerza iónica (I) |
|--|--|---|---|---|----------------------|
| 0 | 9.994e-9 | 9.994e-9 | 0.0 | 0.0 | ~0.0 |
| 0.034 | 7.419e-9 | 1.346e-8 | 2.768e-3 | 2.768e-3 | 2.768e-3 |
| 0.102 | 7.422e-9 | 1.346e-8 | 4.881e-3 | 4.881e-3 | 4.881e-3 |
| 0.239 | 7.423e-9 | 1.346e-8 | 7.535e-2 | 7.535e-2 | 7.535e-2 |
| 0.512 | 7.423e-9 | 1.346e-8 | 1.109e-2 | 1.109e-2 | 1.109e-2 |

que tenían en ausencia de sal; mientras que el rendimiento fraccional de los productos de degradación no presentan variación alguna. De la tabla 5.8 se puede observar que con esta primera adición de sal la concentración de protones en el medio de reacción disminuye ligeramente, un 25% del valor que se tenía con la disociación del agua pura. Puede atribuirse en un primer análisis a este descenso de la cantidad de protones en el medio de reacción la disminución de la velocidad de hidrólisis. Sin embargo también debe notarse que la fuerza iónica prácticamente inexistente en agua pura ha pasado a tener un valor de poco más de $3.8 \cdot 10^{-3}$. Hecha esta observación, puede parecer que este fenómeno puede tener mayor influencia sobre la disminución de la velocidad de hidrólisis de DBE con respecto al decremento de C_{H^+} .

Al incrementarse tres veces la cantidad de sal (0.6% en peso; 0.102 M) se observa, sin embargo, que el rendimiento fraccional de DBE disminuye mientras que el rendimiento fraccional de BZOH aumenta. Los rendimientos fraccionales de BZAL, TOL y DEG no presentan variaciones notorias. La concentración de protones no varía mientras que la fuerza iónica del medio de reacción aumenta un poco menos del doble respecto al valor con la menor cantidad de sal. El hecho de que la velocidad de hidrólisis de DBE comience a aumentar de nuevo parece estar más influido por el aumento en la concentración de cationes Na^+ y de aniones Cl^- en el medio de reacción. Al seguir adicionando NaCl, esta vez a poco más del doble la cantidad de sal del punto anterior (1.4% en peso; 0.239 M), se obtiene un mayor descenso en el rendimiento fraccional de DBE a la vez que continua el ascenso del rendimiento de BZOH. De nueva cuenta, los rendimientos de BZAL, TOL y DEG no presentan diferencias con respecto a la cantidad anterior de cloruro sódico añadida. La concentración de protones no varía mientras que la fuerza iónica se incrementa en un 50% aproximadamente. Finalmente, para la mayor concentración de sal añadida que se estudió en esta serie experimental (3.0% en peso; 0.512 M) los perfiles de los rendimientos fraccionales frente al tiempo, tanto de DBE como de

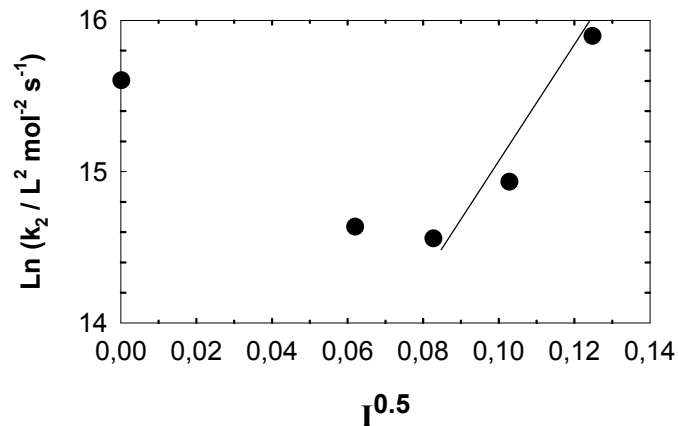


Figura 66. Dependencia del logaritmo de la constante de velocidad de reacción k_2 con respecto a la raíz cuadrada de la fuerza iónica generada por la adición de NaCl a 375 °C, 225 bar y $\Theta_w = 100 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{DBEO}}^{-1}$.

BZOH, vuelven a ser prácticamente los mismos que se obtuvieron sin adición del cloruro sódico. Se ha alcanzado nuevamente la velocidad de hidrólisis de DBE obtenida sin presencia de sal. Los rendimientos fraccionales de BZAL y de TOL continúan sin mayores variaciones, en tanto que el rendimiento de DEG se recupera y su perfil respecto al tiempo es prácticamente el mismo que se observó en ausencia de sal. Para esta última adición de sal al sistema la concentración de protones continua sin variación mientras que la fuerza iónica ha vuelto a aumentar en alrededor de un 50% su valor respecto a la anterior carga de sal. Esto confirma que en esta serie experimental el efecto decisivo sobre las variaciones observadas para la velocidad de hidrólisis es la fuerza iónica al no haber variación en la cantidad de protones con el progresivo aumento de sal al medio.

Con los puntos experimentales obtenidos se procedió a resolver el modelo cinético propuesto en la Sección 2.1.2 del presente Capítulo mediante la integración con el método Runge-Kutta de 4to orden de las ecuaciones de balance de materia (5.13) a (5.17), tomando en cuenta las definiciones de constantes de rapidez (5.18) a (5.20) y minimizando la función expresada por las Ecuaciones (5.22) y (5.23) mediante el método de mínimos cuadrados. Los resultados obtenidos mediante la resolución del modelo cinético se encuentran expresados mediante líneas en los gráficos de la Figura 68. El ajuste entre los valores experimentales y los predichos por el modelo es bastante satisfactorio, tomando en cuenta que la constante de pirólisis de DBE, k_2 , no se incluyó dentro de los parámetros por ajustar. Esta restricción se realizó por considerar que el aumento de fuerza iónica no altera la ruta de reacción homolítica.

En la Figura 66 se presenta la variación de la constante de hidrólisis de DBE, k_2 , con respecto a la raíz cuadrada de la fuerza iónica para esta serie experimental. Esta representación se basa en el postulado de la teoría de Debye-Hückel expuesta en la sección 6.3.5 del Capítulo III, la cual predice un comportamiento lineal del $\ln(k_H)$ con

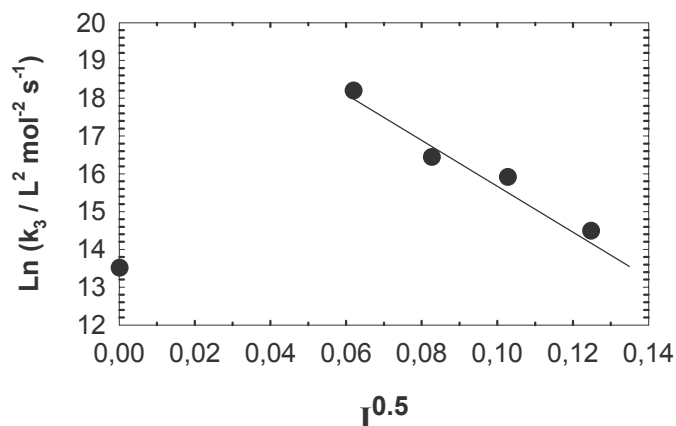


Figura 67. Dependencia del logaritmo neperiano de la constante de velocidad de reacción k_3 con respecto a la raíz cuadrada de la fuerza iónica generada por la adición de NaCl a 375 °C, 225 bar y $\Theta_W = 100 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{DBE}0}^{-1}$.

respecto a $I^{0.5}$. Se puede observar que con la adición de las dos primeras cargas de cloruro sódico al sistema el $\ln(k_2)$ decrece, pero con las dos últimas adiciones de NaCl aumenta hasta alcanzar un valor ligeramente superior al obtenido en ausencia de sal. Este aumento tiene una desviación marcada respecto a un comportamiento lineal. Esto puede deberse a que la teoría de Debye-Hückel está desarrollada para soluciones a dilución infinita con un máximo en $[\text{NaCl}]$ de 0.1 M aproximadamente (Amis y Hinton, 1973). Sin embargo, bajo condiciones normales de operación en solución acuosa la sal estaría completamente disociada, por lo que se puede establecer que, en realidad, se debe tener una concentración máxima de iones de 0.1 M. En la presente serie experimental el más alto valor de $[\text{Na}^+]$ y de $[\text{Cl}^-]$ fue de $1.06 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, el cual se puede considerar dentro del rango de la teoría. La desviación del comportamiento lineal puede ser debida, entonces, a la alteración de alguna otra propiedad de solvente del agua por la presencia de la sal, o bien, al momento dipolar que es impuesto por los iones a las especies de reacción sin carga.

El comportamiento de $\ln(k_3)$, la constante de la velocidad de la reacción inversa a la hidrólisis de DBE, frente a la raíz cuadrada de la fuerza iónica puede observarse en la Figura 67. Con la primera adición de cloruro sódico se observa un aumento, pero con las posteriores adiciones de sal comienza a observarse un descenso que sigue un comportamiento razonablemente lineal hasta alcanzar un valor aún apreciablemente superior respecto al observado antes de la adición de sal al sistema de reacción.

Se puede concluir que la presencia de iones en el medio de reacción tiene un efecto importante sobre las reacciones donde está implicado un estado de transición polar. La brusca disminución o el notorio aumento de los valores de las constantes de rapidez de reacciones afectadas por la presencia de iones con la primera adición de sal al sistema puede deberse más a un efecto inicial de formación de conglomerados de moléculas de agua en torno a los cationes y aniones presentes en el medio de

reacción. Este fuerte cambio de densidades locales puede ser el causante de la variación importante en el valor de las constantes de rapidez. El posterior retorno hacia el valor de partida que había antes de la adición de la sal, ha sido explicado en la literatura (Penninger *et al.*, 2000) como una consecuencia de la transferencia de carga desde el ion central hacia la capa más externa del conglomerado de moléculas de agua que lo rodea. De esta forma habría un aumento en la disponibilidad de iones hidronio para la protonación del enlace éter que es la primera etapa antes de que ocurra la sustitución nucleofílica en el dibencil éter.

2.4 EFECTO DE LA ADICIÓN DE ÁCIDO

Como una forma de corroborar la importancia que tiene la protonación del enlace éter antes de que ocurra la sustitución nucleofílica, se diseñó una serie experimental donde se añadieron diferentes concentraciones de cloruro de hidrógeno para aumentar $[H^+]$ hasta en dos ordenes de magnitud respecto del valor propio de la constante de disociación del agua pura. Se escogió la coordenada de operación con temperatura 375 °C, presión de 225 bar y $\Theta_W = 100 \text{ mol}_{H_2O}/\text{mol}_{DBE_0}$, debido a que fue el punto experimental más cercano al punto crítico del agua y donde se observaron mayores efectos electrostáticos sobre el medio de reacción en el análisis de volumen de activación. Al aumentar la presión se incrementan la densidad y, en consecuencia, también aumentan tanto la constante dieléctrica como la constante de disociación del agua. Así que la adición del cloruro de hidrógeno también puede verse como una forma de aumentar la concentración de protones en el medio de reacción sin alterar la densidad ni la constante dieléctrica. En la Tabla 5.8 se muestran las concentraciones de HCl empleadas así como las concentraciones de especies iónicas resultantes al equilibrio. Para estimar K_W y K_{HCl} se utilizaron las Ecuaciones (3.1) y (3.78). Los datos de ρ_W equivalente representan los valores de densidad de agua pura para los cuales se tendrían las mismas concentraciones de protones obtenidas a partir de la adición de HCl.

Tabla 5.8 Concentraciones empleadas de cloruro de hidrógeno como aditivo en la hidrólisis de BDE en agua supercrítica a 375 °C y 225 bar. Concentraciones de especies iónicas del equilibrio resultante.

| $[HCl]_0$ mol l ⁻¹ | ρ_W equivalente g cm ⁻³ | $[H^+]$ mol l ⁻¹ | $[OH^-]$ mol l ⁻¹ | $[Cl^-]$ mol l ⁻¹ |
|----------------------------------|--|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 0.0 | 0.33 | 9.994e-9 | 9.994e-9 | 0.0 |
| 1.0e-7 | 0.42 | 9.899e-8 | 1.009e-9 | 9.798e-8 |
| 1.0e-6 | 0.58 | 8.498e-7 | 1.175e-10 | 8.497e-7 |
| 5.0e-6 | 0.71 | 3.056e-6 | 3.268e-11 | 3.056e-6 |
| 1.0e-5 | 0.77 | 4.934e-6 | 2.024e-11 | 4.934e-6 |

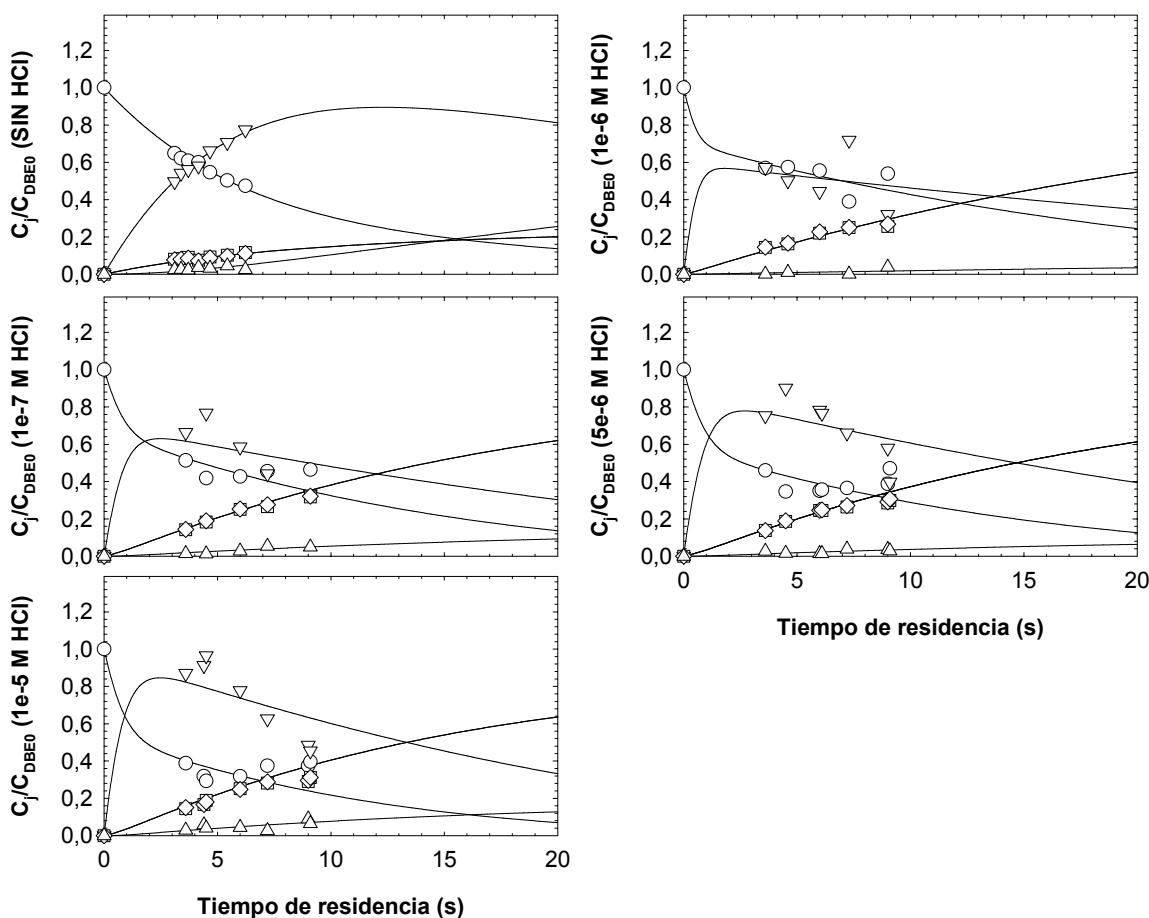


Figura 68. Hidrotermólisis de DBE con $\Theta_w = 100$ (mol/mol) en presencia de diferentes concentraciones de HCl: rendimientos fraccionales de productos de reacción a 375 °C y 225 bar (DBE: ○; BZOH: ▽; BZAL: □; TOL: ◇; DEG: △). Las líneas continuas representan las predicciones del modelo cinético para esta serie, tomando en consideración la nueva etapa de reacción de desproporciónación de alcohol bencílico.

En la Figura 68 se presentan los rendimientos fraccionales obtenidos de las diferentes especies de la reacción de hidrólisis de dibenciléter. Se observa que al añadir la concentración más baja de HCl ($1 \cdot 10^{-7}$ M) hay un efecto considerable sobre las velocidades de reacción, el cual se ve reflejado al comparar los rendimientos de todas las especies de reacción con los obtenidos en ausencia de HCl. La adición de esta concentración de HCl ocasiona un aumento de poco menos de un orden de magnitud en la concentración de protones, y representaría una variación de densidad de 0.33 a 0.42 g cm⁻³ de agua pura. El alcohol bencílico alcanza un rendimiento de alrededor de 0.8 a los cuatro segundos para comenzar a disminuir de forma notable a tiempos de reacción más largos, en tanto el rendimiento de DBE disminuye prácticamente a la misma velocidad que en ausencia de ácido hasta los

seis segundos pero a continuación se estabiliza presentando incluso un notorio aumento para el mayor tiempo de reacción estudiado, 9 s. Esto invita a considerar que el establecimiento del equilibrio entre DBE y BZOH se alcanza de manera más rápida. Por otra parte, se observa un notorio aumento, prácticamente del doble, en los rendimientos de BZAL y de TOL respecto a los obtenidos en ausencia de HCl, manteniéndose la equimolaridad, en tanto el rendimiento de productos de degradación y condensación se ve disminuido bajo las mismas condiciones. Se puede suponer que el aumento de protones en el medio de reacción no tiene porque afectar la velocidad de pirólisis, ya que no hay reportes acerca de que un aumento en la concentración de iones hidronio estimule claramente la producción de radicales libres en la hidrotermólisis del dibencil éter (Korobkov *et al.*, 1988; Townsend *et al.*, 1988). Un fenómeno que si se ha observado (Panvelker *et al.*, 1982) es la sustracción por parte de DBE de hidrógenos de solventes como tolueno y tetralina que tienen capacidad para actuar como donadores de hidrógeno. La posibilidad más clara para explicar este aumento en el rendimiento de BZAL y de TOL es la desproporción del alcohol bencílico para formar dichos productos secundarios. Esta reacción en agua supercrítica ha sido observada con anterioridad (Tsao *et al.*, 1992) y se ha reportado que la velocidad de la misma se ve aumentada por la presencia de catalizador ácido (Katritzky *et al.*, 1990).

Se procedió a aumentar en un orden de magnitud la cantidad añadida de ácido ($1 \cdot 10^{-6}$ M) y la concentración de protones se incrementó en prácticamente un orden de magnitud. La densidad equivalente de agua pura aumenta de 0.42 hasta 0.58 respecto a la concentración menor de HCl empleada en esta serie experimental. Sin embargo, los perfiles de rendimiento fraccional de las diferentes especies de reacción no varían de forma notoria, salvo en el caso del alcohol bencílico el cual, después de comenzar a descender, vuelve a aumentar a los 7 s de reacción para caer de inmediato al tiempo más largo estudiado, 9 s, y ubicarse en el mismo valor que se presentó para la [HCl] más baja. Al continuar añadiendo cloruro de hidrógeno el aumento en la concentración de protones deja de incrementarse en la misma proporción para cumplir con el equilibrio dictado por K_{HCl} . Así, al volverse a aumentar en un orden de magnitud [HCl] ($1 \cdot 10^{-5}$ M), la concentración de protones se incrementa en siete veces. Los perfiles de rendimiento fraccional de DBE, BZAL, TOL y DEG continúan siendo muy similares a los resultantes para las dos primeras concentraciones de cloruro de hidrógeno añadidas. La variación se observa para el alcohol bencílico el cual alcanza un rendimiento máximo de alrededor de 0.9 a los 4 s para disminuir en torno a 0.5 a los 9 s; dicho valor es superior a los conseguidos para [HCl] de $1 \cdot 10^{-7}$ y $1 \cdot 10^{-6}$ M, en donde el rendimiento de BZOH descendió hasta alrededor de 0.3.

Todos estos resultados confirman que el alcohol bencílico desaparece por una reacción adicional a las que se contemplaron en el esquema propuesto de la Figura 58, ya que inclusive el rendimiento de DEG fue menor al aumentar la concentración de protones en el medio respecto a la existente en ausencia de ácido, excepto para la mayor [HCl] añadida. Se propone una etapa adicional en la cual el alcohol bencílico formado se descompone en presencia de ácido para formar tolueno y benzaldehído. La constante de rapidez de esta etapa será k_5 y se espera una dependencia de la misma respecto de $[\text{H}^+]$ según la expresión

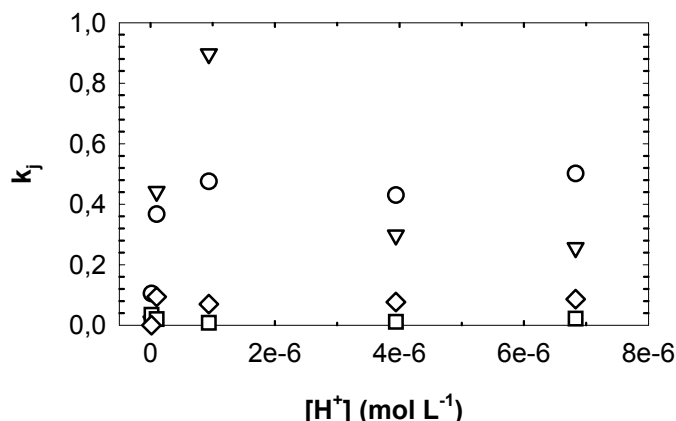


Figura 69. Dependencia de las constantes de velocidad de reacción k_j con la concentración de protones en el medio de reacción: (k_2 : ○; k_3 : ▽; k_4 : □; k_5 : ◇).

$$k_5 = \frac{k'_5}{C_{H^+}} \quad (5.27)$$

Para resolver el modelo cinético planteado en la sección 2.1.2 de este capítulo, se deben hacer las correcciones a los balances de materia para BZOH, BZAL y TOL (Ecuaciones 5.14 a 5.16) para considerar la nueva etapa propuesta. Los balances que incluyen la desproporción de alcohol bencílico hacia tolueno y benzaldehído quedan expresados en las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dC_{BZOH}}{d\tau} = 2 \cdot k'_2 \cdot C_{DBE} - 2 \cdot k'_3 \cdot C_{BZOH}^2 - (k'_4 + k'_5) \cdot C_{BZOH} \quad (5.28)$$

$$\frac{dC_{BZAL}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{DBE} + \frac{1}{2} \cdot k'_5 \cdot C_{BZOH} \quad (5.29)$$

$$\frac{dC_{TOL}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{DBE} + \frac{1}{2} \cdot k'_5 \cdot C_{BZOH} \quad (5.30)$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias se resolvió junto con las Ecuaciones (5.13) y (5.17) a (5.21), mediante el método de integración de Runge-Kutta de cuarto orden, obteniendo los valores de k_j para minimizar la función objetivo (Ecuaciones 5.22 y 5.23) a través de la técnica de mínimos cuadrados. La constante de rapidez de pirólisis (k_1) se mantuvo igual para las diferentes concentraciones de HCl. En la Figura 66 se presentan las líneas que representan los rendimientos de las especies de reacción calculados a partir del modelo cinético propuesto. Se observa la predicción de un valor máximo en el rendimiento del alcohol bencílico para de inmediato disminuir. Las diferentes predicciones pueden considerarse satisfactorias.

En la Figura 69 se presentan los valores obtenidos de las constantes de rapidez (k_2 , k_3 , k_4 y k_5) por el modelo cinético para las diferentes concentraciones de protones

presentes en el medio de reacción. Se observa que la constante de hidrólisis de DBE, k_2 , presenta un notorio ascenso, prácticamente duplica su valor, al aumentar C_{H^+} un orden de magnitud; de nueva cuenta aumenta, esta vez alrededor de un 25%, al volver a incrementar C_{H^+} un orden de magnitud. Finalmente k_2 alcanza un valor asintótico al continuar añadiendo protones al medio de reacción. En cuanto a la constante de velocidad de la reacción inversa a la hidrólisis de DBE, k_3 , su incremento es aún más importante puesto que su valor asciende un orden de magnitud con el primer aumento en un orden de magnitud de C_{H^+} . Con el siguiente aumento en un orden de magnitud de C_{H^+} , al pasar de $1 \cdot 10^{-7}$ a $1 \cdot 10^{-6}$, el valor de k_3 aún se incrementa al doble para después caer hasta sólo un tercio del valor máximo alcanzado para mantener este valor con la última adición de protones al medio realizado. Estas observaciones indican que se alcanza el equilibrio entre la hidrólisis del DBE y la etapa reversible de unión de dos moléculas de BZOH para formar el DBE del que partieron; este equilibrio ya no se altera aunque se continúe aumentando la concentración de protones en el medio de reacción. En cuanto a la constante de velocidad de degradación del alcohol bencílico hacia condensados y gases, k_4 , esta disminuye a la mitad del valor que tenía en ausencia de HCl y no se ve después alterada con el progresivo aumento en C_{H^+} . Este decremento parece deberse a la aparición de la nueva reacción de desproporciónación del BZOH hacia BZAL y TOL, la cual entra en competencia directa con la degradación hacia condensados y gases. Sin embargo, la constante de velocidad de la desproporciónación de BZOH no sufre alteraciones al continuar aumentando la concentración de protones en el medio, mantiene prácticamente el mismo valor que presentó al incrementarse en un orden de magnitud la C_{H^+} del medio de reacción sin aditivos.

Se puede concluir que la adición de ácido desplaza los equilibrios de todas las reacciones hacia el límite termodinámico y a partir de un cierto valor límite dicho equilibrio ya no se ve alterado con el aumento de la concentración de protones en el medio de reacción.

REFERENCIAS

- Abdulagatov, I. M.; Bazaev, A. R.; Gasanov, R. K.; Bazaev, E. A. (1997). Measurement of the PVT Properties of N-Heptane in Supercritical Water. *J. Supercrit. Fluids*, 10, 149-173.
- Amis, E. S.; Hinton, J. F. *Solvent Effects on Chemical Phenomena*. Academic Press Inc.: London, UK. 1973
- Eckert, C. A. (1972). High Pressure Kinetics in Solution. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 23, 239-264.
- Funazukuri, T.; Serikawa, R. M.; Yamaura, K. (1997). Rate of Dibenzyl Ether Decomposition in Supercritical Water. *Fuel*, 76(9), 865-870.
- Gilbert, K. E.; Gajewski, J. J. (1982). Coal Liquefaction Model Studies: Free Radical Chain Decomposition of Diphenylpropane, Dibenzyl Ether, and Phenyl Ether Via β -Scission Reactions. *J. Org. Chem*, 47, 4899-4902.
- Hunter, S. E.; Savage, P. E. (2003). Acid-Catalyzed Reactions in Carbon Dioxide-Enriched High-Temperature Liquid Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 290-294.
- Huppert, G. L.; Wu, B. C.; Townsend, S. H.; Klein, M. T.; Paspek, S. C. (1989). Hydrolysis in Supercritical Water: Identification and Implications of a Polar Transition State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 161-165.
- Iyer, S.; Klein, M. T. (1997). Effect of Pressure on the Rate of Butyronitrile Hydrolysis in High-Temperature Water. *J. Supercrit. Fluids*, 10, 191-200.
- Katritzky, A. R.; Balasubramanian, M.; Siskin, M. (1990). Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 2. Monosubstituted Benzenes: Benzyl Alcohol, Benzaldehyde, and Benzoic Acid. *Energy & Fuels*, 4, 499-505.
- Korobkov, V. Y.; Grigorieva, E. N.; Senko, O. V.; Kalechitz, I. V. (1988). Kinetics and Mechanism of Thermolysis of Dibenzyl Ether. *Fuel Processing Technology*, 19(3), 243-252.
- Krammer, P.; Vogel, H. (2000). Hydrolysis of Esters in Subcritical and Supercritical Water. *J. Supercrit. Fluids*, 16, 189-206.
- Lawson, J. R.; Klein, M. T. (1985). Influence of Water on Guaiacol Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24, 203-208.
- Lee, G.; Nunoura, T.; Matsumura, Y.; Yamamoto, K. (2002a). Effects of a Sodium Hydroxide Addition on the Decomposition of 2-Chlorophenol in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 5427-5431.
- Lee, G.; Nunoura, T.; Matsumura, Y.; Yamamoto, K. (2002b). Comparison of the Effects of the Addition of NaOH on the Decomposition of 2-Chlorophenol and Phenol in Supercritical Water and under Supercritical Water Oxidation Conditions. *J. Supercrit. Fluids*, 24, 239-250.
- Luft, G.; Mehrling, P.; Seidl, H. (1978). Decomposition of Polymerization Initiators under High Pressures. *Angew. Makromol. Chem.*, 73(1), 95-111.

- Lvov, S. N.; Zhou, X. Y.; Ulyanov, S. M.; Bandura, A. V. (2000). Reference Systems for Assessing Viability and Accuracy of pH Sensors in High Temperature Subcritical and Supercritical Aqueous Solutions. *Chemical Geology*, 167, 105-115.
- Marshall, W. L.; Franck, E. U. (1981). Ion Product of Water Substance, 0-1000 °C, 1-10,000 Bars New International Formulation and Its Background. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 10(2), 295-304.
- Martino, C. J.; Savage, P. E. (1999). Oxidation and Thermolysis of Methoxy-, Nitro-, and Hydroxy-Substituted Phenols in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1784-1791.
- Meyer, J. C.; Marrone, P. A.; Tester, J. W. (1995). Acetic Acid Oxidation and Hydrolysis in Supercritical Water. *AIChE Journal*, 41(9), 2108-2121.
- Moore, J. W.; Pearson, R. G. *Kinetics and Mechanism*. John Wiley & Sons, Inc.: New York.1981
- Morrison, R. T.; Boyd, R. N. *Organic Chemistry*. Prentice-Hall Inc.: Englewood Cliffs, (N.J.).1992
- Panvelker, S. V.; Shah, Y. T.; Cronauer, D. C. (1982). Hydrogen Transfer Reactions of Model Compounds Typical of Coal. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21, 236-242.
- Penninger, J. M. L.; Kersten, R. J. A.; Baur, H. C. L. (1999). Reactions of Diphenylether in Supercritical Water - Mechanism and Kinetics. *J. Supercrit. Fluids*, 16, 119-132.
- Penninger, J. M. L.; Kersten, R. J. A.; Baur, H. C. L. (2000). Hydrolysis of Diphenylether in Supercritical Water. Effects of Dissolved NaCl. *J. Supercrit. Fluids*, 17, 215-226.
- Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B. *Organic Chemistry*. John Wiley & Sons Inc.: New York.2000
- Stein, S. E.; Robaugh, D. A.; Alfieri, A. D.; Miller, R. E. (1982). Bond Homolysis in High Temperature Fluids. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 6567-6570.
- Sue, K.; Murata, K.; Matsuura, Y.; Tsukagochi, M.; Adschiri, T.; Arai, K. (2002). Flow through Electrochemical Cell for pH Measurement of Organic Acid Aqueous Solutions at Subcritical and Supercritical Conditions. *Fluid Phase Equilibria*, 194-197, 1097-1106.
- Suryan, M. M.; Kafafi, S. A.; Stein, S. E. (1989). The Thermal Decomposition of Hydroxy- and Methoxy-Substituted Anisoles. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1423-1429.
- Taylor, J. D.; Steinfeld, J. I.; Tester, J. W. (2001). Experimental Measurement of the Rate of Methyl *Tert*-Butyl Ether Hydrolysis in Sub- and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 67-74.
- Thornton, T. D. (1991). Phenol Oxidation in Supercritical Water: Reaction Kinetics, Products and Pathways, University of Michigan, 198 pp.
- Thornton, T. D.; Savage, P. E. (1992). Phenol Oxidation Pathways in Supercritical Water. *AIChE Journal*, 38, 321-327.

- Torry, L. A.; Kaminsky, R.; Klein, M. T.; Klotz, M. R. (1992). The Effect of Salts on Hydrolysis in Supercritical and near-Critical Water: Reactivity and Availability. *J. Supercrit. Fluids*, 5, 163-168.
- Townsend, S. H.; Klein, M. T. (1985). Dibenzyl Ether as a Probe into the Supercritical Fluid Solvent Extraction of Volatiles from Coal with Water. *Fuel*, 64, 635-638.
- Townsend, S. H.; Abraham, M. A.; Huppert, G. L.; Klein, M. T.; Paspek, S. C. (1988). Solvent Effects During Reactions in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 143-149.
- Tsao, C. C.; Zhou, Y.; Liu, X.; Houser, T. J. (1992). Reactions of Supercritical Water with Benzaldehyde, Benzylidenebenzylamine, Benzyl Alcohol, and Benzoic Acid. *J. Supercrit. Fluids*, 5, 107.
- Van Eldik, R.; Asano, T.; Lenoble, W. J. (1989). Activation and Reaction Volumes in Solution. 2. *Chem. Rev.*, 89, 549-688.
- Vlyssides, A. G.; Loizidou, M.; Gimouhopoulos, K.; Zorpas, A. (1998). Olive Oil Processing Wastes Production and Their Characteristics in Relation to Olive Oil Extraction Methods. *Fresenius Envir. Bull.*, 7, 308-313.
- Vuori, A. I.; Bredenberg, J. B.-S. (1987). Thermal Chemistry Pathways of Substituted Anisoles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 359-365.
- Wagner, W.; Kruse, A. *Properties of Water and Steam. The Industrial Standard IAPWS-IF97 for the Thermodynamic Properties and Supplementary Equations for Other Properties. Tables Based on These Equations.* Springer-Verlag: Heidelberg, Germany. 1998
- Wang, Y.; Takarada, T. (2001). Role of Calcium Hydroxyde in Supercritical Water Gasification of Low-Rank Coal. *Energy & Fuels*, 15, 356-362.
- Wu, B. C.; Klein, M. T.; Sandler, S. I. (1989). Reactions in and with Supercritical Fluids: Effect of Phase Behavior on Dibenzyl Ether Pyrolysis Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 255-259.
- Wu, B. C.; Klein, M. T.; Sandler, S. I. (1991). Solvent Effects on Reactions in Supercritical Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 822-828.
- Yu, J.; Savage, P. E. (1998). Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2-10.

VI. CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES

1. CONCLUSIÓN

En vista de los resultados obtenidos y presentados en esta memoria se puede afirmar que es posible tener un predominio de reacciones iónicas sobre las rutas térmicas con radicales libres de compuestos modelo en agua alrededor del punto crítico como medio de reacción. Mediante la correcta elección de las coordenadas de presión y temperatura, fijando un valor de densidad de agua, es posible tener un solvente con las propiedades fisicoquímicas apropiadas para favorecer el tipo de reacción deseado. Este hecho es importante para el diseño del tipo de enlaces a romper en la matriz polimérica de la lignina, para la obtención de derivados químicos útiles como intermediarios para la síntesis de compuestos de alto valor agregado. Además, pueden señalarse las siguientes conclusiones particulares:

- La descomposición del ácido vainílico bajo condiciones hidrotérmicas procede a través de la descarboxilación para formar el guayacol como producto primario de dicha reacción. La velocidad de descarboxilación es de primer orden respecto a la concentración del ácido vainílico.
- La constante de velocidad de la descarboxilación del ácido vainílico es independiente de la presión en la región de temperaturas subcríticas. Por arriba de la temperatura crítica, la presión disminuye la velocidad de descarboxilación, posiblemente debido a que el mecanismo de reacción involucra un estado de transición con un volumen de activación positivo; este último refleja el distanciamiento necesario entre el grupo carboxilo y el anillo aromático para que se pueda dar la ruptura.
- El guayacol reacciona a través de rutas hidrolíticas (heterolíticas) y pirolíticas (homolíticas) que están en competencia entre sí. La vía de la hidrólisis procede a través de la desmetoxilación para producir catecol; por otra parte, la ruta pirolítica produce catecol, fenol y pequeñas cantidades de cresoles. La selectividad de los productos finales depende de la combinación de presión y temperatura debido a que la hidrólisis predomina por encima de la temperatura crítica del agua, en tanto que la pirólisis es la principal ruta de reacción a temperatura supercrítica y baja densidad de agua.
- Los balances de carbono para la hidrotermólisis del ácido vainílico indican que las reacciones de rompimiento o apertura de anillos suceden con considerable extensión por arriba de los 450 °C.

- El aumento de concentración de ácido vainílico en la región supercrítica provocó una disminución en la conversión de guayacol hacia catecol mientras que tuvo una influencia menor en la formación de fenol. La descarboxilación del ácido vainílico no se vio afectada por el incremento de concentración de reactivo.
- La adición de NaOH al medio de reacción causó un importante aumento en la constante de velocidad de conversión de guayacol hacia catecol; dicho efecto es atribuido a un efecto catalítico por el aumento de aniones hidroxilo sobre la hidrólisis del grupo metoxilo del guayacol. Las constantes de velocidad de conversión del guayacol a fenol y de degradación del catecol sufrieron ligeros decrementos en su valor.
- La hidrotermólisis del dibencil éter en agua alrededor del punto crítico se lleva a cabo a través de rutas iónicas y pirolíticas en competencia entre sí. La hidrólisis del dibencil éter para formar alcohol bencílico presenta una etapa reversible de gran importancia siendo el equilibrio entre ambas reacciones fuertemente susceptible a modificaciones que se realicen en el entorno de reacción. En tanto, la ruta pirolítica del dibencil éter produce la formación de tolueno y de benzaldehído.
- El planteamiento y resolución del modelo cinético que predice la velocidad de reacción de las rutas en competencia debe contemplar la cantidad de protones presentes en el medio de reacción sobre la hidrólisis reversible del dibencil éter así como sobre la degradación del alcohol bencílico hacia condensados y gases.
- La constante de rapidez de la vía pirolítica del dibencil éter es disminuida con la presión en la región de temperaturas supercríticas, observándose un cambio de pendiente para una densidad de agua de alrededor de 0.35 g cm^{-3} y $390 \text{ }^\circ\text{C}$; lo cual hace pensar en una zona de transición donde existe un cambio en las interacciones entre el dibencil éter y el agua. Para las temperaturas subcríticas, la presión no afecta la constante de velocidad de pirólisis.
- La velocidad de hidrólisis de dibencil éter no se ve alterada por la presión para temperaturas por debajo del punto crítico del agua. En la región de temperaturas supercríticas la constante de rapidez de hidrólisis de DBE disminuye con la presión observándose un cambio de pendiente alrededor de una densidad de agua de 0.35 g cm^{-3} . Esta variación se ve reflejada en la disminución de casi un orden de magnitud del volumen de activación al superar ese valor de densidad de agua pura.
- El signo positivo de los volúmenes de activación de hidrólisis de DBE hallados en la región de temperaturas supercríticas, indica que dicha reacción procede a través de un mecanismo S_N1 .
- Los efectos electrostáticos del solvente sobre la hidrólisis del DBE son mayores en aquellas coordenadas de temperatura y presión en donde el coeficiente de compresibilidad isotérmico, y la derivada de la constante dieléctrica con respecto a la presión, alcanzan los valores más altos.

- La reacción reversible de la hidrólisis de DBE prácticamente no existió en los experimentos realizados a temperatura por debajo del punto crítico del agua. En la región de temperaturas supercríticas la estimación de la constante de velocidad de la reacción reversible no fue precisa, debido a que no se alcanzó el equilibrio para los tiempos cortos de reacción estudiados.
- El efecto de la presión sobre la velocidad de degradación del alcohol bencílico no es importante para temperaturas por debajo del punto crítico del agua; mientras que la constante de rapidez de esta degradación disminuye con la presión en la región de temperaturas supercríticas, existiendo un cambio de pendiente para un valor de densidad de agua pura de aproximadamente 0.35 g cm^{-3} .
- El aumento de la concentración de dibencil éter, al variar Θ_W de 100 a 20 $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{mol}_{\text{DBE}_0}^{-1}$, a 250 bar y temperaturas de 350, 375 y 390 °C, provocó un descenso notable en la constante de rapidez de la pirólisis de DBE, así como un ligero decremento de las constantes de hidrólisis de DBE y de degradación de alcohol bencílico en la región supercrítica.
- La presencia de cloruro de hidrógeno la hidrotermólisis de DBE en agua supercrítica provocó que se alcanzara más rápido el equilibrio entre el reactivo y el producto primario de hidrólisis, el alcohol bencílico. El aumento de la concentración de protones en el medio de reacción produjo una nueva ruta de reacción que fue la desproporción del alcohol bencílico hacia los productos secundarios tolueno y benzaldehído. Esta nueva vía de reacción entró en competencia con la degradación de alcohol bencílico hacia condensados y gases.
- El aumento en la concentración de protones en el medio de reacción, generado por la presencia del ácido, provoca un importante incremento de las constantes de velocidad de las reacciones en equilibrio de la hidrólisis de DBE. El efecto es más pronunciado para la reacción reversible que produce DBE a partir de alcohol bencílico. Al llegar a un valor límite en la concentración de protones, la constante de rapidez de la reacción reversible disminuye y se mantiene prácticamente constante para concentraciones mayores de protones en el medio de reacción. Para la constante de hidrólisis directa de DBE también se observó un valor límite de la concentración de protones a partir del cual ya no sufrió variaciones.
- Al añadir cloruro sódico en el medio de reacción para aumentar la fuerza iónica del mismo, hay un notorio descenso de la constante de hidrólisis de dibencil éter en tanto que la reacción reversible de dicha hidrólisis aumenta de manera notable. A partir de un cierto valor de fuerza iónica, la constante de hidrólisis de dibencil éter comienza a recuperarse, aumentando y siguiendo de forma poco aproximada la teoría de Debye-Hückel. La constante de la reacción inversa a la hidrólisis de DBE comienza a descender al continuar aumentando progresivamente la fuerza iónica del medio siguiendo de manera aceptable la linealidad establecida por la teoría de Debye-Hückel.

2. RECOMENDACIONES DE TRABAJO FUTURO

A la vista de las investigaciones realizadas se hace patente la necesidad de realizar estudios de simulación molecular que puedan aportar datos acerca de la variación de las interacciones del solvente en estado supercrítico, en este caso el agua, con compuestos aromáticos que presenten sustituyentes con la funcionalidad éter. Así mismo, estos estudios tendrían que ayudar a establecer los comportamientos de fase para soluciones acuosas de estos compuestos orgánicos alrededor del punto crítico del agua. De esta forma los análisis que se realizan de las observaciones experimentales de las diferentes rutas de reacción posibles tendrían mayor fundamento teórico dejando atrás las especulaciones poco sólidas en sus argumentaciones.

Para el caso concreto de los compuestos modelo de lignina deben hacerse reacciones de termohidrólisis en las regiones sub- y supercrítica para estructuras más complejas de dímeros, trímeros, tetrámeros, etc., que se aproximen más a las estructuras de lignina propuestas en la literatura. Como se ha visto en el presente trabajo, la adición de bases, ácidos y sales son fundamentales a la hora de ampliar la información sobre los tipos de mecanismos que ocurren en el medio de reacción.

ANEXO A.

QUÍMICA DE LOS ÉTERES

1. PROPIEDADES DE LOS ÉTERES

1.1 PROPIEDADES FÍSICAS

Es posible considerar a los éteres como derivados del agua si sustituimos los dos hidrógenos de esta última molécula por grupos alquilo o arilo. Dada esta relación de los éteres con el agua existen semejanzas estructurales especialmente en el ángulo de enlace C-O-C. Los éteres presentan distribución desigual de carga eléctrica y poseen momentos dipolares, teniendo un ángulo de enlace con respecto al oxígeno cercano a los 110° . El ángulo de los éteres es mayor que el ángulo de 104.5° del agua, debido a la repulsión estérica que existe entre los grupos alquilos o arilos, denotados como R, tal y como se observa en la Figura A.1.



Figura A.1 Ángulo de enlace para moléculas de agua y éter.

En la Figura A.2 se observa que el momento dipolar (μ) del éter más simple, el dimetil éter, es menor al que presentan el agua y el alcohol más simple, el metanol. La polaridad del dimetil éter es debida a los pares no compartidos de electrones en el oxígeno al igual que al efecto donador de electrones de los grupos metílicos. El momento dipolar neto de este éter se muestra en la Figura A.3.

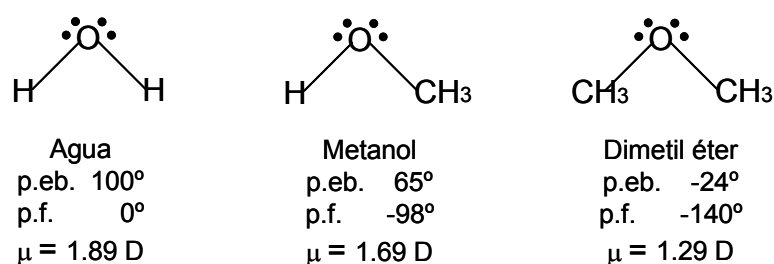


Figura A.2 Comparación de propiedades físicas entre el agua, metanol y dimetil éter.

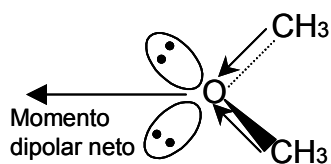


Figura A.3 Distribución de carga y momento dipolar neto del éter dimetílico.

Los éteres hierven a temperaturas mucho más bajas que los alcoholes con la misma fórmula molecular. Por ejemplo, el dietil éter hierva a 34.5 °C, en tanto que el n-butanol, el sec-butanol, el isobutanol y el tert-butanol hierven a 117.7 °C, 99.5 °C, 107.9 °C y 82.5 °C, respectivamente. Por otra parte, los éteres tienen puntos de ebullición parecidos a los de los alcanos de pesos moleculares semejantes; por ejemplo, el dietil éter (peso molecular 70) hierva a 34.5 °C y el pentano (peso molecular 72) hierva a 36.1 °C. La diferencia de propiedades físicas en general que existen entre éteres y alcoholes de pesos moleculares equivalentes, es atribuido a la ausencia de puentes de hidrógeno en los éteres, por lo que estos últimos no pueden desarrollar fuerzas intermoleculares apreciables. El volumen ocupado por los grupo R unidos evita que las moléculas se acerquen (ver Fig. A.4). Por otro lado, los alcoholes tienen el enlace O-H, más pequeño y más polar, que puede asociarse con moléculas cercanas por el puente de hidrógeno.

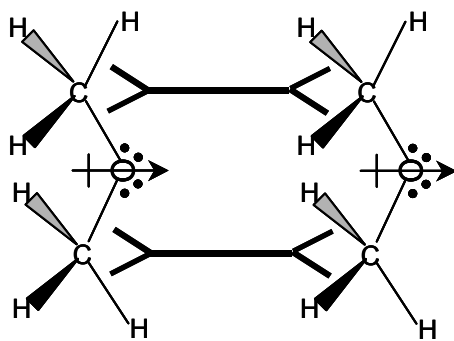


Figura A.4. Estructura del dimetil éter, que muestra la incapacidad de que varias moléculas se acerquen entre sí lo suficiente para permitir que cobren importancia las fuerzas de atracción intermolecular entre los dipolos moleculares.

A continuación se muestra la Tabla A.1 en donde se observan algunas propiedades físicas seleccionadas de moléculas representativas de enlaces éter entre grupos alquilo, entre grupo alquilo y arilo, así como entre grupos arilo. (Abboud y Notario, 1999; Ballistreri *et al.*, 2002). Se aprecia en dicha tabla que a medida que se incorporan grupos arilos en la estructura del éter, tanto la temperatura de ebullición como la de ebullición aumentan, lo que hablaría de una mayor fuerza de interacción entre estas moléculas de éter arilo sustituidas.

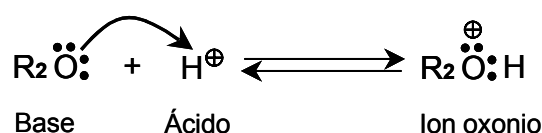
TABLA A.1 Propiedades físicas características de éteres representativos.

| Nombre compuesto | p. f. °C | p. eb. °C | Densidad a 20 °C, g cm ⁻³ | ε | μ Debye |
|------------------------------|-------------|--------------|---|------|------------|
| Dietil éter | -116.3 | 34.4 | 0.714 | 4.42 | 1.11 |
| Di-n-propil éter | -123.2 | 90.1 | 0.736 | 3.39 | 1.12 |
| Metil fenil éter (anisol) | -37.3 | 154.0 | 0.994 | 4.45 | 1.36 |
| Etil fenil éter (fenetol) | -33.0 | 172.0 | 0.970 | 4.22 | 1.41 |
| Difenil éter | 26.9 | 258.1 | 1.072 | 3.69 | 1.17 |
| Dibencil éter | 296.0 | 296.0 | 1.014 | 3.86 | 1.39 |

Sin embargo, no se aprecian variaciones significativas en los valores de constante dieléctrica, ϵ , ni de momento dipolar, μ .

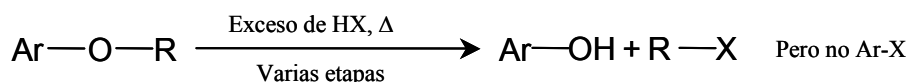
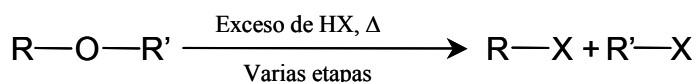
1.2 PROPIEDADES BÁSICAS

Los pares de electrones no compartidos del oxígeno en los enlaces éter le confieren propiedades básicas a esta clase de compuestos, siguiendo la definición de Lewis. Es decir, una molécula de éter tiene capacidad de donar esos pares de electrones no compartidos a los ácidos de Lewis. Debido a ello, los éteres tienen una gran habilidad para solvatar cationes. Esta propiedad de los éteres los hace muy útiles como solventes para diferentes reacciones de síntesis orgánica (Solomons y Fryhle, 2000). Así mismo, los éteres también pueden funcionar como bases en el sentido Lowry-Brønsted, es decir, como aceptores protónicos, tal y como se muestra en la Figura A.5.

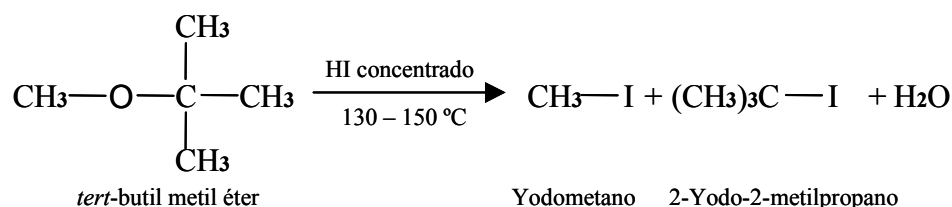
**Figura A.5** Acción de un éter sobre un ácido de Lewis (protón) para generar un ion oxonio.

2. REACCIONES DE LOS ÉTERES: RUPTURA

A condiciones normales de trabajo existen relativamente pocas reacciones de los éteres, debido a que el enlace C-O-C es inerte con respecto a muchos reactivos. Sin embargo, los éteres sufren ruptura en soluciones concentradas de ácidos halogenhídricos bajo condiciones severas de operación:



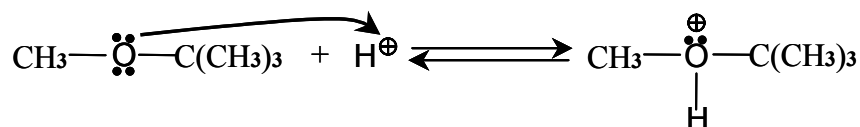
El mecanismo de la reacción se ha investigado con cierto cuidado y la necesidad de una alta concentración de ácido señala que el primer paso comprende la protonación del éter (Solomons y Fryhle, 2000). El éter protonado puede experimentar una ruptura a través del mecanismo S_N1 o S_N2, dependiendo de la estructura de los grupos alquilo unidos. Considerando, por ejemplo, la ruptura del tert-butil metil éter mediante el yoduro de hidrógeno:



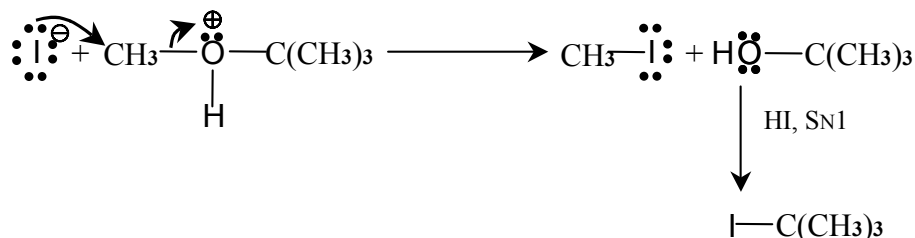
y, dado que este éter contiene tanto un grupo alquilo terciario como uno primario, su disociación puede ocurrir por uno o los dos mecanismos siguientes. Es probable que ambos mecanismos ocurran de manera simultánea.

2.1. MECANISMO S_N2

Etapas 1. Protonación del éter, reacción reversible



Etapa 2. Reacción mediante el mecanismo S_N2: ataque del ion yoduro en el grupo metilo

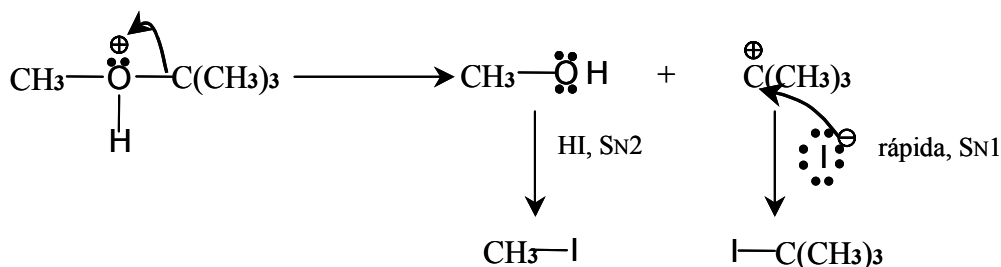


Cabe destacar que el ataque del yoduro no podría darse sobre el carbón terciario del grupo tert-butil debido a impedimentos estéricos (Solomons y Fryhle, 2000). Los tres grupos metilo que rodean a dicho carbón terciario dificultan la colisión y contacto entre éste y el ion yoduro para generar un nuevo enlace.

2.2. MECANISMO S_N1

El segundo posible mecanismo, el S_N1, es semejante a la reacción que ocurre entre el metanol protonado y el ion yoduro. En el caso anterior, el grupo saliente es el tert-butanol más agua. Cuando se forma dicho alcohol, se convierte rápidamente en yoduro tert-butílico mediante un mecanismo S_N1 que es típico en el caso de los alcoholes terciarios.

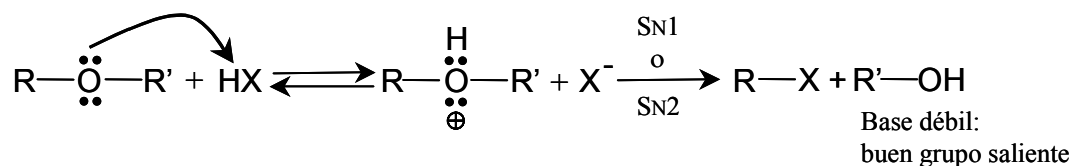
En forma alternativa, la ruptura del éter puede presentarse como sigue:



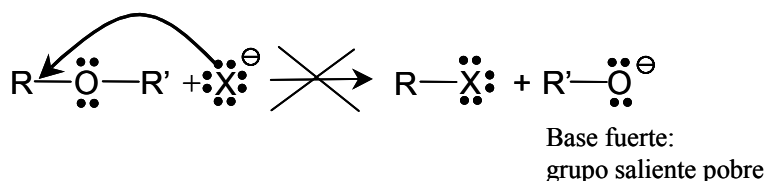
Varias pruebas apoyan el mecanismo de la ruptura del éter, una de las cuales es dejar que se complete parcialmente la reacción y analizar la mezcla resultante. A menudo se localiza una mezcla de un alcohol y un haluro de alquilo además del éter no reaccionado. Otro hecho que apoya este tipo de mecanismo es la gran estabilidad del carbocatión terciario que se genera. Los grupos metilo donan electrones al carbocatión de manera que la carga positiva de éste se dispersa y se distribuye entre él mismo y los tres grupos metilo (Morrison y Boyd, 1992). Con esto se cumplen las leyes de la electrostática que indican que la estabilidad de un sistema con carga aumenta en la medida en que la dispersión de dicha carga sea mayor.

El hecho de que la reacción inicial entre un éter y un ácido sea la formación del enlace oxígeno-protón, en lugar de un ataque directo del nucleófilo (en este caso el haluro) sobre uno de los grupos alquilo que forman el enlace éter, se explica conforme a la teoría de los grupos salientes (Morrison y Boyd, 1992).

En el caso de la ruptura que involucra el ataque nucleofílico del ion haluro sobre el éter protonado se ve facilitado por el desplazamiento de una molécula de alcohol, que es una base débil:



Este mecanismo ocurre mucho más rápidamente que el desplazamiento del ion alcóxido, fuertemente básico, de la molécula neutra de éter:



Este hecho así mismo, explica el por qué los éteres son tan poco reactivos y resisten de manera efectiva el ataque de bases y de nucleófilos.

En vista de los dos posibles mecanismos de disociación de éteres y debido a la poca reactividad que presentan los fenoles respecto a la sustitución de un nucleófilo por el grupo -OH, podremos entender el hecho de que los aril-alquil éteres sólo produzcan el fenol y un haluro de alquilo. No se forma ningún haluro de arilo. Los diaril éteres son completamente inertes a la ruptura por ácido, bajo las condiciones de estudio, debido a la gran dificultad de ruptura de los enlaces carbono-oxígeno unidos al anillo aromático y a la poca estabilidad del carbocatión que sería generado.

REFERENCIAS

- Abboud, J. L. M.; Notario, R. (1999). Critical Compilation of Scales of Solvent Parameters. Part I. Pure, Non-Hydrogen Bond Donor Solvents. *Pure Appl. Chem.*, 71(4), 645-718.
- Ballistreri, F. P.; Fortuna, C. G.; Musumarra, G.; Pavone, D.; Scirè, S. (2002). Principal Properties (Pps) as Solvent Descriptors for Multivariate Optimization in Organic Synthesis: Specific Pps for Ethers. *ARKIVOC*, 11, 54-64.
- Morrison, R. T.; Boyd, R. N. *Organic Chemistry*. Prentice-Hall Inc.: Englewood Cliffs, (N.J.).1992
- Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B. *Organic Chemistry*. John Wiley & Sons Inc.: New York.2000

IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS

1. HIDROTERMÓLISIS DEL ÁCIDO VAINÍLLICO

Con el objeto de identificar los productos resultantes de la hidrotermólisis del ácido vainílico en agua sub- y supercrítica, se creó una base de datos de espectros ultravioleta dentro del software para control y operación del cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC/UV). Durante la elaboración de esta base de datos, se consideraron los productos que podían resultar a partir de diferentes rutas de reacción del ácido vainílico, algunas de ellas hipotéticas pues no se encontraron reportes de su existencia en la literatura. Un esquema con esas posibles rutas de reacción y los productos que se generarían se presenta en la Figura B.1.

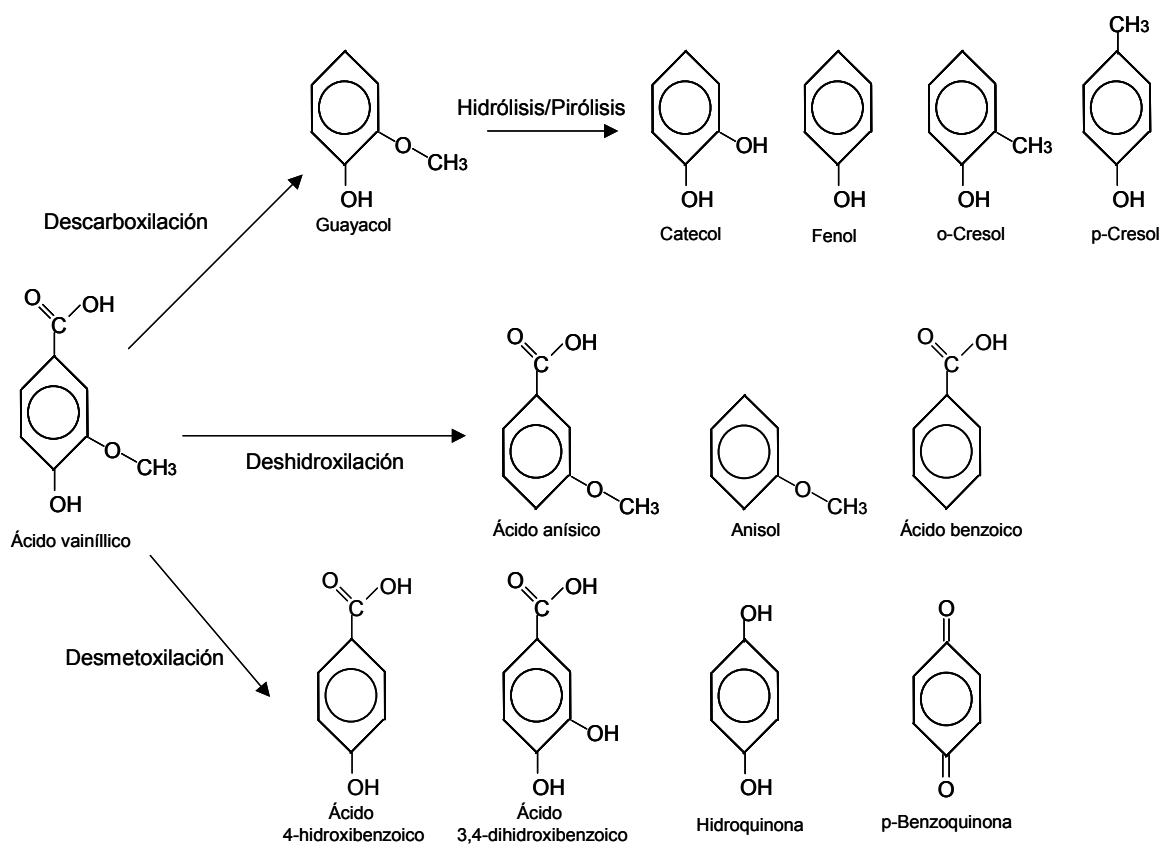


Figura B.1 Representación esquemática de tres hipotéticos mecanismos de reacción para el ácido vainílico en presencia de agua en condiciones supercríticas.

Una vez identificados los productos que podían ser hallados durante el desarrollo de las reacciones de hidrotérmólisis, se procedió a adquirirlos en diversas casas comerciales, con las purezas especificadas en la Tabla 4.1 del Capítulo IV de la presente memoria. Se prepararon patrones de solución para cada uno de los compuestos, se inyectaron en el HPLC/UV y, el espectro que generaron en la región del ultravioleta, fue guardado en una carpeta dentro del software. Al llevar a cabo las diferentes reacciones de hidrotérmólisis del ácido vainílico, las muestras recogidas del efluente del reactor fueron inyectadas a su vez en el HPLC/UV. El cromatograma obtenido (ver Fig. 37 de la Sección 3.1) fue guardado en una carpeta. De cada uno de los picos resultantes se obtuvo el espectro en la región de ultravioleta, el cual fue comparado con los existentes en la base de datos para tiempos de elusión cercanos al que tenía el pico en cuestión. En las Figuras B.2, B.3, B.4, B.5 y B.6 se presentan los espectros en la región ultravioleta del ácido vainílico, del guayacol, del catecol, del fenol y del *o*-cresol, respectivamente. Estos fueron los compuestos que se detectaron sistemáticamente en todos los puntos experimentales realizados en este trabajo para la hidrotérmólisis del ácido vainílico.

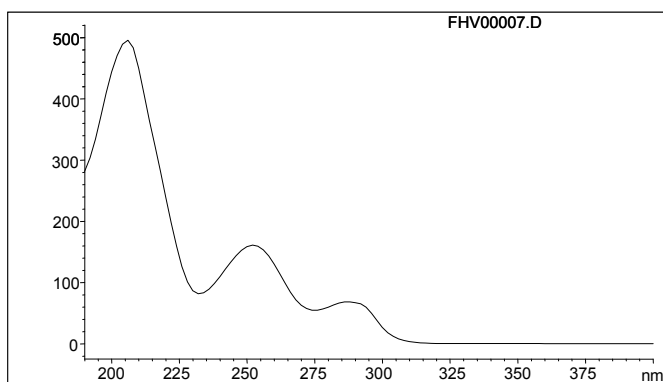


Figura B.2 Espectro generado en la región ultravioleta por el ácido vainílico.

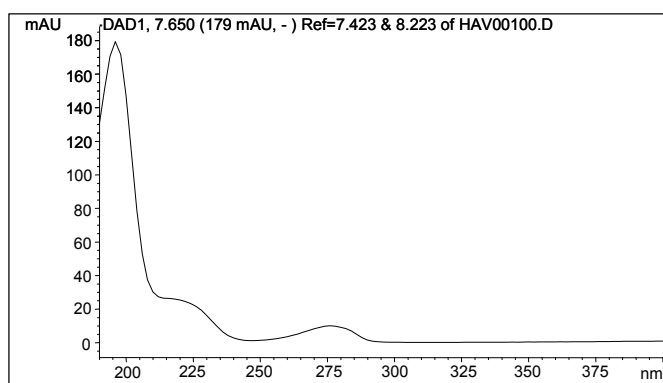


Figura B.3 Espectro generado en la región ultravioleta por el guayacol (*o*-metoxi-fenol).

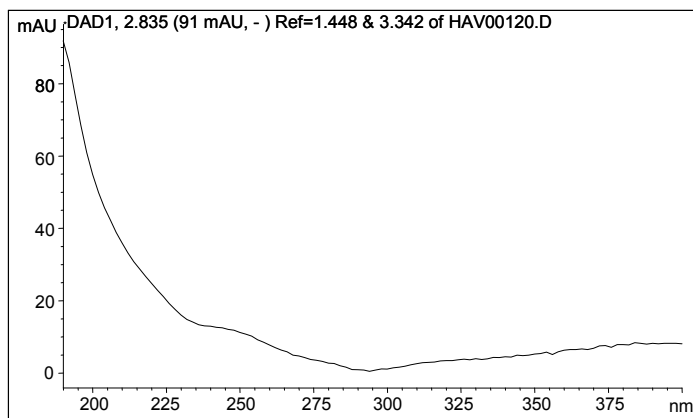


Figura B.4 Espectro generado en la región ultravioleta por el catecol (*o*-hidroxi-fenol).

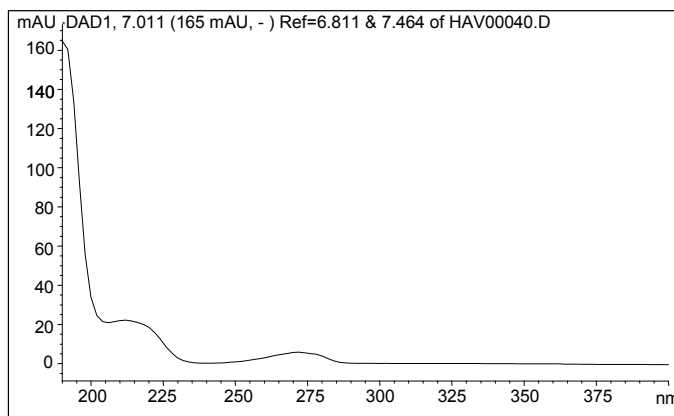


Figura B.5 Espectro generado en la región ultravioleta por el fenol.

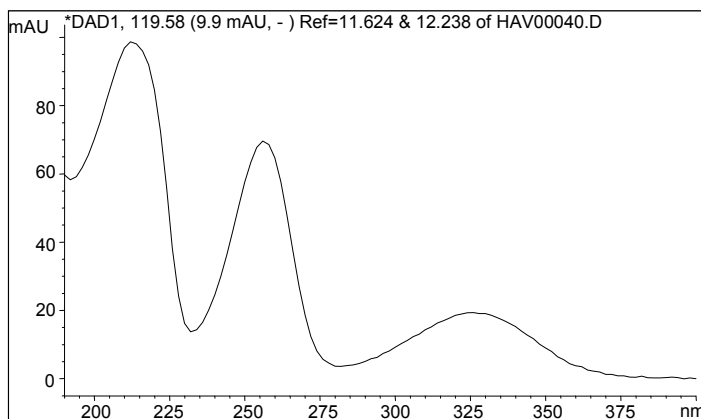


Figura B.6 Espectro generado en la región ultravioleta por el *o*-cresol.

2. HIDROTERMÓLISIS DEL DIBENCIL ÉTER

Se creó una base de datos de espectros ultravioleta dentro del software para control y operación del cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC/UV), con el objeto de identificar los productos resultantes de la hidrotérmólisis del dibencil éter en agua sub- y supercrítica. Durante la elaboración de esta base de datos, se consideraron los productos de las rutas de reacción del dibencil éter reportadas en la literatura (Funazukuri *et al.*, 1997). Estos productos fueron adquiridos en diversas casas comerciales, con las purezas especificadas en la Tabla 4.2 del Capítulo IV de la presente memoria. Se prepararon patrones de solución para cada uno de los compuestos, se inyectaron en el HPLC/UV y, el espectro que generaron en la región del ultravioleta, fue guardado en una carpeta dentro del software. Al llevar a cabo las diferentes reacciones de hidrotérmólisis del dibencil éter, las muestras recogidas del efluente del reactor fueron inyectadas a su vez en el HPLC/UV. El cromatograma obtenido (ver Fig. 38 de la Sección 3.1) fue guardado en una carpeta. De cada uno de los picos resultantes se obtuvo el espectro en la región de ultravioleta, el cual fue comparado con los existentes en la base de datos para tiempos de elusión cercanos al que tenía el pico en cuestión. En las Figuras B.7, B.8, B.9, B.10 y B.11 se presentan los espectros en la región ultravioleta del dibencil éter, del alcohol bencílico, del benzaldehído, del tolueno y del benceno, respectivamente. Estos fueron los compuestos que se detectaron sistemáticamente en todos los puntos experimentales realizados en este trabajo para la hidrotérmólisis del dibencil éter.

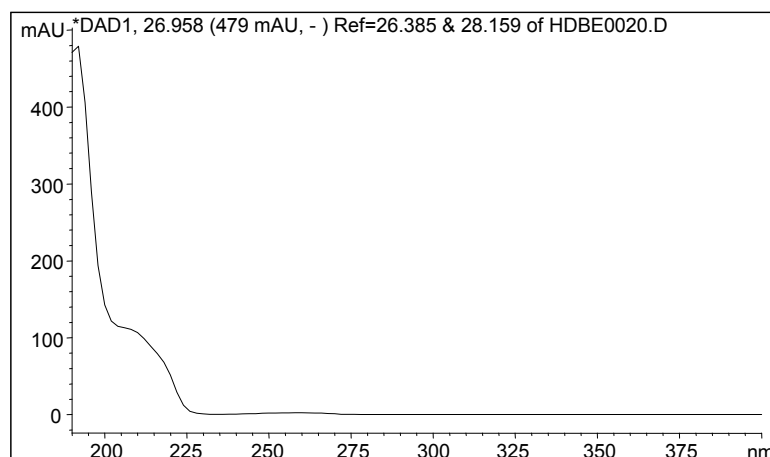


Figura B.7 Espectro generado en la región ultravioleta por el dibencil éter.

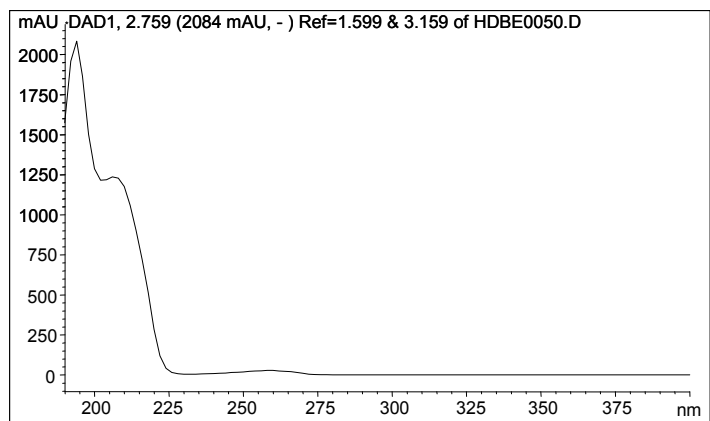


Figura B.8 Espectro generado en la región ultravioleta por el alcohol bencílico.

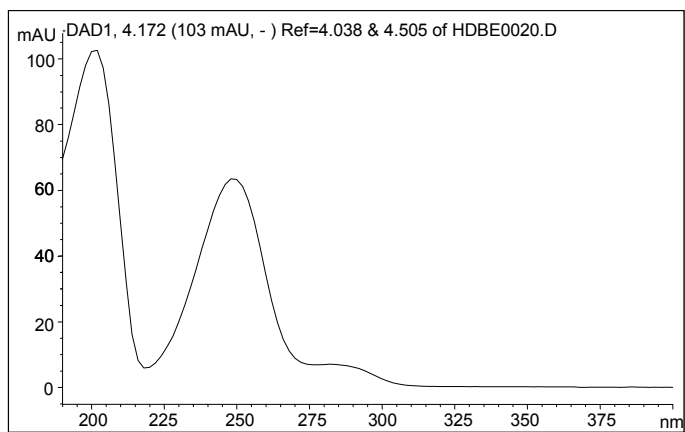


Figura B.9 Espectro generado en la región ultravioleta por el benzaldehído.

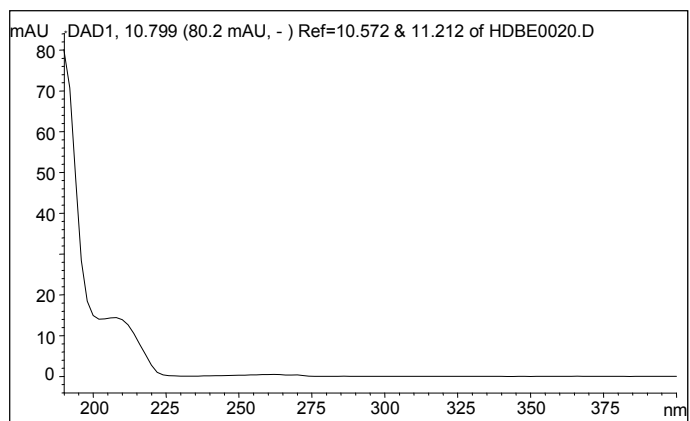


Figura B.10 Espectro generado en la región ultravioleta por el tolueno.

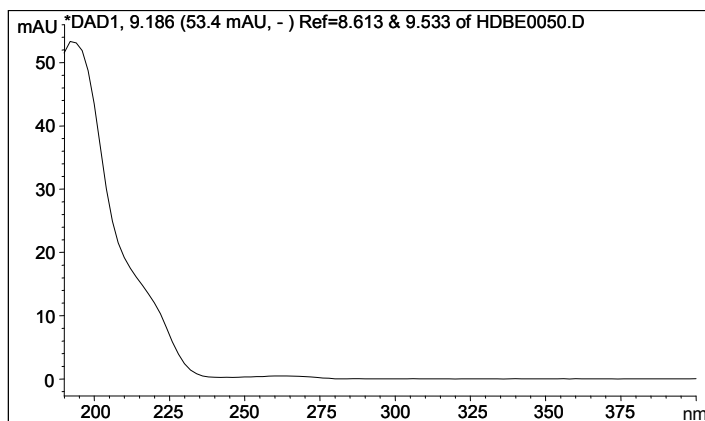


Figura B.11 Espectro generado en la región ultravioleta por el benceno.

REFERENCIAS

Funazukuri, T.; Serikawa, R. M.; Yamaura, K. (1997). Rate of Dibenzyl Ether Decomposition in Supercritical Water. *Fuel*, 76(9), 865-870.

CRITERIOS PARA CONSIDERAR FLUJO PISTÓN EN REACTOR TUBULAR

1. INTRODUCCIÓN

Para reacciones de deshidratación en agua supercrítica de alcoholes, dioles y polioles, se diseñó un reactor tubular (Ramayya *et al.*, 1987) con un termopar movible tipo K el cuál proporcionó mediciones del gradiente de temperatura axial a lo largo de la longitud funcional del reactor. Los gradientes de temperatura radiales fueron medidos como las diferencias entre la temperatura del centro de línea y las temperaturas medidas en diez posiciones fijas a lo largo de la pared externa del reactor utilizando termopares tipo K. El reactor pudo ser caracterizado por los siguientes números adimensionales representativos: $Re = 84$, $Pr = 1.3$, $Sc = 110$, Pe (difusión de especies) = 140, Pe (difusión térmica) = 110 y $Da = 0.15$. Debido a que la difusividad térmica del agua supercrítica es comparable con los valores de muchos materiales aislantes de alta calidad, se podría prever fácilmente la existencia de unos gradientes radiales de temperatura grandes en el reactor de flujo. Sin embargo, las mediciones con los termopares a lo largo del reactor mostraron consistentemente que los gradientes de temperatura radial dentro del reactor de flujo fueron despreciables. Aunque en general los reactores para estudio de cinética de hidrotermólisis operan en flujo laminar, se realizó una investigación con una generación de datos considerable (Ramayya y Antal, 1989) la cual demostró que no se introduce un error significativo en la evaluación cinética cuando se utiliza la idealización del flujo tapón para calcular el tiempo de residencia de los reactivos dentro del reactor.

Con el objeto de superar las numerosas limitaciones que acompañan a la utilización del concepto de flujo pistón para el tratamiento de datos experimentales, obtenidos en reactores tubulares, se realizó una recopilación de los diferentes criterios de diseño reportados en la literatura (Cutler *et al.*, 1988), el cumplimiento de los cuales asegura la legitimidad de la idealización del flujo tipo pistón. A partir de esta información, los autores diseñaron un reactor de flujo laminar que cumplía los criterios de flujo pistón y estudiaron la termólisis en fase vapor del *tert*-butanol, cuya cinética estaba bien establecida. Se obtuvieron valores de los parámetros cinéticos de ley de Arrhenius, E y $\ln A$, en muy buen acuerdo con aquellos valores reportados en la literatura y obtenidos con otras técnicas. Concluyeron de esta manera que un reactor tubular de flujo bien diseñado, puede ser fuente de datos experimentales de velocidad de reacción de alta calidad al utilizar la idealización del flujo tipo pistón.

En la Universidad de Michigan (Thornton, 1991) se construyó un equipo para estudiar las cinéticas de hidrotermólisis y oxidaciones en agua supercrítica. El sistema contaba con un reactor tubular que fue estudiado para ver si cumplía con los criterios establecidos por Cutler *et al.* (1988). Dicho análisis estableció que podía considerarse al flujo dentro del reactor como tipo pistón para las determinaciones de la cinética de la oxidación del fenol en agua supercrítica. En este sistema se han realizado diferentes estudios reportados en la literatura (Martino y Savage, 1997; Yu y Savage, 1998; Martino y Savage, 1999). Otro sistema que cumplió con dichos criterios de cumplimiento de flujo pistón, fue el equipo desarrollado en un trabajo conjunto entre la Universidad de Texas en Austin y la Universidad de Cádiz. Se consideró la que la suposición de flujo pistón se mantuvo incluso para números de Reynolds tan bajos como 1080 debido a que las reacciones en superficie fueron despreciables para el sistema de reacción estudiados (Li *et al.*, 1999).

Por todo lo anterior, al construirse el sistema para llevar a cabo los estudios cinéticos de hidrotermólisis de la presente memoria, se decidió utilizar los criterios recopilados por Cutler *et al.* (1988) y realizar los cálculos pertinentes para determinar si el sistema podía considerarse como de un reactor con flujo de tipo pistón. En el siguiente apartado se presentan las definiciones de tiempos característicos y de los números adimensionales definidos en base a estos tiempos. A continuación se presentaran los criterios establecidos con base en los tiempos característicos. Finalmente se presenta la contrastación contra estos criterios de los parámetros de los datos obtenidos para el sistema de reacción del presente trabajo. Esto tuvo por objeto verificar que se cumplen dichos criterios y poder, en consecuencia, utilizar la idealización de flujo pistón para el tratamiento cinético de los datos obtenidos en el sistema de reacción construido. Dichos cálculos se realizaron para la hidrotermólisis del ácido vainílico, que fue la serie experimental con la cual se arrancó el sistema de reacción construido.

2. CÁLCULOS Y CONTRASTE CONTRA CRITERIOS

En la Tabla C.1 se presentan los diferentes tiempos característicos pertinentes para reactores de flujo tubular así como las fórmulas que los definen. Así mismo, se muestran los valores calculados a partir de los datos experimentales tanto para la coordenada 375 °C, 225 bar y un flujo másico de 6 g·min⁻¹, como para 390 °C, 225 bar y 6 g·min⁻¹, las cuales fueron los peores casos de operación para la idealización de flujo pistón del sistema de reacción construido para el presente trabajo. Cabe destacar que la difusión del ácido vainílico se calculó conforme a las Ecuaciones (3.12) y (3.13) de la sección 4.3 de la presente memoria.

En la Tabla C.2 se muestran los números adimensionales típicos de los reactores tubulares de flujo así como las expresiones de los mismos en términos de los tiempos característicos definidos en la Tabla C.1. De nueva cuenta se presentan los valores para los dos peores casos en la consideración

Tabla C.1 Tiempos característicos de un reactor de flujo tubular.

| Tiempo característico | Fórmula | Valor ^a , s | Valor ^b , s |
|-----------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| $\tau_{fc,R}$ | $\frac{R}{v}$ | $3.5 \cdot 10^{-3}$ | $1.5 \cdot 10^{-3}$ |
| $\tau_{fc,L}$ | $\frac{L}{v}$ | 20.1 | 8.9 |
| $\tau_{sd,R}$ | $\frac{R^2}{D}$ | 6.0 | 5.2 |
| τ_{td} | $\frac{R^2}{\alpha_{td}}$ | 27.3 | 8.7 |
| τ_{md} | $\frac{R^2}{v}$ | 3.4 | 2.0 |
| τ_{ck} | k^{-1} | 9.6 | 1.9 |

^a 375 °C, 225 bar y 6 g·min⁻¹; ^b 390 °C, 225 bar y 6 g·min⁻¹

Tabla C.2 Números adimensionales característicos de un reactor de flujo tubular.

| Tiempo característico | Fórmula | Valor ^a | Valor ^b |
|-----------------------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|
| Re | $\frac{\tau_{md}}{\tau_{fc,R}}$ | 956 | 1292 |
| Pr | $\frac{\tau_{td}}{\tau_{md}}$ | 8.1 | 4.3 |
| Sc | $\frac{\tau_{sd,R}}{\tau_{md}}$ | 1.8 | 2.6 |
| Pe _{sd} | $\frac{\tau_{sd,R}}{\tau_{fc,R}}$ | 1700 | 3370 |
| Pe _{td} | $\frac{\tau_{td}}{\tau_{fc,R}}$ | 7770 | 5600 |
| Da | $\frac{\tau_{sd,R}}{\tau_{ck}}$ | 0.6 | 2.8 |

^a 375 °C, 225 bar y 6 g·min⁻¹; ^b 390 °C, 225 bar y 6 g·min⁻¹

de la idealización de flujo pistón. Un análisis heurístico de Re y Da deja entrever que, al estar en régimen de flujo laminar y con un efecto de difusión importante, muy posiblemente no se podrá considerar la operación en estos puntos como flujo pistón. En la Tabla C.3 se presentan los criterios recopilados de diversas publicaciones por Cutler *et al.* (1988), los valores límite impuestos por cada criterio y los valores calculados conforme a la fórmula del criterio para los dos peores casos del equipo usado en el presente trabajo. Se observa que hay tres clases de criterios: criterios para considerar la difusión axial despreciable, para considerar el flujo de Pouseuille o laminar despreciable y para considerar la operación como isotérmica. Vemos que en el caso de la difusión axial y de la operación isotérmica se cumplen satisfactoriamente los criterios con el sistema construido. Sin embargo, de cuatro criterios de flujo laminar despreciable, solamente se cumplió con uno. Cutler *et al.* (1988) remarcan que, en el caso del criterio 4 y primero de esta subdivisión, sólo se tomará en cuenta cuando existan efectos catalíticos de la pared del reactor.

Tabla C.3 Criterios para consideración segura de idealización de flujo pistón en reactores tubulares con valores límite.

| Criterio | Valor límite | Valor ^a | Valor ^a |
|--|--------------|---------------------|---------------------|
| Difusión axial despreciable | | | |
| 1. $\tau_{ck}^{-1} \cdot \tau_{sd,R}^{-1} \cdot \tau_{fc,R}^2$ | <0.1 | $1.9 \cdot 10^{-4}$ | $2.2 \cdot 10^{-4}$ |
| 2. $\tau_{sd,R}^{-1} \cdot \tau_{fc,R}$ | <0.02 | $6 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ |
| 3. $\tau_{ck}^{-1} \cdot \tau_{sd,R}/48 + \tau_{ck}^{-1} \cdot \tau_{sd,R}^{-1} \cdot \tau_{fc,R}^2$ | <<1 | $1.3 \cdot 10^{-2}$ | $5.8 \cdot 10^{-2}$ |
| 3a. $\tau_{ck}^{-1} \cdot \tau_{fc,L}^{-1}$ | <<2 | $1.7 \cdot 10^{-4}$ | $2.0 \cdot 10^{-3}$ |
| Flujo de Pouseuille despreciable | | | |
| 4. $\tau_{sd,R} \cdot \tau_{fc,R}^{-1}$ | <100 | 1700 | 3400 |
| 5. $\tau_{sd,R} \cdot \tau_{fc,L}^{-1}$ | <0.5 | 0.3 | 0.6 |
| 6. $\tau_{sd,R} \cdot \tau_{ck}^{-1}$ | <1 | 0.6 | 2.8 |
| 7. $\tau_{fc,R} \cdot \tau_{ck}^{-1}$ | <0.05 | 0.01 | 0.02 |
| Operación isotérmica | | | |
| 8. $\tau_{td} \cdot \tau_{fc,L}^{-1}$ | <<1 | 1.4 | 1.0 |

^a 375 °C, 225 bar y 6 g·min⁻¹; ^b 390 °C, 225 bar y 6 g min⁻¹

Con respecto a los efectos catalíticos de la pared metálica del reactor sobre la constante de velocidad de reacción, se ha demostrado que es una variable importante especialmente al trabajar con soluciones acuosas a las altas temperaturas alrededor del punto crítico del agua (Lira y McCrackin, 1993). Se ha reportado que para reactores por lotes de acero inoxidable 316L (Klein *et al.*, 1992), basta con colocar agua, y llevar dichos reactores a las condiciones de operación en torno al punto crítico una vez, para que las paredes dejen de afectar la velocidad de las reacciones que se efectúen en dichos reactores. En reactores construidos con Hastelloy C-276 también se ha visto una influencia de la pared metálica sobre la gasificación de glucosa en agua supercrítica (Lee *et al.*, 2002). Debido a lo anteriormente expuesto, cada vez que se colocaba en el sistema un reactor tubular hecho de Hastelloy C-276 (ver descripción en la sección 2.2 del Capítulo IV. de esta memoria) se pasaba un flujo de agua a 400 °C y 250 bar durante 24 horas, antes de llevar a cabo reacción en él. De esta forma se consideró que quedaban minimizados los efectos de pared sobre las constantes de velocidad de las reacciones estudiadas en el presente trabajo.

A modo de conclusión, se puede decir que el reactor diseñado cumplió en general de forma correcta con los criterios establecidos para poder considerar la idealización de flujo pistón de manera segura.

NOTACIÓN

D = difusividad de especies, $m^2 \cdot s^{-1}$

k = constante de velocidad, s^{-1}

L = longitud del reactor, m

R = radio del reactor, m

V = velocidad promedio, $m \cdot s^{-1}$

Subíndices

ck = cinética química

fc = convección forzada

md = momento por difusión

sd = difusión de especies

td = difusión térmica

Letras griegas

α_{td} = difusividad térmica, $m^2 \cdot s^{-1}$

ν = viscosidad cinemática, $m^2 \cdot s^{-1}$

τ = tiempo característico, s

REFERENCIAS

- Cutler, A. H.; Antal, M. J., Jr.; Jones, M., Jr. (1988). A Critical Evaluation of the Plug-Flow Idealization of Tubular-Flow Reactor Data. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 691-697.
- Klein, M. T.; Mentha, Y. G.; Torry, L. A. (1992). Decoupling Substituent and Solvent Effects During Hydrolysis of Substituted Anisoles in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 182-187.
- Lee, I.-G.; Kim, M.-S.; Ihm, S.-K. (2002). Gasification of Glucose in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 1182-1188.
- Li, L.; Portela, J. R.; Vallejo, D.; Gloyna, E. F. (1999). Oxidation and Hydrolysis of Lactic Acid in near-Critical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2599-2606.
- Lira, C. T.; McCrackin, J. (1993). Conversion of Lactic Acid to Acrylic Acid in near-Critical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2608-2613.
- Martino, C. J.; Savage, P. E. (1997). Thermal Decomposition of Substituted Phenols in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1385-1390.
- Martino, C. J.; Savage, P. E. (1999). Oxidation and Thermolysis of Methoxy-, Nitro-, and Hydroxy-Substituted Phenols in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1784-1791.
- Ramayya, S.; Brittain, A.; DeAlmeida, C.; Mok, W.; Antal, M. J., Jr. (1987). Acid-Catalysed Dehydration of Alcohols in Supercritical Water. *Fuel*, 66, 1364-1371.
- Ramayya, S. V.; Antal, M. J., Jr. (1989). Evaluation of Systematic Error Incurred in the Plug Flow Idealization of Tubular Flow Reactor Data. *Energy & Fuels*, 3, 105-108.
- Thornton, T. D. (1991). Phenol Oxidation in Supercritical Water: Reaction Kinetics, Products and Pathways, University of Michigan, 198 pp.
- Yu, J.; Savage, P. E. (1998). Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2-10.