

F. Reactivación del catalizador

1. Introducción.

El uso de los fluidos supercríticos en las catálisis heterogéneas es un tema de gran interés debido a su prometedora capacidad de superar muchos inconvenientes encontradas en los métodos convencionales de la catálisis heterogénea tales como la baja solubilidad del gas reaccionante, una limitada transferencia de materia y de calor entre las fases, una rápida desactivación del catalizador y una rápida pérdida de la selectividad del catalizador (Tilscher et al., 1987; Bochnak et al., 1998).

Cuatro objetivos fundamentales se consiguen cuando una reacción catalítica se hace en un medio supercrítico:

- Una mejora en la transferencia de materia a los sitios activos del catalizador.
- La sustitución de solventes orgánicos tóxicos y caros por los fluidos supercríticos.
- Una distribución homogénea de la temperatura y de la concentración en el reactor (Hitzler et al., 1998).
- Una fuerte suspensión del coke depositado encima de la superficie y los poros del catalizador.

En este capítulo se estudia el último objeto. Las primeras razones que explican la deposición del coke encima de la superficie del catalizador y por lo tanto la desactivación del catalizador es la baja volatilidad de los productos del coke que se forman a una baja densidad (Sovage et al., 1995) y la baja solubilidad del coke en la mayoría de los solventes por debajo de las condiciones subcríticas. Asplund, (1996) ha estudiado el efecto de la formación del coke sobre la difusividad en los poros y la selectividad del catalizador ($\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) en la reacción de hidrogenación de acetileno y ha observado que la difusividad en los poros se pierde con un factor de 10 después de 115h. Tilscher et al., (1987) han estudiado la desactivación del catalizador en la isomerización de 1-hexeno debido a la formación de oligómeros de hexano. Subramaniam et al, (1994) han modelado la formación del coke en la isomerización de 1-hexeno en presencia de $\text{Pt}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalizador. Ginosar et al., (1995) han estudiado la adsorción y la desorción del fluido supercrítico. Niu et al., (1995, 1997)

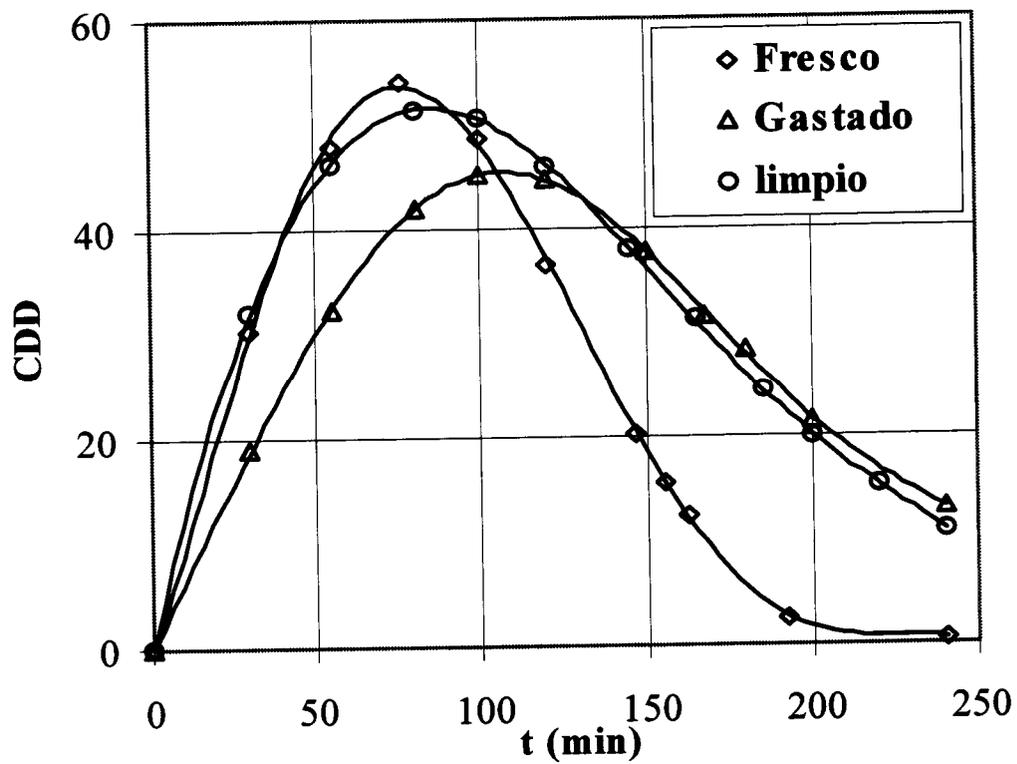
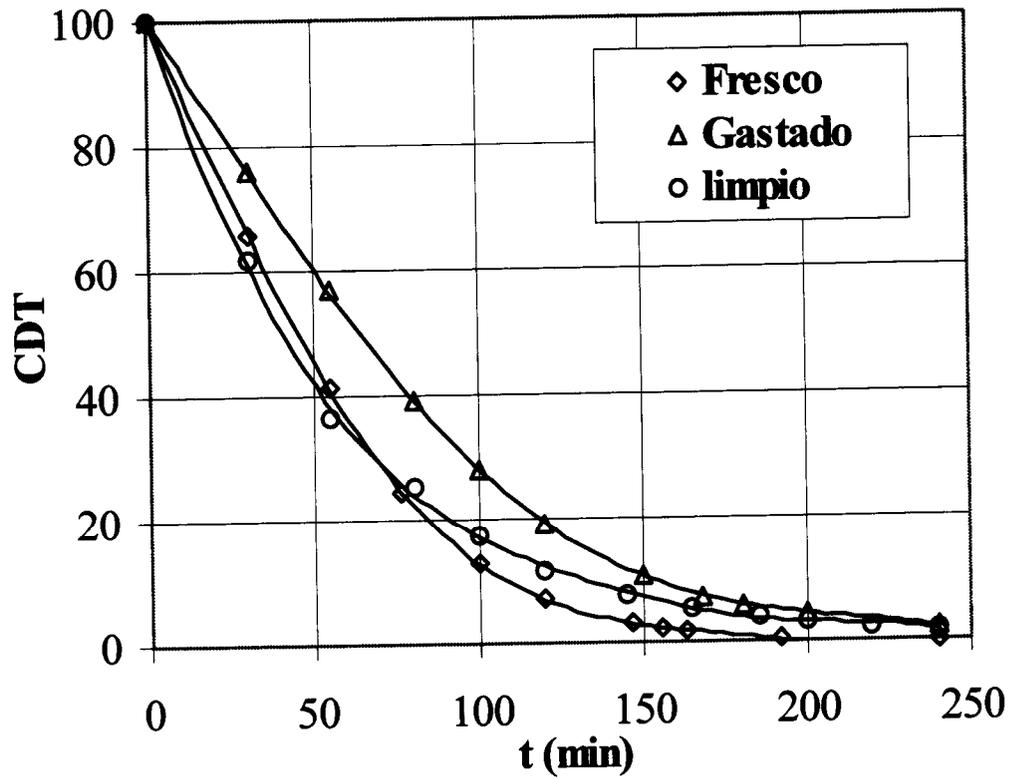
han estudiado la cinética de la desactivación del catalizador y han modelado la eliminación del coke por debajo de las condiciones supercríticas.

Clark et al., (1998) han intentado extraer el coke con el uso de los fluidos supercríticos como solventes durante la reacción de hidrogenación. En este trabajo, se ha intentado extraer el coke contenido en un catalizador gastado utilizado durante la reacción sucesiva de CDT en CDA. Para verificar la eficacia de la extracción supercrítica en la limpieza del catalizador, se ha comparado la selectividad, la actividad y el rendimiento de la reacción obtenidos usando un catalizador fresco, un catalizador gastado y un catalizador gastado limpiado con el CO₂ supercrítico en la hidrogenación sucesiva de CDT en CDA en un reactor pistón a baja presión. Se ha intentado también ver los cambios cristalográficos y morfológicos que pueden aparecer en la superficie del catalizador tratado con el CO₂ supercrítico comparado con la superficie del catalizador fresco y la superficie del catalizador tratado. Se ha usado un catalizador comercial tipo Pd/Al₂O₃ y se ha analizado la superficie con Rayos X, microanálisis y con el microscopio electrónico.

2. Resultados y discusión.

2. 1. Estudio de la actividad del catalizador limpio comparado con la actividad del catalizador nuevo y del catalizador gastado.

En la figura 42. se presenta la variación de la concentración de los cuatro hidrocarburos (CDT, CDD, CDE y CDA) en función del tiempo usando los tres tipos de catalizadores (catalizador nuevo, catalizador gastado y catalizador gastado limpiado con el CO₂ supercrítico). Según esta figura, se observa que el catalizador gastado ha perdido su actividad y su selectividad con respecto al catalizador nuevo, sobre todo cuando se compara la consumición inicial del reactivo CDT y los máximos obtenidos con los productos intermedios CDD y CDE. Cuando se utiliza el catalizador limpiado con el CO₂ supercrítico, la situación es un poco complicada, pero una clara mejora de la selectividad y un aumento de los máximos intermedios se obtienen con respecto al catalizador gastado (figura. 42).



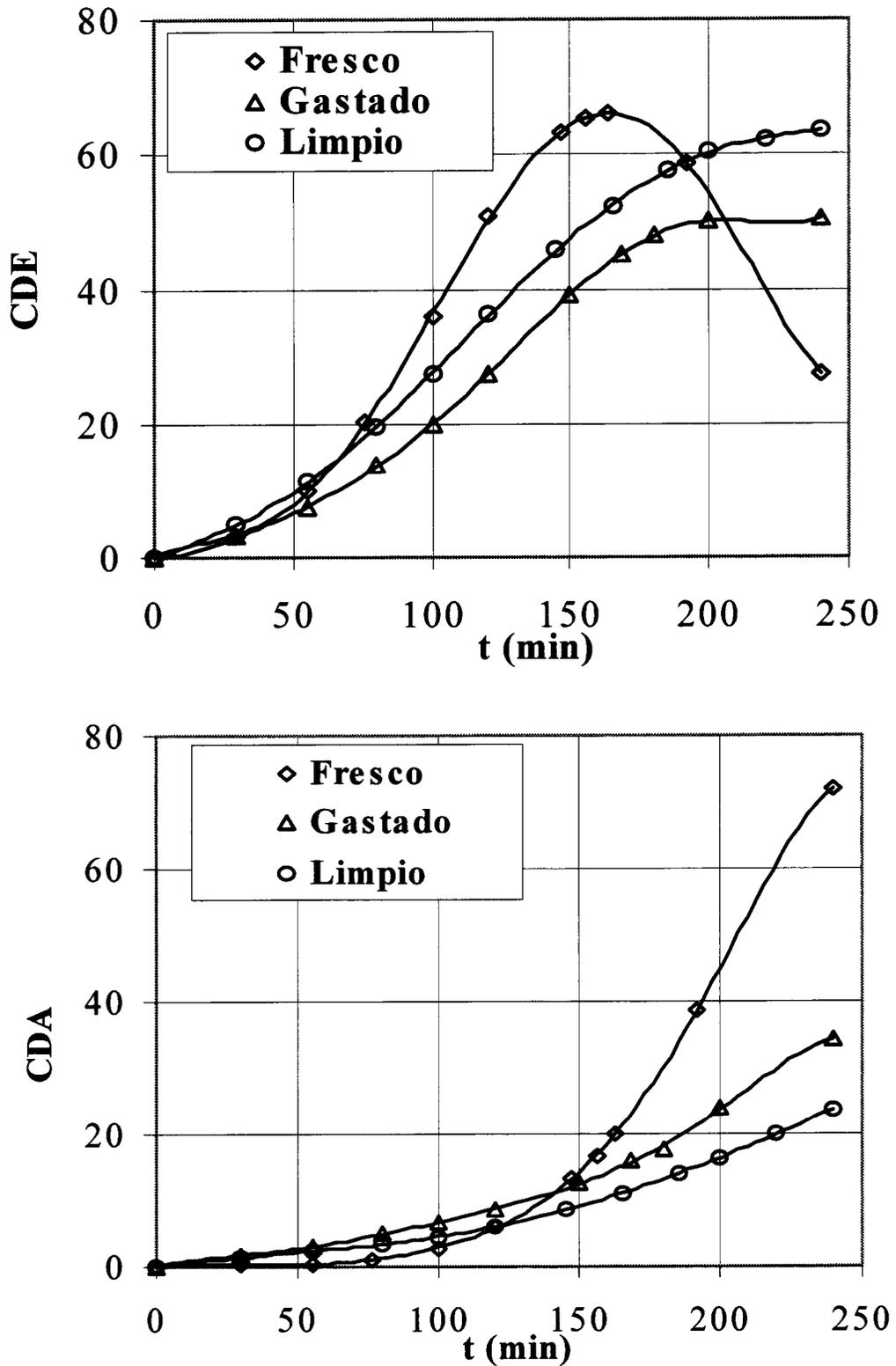


Figura. 42. Variación de la concentración de los cuatro hidrocarburos CDT, CDD, CDE y CDA en función del tiempo obtenida para los tres catalizadores testados en la reacción de hidrogenación de CDT en un reactor pistón a $T = 433$ K y $P = 1$ atm.

Para iniciar la discusión, es conveniente definir la selectividad y la actividad usando los datos experimentales de la hidrogenación.

La selectividad respecto al producto i se define como el cociente entre el número de moles del hidrocarburo formado i y la suma de los números de moles de todos los productos que se forman:

$$S_i = \frac{N_i}{N_{CDD} + N_{CDE} + N_{CDA}} \quad (1)$$

$$i = CDD, CDE, CDA$$

La actividad del catalizador se define como la cantidad del hidrógeno consumido durante la reacción y se calcula con la relación:

$$N_{H_2\text{cons}} = N_{CDT,0}(X_{CDE} + 2X_{CDD} + 3X_{CDD}) \quad (2)$$

O bien como el porcentaje de conversión de CDT y tiene como expresión:

$$C_{CDT} = 100 (N_{CDT,0} - N_{CDT})/N_{CDT,0} \quad (3)$$

Donde $N_{CDT,0}$ y N_{CDT} son el número de moles iniciales y el número de moles en la fase líquida al tiempo t respectivamente.

En las figuras (43, 44, 45) se presenta la variación de la conversión de CDT en función del tiempo de la reacción, la variación de los números de moles de hidrógeno consumido en función del tiempo de la reacción (actividad global) y la variación de la selectividad de CDD, CDE, CDA en función de la conversión de CDT para los tres catalizadores testados.

De las figuras 43 y 44, se observa que el catalizador limpiado con el CO_2 supercrítico alcanza valores de actividad similares a los valores obtenidos con el catalizador fresco durante el tiempo inicial de la reacción (80 min). Una vez pasado este tiempo, el catalizador vuelve a comportarse como un catalizador gastado.

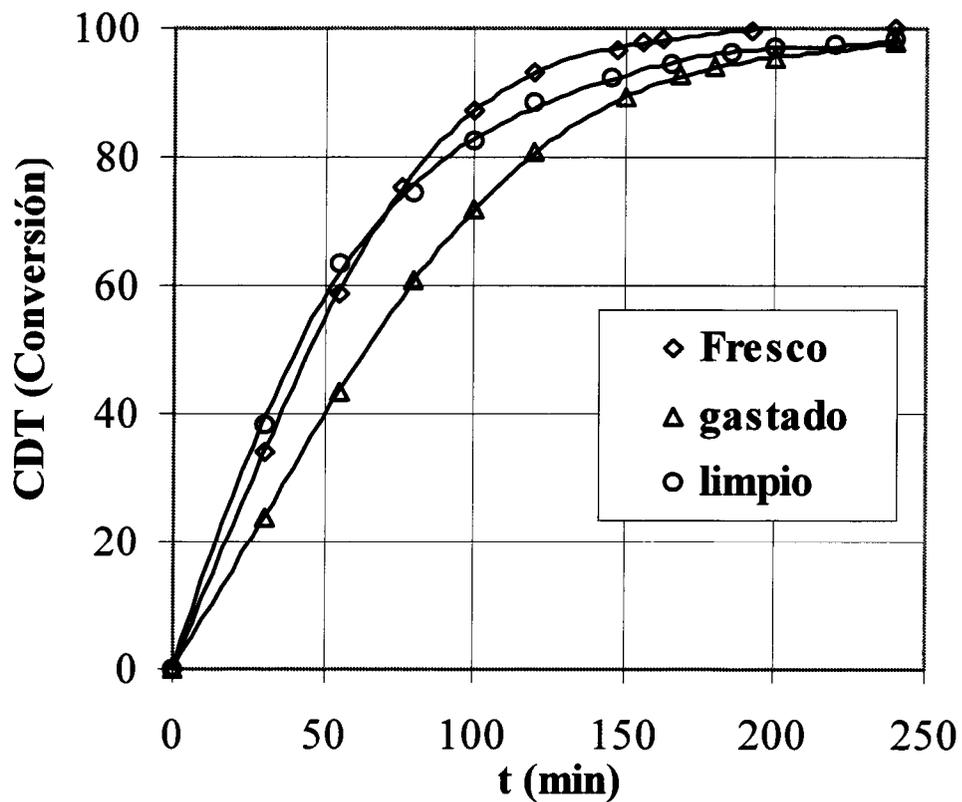


Figura. 43. Variación de la conversión de CDT en función del tiempo de la reacción.

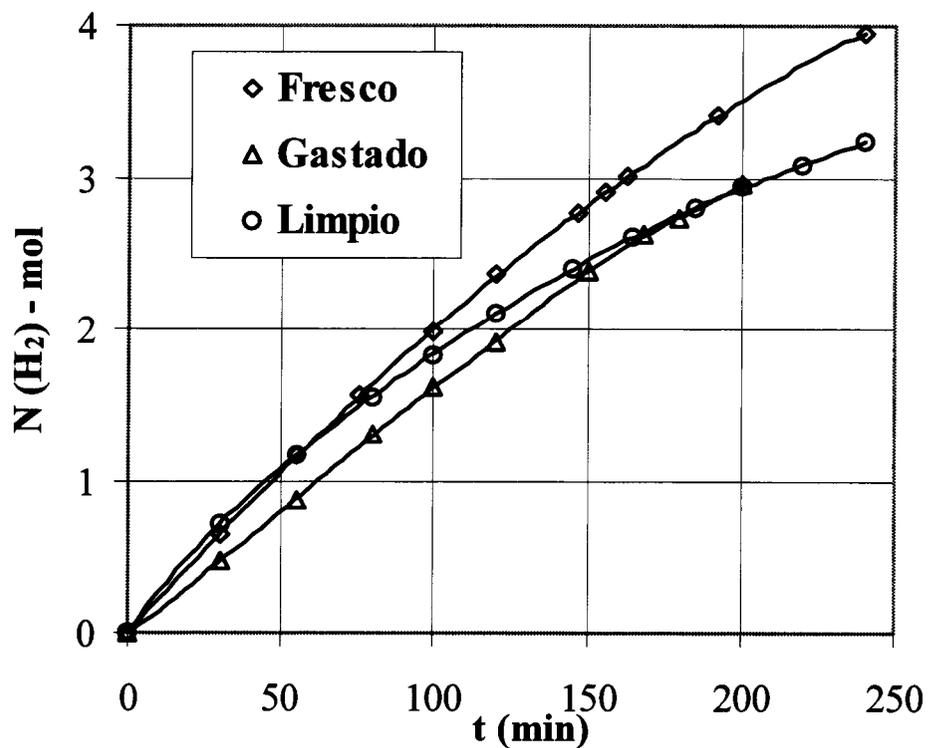


Figura. 44. Variación del hidrógeno consumido en función del tiempo de la reacción.

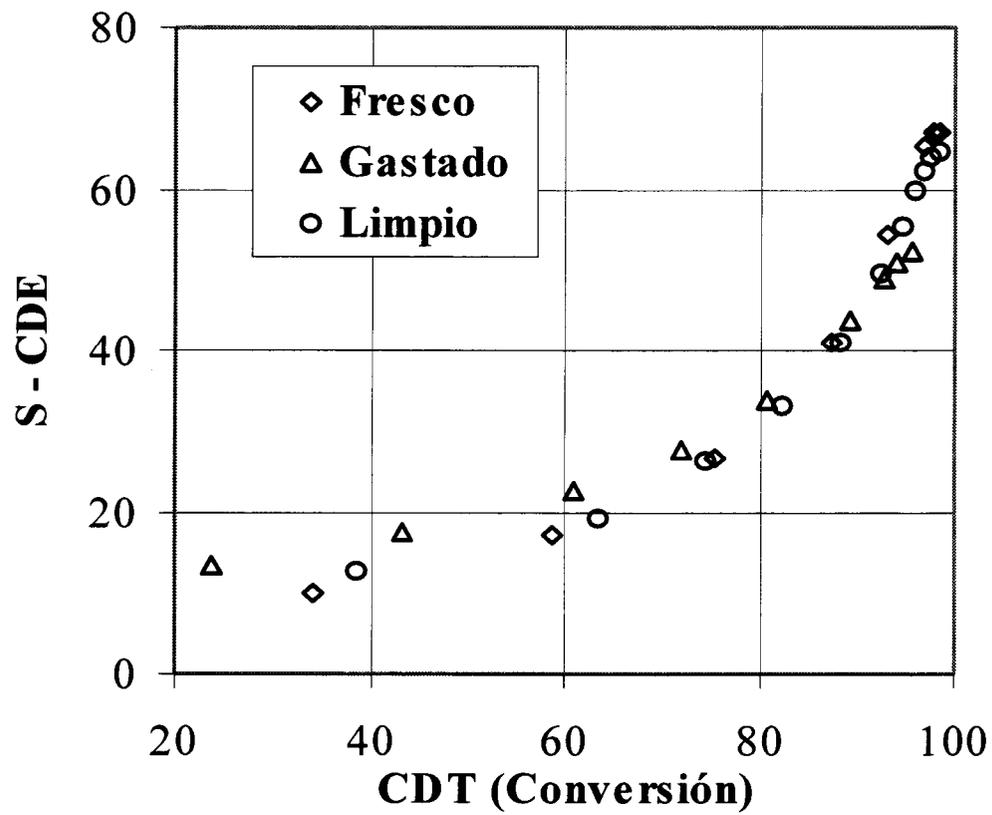
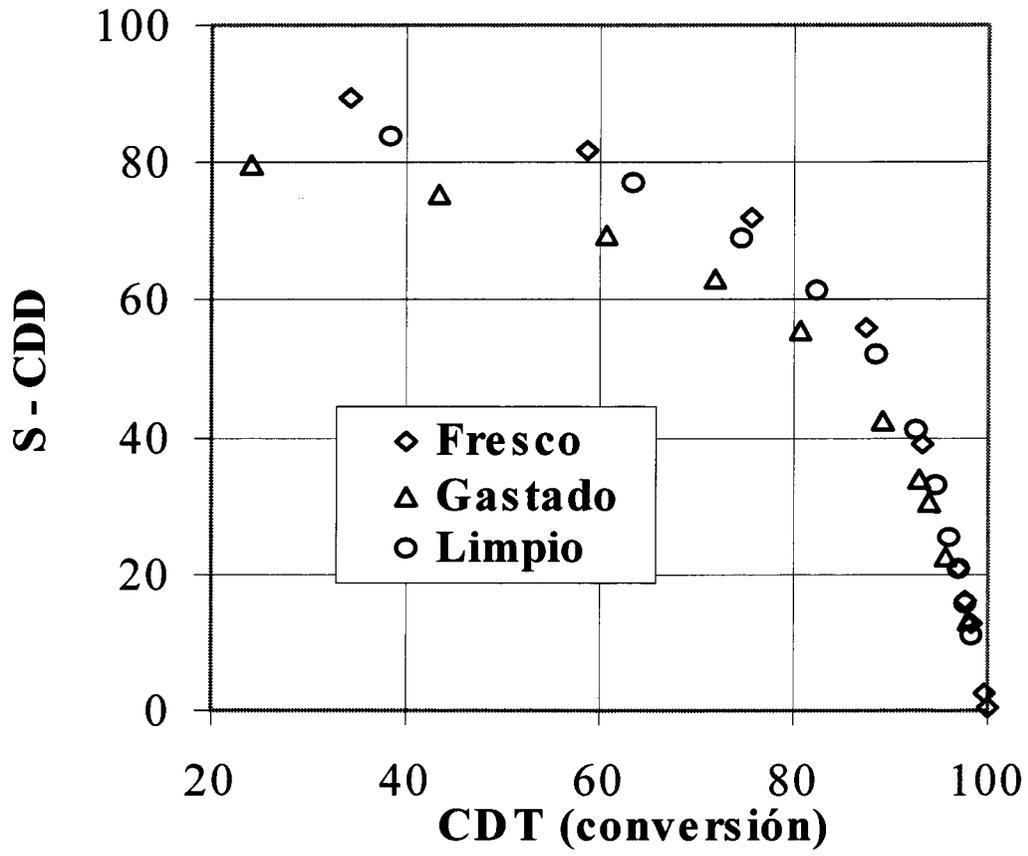
Acerca de la selectividad de CDD, CDE y CDA, la figura 45 presenta dos puntos muy importantes:

El primero trata la selectividad de CDE que es un poco más alta en el caso del catalizador usado cuando estamos a la conversión de CDT menor o igual a 90 % (consumición baja de hidrógeno). Cuando por el contrario se está a conversión de CDT entre 90 % y 100 % (consumición alta de hidrógeno), esta tendencia cambia completamente de manera que se ha obtenido un máximo selectividad de CDE de solo un 53 % en el caso del catalizador usado y 68 % en el caso del catalizador fresco. Este resultado inesperado de que la selectividad de CDE es siempre más alta a baja conversión de CDT para el caso del catalizador usado explica los resultados encontrados en el caso de la selectividad de CDD y de CDA de manera que se ha obtenido una selectividad de CDD más baja en el caso del catalizador usado que la selectividad encontrada en el caso del catalizador fresco y la selectividad de CDA en el caso del catalizador usado es más alta que la selectividad encontrada en el caso del catalizador fresco (figura 45), esto significa que aunque la reacción sucesiva global es más lenta en el caso del catalizador gastado, las reacciones intermedias se han acelerado para una conversión de CDT inferior a 90 %.

El segundo punto trata la selectividad de CDD, CDE y CDA en el caso del catalizador tratado con el CO₂ supercrítico, según la figura 45, se observa que la selectividad de estos productos se acerca mucho a la selectividad encontrada cuando se ha usado un catalizador fresco excepto en el caso de la selectividad de CDA a baja conversión de CDT.

El segundo resultado es muy prometedor porque se ha observado que se ha mantenido la recuperación de la selectividad durante todo el proceso de la hidrogenación aunque se ha perdido la desactivación y la actividad del catalizador después del tiempo inicial de la hidrogenación.

Para explicar las observaciones hechas anteriormente, se ha estudiado la superficie de los diferentes catalizadores utilizando un microscopio electrónico (SEM/microanálisis) con el cual se pueden obtener fotos de la superficie del catalizador y analizar la composición, también se ha hecho una caracterización del coke con los análisis elementales y con TGA (análisis termogravimétrico).



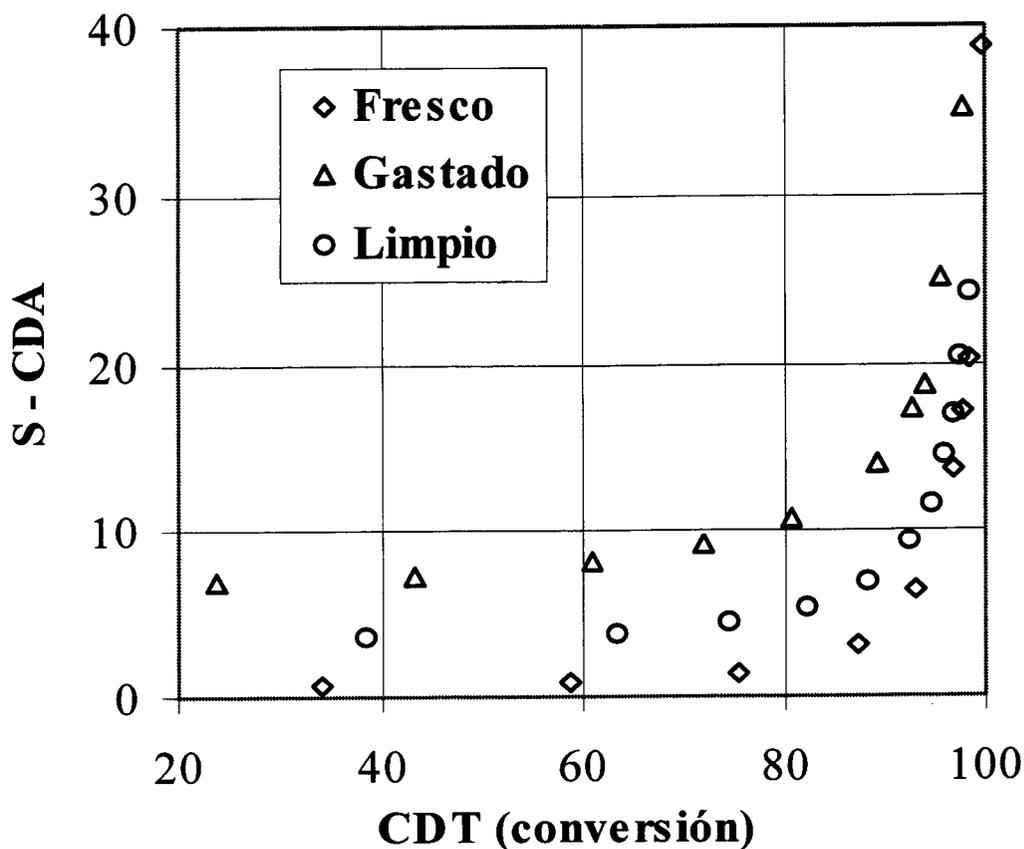


Figura. 45. Selectividad de CDD, CDE y CDA en función de la conversión de CDT.

3. 2. Estudio microscópico de la superficie de los tres catalizadores (nuevo, limpio y gastado).

Para estudiar los cambios que pueden ocurrir en la superficie de los catalizadores (dispersión del metal, los sitios activos), se ha utilizado un microscopio electrónico (Scanning electron microscope (SEM)) tipo JEOL, JSM-35C operando a 15 – 25 kV, a una distancia de 14 mm con lo cual se puede conseguir un aumento de 2500 veces lo que permite analizar la composición de la superficie

En la figura 46 y 47 se presentan las micrografías de la superficie del catalizador fresco y del catalizador tratado con el fluido supercrítico respectivamente obtenidas con el microscopio (SEM). Según estas figuras, se observa que el CO₂ supercrítico ha permitido una limpieza significativa de la superficie de manera que se ha transformado la superficie negra aceitosa que había en el caso del catalizador gastado en una superficie gris-negra oscura seca como se muestra en la figura 47.

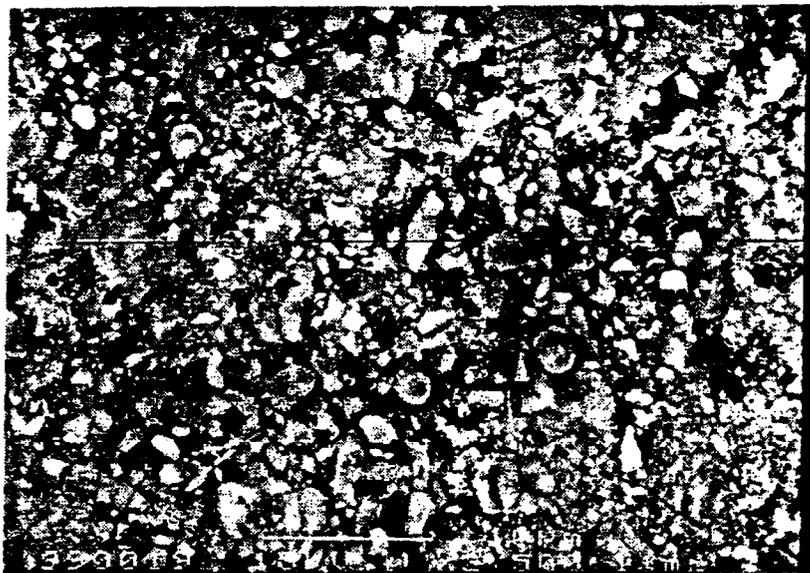


Figura. 46. SEM micrográfica del catalizador fresco

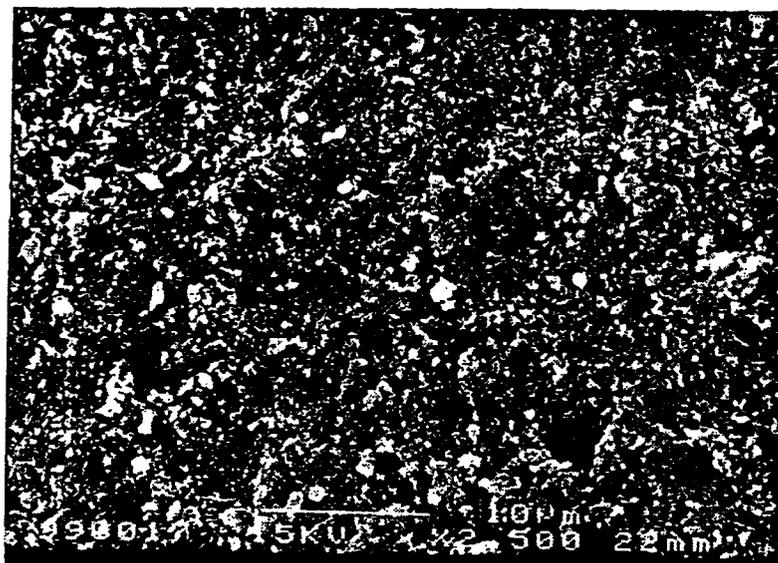


Figura. 47. SEM micrográfica del catalizador gastado

Para explicar las observaciones hechas anteriormente, se ha intentado determinar la cantidad de paladio existente en diferentes puntos de la superficie del catalizador fresco y del catalizador recuperado. Las figuras 48, 49, y 50 presentan las concentraciones del paladio en diferentes puntos de la superficie determinadas por el microscopio (SEM/microanálisis).

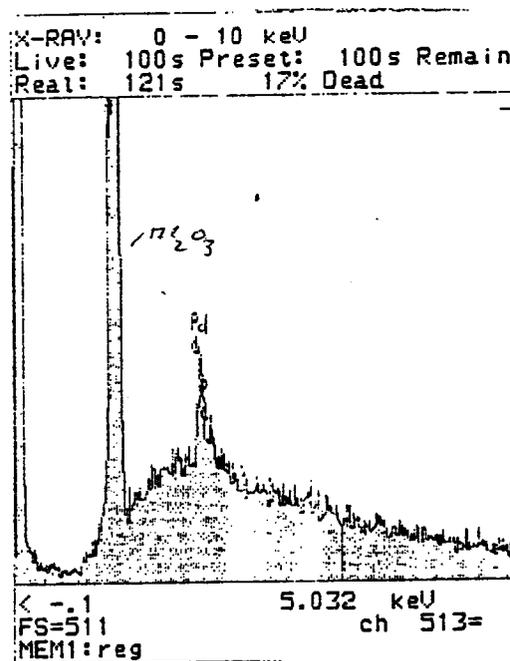


Figura. 48. Microanálisis de la superficie de Pd del catalizador fresco.

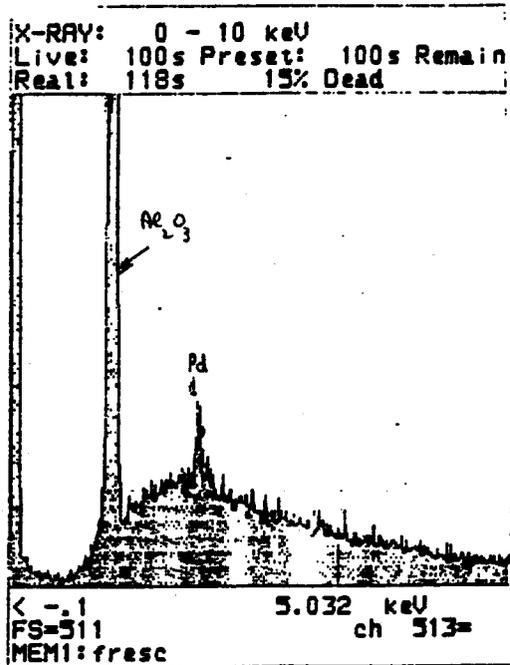


Figura. 49. Microanálisis de la superficie de Pd del catalizador fresco.

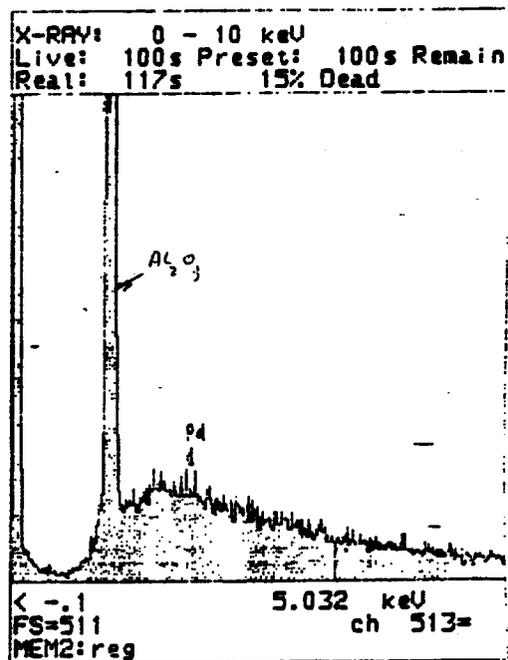


Figura. 50. Microanálisis de la superficie de Pd del catalizador fresco.

En la figura 48 se presenta la altura del pico del paladio que se ha conseguido en el caso de los análisis de la superficie del catalizador fresco, este valor permanece constante en cualquier punto de la superficie del catalizador, por lo cual, se concluye que existe una buena distribución de paladio en la superficie del catalizador. En las figuras 49 y 50 se presentan las alturas de los picos del Paladio obtenidas en dos puntos diferentes de la superficie del catalizador recuperado, según estas curvas se observa que la concentración del paladio cambia de una posición a otra, lo que permite concluir que se ha perdido la dispersión de paladio en la superficie del catalizador recuperado de manera que se encuentran concentraciones de paladio a veces mayores y a veces menores que la concentración encontrada en el caso de la superficie del catalizador fresco. Estos resultados están en concordancia con las micrografías que se han obtenido en las figuras 46 y 47.

Aunque el catalizador tratado con el CO₂ supercrítico muestra la presencia del paladio sintetizado, se observa que se ha logrado recuperar la actividad inicial del catalizador fresco y luego se ha obtenido un comportamiento similar al del catalizador usado (figura 44). Sin embargo, para el caso de la selectividad del catalizador limpio hacia el CDD, CDE y CDA, se ha observado que tiene un comportamiento similar al del catalizador fresco (figura 45), esto se puede explicar con una reconstrucción de la superficie del catalizador.

2. 3. Caracterización del coke.

Para comprobar si ha quedado o no coke en el catalizador después del tratamiento con el CO₂ supercrítico, se han hecho análisis elementales y TGA (análisis termogravimétrico) a una muestra de Pd/Al₂O₃ después de su limpieza con fluidos supercríticos. Los análisis elementales del carbón, hidrógeno, oxígeno y el nitrógeno se han hecho gracias a un aparato Carlo Erba EA 1108 y los análisis TGA se han hecho en un aparato Perkin-Elmer TGA 7 microbalanza de incertidumbre de 1 µg equipado con un programador de temperatura desde 298 – 1073 K. Se han calentado 10 mg de la muestra desde 323 hasta 1073 K con una velocidad de 5 K/min en un flujo de argón de 2 ml/s. En la tabla (32) se presentan los resultados obtenidos.

Tabla. 32. Análisis del coke contenido en una muestra de catalizador tratado con el CO₂ supercrítico y en una muestra de un catalizador gastado.

Análisis elemental del coke (catalizador limpiado con el CO ₂ supercrítico).			Análisis TGA del coke (catalizador limpiado con el CO ₂ supercrítico).	Análisis elemental del coke (catalizador gastado).		
%N	%C	%H	% -dW (323 – 1073 K)	%N	%C	%H
0.0	4.8	0.3	5.2	0.0	20.6	3.5

Según esta tabla, se observa que los análisis obtenidos con TGA se concuerdan bien con la suma de las cantidades de hidrógeno y de carbono obtenidas con el análisis elemental para el caso de la muestra del catalizador limpiado. Estos análisis indican que queda una pequeña cantidad del coke con una proporción atómica H/C aproximadamente igual a uno en la superficie del catalizador después de su tratamiento con CO₂ supercrítico.

La alta conversión inicial de CDT mostrada con el catalizador tratado y la recuperación de su selectividad a la conversión alta de CDT se explica con la eficacia del CO₂ en la limpieza de los sitios activos del paladio y en la reconstrucción de la superficie del catalizador. La pérdida de la conversión después del tiempo inicial se explica con la mala dispersión del coke observada en el catalizador tratado y con la pequeña cantidad del coke que aún queda en la superficie.

G. Conclusiones.

- Se ha hecho un estudio experimental y teórico de la aplicabilidad del método de cuasiequilibrio para el caso de la extracción de un lecho fijo de sólidos con CO₂ supercrítico a baja velocidad. El estudio ha incluido los datos experimentales obtenidos en el laboratorio (α y β -naftol) y los datos experimentales de otros autores. El estudio teórico consiste en formular un modelo matemático que permita describir la cinética de extracción del sólido con el CO₂, esto ha permitido obtener un criterio difusional para deducir la proximidad a la concentración de saturación, dicho criterio está basado en que el número de Stanton modificado debe ser superior a 5. Es decir:

$$St(a_s L) = \frac{k_g}{U} a_s L > 5 \text{ junto con } Re = \frac{U d_p \rho}{\mu} \leq 10$$

En estas condiciones la transferencia de materia se hace gracias a la convección natural. Esta condición permite verificar si se están haciendo las pruebas experimentales a saturación o no.

- Se ha correlacionado los datos experimentales de Tan et al., (1988) relativos a la solubilidad de α y β naftol en CO₂ supercrítico, nuestros datos experimentales y los datos de otros 12 hidrocarburos aromáticos oxigenados sólidos encontrados en la literatura utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson y la ecuación de estado de la esfera rígida de van der Waals (teoría de Boublik-Mansoori). Se ha observado que con la teoría de Boublik-Mansoori, se puede adaptar un valor común para la integral de la energía potencial intermolecular (a_{12}), de manera que con el valor medio de a_{12} ($= 0.68 \text{ Pa m}^{-6} \text{ mol}^{-2}$), se han obtenido valores de la solubilidad que se acercan a la solubilidad experimental. Este hecho es importante porque permite usar el valor de a_{12} medio para predecir la solubilidad de un sólido que pertenece a la familia de estos compuestos.
- También se ha intentado construir un método para predecir la solubilidad de sólidos en CO₂ supercrítico modificado, dicho método necesita tres parámetros de interacción que describen los sistemas binarios con una ecuación de estado. Para

cálculo de los parámetros binarios, se ha aplicado un método completamente predictivo en que se ha utilizado la ecuación de estado de Peng-Robinson junto con las reglas de mezcla de Vidal-Michelsen y las reglas de mezcla de Wong-Sandler. Cuando se ha aplicado el método para el caso de la solubilidad del β -naftol en el CO_2 modificado con 6 y 10% en peso de tolueno, se han encontrado valores de solubilidad que son muy similares a los valores experimentales obtenidos (el error vario entre 8.6 y 26.3%), en cambio, cuando se ha aplicado el método para el caso de los datos de Simon et al., (1993) quienes han determinado la solubilidad del naproxeno en 6 tipos de cosolvente diferentes (acetona, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y acetato de etilo), se han obtenido errores bastante grandes, pero se ha encontrado el mismo orden de influencia de los cosolventes sobre la solubilidad del soluto que han encontrado Simon et al., (1993) experimentalmente. Esto permite concluir que aunque el método construido predice la solubilidad con bastante error, permite obtener una lista correcta de una serie de cosolventes con el objetivo de conocer el cosolvente el más eficaz.

- Se ha estudiado la cinética de extracción de β -naftol de las piezas metálicas porosas con el CO_2 supercrítico puro y modificado variando la temperatura, la presión, el caudal, el tamaño de partícula, la gravedad y el porcentaje del cosolvente con el objeto de determinar las condiciones óptimas para la limpieza. Se ha observado que es muy importante trabajar con el CO_2 modificado porque permite reducir considerablemente la presión de extracción (50 bares o más) y disminuir el tiempo de extracción de 5 a 10 veces.

Se ha ajustado los datos experimentales con el modelo del núcleo sin reaccionar con el objetivo de determinar los coeficientes de transporte (De , kg y $Pé$) y se ha estudiado la variación de dichos coeficientes en función del contenido de cosolvente, se ha observado que la difusividad efectiva aumenta 30 veces, el coeficiente de transferencia de materia aumenta 3 veces y el número de Péclet cambia solo un 15% al pasar del CO_2 puro a CO_2 + 10% de tolueno. Esto ha permitido concluir que el cosolvente acelera la extracción no solo porque se han aumentado las fuerzas impulsoras para la disolución del soluto en el fluido (solubilidad), sino también porque se ha logrado un incremento importante de los parámetros de transporte.

Como resultado de este trabajo, se pueden establecer los rangos de las variables para un proceso de limpieza de piezas porosas con el CO₂ supercrítico puro o modificado. Como ejemplo, para el caso de piezas impregnadas con β-naftol, las mejores condiciones de limpieza son: P = 150 bar, T = 95 °C, caudal = 4 L/min, el diámetro de las partículas es inferior o igual a 8 mm y la fracción másica del tolueno es 10%. Bajo estas condiciones, se ha conseguido una extracción del 100% del naftol en un tiempo de 2h.

- El uso de la extracción supercrítica en la limpieza de sólidos porosos se puede implantar en varias aplicaciones industriales tales como la limpieza de los componentes microelectrónicos, catalizadores gastados, etc. Como último objetivo de esta tesis, se ha intentado hacer un estudio preliminar sobre el uso del CO₂ supercrítico en la recuperación de un catalizador gastado y se ha logrado quitar un 80 % del coke que estaba depositado sobre la superficie con el uso de CO₂ supercrítico de manera que se ha recuperado la actividad del catalizador fresco durante el tiempo inicial de la reacción y su selectividad durante todo el proceso de hidrogenación.
- En el futuro, se recomienda hacer un estudio más profundo sobre el uso de los fluidos supercríticos en la limpieza de catalizadores gastados, así se recomienda hacer un estudio experimental más amplio trabajando con distintos solventes y cosolventes, estudiando todos los parámetros que pueden afectar la limpieza y formular un modelo matemático que describa el mecanismo de limpieza.

H. Nomenclatura

a	Parámetro de energía del componente puro, Pa m ⁶ mol ⁻²
a _∞ ^E	Energía libre de Helmholtz en exceso a presión infinita, J/mol
a _{ij}	Integral de la energía potencial intermolecular, Pa m ⁶ mol ⁻²
a _s	Area de transferencia de materia por unidad de volumen, m ³ /m ²
b	Covolumen, m ³ /mol
Bi	Número de Biot, (= $\frac{k_g R}{D_e}$)
Bo	Número de Bodenstein, (= $\frac{d_p u}{D_{ax}}$)
C	Concentración del soluto en la fase fluida, kmol/m ³
C _i	Concentración del soluto en la fase fluida que está dentro del poro, kmol/m ³
C _{sat}	Concentración del soluto en la fase fluida a saturación, kmol/m ³
D	Difusividad molecular, m ² /s, (cap-3 y cap- 5)
D	Término usado en las reglas de mezcla de Wong – Sandler, (cap – 4)
D ₁	Difusividad molecular (CO ₂ – tolueno), m ² /s
D ₂	Difusividad molecular (CO ₂ – β. naftol), m ² /s
D _{ax}	Coefficiente de dispersión axial, m ² /s
De	Difusividad efectiva en un estructura porosa, m ² /s
De ₀	Difusividad efectiva en el caso de CO ₂ puro, m ² /s
d _p	Diámetro de la partícula, m
Δh _f	Entalpía de fusión, J/mol
Δm _{CO2}	Masa del CO ₂ pasada en el intervalo del tiempo, kg
E	Aumento de la solubilidad debido a la alta presión
Fo	Número de Fourier, (= $\frac{D_e}{R^2} t$)
f _i	Fugacidad del componente i en la mezcla, Pa
g ^E	Energía libre de Gibbs en exceso de la mezcla, J/mol
Gr	Número de Grashof, (= $\frac{d_p^3 g \Delta \rho}{\nu^2 \rho^*}$)
H _{i,j}	Constante de Henry para la especie i en j
k _{ij}	Coefficiente de interacción binaria

k_g	Coefficiente de transferencia de materia sólido – fluido, m/s
K_i	Coefficiente de reparto del componente i entre la fase líquida y la fase vapor
k_{go}	Coefficiente de transferencia de materia sólido – fluido en el caso de CO ₂ puro, m/s
$2l$	Longitud, m
L	Longitud del lecho, m, (cap. 3)
$2L$	Longitud de la partícula, m, (cap. 5)
l_c	Longitud del núcleo, m
L_e	Longitud del extractor, m, (cap. 5)
N	Cantidad del soluto, kmol, (cap. 5)
N	Número de Avogadro ($6.0228 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
P	Presión, bar
p	Variable de Laplace
P_c	Presión crítica, Pa
P_i^{sat}	Presión de saturación del componente i, Pa
$Pé$	Número de Péclet, $(= \frac{L_e u}{D_{ax}})$
Q	Término usado en las reglas de mezcla de Wong – Sandler
q_0	Cantidad inicial del soluto dividida por el volumen total de la partícula, kmol/ m ³
q	Cantidad del soluto dividida por el volumen total de la partícula, kmol/ m ³
r	Radio, m
R	Radio de la partícula, m
r_c	Radio del núcleo, m
m	Masa del soluto extraída al tiempo t, kg
Re	Número de Reynolds, $(= \frac{\rho U d_p}{\mu})$
S_i	Selectividad respecto al componente i
s_{ij}	Parámetro de interacción binario del segundo coeficiente de Virial.
Sc	Número de Schmidt, $(= \frac{\mu}{\rho D})$
Sh	Número de Sherwood, $(= \frac{K_g d_p}{D_e})$

St'	Número de Stanton modificado, $(= \frac{k_g a_s L}{U})$
t	Tiempo, s
T	Temperatura, K
T _c	Temperatura crítica, K
T _f	Temperatura de fusión, K
T _r	Temperatura reducida, K
u	Velocidad intersticial, m/s
U	Velocidad superficial, m/s
v	Volumen molar de la fase gaseosa, m ³ /mol
v ₁ ^L	Volumen molar del CO ₂ líquido, m ³ /mol
v ₁ [∞]	Volumen molar parcial del CO ₂ en la fase líquida a dilución infinita, m ³ /mol
v _i ^L	Volumen molar del componente i líquido, m ³ /mol
v _i ^S	Volumen molar del componente i sólido, m ³ /mol
x	Concentración adimensional en la fase fluida $(= \frac{C}{C_{sat}})$, (cap - 5)
x _i	Concentración adimensional en el poro, $(= \frac{C_i}{C_{sat}})$, (cap - 5)
x _i	Fracción molar del componente i en la fase líquida, (cap. 4)
X	Concentración adimensional en la fase fluida, $(= \frac{C}{C_{sat}})$, (cap. 3)
y	Concentración adimensional de la fase sólida, $(= \frac{q}{q_0})$, (cap - 5)
y _i	Fracción molar del componente i en la fase líquida, (cap. 4)
z	Cordenada de longitud, m, (cap. 3 y cap. 5)
z	Factor de compresibilidad, (cap. 4)

Abreviaturas

AB	Acido benzoico
CDA	Ciclododecano
CDD	Ciclododecadieno

CDE	Ciclododeceno
CDT	Ciclododecatrieno
2, 3, DMN	2, 3, Dimetil naftaleno
2, 6, DMN	2, 6, Dimetil naftaleno
Hex Me Bz	Hexametil benzoico
o-HBA	Orto - acido Hexametil benzoico
p-HBA	Para - acido Hexametil benzoico

Notación Griega

α	Parámetro de la ecuación de estado, $\alpha = \frac{a}{bRT}$
ε	Porosidad del lecho
ε_B	Fracción del vacío en el lecho
ε_p	Porosidad de la partícula
ϕ_i	Coefficiente de fugacidad del componente i en la mezcla
ϕ_i^{sat}	Coefficiente de fugacidad del componente i puro a saturación
γ	Coefficiente de actividad
λ	Parámetro de LCVM modelo
μ	Viscosidad dinámica, Pa.s
ν	Viscosidad cinemática, m^2/s
θ	Tiempo adimensional, $(= \frac{t}{\tau})$
$\Delta\rho$	Diferencia absoluta, $(= \rho^* - \rho)$, kg/m^3
ρ	Densidad del fluido, kg/m^3
ρ^*	Densidad del fluido a saturación, kg/m^3
σ_i	Diámetro de la esfera rígida para el componente i, m
σ_{ij}	Media aritmética de los dos diámetros, m
τ	Factor de tortuosidad, $(= \frac{\varepsilon_p D}{D_e})$, (cap. 5)

τ	Tiempo de residencia, s, ($=\frac{L\varepsilon}{u}$), (cap. 3)
ω	Factor acéntrico
ξ	Densidad reducida, (cap. 4)

Superíndices, Subíndices

ax	Axial
b	Lecho
c	Núcleo
cal	calculada
e	Efectiva
exp	Experimental
E	Propiedad termodinámica en exceso
i,j	Índices de los componentes
L	Fase líquida
P	Partícula
S	Fase sólida
Sat	Saturación
V	Fase vapor

I. Bibliografía.

- Abaroudi, K.; Maillet, C.; Trabelsi, F.; Recasens, F. The Use of Cosolvents on Supercritical Fluid Cleaning of Sintered Metallic Pellets. Proceeding of the 5th Meeting on Supercritical Fluids Materials and Natural Products Processing, Nice, France, **1998**; P. 181.
- Abaroudi, K.; Trabelsi, F.; Calloud-Gabriel, B.; Recasens, F. Mass transport enhancement in modified supercritical fluid. *Ind. Chem. Eng. Res.* **1999**, 38, 3505.
- Abaroudi, K.; Trabelsi, F.; Recasens, F. Quasi-static measurement of equilibrium solubilities in SC fluids: A mass transfer criterion. *Fluid Phase Equilib.* **2000**, 169, 177.
- Anitescu, G.; Tavlarides, L.L. Solubilities of solids in supercritical fluids-. New quasistatic experimental method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) + pure fluids. *J. Supercrit. Fluids.* **1997**, 10, 175.
- Anitescu, G.; Tavlarides, L.L. Solubilities of solids in supercritical fluids-II. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) + CO₂/cosolvent. *J. Supercrit. Fluids.* **1997**, 11, 37.
- Anitescu, G.; Tavlarides, L.L. Solubilities of individual polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in supercritical fluids: CO₂, CO₂/MeOH and CO₂/n-C₄H₁₀. *J. Supercrit. Fluids.* **1999**, 14, 197.
- Antunes, C.; Tassios, D. Modified UNIFAC model for the prediction of Henry's constants. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1983**, 22, 457.
- Aspund, S. Coke formation and its effects on internal mass transfer and selectivity in Pd-catalysed acetylene hydrogenation. *J. Catal.* **1996**, 158, 267.
- Berro, C.; Barna, L.; Rauzy, E. A Group-Contribution equation of state for predicting Vapor-liquid equilibria and volumetric properties of carbon dioxide-hydrocarbons systems. *Fluid Phase Equilib.* **1996**, 114, 63-87.
- Benneker, A.H.; Kronberg, A. E.; Post, J.W.; van der Ham, A. G. J.; Westerterp K.R. Axial dispersion in gases flowing through a packed bed at elevated pressures. *Chem. Eng. Sci.* **1996**, 51, 2099.
- Benneker, A.H.; Kronberg, A. E.; Westerterp K.R. Influence of buoyancy forces on the flow of gases through packed beds at elevated pressures. *AIChE. J.* **1998**, 44, 263.

- Bochnak, D.J.; Subramaniam, B. Fisher-tropsch synthesis in near-critical n-hexane: Pressure-tuning effects. *AIChE. J.* **1998**, *44*, 1889.
- Bondi, A. Vander Waals volumes and radii. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- Bondi, A. A correlation of the entropy of fusion of molecular crystals with molecular structure. *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 565.
- Boublik, T. Hard-sphere equation of state. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 471.
- Boukouvalas, C.; Spiliotis, N.; Coutsikos, Ph.; Tzouvaras, N.; Tassios, N. Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM model: A linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIFAC and the t-mPR equation of state. *Fluid Phase Equilib.* **1994**, *92*, 75.
- Brady, B.O.; Kao, C-P.O.; Dooley, K.M.; Knopf, F.C.; Gambrell, R.P. Supercritical extraction of toxic organics from soils. *Ind. . Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 261.
- Brennecke, J.F.; Eckert, C.A. Phase equilibria for supercritical fluid process design. *AIChE. J.* **1989**, *35*, 1409.
- Brunner, G.; Hültschmidt.; Schlichthärle, G. I. *Chem. Thermodynamics.* **1987**, *19*, 273.
- Brunner, G.; *Gas Extraction*, Springer, Berlin, **1994**.
- Carnahan, K.E.; Starling, K.E. Intermolecular repulsions and the equation of state for fluids. *AIChE. J.* **1972**, *18*, 1184.
- Catchpole, O.; King, M. B. Measurement and Correlation of Binary Diffusion Coefficients in near Critical Fluids. *Ind. . Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 1828.3
- Catchpole, O.J.; Bernig, R.; King, M.B. Measurement and Correlation of Packed-Bed Axial Dispersion Coefficients in Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 824.
- Chou, S. H.; Wong, D. S. H.; Tan, C. S. Adsorption and Diffusion of Benzene in activated Carbon Dioxide at high Pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 5501.
- Chrastil, J. Solubility of solids and Liquids in supercritical gases. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3016.
- Clark, M.C.; Subramaniam, B. Extended Alkylate Production Activity during Fixed-Bed Supercritical 1-Butene/Isobutane Alkylation on Solid Acid Catalysts Using Carbon Dioxide as a Diluent. *Ind. Eng. & Chem. Res.* **1998**, *37*, 1243.
- Debenedetti, P.G.; Reid R.C. Diffusion and Mass Transfer in Supercritical Fluids. *AIChE. J.* **1986**, *32*, 2034.

- Deiters, U.; Schneider, G.M. Fluid mixtures at high pressures: Computer calculations of the phase equilibria and the critical phenomena in fluid binary mixtures from the Redlich-Kwong equation of state. *Ver. Bunsenges. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1316.
- Derr, E.L.; Deal, C.H. Group contributions in mixtures. *Ind. Eng. Chem.* **1968**, *60*, 28
- Dimitrelis, D.; Prausnitz, J.M. Comparison of two hard-sphere reference systems for perturbation theories for mixtures. *Fluid Phase equilibria.* **1986**, *31*, 1.
- Dobbs, J.M.; Wong, J.M.; Johnston, K.P. Non polar co-solvent for solubility enhancement in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data.* **1986**, *31*, 303.
- Dobbs, J.M.; Wong, J.M.; Lahiere, R.J.; Johnston, K.P. Modification of supercritical fluid phase behavior using polar cosolvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 56.
- Dwivedi, P.N.; Upadhyay, S.N. Particle-fluid mass transfer in fixed and fluidized beds. *Ind. Eng. Chem. Progress Des. Dev.* **1977**, *16*, 157.
- Eckert, C.A.; Ziger, D.H.; Johnston, K.P.; Kim, S. Solute partial molar volumes in supercritical fluids. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2738.
- Elgin, J.C.; Weinstock, J.J. *J. Chem. Eng. Data.* **1959**, *4*, 3.
- Erkey, C.; Akgerman, A. Chromatography Theory: Application to Supercritical Extraction. *AIChE. J.* **1990**, *36*, 1715-1721
- Fink, S.D.; Hershey, H.C. Modeling the vapor-liquid equilibria of 1,1,1-trichloroethane + carbon dioxide and toluene + carbon dioxide at 308, 328, and 358 K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *29*, 295.
- Francis, A. W. Ternary systems of liquids carbon dioxide. *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 1099.
- Fredenslund, A.; Jones, R.L.; Prausnitz, J.M. Group-Contribution estimation of activity coefficients in non ideal liquid mixture. *AIChE J.* **1975**, *21*, 1086.
- Giddings, J.C.; Myers, M.N.; McLaren, L.; Keller, R.A. *Science.* **1968**, *162*, 67.
- Goto, M.; Roy, B.C.; Hirose, T. Shrinking-Core Leaching Model for Supercritical Fluid extraction. *J. Supercrit. Fluids.* **1996**, *9*, 128.
- Ginosar, D.M.; Subramaniam, B. Olefinic Oligomer and Cosolvent Effects on the Coking and Activity of a Reforming Catalyst in Supercritical Reaction Mixtures. *J. Catal.* **1995**, *152*, 31.

- Guan, B.; Han, B.; Yan, H. Solubility of stearic acid in supercritical CO₂-acetic acid and CO₂-n-octane mixtures at 308.15K. *J. Supercrit. Fluids.* **1998**, 12,123.
- Gunn, D. J. Axial and Radial Dispersion in fixed beds. *Chem. Eng. Sci.* **1987**, 42, 363.
- Gurdial, G.S.; Foster, N.R. Solubility of hydroxybenzoic acid in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 575.
- Gurdial, G.S.; Macnaughton, S.J.; Tomasko, D.L.; Foster, N.R. Influence of chemical modifiers on the solubility of o- and m- hydroxybenzoic acid in supercritical CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 1488.
- Hafner, K. P.; Pouillet, F. L. L.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. Solvatochromic Study of Basic Cosolvents in Supercritical Ethane. *AIChE. J.* **1997**, 43, 847.
- Hannay, J.B.; Hogart, J. On the solubility of solids in gases. *Proc. Roy. Soc.* **1879**, 29, 234.
- Hannay, J.B.; Hogart, J. On the solubility of solids in gases. *Proc. Roy. Soc.* **1880a**, 30, 178.
- Hannay, J.B.; Hogart, J. On the solubility of solids in gases. *Proc. Roy. Soc.* **1880b**, 30, 484.
- Hawthorne, S.B.; Miller, D.J.; Langenfeld, J.J.; Hyphenated techniques in SCF & extraction, K. Jinno Editor. *J. Chromatogr. Library.* **1992**, 53, 225.
- Hederer, H.; Peter, S.; Wenzel, H. Calculation of thermodynamic properties from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. J.* **1976**, 11, 183.
- Hitzler, M.G.; Smail, F.R.; Ross, S.K.; Poliakoff, M. Selective catalytic hydrogenation of organic compounds in supercritical fluids as a continuous process. *Org. Process Res. Des.* **1998**, 2, 137.
- Hubert, P.; Vitzthum, O.G. *Angew. Chem. Int. Edn.* **1978**, 17, 710.
- IMSL. Math library fortran subroutines for mathematical applications. IMSL Inc: 2500 City West Boulevard, Houston, TX 77042, USA, **1989**.
- Jaubert, J.N.; Coniglio, L. From the correlation of binary systems involving supercritical CO₂ and fatty acid esters to the prediction of (CO₂ – fish oils) phase behavior. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999a**, 38, 3162.
- Jaubert, J.N.; Coniglio, L. The group contribution concept: A useful tool to correlate binary systems and to predict the phase behavior of multicomponent systems involving CO₂ and fatty acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999b**, 38, 5011.

- Johnston, K.P.; Eckert, C.A. An analytical Carnahan-Starling Van Der Waals model for solubility of hydrocarbon solids in supercritical fluids. *AIChE. J.* **1981**, *27*, 773-779.
- Johnston, K.P.; Peck, D.G.; Kim, S. Modeling supercritical mixture: How predictive it ?, *Ind. Chem. Eng. Res.* **1989**, *28*, 1116.
- Johnston, K.P.; Ziger, D.H.; Eckert, C.A. Solubilities of hydrocarbon solids in supercritical fluids. The augmented van der Waals treatment. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1976**, *21*, 191.
- Jones, M. C. Mass Transfer in Supercritical Extraction from Solid Matrices. In *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*; Bruno, T. J., Ely, J. F., Eds.; CRC Press, Inc.: Boca Raton, **1991**.
- King, M. B.; Bott, T. R.; Barr, M. J.; Mahmud, R. S. Equilibrium and Rate Data for the Extraction of Lipids using Compressed Carbon Dioxide. *Sep. Sci. Technol.* **1987**, *22*(2), 1103.
- King, M.B.; Catchpole, O.J. Physico-Chemical Data Required for the Design of Near-Critical Fluid Extraction Process. In *Extraction of Natural Products using Near-Critical Solvents*, King M.B., Bott T.R. eds.; Blackie Academic & Professional Glasgow, **1993**.
- Knaff, G.; Schlünder, E.U. Mass Transfer for Dissolving Solids in Supercritical Carbon Dioxide, Part II : Resistance in the Porous Layer. *Chem. Eng. Process.* **1987**, *21*, 193.
- Kurnik, R.T.; Holla, S.J.; Reid, R.C. Solubility of solids in supercritical carbon dioxide and ethylene. *J. Chem. Eng. Data.* **1981**, *26*, 47.
- Lai, C.C.; Tan, C.S. Measurement of effective diffusivities of toluene in activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide. *Ind. Chem. Eng. Res.* **1993**, *32*, 1717.
- Larson, K.A.; King, M.I. Evaluation of supercritical fluid extraction in the pharmaceutical industry. *Biotech. Progress.* **1986**, *2*, 73.
- Levy, J.M.; Ritchey, W.M. J. High resolut. Chromatogr. *Chromatogr. Commun.* **1987**, *10*, 493.
- Lee, C.H.; Bulley, N.R.; Fattori, M.; Meisen, A. Supercritical carbon dioxide extraction of canola oilseed in fixed beds. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, 921.

- Lee, C. H.; Holder, G. D. Use of Supercritical Fluid Chromatography for obtaining Mass Transfer Coefficients in Fluid-Solid systems at Supercritical Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 906.
- Lemert, R.M.; Johnston, K.P. Chemical complexing agents for enhanced solubilities in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *29*, 295.
- Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*; second edition, ed. Wiley & Sons: New York, **1962**.
- Lim, G. B.; Holder, G. D.; Shah, Y. T. Solid Fluid Mass Transfer in a Packed Bed under Supercritical Conditions. In *Supercritical Fluid Science and Technology*. Johnston, K.P; Penninger, J. M. L., Eds.; ACS Symposium Series 406; American Chemical Society: Washington, DC, **1989**, Chapter 24.
- Lim, G. B.; Holder, G. D.; Shah Y. T. Mass Transfer in Gas-Solid Systems at Supercritical Conditions. *J. Supercrit. Fluids.* **1990**, *3*, 186
- Lim, G. B.; Shin, H. Y.; Noh, M. J.; Yoo, K. P.; Lee, H. Subcritical to Supercritical Mass Transfer in gas-Solid System. *Proceeding of the international Symposium Supercritical Fluids*, Strasbourg, France, **1994**; P 141.
- Lucien, F.P.; Foster, N.R. Influence of matrix composition on the solubility of hydroxybenzoic acid isomers in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 4686.
- Lütge, C.I.; Reiss, A.; Schleussinger, S.; Schultz, S. Modeling extraction of perylene from spiked soil material by dense carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids.* **1994**, *7*, 265.
- Mackay, M.E.; Paulaitis, M.E. Solid solubilities of heavy hydrocarbons in supercritical solvents. *Ind. Eng. Fundam.* **1979**, *18*, 149.
- Macnaughton, S.J.; Alessi, P.; Cortesi, A.; Kikic, Foster, N.R. Predictive and experimental methods for the choice of cosolvent in the supercritical fluid extraction of pesticides. Hutchenson, K. W.; Foster, N.R. Eds.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, **1995**; P126.
- Madras, G.; Thibau, C.; Erkey, C.; Akgerman, A. Modeling of Supercritical Extraction of Organics from Solids Matrices. *AIChE J.* **1994**, *40*, 777.
- Mansoori, G.A.; Carnahan, N.F.; Starling, K.E.; Lenard, T.W. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 1523.

- Mansoori, G.A.; Leland, Jr. Statistical thermodynamics of mixture. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* **1970**, 68, 320.
- McHugh, M.; Paulaitis, M. Solid solubilities of naphthalene and biphenyl in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data.* **1980**, 25, 326.
- McHugh, M.; Krukonis, V. *Supercritical fluids extraction*, 2th ed, Butterworth-Heinemann, Stoneham, **1994**
- McHugh, M.A.; Gukes, T.L. Separating polymer solutions with supercritical fluids. *Macromolecules.* **1985**, 18, 674-680.
- McHugh, M.A.; Seckner, A.J.; Yogan, T.J. High pressure phase behavior of octacosane and carbon dioxide. *Ind. Chem. Eng. Fundam.* **1984**, 23, 493.
- Messmore, H.E. Asphaltic Materials. U.S. patent. **1943**.
- Michelsen, M.L. A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria.* **1990b**, 60, 213.
- Moyler, D.A. Extraction of flavours and fragrances with compressed CO₂. In *Extraction of Natural Products using Near-Critical Solvents*, King M.B., Bott T.R. eds.; Blackie Academic & Professional Glasgow, **1993**.
- Morris, W.O.; Donohue, M.D. Vapor-liquid equilibria in mixtures containing carbon dioxide; toluene and 1-methylnaphthalene. *J. Chem. Eng. Data*, 1985, 30, 259.
- Nagakama, K. Application of supercritical extraction to the organic chemical industry. *Kagaku Kogyo*, **1987**, 38, 502.
- Ng, H.-J.; Robinson, D.B. Equilibrium phase of the toluene-carbon dioxide system. *J. Chem. Eng. Data.* **1978**, 23, 325.
- Niu, F.H.; Hofmann, H. Investigation of Coke Extraction from Zeolite-HY under Supercritical and Near-Critical Conditions. *Can. J. Chem. Eng.* **1997**, 75, 3.
- Niu, F.H.; Kolb, G.; Hofmann, H. Deactivation Kinetics and Modelling of Coke Removal under Supercritical Conditions for the Example of Ethylbenzene Disproportionation. *Chem. Eng. & Technol.* **1995**, 18, 278.
- Orbey, H.; Sandler, S.I. *Modeling Vapor-Liquid equilibria*; 1st edition. Cambridge University Press: New York, **1998**.
- Paul, P.F.M.; Wise, W.S. *The principles of gas extraction*. Mills and Boon. **1971**.
- Peng, D.-Y.; Robinson, D.B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1976**, 15, 59-64.

- peter, S. Chemical Engineering application of supercritical solvents. Ver. Bunsenges. Phys. Chem. **1984**, *88*, 875.
- Prausnitz, J.M.; Shair, F.H. A thermodynamic correlation of gas solubilities. AIChE. J, **1961**, *7*, 682.
- Prausnitz, J.M.; Benson, B.R. Solubility of liquids in compressed hydrogen, nitrogen and carbon dioxide. AIChE. J. **1959**, *5*, 161.
- Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; Asevedo, E.G. Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria, Prentice-Hall, New Jersey, **1999**.
- Puiggené, J.; Larrayoz, M.A.; Recasens, F. Free liquid to supercritical fluid mass transfer in packed beds. Chem. Eng. Sci. **1997**, *52*, 195-212.
- Radosz, M. Vapor-Liquid equilibrium for 2-propanol and carbon dioxide. J. Chem. Eng. Data. **1986**, *31*, 43.
- Recasens, F.; McCoy, B. J.; Smith, J. M. Desorption Processes-Supercritical Regeneration of Activated Carbon. AIChE J. **1989**, *35*, 951.
- Recasens, F.; Velo, E.; Larrayoz, M.A.; Puiggené, J. Endothermic character of toluene adsorption from supercritical carbon dioxide on activated carbon at low coverage. Fluid Phase Equilib. **1993**, *90*, 265.
- Reid, R.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E. The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New York, **1988**.
- Reisenberg, D. New Methods for the Estimation of the Viscosity Coefficients of Pure Gases. AIChE J. **1975**, *21*, 181.
- Renon, H.; Prausnitz, J.M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. AIChE. J. **1965**, *14*, 135.
- Riggs, J.B. An introduction to numerical method for chemical engineers, Texas Tech university press: Lubbock, Texas, **1988**.
- Savage, Ph.E.; Gopalan, S.; Mizan, T.I.; Christopher, J.M.; Brock, E.E. Reaction at supercritical conditions: Applications and fundamentals. AIChE. J. **1995**, *41*, 1723.
- Simon, S.T.T.; Macnaughton, S.J.; Tomasko, D.C.; Foster, N.R. Solubility of naproxen in supercritical carbon dioxide with and without cosolvents. Ind. Eng. Chem. Res. **1993**, *32*, 1471.
- Schneider, G.M. Angew. Chem. Int. Edn. **1978**, *17*, 716.
- Schneider, G.M. Der. Bunsenges. Phys. Chem. **1966**, *70*, 497.

- Schmitt, W.J.; Reid, R.C. The use of entrainers in modifying the solubility of phenanthrene and benzoic acid in supercritical carbon dioxide and ethane. *Fluid Phase Equilibria*. **1986**, 32, 77.
- Schmitt, J.S.; Reid, R.C. Solubility of monofunctional organoic solids in chemically diverse supercritical fluids. *J. Chem. Eng. Data*. **1986**, 31, 204.
- Schoenmakers, P.J.; Uunk, L.G. Supercritical fluid chromatography-recent and future developments. *Eur Chromatogr News* 1. **1987**, 3, 14.
- Schultz, W.G.; Randall, J.M. *Food Technol.* **1970**, 24, 1282.
- Seckner, A.J.; McClellan, A.K.; McHugh, M.A. High pressure solution behavior of the polystyrene-toluene-ethane system. *AIChE. J.* **1988**, 34, 9-16.
- Smith, J.M.; Van Ness, H.; Abbott, M.M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, **1996**.
- Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 27, 1197.
- Sovová, H.; Kucera, J.; Jez, J. Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂-II. Extraction of Grape Oil. *Chem. Eng. Sci.* **1994 a**, 49, 415.
- Sovová, H. Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂-I. Modelling of Extraction Curves. *Chem. Eng. Sci.* **1994 b**, 49, 409.
- Sovova, H.; Rat, V.; Khachatryan, M.; Vlcek, D. Solubility of squalane and dinonyl phthalate in CO₂ with entrainers. *J. Supercrit. Fluids*. **1999**, 14, 145.
- Spencer, C.F.; Daubert, T.E.; Danner, R.P. A critical review of correlations for the critical properties of defined mixtures. *AIChE. J.* **1973**, 19, 522.
- Spiliotis, N., Magoulas, K., Tassios, D. Prediction the solubility of aromatic hydrocarbons in supercritical CO₂ with EoS/GE models. *Fluid phase equilibria*. **1994**, 102, 141.
- Srinivasan, J.M.; Smith, J.M.; McCoy, B.J. Supercritical desorption from activated carbon. *Chem. Eng. Sci.* **1990**, 45, 1885.
- Stüber, F.; Vázquez, A.M.; Larrayoz, M.A.; Recasens, F. Supercritical extraction of packed beds: External mass transfer in upflow and downflow operation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 3618.
- Stüber, F.; Julien, S.; Recasens, F. Internal Mass Transfer in Sintered Metallic Pellets Filled with Supercritical Fluid. *Chem. Eng. Sci.* **1997**, 35, 3527.

- Stüber, F.; Abaroudi, K.; Trabelsi, F.; Larrayoz, M.A.; Recasens, F.; Sueiras, J. Catalyst reactivation using supercritical CO₂. Proceedings of the 6th meeting on supercritical fluids chemistry and materials, Nottingham, **1999**.
- Sunol, A. K.; Hagh, B.; Chen, S. Entrainer Selection in Supercritical Extraction. in *Supercritical Fluid Technology*; Penninger, J. M. L., Radosz, M., McHugh, M. A., Eds.; Elsevier: Amsterdam, **1985**; P. 451.
- Suzuki, K.; Sue, H.; Itou, M.; Smith, R.L.; Inomata, H.; Arai, K.; Saito, S. Isothermal vapor-Liquid data for binary systems at high pressure: Carbon dioxide-Methanol, Carbon dioxide-Ethanol, Carbon dioxide-1-propanol, Methane-Ethanol, Methane-1-propanol, Ethane-Ethanol, and Ethane-1-propanol systems. *J. Chem. Eng. Data.* **1990**, 35, 63.
- Tan, C.S., Liou, D.C. Axial Dispersion of Supercritical Carbon Dioxide in Packed Beds. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, 28, 1246.
- Tan, C.S.; Liang, S.K.; Liou, D. C. Fluid-Solid Mass Transfer in a Supercritical Fluid Extractor. *Chem. Eng. J.* **1988**, 38, 17.
- Tan, C.S.; Weng, J. Solubility measurement of naphthol isomers in supercritical CO₂ by a recycle technique. *Fluid Phase Equilib.* **1987**, 34, 37-48.
- Taniguchi, M.; Kamihira, M.; Tsuji, T.; Koboyashi, T. Application of supercritical CO₂ extraction to food processing. *Proc. 3th World Congr. Chem. Eng.* **1986**, 1040. Tokio.
- Tilscher, H.; Hofmann, H. trends in high pressure chemical reaction engineering. *Chem. Eng. Sci.* **1987**, 42, 959.
- Trabelsi, F.; Abaroudi, K.; Recasens, F. Predicting the approximate solubilities of solids in dense carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids.* **1999**, 14, 151.
- Van Alsten, J.G.; Eckert, C.A. Effect of entrainers and of solute size and polarity in supercritical fluid solutions. *J. Chem. Eng. Data.* **1993**, 38, 605.
- Van Leer, R.A.; Paulaitis, M.A. Solubilities of phenol and chlorinated phenols in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data.* **1980**, 25, 257.
- Vidal, J. Mixing rules and excess properties in cubic equation of state. *Chem. Eng. Sci.* **1978**, 33, 787.
- Villard, D. Solubility of liquids and solids in gases. *J. Phys.* **1896**, 5, 455.
- Wakao, N.; Kaguei, S. *Heat and Mass Transfer in Packed Beds.* Gordon and Breach.. New York. USA, **1982**.

- Weast, R.C. Handbook of Chemistry and Physics, 61st edition. CRC Press, Boca Raton, FL, 1980.
- West, B.L.; Bush, D.; Brantley, N.H.; Vincent, M.F.; Kazarian, S.G.; Eckert, C.A. Modeling the effects of cosolvent-modified supercritical fluids on polymers with a lattice fluid equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 3305.
- Wong, J.M.; Pearlman, R.S.; Johnston, K.P. Supercritical fluid mixture: Prediction of the phase behavior. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2671.
- Wong, D.S.H.; Sandler, S.I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *AIChE. J.* **1992**, *38*, 671.
- Worthy, W. Supercritical fluid extraction applied to coal liquefaction. *Chem. Eng. Progress.* **1983**, *29*, 18.
- Yakoumis, I.V.; Viachos, K.; Kontogeorgis, G.M.; Kalospiros, N.S.; Tassios, D. Application of the LCVm model to systems containing organic compounds and supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids.* **1996**, *9*, 88.
- Yaws, C.L. Chemical properties handbook. McGraw-Hill, New York, **1996**.
- Zehnder, B.; Trepp, Ch. Mass-Transfer Coefficients and Equilibrium Solubilities for Fluid-Supercritical-Solvent Systems by Online Near-IR Spectroscopy. *J. Supercrit. Fluids.* **1993**, *6*, 131.
- Zhuze, T.P. Use of compressed hydrocarbon gases as solvents. *Petroleum (London).* **1960**, *23*, 298.
- Zhuze, T.P.; Yushkavich, GN. Compressed hydrocarbon gases as solvents for crude oils and residuum. *Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Odel. Tekh. Nauk.* **1957 a**, *11*, 63.
- Zhuze, T.P.; Yushkavich, GN. Compressed hydrocarbon gases as solvents for crude oils and residuum. *Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Odel. Tekh. Nauk.* **1957 b**, *11*, 83.
- Zosel, K. Extraction with supercritical gases. Verlag chemie, Weinheim, Alemania, **1980**, 1.
- Zosel, K. Separation with supercritical gases: Practical applications. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 702.

Artículos propios.

- Abaroudi, K.; Trabelsi, F.; Recasens, F. Solubilidad de sólidos en CO₂ supercrítico: Estimación del orden de magnitud. 26 Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, Cadiz, España, **1997**, 1179 – 1180.
- Abaroudi, K.; Trabelsi, F.; Larrayos, M.A.; Recasens, F. Solids solubility estimation in supercritical carbon dioxide. Fourth Italian Conference on supercritical fluids and their applications, Capri, Italia, **1997**, 473 – 476.
- Abaroudi, K.; Maillet, C.; Trabelsi, F.; Recasens, F. The use of cosolvents on supercritical fluid cleaning of the sintered metallic pellets. Proceeding of the 5th meeting on supercritical fluids materials and natural products processing, Nice, France, **1998**, 181-186.
- Abaroudi, K.; Trabelsi, F.; Calloud-Gabriel, B.; Recasens, F. Mass transport enhancement in modified supercritical fluid. Ind. Eng. Chem. Res. **1999**, 38, 3505-3518.
- Abaroudi, K.; Trabelsi, F.; Calloud-Gabriel, B.; Recasens, F. Cleaning sintered metallic pellets with supercritical CO₂: Measurement of mass transport parameters. Proceedings of the 6th meeting on supercritical fluids chemistry and materials, Nottingham, UK, **1999**, 585-590.
- Stüber, F.; Abaroudi, K.; Trabelsi, F.; Larrayoz, M.A.; Recasens, F.; Sueiras, J. Catalyst reactivation using supercritical CO₂. Proceedings of the 6th meeting on supercritical fluids chemistry and materials, Nottingham, UK, **1999**, 29-34.
- Trabelsi, F.; Abaroudi, K.; Recasens, F. Predicting approximate solubility of solids in dense carbon dioxide. J. Supercrit. Fluids. **1999**, 14, 151-161.
- Trabelsi, F.; Stüber, F.; Abaroudi, K.; Larrayoz, M.A.; Sueiras, J.E.; Recasens, F. Catalyst cleaning with modified supercritical CO₂. Publicado en el 8^o congreso Mediterráneo de Ingeniería Química, Barcelona, Noviembre de **1999**.
- Abaroudi, K.; Trabelsi, F.; Recasens, F. Quasi-static measurement of equilibrium solubilities in SC fluids: A mass transfer criterion, Fluid Phase Equilib. **2000**, 169, 177.
- Abaroudi, K.; Trabelsi, F.; Recasens, F. Effect of entrainer on mass transfer in dense extraction. Publicado en the fifth international symposium on supercritical fluids, Atlanta, USA, abril del **2000**.

- Trabelsi, F.; Stüber, F.; Abaroudi, K.; Larrayoz, M.A.; Recasens, F.; Sueiras, J.E. Coking and ex situ catalyst reactivation using supercritical CO₂: A preliminary study. *Ind., Chem. Eng. Res.* **2000**, *39*, 3666-3670.
- Abaroudi, K.; Trabelsi, F.; Recasens, F. Screening of cosolvents for a supercritical fluid: A fully predictive approach. *Enviado a AIChE Jornal.*